

Exchange-coupling Interaction and Magnetic Properties of BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanocomposite Ferrite

Young-Woo Oh*

Department of Nano Science and Materials Engineering, Kyungnam University, Changwon-si 631-701, Korea

(Received 19 April 2014, Received in final form 16 June 2014, Accepted 17 June 2014)

Nano-sized Ba-ferrite, Ni-Zn ferrite and BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ nanocomposite ferrite were prepared by sol-gel combustion method. Nanocomposite was calcined at temperature range of 600~900 °C for 1 h. According to the diffraction patterns, hard/soft nanocomposite was indicated to the coexistence of the magnetoplumbite structural BaFe₁₂O₁₉ and spinel Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ and agree with the standard data (JCPDS 10-0325). The particle size of nanocomposite turn out to be less than 90 nm. The nanocomposite ferrite shows a single-phase magnetization behavior, implying that the hard magnetic phase and soft magnetic phase were well exchange-coupled. The specific saturation magnetization (M_s) of the nanocomposite is located between hard (BaFe₁₂O₁₉) and soft ferrite (Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄). The remanence (M_r) of nanocomposite ferrite is much higher than that for the individual BaFe₁₂O₁₉ and Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ferrite. $(BH)_{max}$ is increased, generally.

Keywords : exchange-coupling, nanocomposite ferrite, citric acid method, Ba-ferrite

BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체 Ferrite의 Exchange-coupling 상호 작용과 자기 특성

오영우*

경남대학교 공과대학 나노신소재공학과, 경남 창원시 마산합포구 경남대학로 7길, 631-701

(2014년 4월 19일 받음, 2014년 6월 16일 최종수정본 받음, 2014년 6월 17일 게재확정)

BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체 페라이트는 솔-젤 연소법으로 합성하였고, 합성된 나노복합체 페라이트를 600 °C~900 °C 범위에서 1시간 동안 하소하였다. XRD 분석 결과, 경자성/연자성 나노복합체에서 경자성과 연자성이 공존하고 있음을 확인하였다. 나노복합체의 입자크기는 90 nm보다 작게 나타났다. 나노복합체는 단일 페라이트의 hysteresis 곡선과 같은 모양을 나타내었으며, 이로써 경자성과 연자성 사이에 exchange coupling이 잘 되었음을 확인할 수 있었다. 경자성/연자성 나노복합체 페라이트의 포화자화 값은 연자성보다 낮고 경자성보다 높았다. 잔류자화 값은 경자성과 연자성보다 크게 나타났고, 전체적으로 $(BH)_{max}$ 이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

주제어 : exchange-coupling, 나노복합체 페라이트, citric acid 합성법, Ba-페라이트

I. 서 론

Magnetoplumbite 구조를 갖는 Ba-ferrite는 영구자석으로 높은 보자력과 비교적 낮은 포화자화 값을 갖는 특성을 가지고 있으며, 높은 보자력으로 인해 자화 이후 외부의 자장을 제거하여도 지속적인 자기적 특성을 나타낸다. 이러한 외부로의 지속적인 자력선 발산으로 인하여 영구 자석은 전기적 에

너지를 기계적 에너지로 효율적으로 바꿀 수 있고, 이를 활용하여 모터, 센서 등의 부품에 널리 적용되고 있으며, 최근 에너지 절감을 위해 부품의 소형화 및 고성능화 차원에서 이전에 활용되었던 전자석 분야들이 영구자석으로 대체되는 추세를 보이고 있다.

최근 그린에너지, 탄소 배출 저감에 대한 인식 및 여기에 부응하는 부품 수요가 증가하고 있으며, 특히, Sm-Co계, Nd-Fe-B계의 희토류 영구자석은 전기자동차와 풍력 발전의 모터에서 활용도가 매우 높다. 그에 따라 희토류 자석 수요가 지속적으로 증가되고 있으며 향후 더욱 더 그 필요성이 증대될

것이라고 생각 된다[1].

그러나 희토류 자석의 경우 현재 가장 좋은 효율을 가진 영구자석이지만 원소의 희소성과 자원의 편재성으로 인해 기존의 ferrite 자석에 비해 고가이며, 수급에 있어서 많은 어려움을 가지고 있기 때문에, 희토류 자석을 대체하기 위해 새로운 자석 개발의 필요성이 대두되고 있으며, 이에 대한 이론적 개념은 1991년 E. F. Kneller에 의해 제시되었다[2]. 이 신개념 자석은 exchange-coupling이라는 현상을 이용한 자석으로써, 나노크기의 연자성체와 경자성체의 복합체 내에서 연자성과 경자성 사이의 계면에서 일어나는 교환자기력을 이용한 자석이다[3-6]. 이론적으로는 최대 자기에너지적 120 MGOe에 달하며 현재 가장 효율이 좋은 NdFeB 자석(56 MGOe)보다 약 2배 정도 높은 값을 가진다.

나노 크기의 ferrite 제조법에는 hydrothermal[7], glycine-nitrate[8], citric acid[9], sol-gel[10]법 등이 있으며, 본 연구에서는 나노복합체 페라이트를 솔-젤 연소법으로 제조하여 경자성체와 연자성체가 공존함을 확인하고, 자기적 특성 분석과 합성된 나노복합체 ferrite에서 exchange-coupling 작용이 나타나는지 알아보려고 하였다.

II. 실험방법

Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉ 및 BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체 페라이트를 솔-젤 연소(combustion)법으로 제조하였다. 출발 시약은 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Ba(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O 그리고 citric acid(C₆H₈O₇ · H₂O)를 사용하였으며, 순도의 향상을 위한 전처리 없이 판매 상품을 그대로 사용하였다. 6 M citric acid를 증류수에 용해시킨 후 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Ba(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O을 화학량론에 따라 첨가하여 교반하였다. 용액을 pH 7로 유지시키기 위해 암모니아수(NH₄OH)를 첨가하였으며, long-

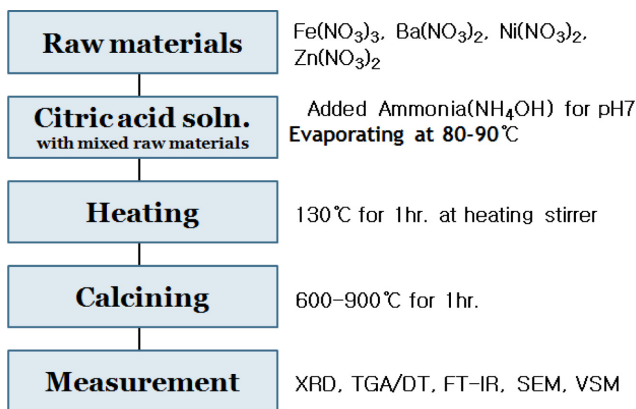


Fig. 1. (Color online) Flow chart of experimental procedure.

chain의 유기 분자를 만들고자 적당 양의 ethylene glycol을 첨가하였다. 혼합된 용액의 수분을 증발시키기 위해 80 °C에서 젤이 될 때까지 교반하였으며, 젤을 130 °C에서 연소시킨 후 얻어진 분말을 다시 80 °C에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 분말을 600~900 °C에서 하소하였고, Ni-Zn ferrite, Ba-ferrite 및 나노복합체의 특성은 SEM, XRD DTA-TG, FT-IR, PPMA-VSM을 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 나노복합체의 열적 거동 분석

BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체 페라이트 전구체의 DTA-TG 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다. DTA-TG 곡선의 처음 단계는 69~249 °C에서 일어났으며, 흡수된 물과 함유된 유기물의 증발에 의해 무게 감소가 나타났다. 두 번째 단계는 250~350 °C에서 citric acid와 잔류 유기물의 연소로 인해 질량감소가 일어났으며, 마지막 단계에서의 876 °C 발열피크는 결정변화가 있었음을 나타낸다. 350 °C 부근부터의 질량 증가는 산화반응의 진행에 의해 발생된 것으로 보인다.

2. 나노복합체의 결정상 분석

BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체 페라이트의 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 솔-젤 연소법으로 전구체를 제조한 후 800 °C에서 1시간 동안 하소한 BaFe₁₂O₁₉와 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄는 각각 magnetoplumbite 구조인 (110), (107), (114)과 spinel cubic 구조를 나타내는 (311), (220), (440)의 피크가 보였으며, 800 °C에서 1시간 동안 하소한 BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체 페라이트는 BaFe₁₂O₁₉와 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 결정면을 나타내는 피크가 모두 존재하고 있어 복합체가 형성되었음을 확인하였다.

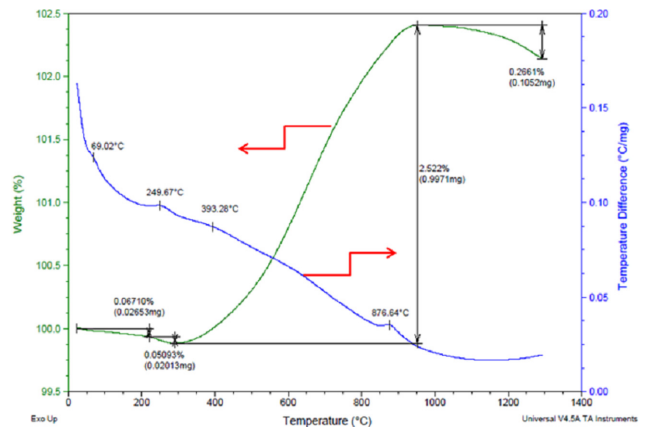


Fig. 2. (Color online) DTA-TG curves of nanocomposite ferrite precursors obtained by sol-gel combustion method.

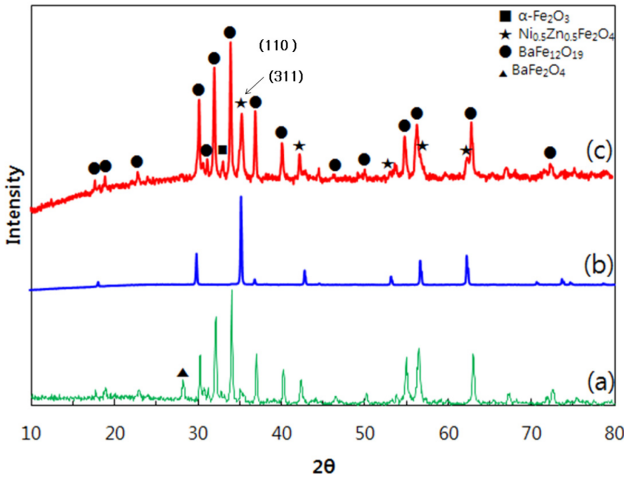


Fig. 3. (Color online) XRD patterns of (a) BaFe₁₂O₁₉, (b) Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, (c) nanocomposite fired at 800 °C for 1 hr.

3. FT-IR 분석

Citric acid법으로 합성하고 800 °C에서 열처리한 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, BaFe₁₂O₁₉ 나노입자와 BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체의 FT-IR 흡수 스펙트럼(400~3000 cm⁻¹ 범위)을 Fig. 4의 (a), (b), (c)에 각각 나타내었다. 일반적으로 spinel 구조를 가지는 페라이트의 FT-IR 스펙트럼에서는 2개의 넓은 주요 금속-산화물 밴드를 볼 수 있으며[11, 12], (a)의 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄에서는 ν₁ = 603, ν₂ = 490 cm⁻¹에서 각각 4면체 구조와 8면

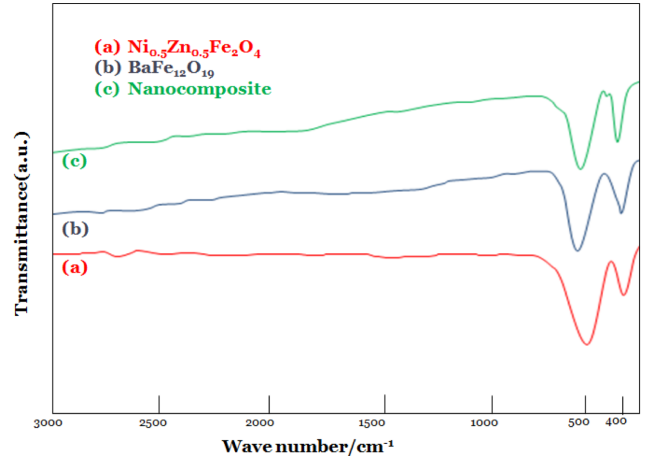


Fig. 4. (Color online) FT-IR spectra of (a) Ni-Zn ferrite, (b) Ba-ferrite and (c) Nanocomposite.

체 구조에 있는 금속의 내부 vibration stretching을 보여주며, (b)의 BaFe₁₂O₁₉ 나노입자는 440과 590 cm⁻¹에서 BaFe₁₂O₁₉의 4면체(tetrahedral) 및 8면체(octahedral) 위치의 진동을 보여준다. (c)의 나노복합체 밴드의 경우도 4면체와 8면체에서의 금속-산소의 진동으로 보여진다.

4. 나노복합체의 미세구조 관찰

단일 경자성과 연자성 그리고 나노복합체 페라이트의 SEM

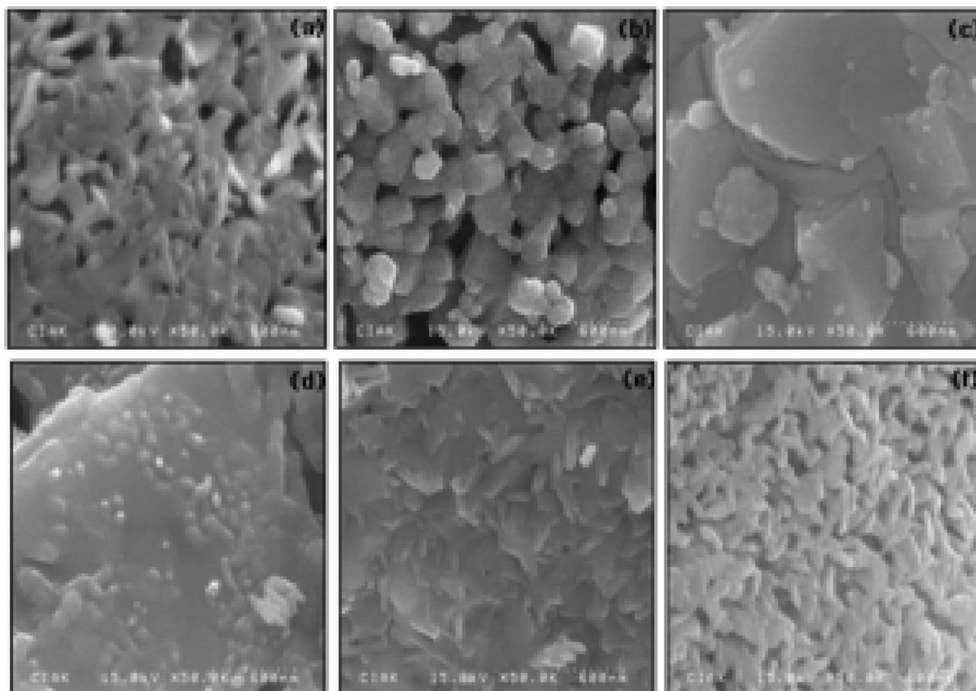


Fig. 5. SEM images of the samples: (a) BaFe₁₂O₁₉, (b) Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, heated at 800 °C and nanocomposite heated at (c) 600 °C, (d) 700 °C, (e) 800 °C, (f) 900 °C.

이미지를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 800 °C에서 1시간 열처리한 BaFe₁₂O₁₉ 입자들의 형상으로, 입자형태는 판상이었으며, 응집된 상태로 본 입자의 직경은 다소 큰 100 nm를, c축은 20 nm 정도를 나타내고 있다. Fig. 5(b)는 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 미세구조이며 입자형태는 구상입을 나타내고 응집된 상태의 평균입자크기는 약 70 nm 정도인 것으로 보이며, 개별 입자의 크기는 다른 연구자들의 발표와 같이 20 nm 내외의 입자일 것으로 추정된다. Fig. 5(c)-(f)는 나노복합체 페라이트의 미세구조이며, Fig. 5(c)의 600 °C에서는 미세구조의 변화가 없었으며, Fig. 5(d)의 700 °C에서는 600 °C보다 약간의 미세구조의 변화를 관찰할 수 있었다. 800 °C와 900 °C에서 각각 열처리한 Fig. 5(e)와 (f)에서 응집된 상태에서의 평균입자크기는 약 90 nm이었고, 온도가 증가함에 따라 입자크기도 증가 하였다.

5. 나노복합체의 자기적 특성

BaFe₁₂O₁₉, Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노 입자와 BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체 페라이트의 PPMS-VSM 측정결과를 Fig. 6에 나타내었다. 나노복합체의 보자력(H_c) 값은 단일 BaFe₁₂O₁₉(3856 G)와 단일 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄(110 G) 사이의 값인 2450 G를 나타내고 있다. 나노복합체의 잔류자화(M_r) 값은 BaFe₁₂O₁₉(32 emu/g)와 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄(11 emu/g)보다 높은 값인 38 emu/g를 나타내는 것을 확인하였다. 각각의 페라이트에 대한 보자력, 포화자화, 잔류자화 값을 Table I에 정리하였다. 나노복합체의 히스테리시스 곡선의 형태를 보면 ‘bee waist’가 생기지 않고 단일 페라이트와 같은 형태의 곡선을 나타내고 있으며, 이것으로 경자성과 연자성 사이에

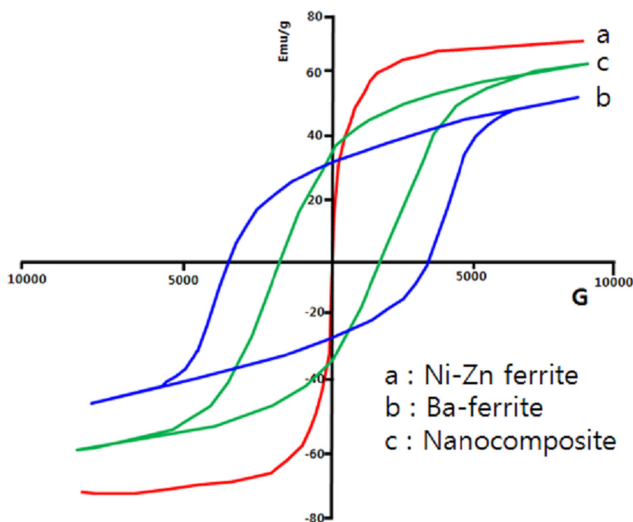


Fig. 6. (Color online) Hysteresis loops of the nanocomposite ferrite and the individual ferrite calcined at 900 °C: (a) Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄, (b) BaFe₁₂O₁₉, (c) BaFe₁₂O₁₉ : Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ = 4 : 1.

Table I. Magnetic properties contrast of a single ferrite and composite ferrite at 900 °C.

Chemical	H _c (G)	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	a = M _r /M _s
BaFe ₁₂ O ₁₉	3856	52	32	0.61
Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	110	70	11	0.15
BaFe ₁₂ O ₁₉ / Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄ = 4 : 1	2450	60	38	0.63

Exchange-coupling이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

솔-겔 연소법으로 합성한 나노복합체 페라이트에 대해 그 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

[1] SEM, XRD 및 FT-IR 분석 결과, 솔-겔 연소법으로 BaFe₁₂O₁₉/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 나노복합체 페라이트가 합성되었으며, 나노복합체에는 BaFe₁₂O₁₉와 Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄가 잘 분포되어 있어 경자성과 연자성이 공존하고 있음을 확인하였다.

[2] VSM으로 측정한 나노복합체의 포화자화, 잔류자화 그리고 보자력 값은 각각 60 emu/g, 38 emu/g 그리고 2450 G를 나타내었다.

[3] 나노복합체의 히스테리시스 곡선의 형상을 통해 경자성과 연자성 사이에 exchange-coupling이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2012학년도 경남대학교 연구년 학술연구비로 수행되었으며, 미국 UTA 물리학과 J. P. Liu 교수와 대학원생 안중건의 도움을 받아 실험하였다.

References

[1] J. Kim, S. G. Cho, and K. W. Jeon, J. Korean Magn. Soc. **21**, 225 (2011).
 [2] E. F. Kneller and R. Hawig, IEEE Trans. Magn. **27**, 3588 (1991).
 [3] F. Song, X. Shen, M. Liu, and J. Xiang, J. Colloid and Interface Science **354**, 413 (2011).
 [4] Y. Wang, Y. Huang, and Q. Wang, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 3024 (2012).
 [5] K. R. Krishna, D. Ravinder, K. V. Kumar, Utpal S. Joshi, V. A. Rana, and A. Lincon, World J. Condens. Matter Phys. **2**, 24 (2012).
 [6] F. Song, X. Shen, M. Liu, and J. Xiang, J. Solid State Chem. **185**, 31 (2012).
 [7] M. Serkol, Y. Koseoglu, A. Batkal, H. Kavas, and A. C. Basa-

- ran, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 157 (2009).
- [8] S. Hajarpour, A. H. Raouf, and Kh. Gheisari, *J. Magn. Magn. Mater.* **363**, 21 (2014).
- [9] A. Thakur, R. R. Singh, and P. R. Barman, *J. Magn. Magn. Mater.* **326**, 35 (2013).
- [10] H. Anwar and A. Masqsood, *J. Magn. Magn. Mater.* **333**, 46 (2013).
- [11] X. Shi, Y. Pu, and D. Liu., *Ceram. Proc. Res.* **13**, s414 (2012).
- [12] K. Velmurugan, V. S. K. Venkatachalapathy, and S. sendhilnathan, *Mater. Res.* **13**, 299 (2010).