

비정질 Fe-Co-RE-B (RE=Nd, Sm, Gd, Tb) 합금의 자기적 성질

김경섭, 유성초
충북대학교 물리학과

김창식, 김종오
충남대학교 재료공학과

(1991년 9월 3일 받음)

희토류-3d 전이원소인 비정질 $[(Fe_{30}CO_{20})_{0.98}RE_{0.02}]_{80}B_{20}$ (RE=Nd, Sm, Gd, Tb) 합금 리본시료에 대한 자기적 성질을 조사하기 위하여 시료진동형 자력계(vibrating sample magnetometer)를 이용하여 77 K부터 900 K까지의 온도 영역에서 포화자화 값을 온도의 함수로 측정후, Curie 온도 (T_c)와 Bloch 상수등을 추성하였다. 이들로 부터 spin wave stiffness 상수, 교환상호작용(exchange interaction)의 범위와 평균자승거리($\langle r^2 \rangle$) 등을 계산하였으며 각 희토류 원소에 대한 치환효과를 비교 분석하였다.

I. 서론

비정질 금속-비금속 합금계중에서 3d 전이금속(Fe, Co, Ni)을 다량 함유하게 되면 강자성을 나타내어 이들 재료에 대한 자기적 특성에 대해 많은 연구가 행하여 졌다. 그중 Fe와 Co를 포함하는 합금은 고자속 밀도와 고 투자율의 특성이 있으며 이를 이용한 여러 자성재료등이 개발되어 있다. 또한 비정질 Fe, Co 합금에 약간의 비금속이나 희토류(rare earth) 원소 등을 첨가하면 그 자기적 성질이 크게 변하게 된다. 이러한 현상들은 질량효과와 결부된 화학적인 그리고 위상적인(topological) 단거리 질서들의 변화로부터 기인된다고 믿어지고 있다. [1-2] 이와 같은 자기적 특성을 보다 잘 이해하기 위해서는 포화자화값의 온도 의존성 및 spin wave excitation 등을 연구 할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서는 현재 까지 다량 사용되고 있는 Fe-Co 기합금에 희토류 원소인 Nd, Sm, Gd 그리고 Tb 등을 치환한 Fe-Co-(Nd, Sm, Gd, Tb)-B 합금을 제작하여 각 희토류 첨가원소에 대한 합금계의 자기적 성질을 규명키 위해 Curie 온도 (T_c)와 절대영도에서의 포화자화값 $M_s(0)$ 를 spin 파 근사에 의

한 외삽법으로 각각 구하고 Bloch 상수등을 추성하였다. 또한 이들로 부터 spin wave stiffness 상수와 교환 상호작용 (exchange interaction)의 범위 (D/T_c) 및 평균 자승거리 ($\langle r^2 \rangle$) 등을 계산 하였으며 경희토류 원소(light rare earth)와 중희토류 원소(heavy rare earth) 등에 대한 치환 효과를 분석 하였다.

II. 실험 방법

1. 시료 제작

시료는 순도 99.99%의 Fe과 순도 99.95%의 Co와 B 그리고 99.9%의 Nd, Sm, Gd, Tb을 원자분율이 $[(Fe_{30}CO_{20})_{0.98}RE_{0.02}]_{80}B_{20}$ 이 되도록 모합금을 만든후 원심 금형법 장치에 의하여 비정질 시료를 제작 하였다. 이렇게 만들어진 시료는 길이가 1~2 m, 두께 30~50 μm , 폭은 2~3 mm이고 표면은 백색 광택을 나타내었다. 그리고 제작된 시료의 비정질 형성 여부는 X선 회절의 halo 상으로 조사 하였다. 한편 시료의 조성은 원자발광 분석법(ICP, inductive coupled plasma spectroscopy)을 사용해 성분 조사를 하여 확인 하였다.

2. 포화자화 측정

시료의 포화자화는 감도가 0.05~50 emu/full scale이

*본 연구는 1990년도 교육부 첨단공학(신소재 분야) 및 지방대 육성 학술연구 조성비에 의하여 수행 되었음.

고 정밀도가 $\pm 1\%$ 인 시료 진동형 자력계(EG&G PARC VSM-155)를 사용하여 측정하였다. 표준시료로는 99.9%의 순수한 Ni를 사용하였다. 이때 Ni의 포화자화 값은 상온에서 54.39 emu/g 이었으며, 측정용 시료는 제작된 리본 모양의 시료를 길이 방향으로 약 5mm씩 절단하여 10mg 정도의 양으로 취하였다. 측정시에서는 감자화 자기장(demagnetizing field)를 고려하여 시료길이의 방향을 외부자기장의 방향과 일치 하도록 하였으며, 최대 자기장의 세기는 충분히 자화가 포화되는 15 kG로 하였다. 한편 측정온도 범위는 77 K에서 900 K까지로 하였으며, 고온에서 시료의 산화를 방지하기 위하여 sample holder 속을 2×10^{-5} Torr의 진공으로 하여 측정 하였다. 77 K에서부터 300 K까지는 JAUIS RESEARCH Co.의 액체 질소 크라이오스탯(variable temperature liquid nitrogen cryostat)에 의하여 측정 하였으며, 상온에서 900 K까지는 molybdenum-wound furnace로 가열 하였으며, 온도는 Pt-10% Rh의 열전대를 열처리로 (oven)속에 부착시켜 측정하였다. 이때 가열속도는 60 K/hr로 하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

시료 진동형 자력계(VSM)로 77 K에서 900 K 사이의 영역에서 각 시료들의 포화자화 값의 온도 의존성을 측정하여 Curie 온도(T_c)와 spin 과 근사법으로 환산한 0 K에서의 포화자화 $M_s(0)$ 값이 그림 1에 나타나 있다. 여기서 보면 Curie 온도는 경희토류 원소인 Nd, Sm을 포함한 시료인 경우가 중희토류 원소인 Gd, Tb를 포함한 시료와 희토류 원소를 포함치 않은 시료 보다 높음을 알수 있으며 포화자화값, $M_s(0)$ 인 경우는 중희토류

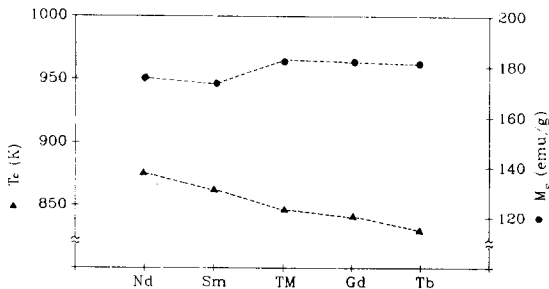


Fig. 1. Saturation magnetization($M_s(0)$) and Curie temperature(T_c) for amorphous Fe-Co-RE(Nd, Sm, Gd, Tb)-B alloys.

원소계인 시료의 경우가 경희토류 원소를 포함한 시료에 비해 큰 값을 가짐을 알 수 있다.

강자성체의 저온에서의 포화자화 값은 다음과 같은 온도 의존성을 갖는다.[4,5]

$$\begin{aligned} \Delta M_s(T) / M_s(0) &= BT^{3/2} + CT^{5/2} + \dots \quad (1) \\ &= B_{3/2}(T/T_c)^{3/2} + C_{5/2}(T/T_c)^{5/2} + \dots \end{aligned}$$

이때 $T^{3/2}$ 의 계수인 Bloch 상수 B 값과 $T^{5/2}$ 의 계수인 Bloch 상수 C 값은 (1)식을 이용한 computer fitting에 의해서 구할 수가 있는데, 이는 그림 2에 나타나 있다. 그리고 전 시료 모두 $T/T_c \leq 0.3$ 이하인 영역에서 직선성이 유지되고 있음을 알 수 있는데 그 영역까지 $T^{3/2}$ 에 의존하는 B 값이 우세하기 때문에 나타나는 현상으로서 다른 비정질 시료에서도 관측되는 일반적인 현상이다.[6-9]

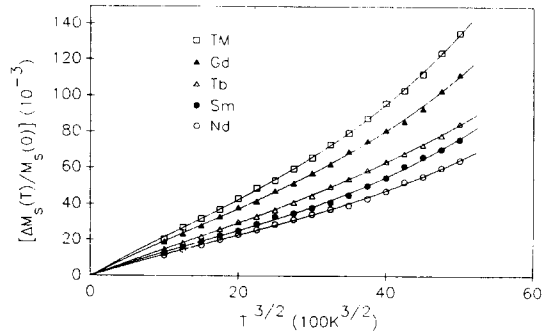


Fig. 2. $T^{3/2}$ and $T^{5/2}$ temperature dependence of reduced magnetization $[\Delta M_s(T)/M_s(0)]$ for amorphous Fe-Co-RE-B alloys.

Bloch 상수 B 값인 경우 희토류 원소를 포함하지 않은 Fe-Co-B계의 시료인 경우가 $21.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-3/2}$ 로서 가장 큰 값을 알수 있으며 중희토류 원소인 경우가 경희토류 원소를 포함한 시료보다 큰 값을 가짐을 보이고 있다. Bloch 상수 C 값인 경우는 $0.5 \sim 1.1 \times 10^{-8} \text{ K}^{-5/2}$ 범위의 값을 가지고 있으나 각 시료에 대한 경향성은 보이고 있지 않다.

한편 강자성체의 spin wave excitation은 결정질의 경우와 같이 비정질 물질에서도 다음과 같이 쓸수 있다.

$$E = E_g + D(T) q^2 + \quad (2)$$

여기서 q 는 wave vector. D 는 spin wave (또는 exchange) stiffness 상수이며 E_g 는 $q=0$ 에서의 spin wave

의 에너지 차이(gap)이나 대부분의 비정질 강자성체 시료의 경우 E_g 값은 무시할 만큼 충분히 작다. 그리고 spin wave stiffness 상수 D 는 Bloch 상수 B, C 와 다음과 같은 관계를 갖는다.[2,4,6]

$$B = \xi(3/2) [g\mu_B / M_s(0)] (k_B / 4\pi D)^{3/2} \quad (3)$$

$$C = \xi(5/2) [g\mu_B / M_s(0)] (k_B / 4\pi D)^{5/2} (3/4\pi) \langle r^2 \rangle \quad (4)$$

여기서 $\xi(3/2)$ 와 $\xi(5/2)$ 는 Riemann zeta 함수, g 는 Lande's factor μ_B 는 Bohr magneton, 그리고 k_B 는 Boltzmann factor를 나타낸다. 따라서 (3)식을 이용하여 spin wave stiffness 상수 (D) 값을 구할수가 있는데, 경희토류 원소인 Sm과 Nd를 포함하고 있는 시료가 각각 139.8 meVÅ²와 146.7 meVÅ²으로서 중희토류 원소인 Tb과 Gd의 119.1 meVÅ²과 106.9 meVÅ² 보다 큰값을 가지고 있다. 또한 D 값을 Curie 온도로 나눈 D/T_c 를 교환상호작용의 범위로 정의할 수 있는데 TM(천이금속)-LR(경희토류 원소) 계열인 경우가 TM-HR(중희토류 원소) 계열인 경우보다 큰값을 지니고 있으며 이는 D 값과 같은 경향을 가지고 있음을 그림 3을 보면 잘 알 수 있다.

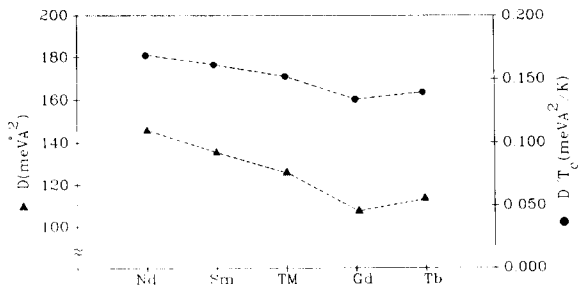


Fig. 3. Spin wave stiffness constant(D) and the range of exchange interaction for amorphous Fe-Co-RE-B alloys.

그리고 (4)식에서 $\langle r^2 \rangle$ 은 교환 상호작용(exchange interaction)의 평균 square range로서 (5)식과 같이 나타낼 수 있다.[2,4,6]

$$\langle r^2 \rangle = [16/3k_B] [\xi(3/2)/\xi(5/2)] [CD/B] \quad (5)$$

(5)식을 이용하여 계산한 결과 TM-LR(Sm, Nd) 시료의 경우는 각각 8.2 Å²과 8.1 Å²으로서 TM-HR(Tb,

Gd) 시료의 7.5 Å² 및 7.7 Å²과 희토류 원소를 전혀 포함치 않고 있는 TM 시료의 7.9 Å² 보다 큰값을 지니고 있다. 이상과 같이 지금 까지의 고찰에서 보듯이 Curie 온도 및 spin wave stiffness 상수 그리고 교환상호작용의 평균자승거리등이 TM-LR 계열 시료인 경우가 TM-HR 계열 시료에 비해 보다 큰 값을 가짐을 알 수 있는데 이는 TM-LR 합금계의 경우, 강자성 결합(ferromagnetic coupling)을 하나 TM-HR 합금계인 경우는 페리자성 결합(ferrimagnetic coupling)을 하기 때문인 것으로 생각 되어진다.[10, 11]

한편 앞의 (1)식에서 $(T/T_c)^{3/2}$ 과 $(T/T_c)^{5/2}$ 의 계수인 $B_{3/2}$ 및 $C_{5/2}$ 는 normalized coefficient로서 두계수의 비 $C_{5/2}/B_{3/2}$ 는 본시료의 경우에 있어 0.39에서 0.46의 값을 가지고 있었으며 이것은 결정질 강자성체인 Ni인 경우가 약 1[9]인 것과 비교해볼때 이는 교환상호작용이 미치는 최인접 원자 영역이 작음을 나타내는 것으로서 평균 교환상호작용이 보다 단범위임을 보이고 있다. 또한 그림 4를 보면 알 수 있듯이 희토류 원소를 포함치 않은 시료(TM)의 $C_{5/2}/B_{3/2}$ 비가 TM-RE계의 원소보다 큼을 알 수 있다. 이상의 모든 실험값이 Table. 1에 정리 되어 있다.

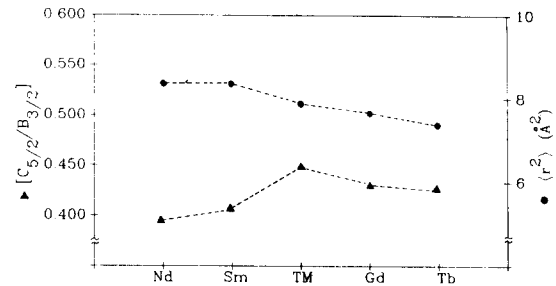


Fig. 4. Mean square range of exchange interaction ($\langle r^2 \rangle$) and normalized coefficients for amorphous Fe-Co-RE-B alloys.

IV. 결론

이상의 실험과 고찰에서 다음의 결론을 내릴 수 있었다.

- 1) 전시료는 Bloch의 관계를 잘 만족시켰으며 Curie 온도(T_c)는 TM-LR 합금계인 경우가 TM-HR 합금계에 비해 보다 높은 온도임을 알 수 있다.

Table 1. Curie temperature, saturation magnetization, Bloch coefficients (B, C) spin wave stiffness constant, the range of exchange interaction, the mean square range of exchange interaction, and the ratio of normalized coefficients in amorphous $[(\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20})_{0.98}\text{RE}_{0.02}]_{80}\text{B}_{20}$ (RE=Nd, Sm, Gd, Tb) alloys.

SAMPLE	M_s emu/g	T_c (K)	B ($10^6 \text{ K}^{3/2}$)	$B_{3/2}$	C ($10^6 \text{ K}^{5/2}$)	$C_{3/2}$	D (meV \AA^2)	$\langle r^2 \rangle$ (\AA^2)	D/T_c $\text{meV \AA}^2/\text{K}$	$C_{3/2}/B_{3/2}$
TM*	182.5	845	21.3	0.52	1.1	0.24	126.5	7.9	0.149	0.46
Tb	181.1	830	13.4	0.32	0.7	0.14	119.1	7.5	0.143	0.44
Gd	181.5	842	18.5	0.45	1.1	0.21	106.9	7.7	0.127	0.44
Sm	172.6	863	12.5	0.32	0.6	0.13	139.8	8.2	0.162	0.41
Nd	175.1	875	11.0	0.28	0.5	0.11	146.7	8.1	0.168	0.39

*TM : rare earth를 포함하고 있지 않은 시료임. $[(\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20})_{80}\text{B}_{20}]$

- 2) 이와 같은 이유는 TM-LR 합금제인 경우는 강자성 결합을 하나 TM-HR 합금제인 경우는 페리자성 결합을 하기 때문으로 여겨진다.
- 3) Spin wave stiffness 상수(D) 값 및 교환상호작용의 평균자승거리 $\langle r^2 \rangle$ 값 역시 Curie 온도와 같은 경향을 보이고 있는데 이는 경희토류 원소(Nd, Sm) 및 중희토류 원소(Gd, Tb)와 천이금속과의 결합에 차이가 있음을 나타내주고 있다.
- 4) 본 시료들의 normalied coefficients, $C_{3/2}/B_{3/2}$ 의 값은 약 0.39~0.46으로 결정질 강자성체 보다 교환 상호작용이 단범위임을 보이고 있다.

- [3] B. E. Argyle, S. H. Charap and E. W. Pugh, Phys. Rev. **132**, 2051(1963).
- [4] S. Hatta and T. Egami, J. Appl. Phys. **50**, 1589(1979).
- [5] D. T. Pierce, R. J. Celotta, J. Unguris and H. C. Seigmann, Phys. Rev. **B26**, 2556(1982).
- [6] C. L. Chein and R. Hasegawa, Phys. Rev. **B16**, 2115(1977) and the references cited therein.
- [7] S. Chattopadhyay, J. Appl. Phys. **53(3)**, 2219(1982).
- [8] R. W. Erwin, J. W. Lynn, J. J. Rhyne and H. S. Chen, J. Appl. Phys. **57(1)**, 3473(1985).
- [9] S. N. Kaul, Phys. Rev. **24**, 6650(1981).
- [10] M. Takahashi, A. Yoshihara, T. Shimamori, T. Wakiyama, T. Miyazaki, K. Hayashi and S. Yamaguchi, J. Mag. Mag. Mat., **75**, 252(1988).
- [11] T. Miyazaki, K. Hayashi, T. Otaki, M. Takahashi and T. Shimamori, J. Mag. Mag. Mat., **71**, 83(1987).

참 고 문 헌

- [1] G. Konczos, E. Kisd-Koszo, A. Lovas and Zs. Kajcsos, J. Mag. Mag. Mat., **41**, 122(1984).
- [2] R. Hasegawa and R. Ray, J. Appl. Phys. **49**, 4174(1978).

A Study on the Magnetic Properties of Amorphous Fe-Co-RE-B (RE=Nd, Sm, Gd, Tb) Alloys

K. S. Kim, S. C. Yu

*Department of Physics, Chungbuk National University,
Cheongju 360-763*

C. S. Kim, J. O. Kim

*Department of Material Science, Chungnam National University,
Taejon 305-764*

(Received 3 September 1991)

The temperature-dependent magnetization curves of amorphous Fe-Co-(Nd, Sm, Gd, Tb)-B alloys were measured using a vibrating sample magnetometer from 77 K up to 900 K. The spin wave stiffness constants and the range of the exchange interaction were calculated from the saturation magnetization values at 0 K, Curie temperatures and the Bloch coefficients estimated from the saturation magnetization curves. The low temperature dependence of magnetization is in good agreement with Bloch relation, $M_s(T) = M_s(0) (1 - BT^{3/2} - CT^{5/2})$. The spin wave stiffness constant and the range of exchange interaction are decreased by substitution of heavy rare earth (Tb, Gd).