

(Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti 화합물의 구조 및 자기특성

김희태·김운배·김창석

한국표준과학연구원

대전시 유성구 도룡동 1번지, 305-606

김택기·권혁우

충남대학교 공과대학 금속공학과

대전시 유성구 궁동 220, 302-764

(1993년 8월 14일 받음, 1993년 9월 2일 최종수정본 받음)

(Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti 화합물(RE=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)은 정방정(tetragonal) ThMn₁₂ 형 구조로 형성되며 c축을 자화용이축으로하는 일축결정자기이방성을 갖는다. 구조한 (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti 화합물은 RE=Sm일 때 가장 높은 이방성자장 11200 kA/m(140 kOe)을 가지며, RE=Nd일 때 포화자화가 122.3 Am²/kg(122.3 emu/g)로 가장 크며, RE=Gd일 때 큐리온도가 326 °C로 가장 높다.

I. 서 론

다량의 Fe를 포함하고 있는 ThMn₁₂ 구조의 RE(Fe, TM)₁₂ 화합물(RE=희토류원소, TM=천이원소)에서 특히 RE가 Sm 원자인 경우 강한 일축결정자기이방성을 보이는 것으로 알려지고 있다[1]. 따라서 Sm(Fe, TM)₁₂ 화합물로부터 고보자력을 얻기위한 연구가 계속되어 왔으며 대표적인 예로써는 SmFe₁₀(Ti, V) 급속응고합금[2] 및 mechanical alloying 한 Sm-Fe-V[3]에서 고보자력이 얻어진 것을 들 수 있다. 또한 Sm(Fe, TM)₁₂ 화합물중 TM=Ti인 SmFe₁₁Ti 화합물의 경우 자화, 이방성자장, 큐리온도에 있어서 가장 큰 값[4]을 나타내어, 자기특성이 Nd₂Fe₁₄B을 능가하는 강한 일축결정자기이방성을 나타내므로써 새로운 형태의 고보자력 재료로 주목되어왔다. 이 때문에 ThMn₁₂ 구조를 갖는 화합물중 RE=Sm에 대한 연구는 많이되어 있으나 다른 RE를 포함한 화합물에 대한 연구는 미흡한 상태이며, 아직까지 ThMn₁₂ 형 자석이 상용화되지 못하고 있어서 이를 해결하기 위해서는 보다 많은 연구가 체계적으로 진행되어야 할 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 ThMn₁₂ 형 자석에서 관심이 되고 있는 SmFe₁₁Ti 화합물중 Sm 원자의 50%를 다른 희토류원소로 치환한 (Sm, RE)Fe₁₁Ti 합금(RE=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)을 제조하고 RE 치환에 따른

화합물의 결정구조 및 고유자기특성 등 기초적인 물성을 조사하였다.

II. 실험 방법

(Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti (RE=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) 합금은 순도 99.9%의 희토류원소와 Fe 및 99.8%의 Ti을 사용하여, 아르곤가스 분위기하에서 아크용해로(DAIA 제, ACM-01)를 이용하여 제조하였다. 아크용해시 시료의 균질성을 높이기 위하여 5회이상 반복해서 용해작업을 하였다. 제작한 잉곳트를 석영관 속에 넣어 10⁻⁴ torr로 진공봉합하고 1000 °C에서 4시간동안 균질화처리를 행하였다. 모합금의 밀도는 물을 표준용액으로 사용하여 아르키메디안법에 의한 식으로 산출하였다. 각 합금의 결정구조 및 일축결정자기이방성 여부를 조사하기 위하여 Cu-K α 를 이용한 X-선회절실험을 행하였다. 합금의 포화자화(σ_s) 및 이방성자장(H_A)을 조사하기 위하여 잉곳트를 45 μ m 이하로 분쇄한 분말을 파라핀과 섞어 캡슐에 넣고 끓는물로 녹인 후 1200 kA/m(15 kOe)의 자장중에서 정렬시켜 응고시킨 다음, 최대인가자장 800 kA/m(10 kOe)의 진동시편마그네토미터(LDJ, model 9500)와 최대인가자장 4800 kA/m(60 kOe)의 초전도양자간섭마그네토미터(SQUID magnetometer, Quantum design MPMS)를 이용하여

상온에서 측정하였다. 큐리온도(T_C)의 측정은 20 mg 정도의 bulk 상태시료를 인가자장 0.1 T (1 kOe) 하의 진동시편마그네토미터를 이용하여 진공중에서 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1의 (a) 및 (b)는 아크로에서 제작한 (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti 화합물 (RE= Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)을 1000 °C에서 4 시간동안 균질화처리한 분말

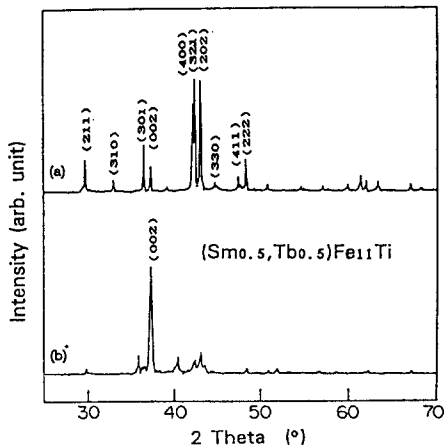


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) random-oriented and (b) aligned powders of (Sm_{0.5}Tb_{0.5})Fe₁₁Ti compound.

결과중에서 RE=Tb인 경우만 나타낸 것이다. Fig. 1 (a)의 random-oriented 분말시편에 대한 X-선회절상에서 모든 합금의 회절상이 정방정(tetragonal) ThMn₁₂ 구조의 각 회절면에 대응되고 있다. 이로부터 본 실험에서 사용한 (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti 합금 (RE=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)은 ThMn₁₂ 구조의 1:12 상이 거의 단상에 가깝게 형성되었음을 알 수 있다. random-oriented 분말시편에 대한 각 회절상의 (002) 및 (321) 회절선으로부터 산출한 표 I의 결정격자상수는 Zhang 등[5]의 REFe₁₁Ti 화합물에 대한 연구결과와 유사한 경향인 결정격자상수 c_0 는 거의 변화하지 않으나, 결정격자상수 α_0 는 Ce, Pr를 포함한 화합물을 제외하면 원자번호가 커짐에 따라 감소함을 알 수 있다. 이는 란타넘계열 원소에서 나타나는 현상인, 원자번호 증가로 4f 전자가 점차 채워지게됨에 따라 핵전하의 증가로인하여 원자크기가 작아지는, Lanthanide contraction 효과에 기인한다. 한편 Fig. 1 (b)는 (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti 합금분말을

파라핀과 섞어 1200 kA/m (약 15 kOe)의 자장을 가하여 정렬시킨다음 X-선회절면에 수직인 방향으로 X-선회절실험을 한 결과인 aligned powder의 경우이다. 이때 만일 aligned powder의 X-선 회절상에서 (hk0) 회절선의 강도가 다른 회절선에 비하여 상대적으로 증가되면 정방정구조의 basal plane에 자화용이축이 존재하는 면내이방성(in-plane anisotropy)임을 의미하고, (00l) 회절선이 증가하면 c축을 자화용이축(easy magnetization direction)으로 하는 일축결정자기이방성임을 나타내게 된다. 그런데 모든 합금의 aligned powder에서의 X-선회절상이 다른 회절선의 강도가 감소하는 반면, 특히 (002) 회절선의 강도가 급격히 증가한다. 이는 각 분말의 c축이 회절면에 수직으로 배향되어 있음을 의미하며 이로부터 (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti 합금 (RE= Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)은 c축을 자화용이축으로 하는 일축결정자기이방성의 특성을 갖고 있음을 알 수 있다. L.Y. Zhang 등[5] 및 Jifan Hu 등[6]의 REFe₁₁Ti에 대한 연구에서 RE가 Tb인 경우 상온에서 면내이방성을 갖고 있음을 보고하고있다. 그러나 Fig. 1 (b)의 (Sm_{0.5}Tb_{0.5})Fe₁₁Ti 화합물에서 보는 바와같이 TbFe₁₁Ti 화합물중 Tb의 50%을 Sm 원자로 치환하면 aligned powder의 X-선회절상에서 (002)회절선의 강도가 월등히 증가된 상태로 면내이방성이 일축이방성으로 변화되는 특이한 현상을 보인다. 이는 희토류원소중 50% 치환된 Sm 원자의 강한 일축이방성특성이 우세하게 존재하기 때문인 것으로 사료된다. ThMn₁₂ 구조를 가진 (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti 합금(RE= Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)에 대한 결정격자상수, 밀도 및 자화용이축을 정리하여 표 I에 보였다.

Table I. Physical properties of (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti compounds with ThMn₁₂ structure.

RE	E.M.D	Lattice Constants		Density (g/cm ³)
		α_0 (Å)	c_0 (Å)	
Ce	c-axis	8.55	4.79	7.63
Pr	c-axis	8.55	4.79	7.62
Nd	c-axis	8.58	4.79	7.60
Sm	c-axis	8.54	4.78	7.57
Gd	c-axis	8.55	4.79	7.62
Tb	c-axis	8.52	4.78	7.72
Dy	c-axis	8.52	4.77	7.71

Fig. 2는 (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti 화합물에서 RE가 Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy인 화합물의 열차분석

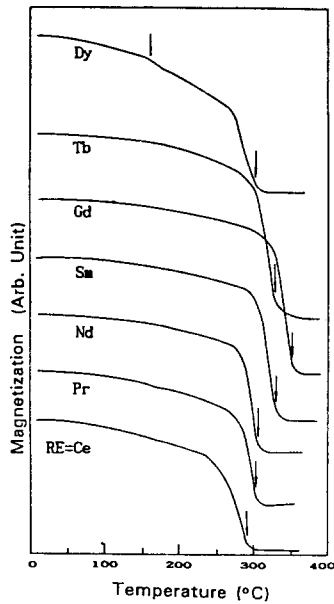


Fig. 2. Temperature dependence of magnetization for the $(\text{Sm}_{0.5}\text{RE}_{0.5})\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ compounds.

(thermomagnetic analysis) 곡선이다. 이 곡선상 3 개의 스텝이 지는 것으로 보아서 $(\text{Sm}_{0.5}\text{RE}_{0.5})\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ 화합물은 3 개의 자장성상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이미 보고한[7, 8] ThMn_{12} 화합물의 미세구조분석에서 주상인 1:12 상 이외에, SEM-EDX에 의하면 Fe_2Ti 상과 $\alpha\text{-Fe}$ 상이 미량으로 존재한다. 즉 본 시료에서는 큐리온도가 116 °C 에서 165 °C 사이에서 Fe_2Ti 상과 큐리온도가 300 °C 부근인 ThMn_{12} 상이 존재하며 그 이상의 온도에서 자화가 0으로 떨어지지않음은 $\alpha\text{-Fe}$ 상이 존재하기 때문이다. 따라서 $\text{REFe}_{11}\text{Ti}$ 화합물을 제작시 RE 의 50 % 를 Sm 원자로 치환한 화합물은 미량의 Fe_2Ti 및 $\alpha\text{-Fe}$ 상을 포함하나 거의 단상이 얻어졌다. Fig. 2 의 자화-온도의존성실험을 토대로 하여 RE 원소의 변화에 따른 1:12 상의 큐리온도 값을 Fig. 3 에 나타내었다. 여기서 Gd 을 포함한 화합물이 가장높은 큐리온도인 326 °C 를 나타내고 Ce 을 포함한 화합물이 가장 낮은 272 °C 이다. RE원소에 변화에 따른 큐리온도의 차이가 약 54 °C 로 Fe량의 변화가 없음에도 큐리온도의 차이가 있음은 Fe-Fe 간의 교환상호작용 이외에 RE-Fe 간의 교환상호작용도 무시할 수 없음을 의미한다. 여기서 원자번호가 증가함에 따라 경희토류화합물에서는 큐리온도가 증가하여 Gd 화합물에서 가장 높은값을 가지며 Gd 화합물이상의 중희토류화합물에서는 큐리온도가 다시 감소한다. 이

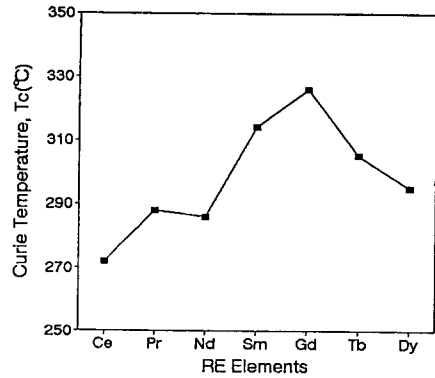


Fig. 3. Curie temperature for the various $(\text{Sm}_{0.5}\text{RE}_{0.5})\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ compounds.

와같은 결과는 희토류원소의 de Gennes factor 값의 변화와 같은 경향으로, $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 등 희토류-천이금속간화합물에서 나타나는 현상과 유사하다[9].

Fig. 4 는 $(\text{Sm}_{0.5}\text{RE}_{0.5})\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ 화합물의 분말시료를 자장중에서 정렬시킨 다음 초전도양자간섭마그네토미터를 이용하여 자장중 정렬방향(∥)과 수직방향(⊥)으로 자화곡선을 측정한 결과중 RE=Sm, Tb, Dy 인 경우만을 나타냈다. Fig. 에서 수평자화곡선과 수직자화곡선의 모양이 현저히 다른 강한 일축결정자기이방성을 갖고 있음을 의미하며 Fig. 1 의 aligned powder의 X-선회절 실험결과에서 강한 (002) 회절선이 나타난 현상과 일치하고있다. 이 때 이방성자장은 수직-수평 두자화곡선이 만나는 교점으로부터 결정하였다. 수직-수평 두자화곡선이 만나지 않을 경우에는 두곡선을 교차장쪽으로 외삽하여 정하였다.

Fig. 5 는 위 실험결과를 토대로 하여 각 화합물의 이방성자장값의 변화를 나타낸 것이다. Dy 을 포함한 $(\text{Sm}_{0.5}, \text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ 화합물의 이방성자장값은 55 kOe 로 가장 낮은 값을 나타내며 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 화합물이 가장 큰값인 140 kOe 로, 이는 Dy 을 포함한 $(\text{Sm}_{0.5}, \text{Dy}_{0.5})\text{Fe}_{11}\text{Ti}$ 화합물을 제외한 모든 화합물이 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 자석의 이방성자장값인 67 kOe 와 비슷하거나 훨씬 큰 값이다. 특히 $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ 화합물이 가장 큰값인 140 kOe 로 다른 화합물에 비하여 이방성자장이 월등히 큰 이유는 ThMn_{12} 화합물의 이방성거동이 RE(희토류원소) 부격자와 TM(천이금속) 부격자의 상호작용에 의해 설명될 수 있다[9]. 희토류원소가 Pr, Nd, Tb, Dy 인 경우 음(-)의 2 차 스핀스 상수를 가진 반면에 실험대상의 원소중 Sm 원자만이 양(+)의 값을 갖고 있기 때문에 Sm 과 Fe 의 두 부격자에 의한 이방성상수 값을 양(+)이 되도록 하기

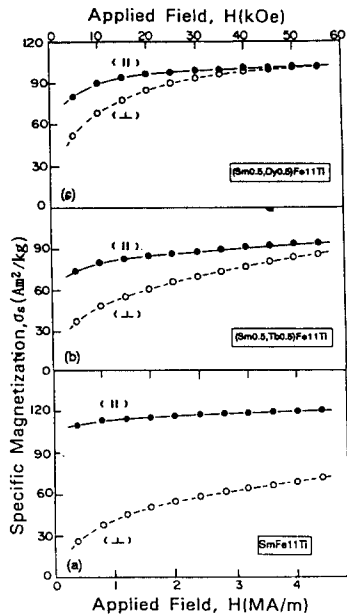


Fig. 4. Magnetization curves of (a) SmFe₁₁Ti (b) (Sm_{0.5}Tb_{0.5})Fe₁₁Ti and (c) (Sm_{0.5}Dy_{0.5})Fe₁₁Ti measured along the parallel and perpendicular to the aligned direction

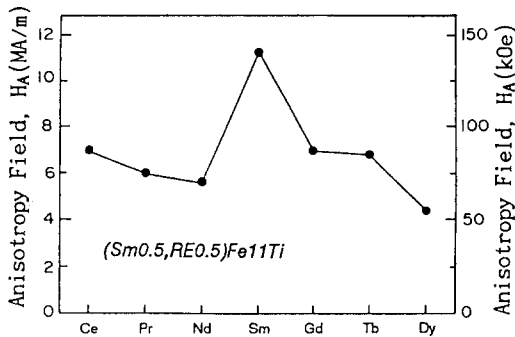


Fig. 5. Anisotropy field for the various (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti compounds.

때문에, SmFe₁₁Ti 화합물의 이방성자장이 다른 화합물에 비하여 월등히 크다.

Fig. 6 은 수평으로 측정된 자화곡선상에서 고자장에서의 값을 토대로 한 포화자화값(σ_s)의 변화를 나타낸 것이다. Ce, Pr, Nd, Sm 같은 경희토류 원소를 포함한 화합물의 포화자화가 Gd, Tb, Dy 등 중희토류원소를 포함한 화합물보다 높은 값을 나타내고있다. 이와같은 현상은 4f-3d 교환상호작용에서 일반적으로 알려진 결과로[10,

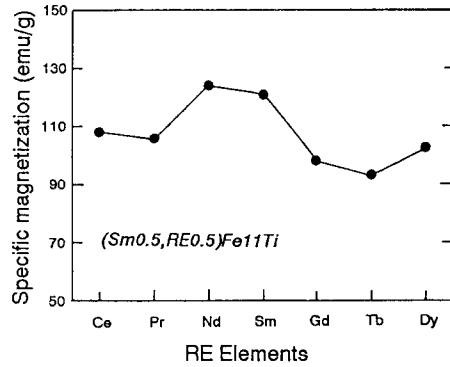


Fig. 6. Saturation magnetization for the various (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti compounds

11] 경희토류 원소와 Fe 간의 coupling은 parallel 하게 작용하기 때문에 높은 자화값을 보이고, 중희토류원소와 Fe 간의 coupling 은 antiparallel 하게 작용하기 때문에 낮은 자화값을 보이는 것으로 설명될 수 있다. 이 중 Nd 원자를 포함한 (Sm_{0.5}Nd_{0.5})Fe₁₁Ti 화합물의 포화자화가 가장 큰값인 122.3 Am²/kg(122.3 emu /g)으로 나타났다. 이와같은 이유는 포화자화의 변화를 희토류원자의 스핀각운동량(S) 과 궤도각운동량(L)을 합성한 전각운동량(J)으로 설명할 수 있다[9]. 경희토류원소중에서는 Nd 이 최대값인 J=9/2 를 가지고 있기 때문에 Nd 이 최대의 자기모멘트를 갖고 있음을 의미하며 위 실험결과와 잘 일치하고 있다. 또한 중희토류원자, 즉 Gd, Tb, Dy 중에서는 Dy 원자의 전각운동량이 J=15/2 로 Nd 원자보다도 높음에도 불구하고 Dy를 포함한 (Sm_{0.5}Dy_{0.5})Fe₁₁Ti 화합물의 포화자화값이 102.3 Am²/kg (102.3 emu /g)으로 Nd을 포함한 화합물의 자화값보다 낮은 이유는 Dy을 포함한 화합물은 Dy 원소와 Fe 간의 coupling 이 antiparallel 한 ferri-자성체이기 때문이다. 표 II에 SmFe₁₁Ti 화합물에서 Sm 원자의 50 % 를 Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy 원자로 치환한 (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti 화합물의 자기특성을 종합한 결과를 나타냈다.

Table II. Magnetic Properties of (Sm_{0.5}RE_{0.5}) Fe₁₁Ti compounds with ThMn₁₂ structure.

RE	σ_s (emu /g)	$4\pi M_s$ (kG)	H_a (kOe)	T_c (°C)
Ce	107.9	10.34	87	272
Pr	108.4	10.37	75	288
Nd	122.3	11.67	70	286
Sm	121.0	11.51	140	314
Gd	98.0	9.38	87	326
Tb	94.0	9.11	85	305
Dy	102.3	9.90	55	295

IV. 결 론

(Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti 화합물(RE=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) 을 주조하여 1000 °C 에서 4 시간동안 균질화처리한 후 X-선회절실험 및 열차분석에 의하여 결정구조를 조사하고, VSM 및 SQUID magnetometer 를 이용하여 고유자기특성을 조사한 결과 (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti 화합물 (RE= Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)은 정방정 (tetragonal) ThMn₁₂ 구조를 갖는 1:12 상으로 구성됨을 알았다. 또한 이들 화합물들은 c 축을 자화용이축으로 하는 일축결정자기이방성의 특성을 갖는다. (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti 화합물 (RE= Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy)의 이방성자장은 RE=Sm 인 경우 가장 높은 11200 kA/m(140 kOe) 이며, 포화자화는 RE=Nd 인 경우 122.3 Am²/kg (122.3 emu/g)로 가장 높고, 큐리온도는 RE= Gd 인 경우 326 °C 로 가장 높다.

감사의 글

본 연구는 일부 1993년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] L. Schultz and M. Katter, Supermagnets, Hard Magnetic Materials, edit. G. J. Long, F.

Grandjean, Kluwer Academic Pub. (1991).
 [2] M. Okada, A. Kojima, K. Yamagishi, and M. Homma, IEEE Trans. Magn., 26, pp.1376 (1990).
 [3] L. Schultz, K. Schnitzke, and J. Wecker, Appl. Phys. Lett., 56, pp.868(1990).
 [4] K. Ohashi, Y. Tawara, R. Osugi, and M. Shima, J. Appl. Phys., 64, pp.5714 (1988).
 [5] L.Y. Zang, E. B. Boltich, V. K. Sinha and W. E. Wallace, IEEE Trans. Magn., 25, pp.5 (1989).
 [6] Jifan Hu, Tao Wang, Shougong. Zhang, Yizhong Wang and Zhenxi Wang, J. Magn. Mag. Mat., 74, pp.22(1988).
 [7] 김희태, 김윤배, 김창석, 김택기, 한국자기학회지 2, No. 2, pp.114(1992).
 [8] Y. B. Kim, H. T. Kim, K. W. Lee, C. S. Kim, and T. K. Kim, IEEE Trans. Magn. 28, pp. 2566(1992).
 [9] K. H. J. Buschow, Handbook of magnetic materials, Else. Scie. Pub. Co. Inc., vol. 6. (1991).
 [10] K. J. Strnat and R. M. W. Strnat, J. Magn. Magn. Mat. 100, pp.38, (1991).
 [11] K. J. Strnat, G. I. Hoffer, J. C. Olson and W. Ostertag, J. Appl. Phys., 37, pp.1252 (1966).

Structure and Magnetic Properties of (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti Compounds

H.T.Kim, Y.B.Kim, and C.S. Kim

Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-606

T.K. Kim and H.M. Kwon

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejon 302-764

(Received 14 August 1993, in final form 2 September 1993)

(Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti compounds have tetragonal ThMn₁₂-type structure and show the uniaxial magnetocrystalline anisotropy with the easy magnetization c-axis. Among the (Sm_{0.5}RE_{0.5})Fe₁₁Ti series, RE=Sm shows the highest anisotropy field of 11200 kA/m(140 kOe). On the other hand, RE=Nd has the highest saturation magnetization of 122.3 Am²/kg (122.3 emu/g) and RE=Gd the highest Curie temperature of 326 °C.