

Ball-Milling으로 제조된 Mn-Zn 페라이트 나노분말의 자기적 특성 (Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite Nanoparticles Prepared by Ball-Milling)

여정구*, 제해준
한국과학기술연구원 재료연구부, 서울 139-791

김병호
고려대학교 재료공학과, 서울 136-701

1. 서론

페라이트 나노입자에서 발생하는 자기완화 현상의 연구는 1970년대부터 고기록 미디어 개발을 위하여 진행되어 왔으며, 이에 가장 영향을 미치는 이유는 나노분말 표면에 생성되는 스핀무질서임이 밝혀졌다[1,2]. 최근 습식화학법에 의해 제조된 페라이트 나노분말의 연구에 따르면, 균일한 크기로 페라이트 나노분말이 생성되나 원하는 조성 조절에 어려움이 있으며, 스핀넬 구조의 양이온 분포에서 벗어난 준안정상태의 양이온분포와[3,4] 큰 표면적을 가지는 나노분말에서 금속이온의 구조적 변형에 따른 교환결합의 변화로 인해 자기완화 현상이 나타나는 것으로 보고되고 있다[5].

본 연구에서는 화학적 페라이트 나노분말 제조방법에 비해 조성조절이 매우 용이하고 산업화의 응용에 있어 장점이 있는 기계적 분쇄 방법인 볼 밀링으로 안정한 조성의 페라이트 나노분말을 제조하여, 일반 μm 크기의 페라이트 분말과 나노분말의 물리적, 자기적 특성을 비교 분석하고자 한다.

2. 실험방법

$\text{Mn}_{0.53}\text{Zn}_{0.42}\text{Fe}_{2.05}\text{O}_4$ 조성의 페라이트 하소분말을 Darvan-C 4 wt%를 분산제로 첨가하여 24시간 동안 볼 밀링하여 $0.7 \mu\text{m}$ 크기의 1차 분말(micro-particles)을 제조하였다. 페라이트 나노분말은 1차 분쇄된 슬러리에 Darvan-C 4 wt%를 더 첨가하여 분쇄시간을 변수로 최대한 미분쇄가 될 수 있도록 볼 밀링으로 2차 분쇄하여 제조하였다. 또한 나노분말의 입자성장이 일어나지 않는 조건인 600°C 에서 열처리한 나노분말을 준비하여 3종의 분말에 대한 자기적 특성을 VSM으로 측정하였고, 물리적 특성은 입도분석기, XRD, SEM, 열 분석기를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

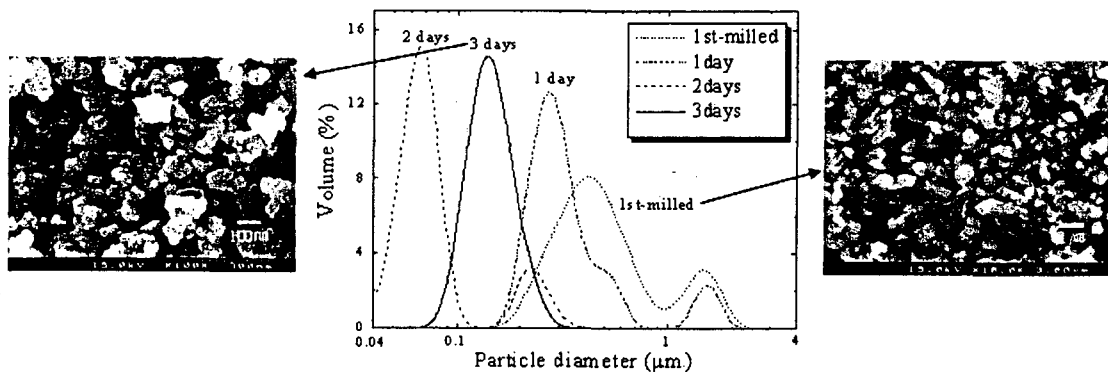


Fig. 1. Particle size distribution of Mn-Zn ferrite powder with milling time.

Fig. 1.에는 1차 분쇄된 Mn-Zn 페라이트 분말의 나노분말 제조 공정 시 밀링시간에 따른 입자크기 분포를 나타내었다. 하소분말을 24시간 동안 1차 분쇄한 결과 평균입자 크기는 $0.7 \mu\text{m}$ 정도로 넓은 입도분포를 보이고 있다. 나노분말 제조 공정인 2차 분쇄에서 1일이 지나면 $0.3 \mu\text{m}$ 의 평균입자 크기를

나타내며, 2 일 분쇄 시 거의 모든 입자가 100 nm 이하가 되어 60 nm의 평균입자크기로 형성되는데 이는 본 연구에서 나노분말의 크기가 된다. 3일 분쇄에서는 표면적이 큰 나노입자들이 분쇄시간이 길어짐에 따라 서로 응집하여 평균입자 크기가 130 nm로 커지는 현상이 나타났다.

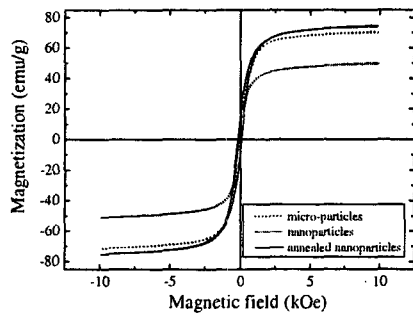


Fig. 2. M-H loops of micro-particles, nanoparticles and annealed nanoparticles.

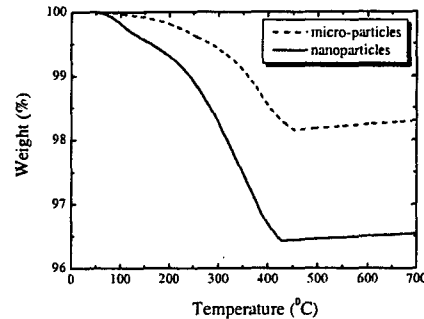


Fig. 3. TG curves of micro-particles and nanoparticles.

Fig. 2 에는 마이크로분말, 나노분말 및 열처리된 나노분말의 자기이력곡선을 나타내었다. 마이크로분말의 포화자화는 71 emu/g, 나노분말은 50 emu/g 으로 마이크로분말과 비교하여 포화자화가 감소하였으며. 열처리된 나노분말의 포화자화는 75 emu/g 으로 거의 벌크 값(80 emu/g)에 근접 하였다. Berkowitz의 연구에서 페라이트 나노분말 표면에 유기물이 흡착되면 분말표면에 생성되는 스핀 고정 현상과 스핀무질서에 의해 자기완화 현상이 나타남을 보고하였다[1,2]. 본 연구에서 볼 밀링 시 첨가된 Darvan-C가 Mn-Zn 페라이트 나노분말에서의 자기완화 현상에 영향을 미친 것으로 생각된다.

이의 확인을 위해 마이크로분말과 나노분말을 열 분석한 결과인 Fig. 3에서, 마이크로분말은 450 °C까지 약 1.8 wt%, 나노분말은 420 °C까지 약 3.5 wt%의 무게감소 현상이 나타났음을 알 수 있다. 이러한 무게감소는 분말 표면에 유기물 분산제가 흡착되어 있음을 의미하므로, 나노분말에서의 포화자화 저하 원인은 표면에 흡착된 유기물 분산제에 의한 스핀무질서 현상에 의한 것임을 알 수 있다. 또한 열처리 된 나노분말의 포화자화가 벌크 값에 근접할 정도로 커지는 이유도 열처리 시 유기물 분산제가 제거되기 때문임을 알 수 있다.

4. 결론

볼 밀링으로 제조된 60 nm 크기의 페라이트 나노분말의 포화자화가 50 emu/g으로 벌크 값에 비해 훨씬 떨어졌다. 이는 나노분말 표면에 흡착된 유기물 분산제에 의해 분말표면에 생성된 스핀 무질서 현상에 의한 것으로 판단되므로, 표면적이 큰 나노분말의 경우 볼 밀링 시 첨가되는 분산제의 영향에 특히 주의해야 한다.

5. 참고문헌

- [1] A. E. Berkowitz, J. A. Lahut, I. S. Jacobs and Lionel M. Levinson, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 594 (1975)
- [2] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, Jr and S. Foner, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 394 (1996)
- [3] S. Dey, A. Roy, J. Ghose, R. N. Bhowmik and R. Ranganathan, *J. Appl. Phys.*, **90**, 4138 (2001)
- [4] C. Rath, S. Anand and R. P. Das, *J. Appl. Phys.*, **91**, 2211 (2002)
- [5] M. Rajendran, R. C. Pullar and A. K. Bhattacharya, D. Das, S. N. Chintalapudi, C. K. Majumdar, *J. Magn. Magn. Mater.*, **232**, 71 (2001)