[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 7, No. 2 (1997)

Sm-(Co-Fe)계 합금 박막의 자기적 성질

김태수* · 홍연기 · 김종오

충남대학교 공과대학 재료공학과
*한국자원연구소 자원활용소재부

The Magnetic Properties of Sm-(Co-Fe) Alloy Thin Films

T. S. Kim*, Y. G. Hong and C. O. Kim

Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764
**Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Div. of Mineral Utilization & Materials, Taejon 305-350*

(1996년 7월 12일 받음, 1997년 1월 11일 최종수정본 받음)

초 록 증착법을 이용하여 $Sm(Co_{1-X}Fe_X)_5$ 및 $Sm_2(Co_{1-X}Fe_X)_{17}$ (X = 0, 0.3, 0.5, 0.7)박막을 제작하여, 조성변화및 열처리 온도 변화에 따른 자기적 성질의 변화에 대해 검토 하였다. Fe의 양이 증가 할 수록 포화자화 값은 증가 하지만 각형비는 감소 하였고 보자력도 약간 감소하는 경향을 보였다. $Sm(Co_{0.7}Fe_{0.3})_5$조성 박막의 경우, 800℃, 20분 열처리에 의해 약 6.1MGOe의 $(BH)_{max}$을 보였다. 본 박막자석의 자기적 성질의 증대를 위해서는 시료제작 방법의 개선이 필요하다고 사료 된다.

Abstract This study have been investigated magnetic properties on various composition and heat treatment for $Sm(Co_{1-X}Fe_X)_5$ and $Sm_2(Co_{1-X}Fe_X)_{17}$ (X=0, 0.3, 0.5, 0.7) thin films prepared by thermal evaporation. While saturation magnetization increased with increasing Fe contents, both squareness and coercive force decreased. However, coercive force decreased less than squareness. At 800℃, 20 minutes of heat treated $Sm(Co_{0.7}Fe_{0.3})_5$ thin film showed (BH)max about 6.1MGOe. It is needed to improve the sample preparing method for increasing magnetic properties in this permanent magnetic thin film.

1. 서 론

1984년 일본의 Sagawa 등[1]에 의해 개발된 Nd-Fe-B계 소결자석은 지금까지 개발된 영구자석중 가장 큰 최대 자기에너지적 $(BH)_{max}$을 가지며 현재 컴퓨터의 주변기기나 소형모터의 부품등으로 실용화 되고 있다. 현대사회가 급속하게 정보 전자화 되고 있는 가운데 이들 고성능 희토류계 영구자석이 대량으로 보급되고 있는 상황에서 이들 기기의 소형화, 경량화는 피할수 없는 과제로 대두되고 있다. 특히, 우수한 자기적 특성을 갖는 영구자석을 박막형태로 제조할 수 있다면 정밀 기계 또는 자기 센서로서의 용도를 가능하게 한다. 이러한 정밀 자기 소자에 관한 연구는 모든 전자 부품의 소형화, 경량화 다기능화에 따른 자성재료의 필수적인 연구분야로서 먼저 우수한 경자성 박막재료의 개발이 요구되고 있다.

1960년초 부터 행해진 희토류-전이금속 화합물의 자성과 결정구조에 관한 연구는 1967년 Strnat[2]가 290kOe의 매우 큰 결정자기 이방성자계를 가지는 $SmCo_5$ 화합물로 이루어진 영구자석을 개발한 것을 비롯하여 $SmCo_5$보다 포화자화가 큰 Sm_2Co_{17}화합물에 관한 연구등[3]이 현재까지 활발하게 진행되어 오고있다. RCo_{17}의 Co의 일부를 Fe 또는 Mn으로 치환하면 자화용이 방향이 C면에서 C축으로 변하는 것도 밝혀져 있다[4].

이에 본 연구에서는 박막자석 용도의 특수함을 고려하여 결정자기 이방성 자계가 큰 $SmCo_5$ 및 Sm_2Co_{17}계 화합물로 구성된 박막자석에 대해 고찰해 보고자 한다. Sm-Co계의 경우 Co를 포화 자화값이 큰 Fe로 치환함으로써 높은 포화 자속밀도를 갖는 자석의 개발이 기대되기 때문에 $Sm(Co_{1-X}Fe_X)_5$및 $Sm_2(Co_{1-X}Fe_X)_{17}$ (X=0, 0.3, 0.5, 0.7) 조성의 박막자석의 제작을 시도하고 이들 시료의 자기적특성의 조성의존성과 열처리 온도의존성에 관해 어떤 조성과 제조공정으로 제작이 가능한가를 고려하여 고성능 영구자석 재료로써의 가능성을 실험적으로 구명하는 것을 목적으로 한다.

2. 실 험 방 법

모합금 제작

순도가 99.95%인 전해철, 99.9% 인 Co, 99%인 Sm-금속을 사용하여 Co를 Fe로 치환하면서 $Sm(Co_{1-X}Fe_X)_5$, $Sm_2(Co_{1-X}Fe_X)_{17}$ 합금을 X가 0, 0.3, 0.5, 0.7이 되도록 평량 후 석영관에 장입하여 고순도 Ar분위기에서 고주파 유도로를 이용 하여 제작하였다.

박막제작 및 측정-

각 조성별로 제작된 모합금을 100㎛~150㎛로 분쇄하여 0.35g씩 평량하였다. 준비된 분말을 몰리브덴 보트, 텅스텐 보트(10mm×100mm×0.3t)를 증발원 으로하여 저항열 진공증착법으로 박막을 제작하였다. 박막 제작시 면내

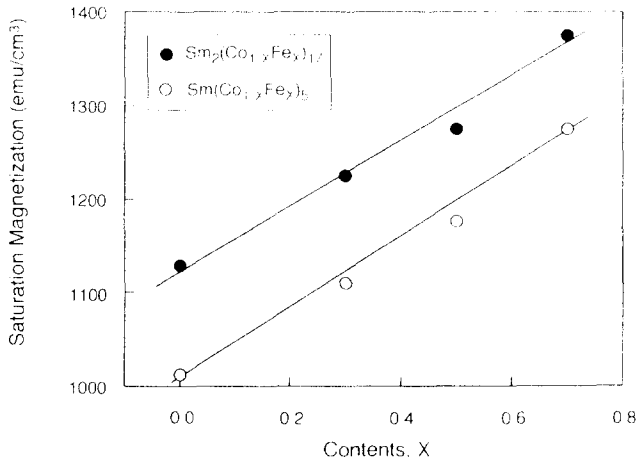

Fig. 1. Composition dependence of saturation magnetization in $Sm(Co_{1-x}Fe_x)_5$ and $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ (X=0, 0.3, 0.5, 0.7) thin films.

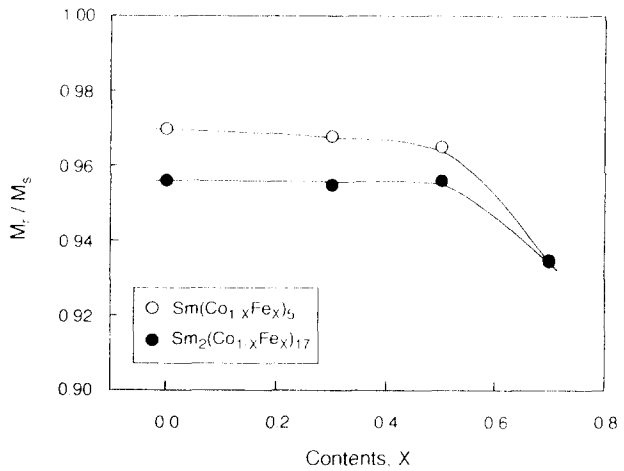

Fig. 2. Composition dependence of squareness in $Sm(Co_{1-x}Fe_x)_5$ and $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ (X=0, 0.3, 0.5, 0.7) thin films.

방향으로의 일축이방성을 유도하기 위해 1.7kOe의 자장중에서 증착하였다. 자장중 증착과 무자장중 증착시료의 각형성을 VSM을 이용하여 검토하였다.

기판은 18mm×18mm×0.2t 크기의 현미경용 커버글라스와 순도 99.9%의 알루미나를 사용하였으며, 커버글라스 기판은 중크롬산 용액에 세척후 중성세제, 증류수 및 알코올을 이용하여 초음파세척을 하였고, 알루미나 기판은 아세톤으로 각각 초음파 세척을 하여 기판에 묻은 기름 및 수분을 제거하였다. 준비된 기판을 사용하여 다음과 같은 조건하에서 박막을 제작하였다.

증발원과 기판의 거리 : 20cm
증착시의 진공도 : $4\sim5\times10^{-6}$ Torr
기판의 온도 : 300K~500K
박막의 두께 : 1000Å~4000Å
증착율 : 600Å/min
in-plane field : 1.7kOe

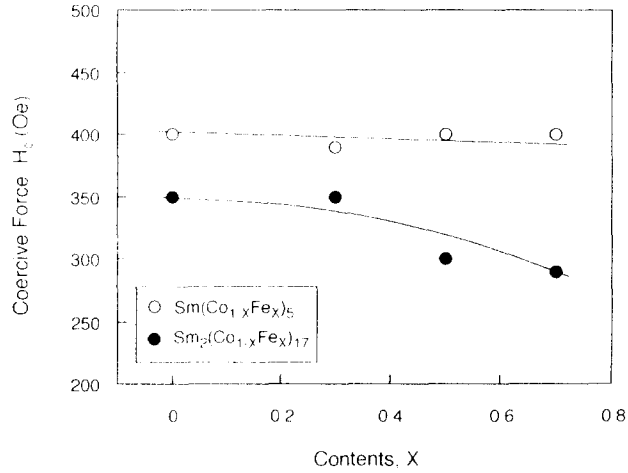

Fig. 3. Composition dependence of coercive force in $Sm(Co_{1-x}Fe_x)_5$ and $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ (X=0, 0.3, 0.5, 0.7) thin films.

제작된 박막의 두께는 surface profiler로 측정하였고, 정량분석은 습식법을 이용한 ICP(Inductively Coupled Plasma atomic emission spectrophotometer)로 분석하였다.

열처리 조건에 따른 보자력, 박막의 열적안정성 및 포화자화의 변화를 조사하기 위하여 10^{-6} Torr이상의 진공중에서 15kOe의 자장을 막면에 수평한 방향으로 인가하여 200, 400, 600, 800℃에서 20분간 자장중 열처리를 하였다. 시료의 측정은 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하였고 결정 구조는 XRD(X-Ray Diffractometer)를 사용하여 얻어진 회절상을 ASTM카드를 이용하여 해석하였다.

3. 결과 및 고찰

모합금의 조성과 증착막의 조성관계를 알아보기위해 I.C.P분석을 행한 예비 실험에서 얻어진 결과로부터 희토류인 Sm이 천이금속인 Fe, Co보다 약 2.5wt% 만큼 더 많이 증착됨을 알았다. 이로부터 적정 최종조성이 목표조성과 같아지도록 모합금의 조성을 조절하여 시료를 제작하였다.

제작된 박막의 결정구조를 조사하기 위해 XRD분석을 행한 결과 Sm_2Co_{17}의 경우 2θ가 37°, 43°에서 (300), (220)의 peak가 나타났으며 Th_2Zn_{17}형 Rhombohedral 구조[10]임이 확인되었다. 한편, 제작된 박막의 면내 방향으로의 일축이방성을 확인하기 위해 박막에 수직, 수평방향으로 7kOe의 자장을 인가하면서 모든 시료에 대하여 자기이력곡선을 측정한 결과 전조성 범위에 걸쳐 면내방향으로의 일축이방성을 확인하였다. 또한, 영구자석의 평가기준이 되는 $(BH)_{max}$에는 시료의 각형성이 상당히 큰 영향을 미치게 되는데 자장중 증착시료는 보다 나은 각형성을 나타내었다.

포화자화는 물질의 고유한 상수로서 물질의 종류와 조성에 따라서 변화하는 물리량이다. Fig. 1에 $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$과 $Sm(Co_{1-x}Fe_x)_5$ 시료의 상온에서의 포화자화의 조성의존성을 나타 냈다. $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$에서 X가 0인 경우 포화자

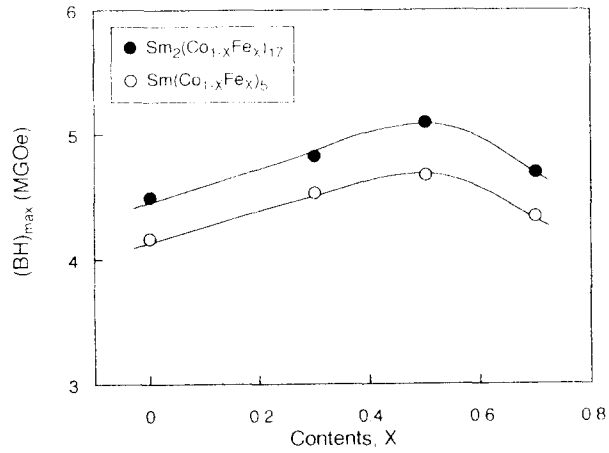

Fig. 4. Composition dependence of maximum energy product in $Sm(Co_{1-x}Fe_x)_5$ and $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ (X=0, 0.3, 0.5, 0.7) thin films.

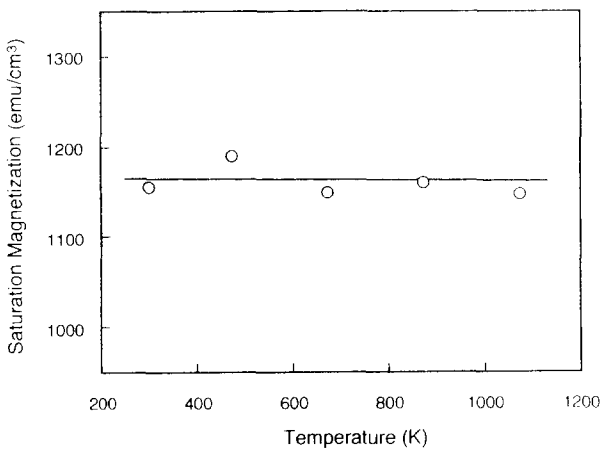

Fig. 5. Heat treatment temperature dependence of saturation magnetization in $Sm(Co_{0.6}Fe_{0.4})_5$ thin film.

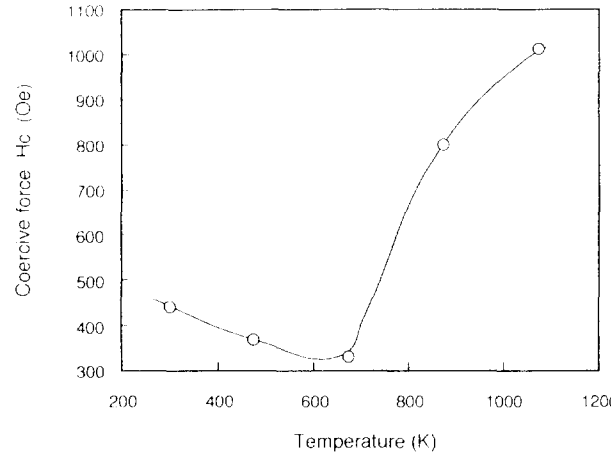

Fig. 6. Heat treatment temperature dependence of coercive force in $Sm(Co_{0.6}Fe_{0.4})_5$ thin film.

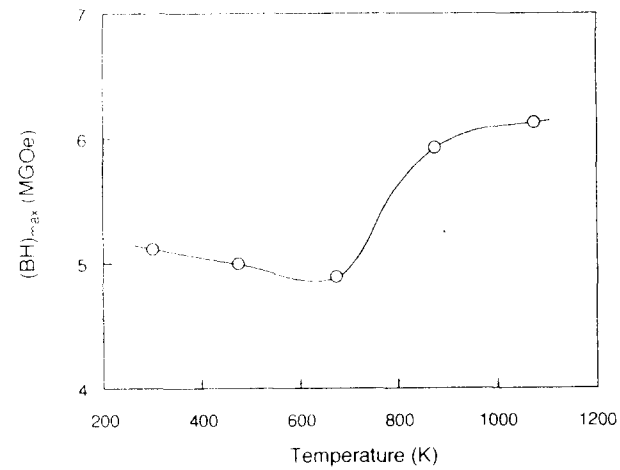

Fig. 7. Heat treatment temperature dependence of $(BH)_{max}$ in $Sm(Co_{0.6}Fe_{0.4})_5$ thin film.

화는 1130(emu/cm³)이고 Fe함량이 증가할수록 증가하여 X=0.7인 경우 1370(emu/cm³)을 나타냈다. 이는 원자당 자기모멘트가 Co(1.715u_B)보다 큰 Fe(2.219u_B)의 함유량이 증가함에 기인한다. 또 $Sm(Co_{1-x}Fe_x)_5$시료의 경우는 1020(emu/cm³)에서 1270 (emu/cm³)로 증가함을 보였다. 한편, Sm 함량의 증가로 인한 자기모멘트의 감소는 3d-state로란탄계 원자의 전자전이[11]에 의해서 설명될 수 있다.

잔류자속밀도와 함께 보자력은 영구자석 평가의 기본이 되는 최대 자기에너지적 $(BH)_{max}$과 깊은 상관관계를 가진다. 본 실험에서는 각형비의 증대를 도모하기 위해 면내 방향으로 1.7kOe의 자장하에서 증착을 행하였는데 제작된 $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$박막과 $Sm(Co_{1-x}Fe_x)_5$박막의 조성의존성을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다. X가 0.5보다 많게 되는 경우에 각형비가 감소하게 되는데 이는 Co가 Fe로 치환됨에 따라 자화용이축의 방향이 C축에서 저면(basal plane)으로 변화되어 영구 자석의 특성에 맞지않는 결정구조를 갖기 때문으로 생각된다[4]. 한편, 보자력은 박막의 내부 구조에 매우 민감한 양으로 보자력을 조사함으로 인해 내부 구조에 대한 이해를 도울 수가 있다. Fig. 3으로부터 보자력은 $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ 시료의 경우 X가 0.5이상에서 감소하는 경향을 보였다. $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$시료의 경우 X가 0.2까지는 Fe와 Ti, Zr, Hf 등을 동시에 첨가하여 보자력을 향상시킬수 있다고 보고되어 있다[12~14]. 이 경우에는 소결후 열처리를 행해 시료의 조직을 cell구조로 변화시켜야 하는데 본 연구에서는 그와같은 효과를 얻지 못하여 Fig. 3과 같은 결과를 보인다고 생각된다.

최대 자기에너지적 $(BH)_{max}$는 영구자석을 평가하는데 기본이 되는 양으로 제작된 박막시료의 최대 자기에너지적 $(BH)_{max}$는 Fig. 4와 같다. 에너지적은 X가 0.5 이상에서는 감소되는데 이는 앞서 설명한 바와 같이 자화용이축이 C축에서 저면으로 변화됨에 기인한다고 생각된다. 한편, 소결법으로 제작되는 Sm-(Co-Fe)계 소결자석의 경우 제작공정중의 열처리가 자기적 특성을 현저하게 좌우하고 있다.

본 실험에서는 가장 높은 항자력을 나타낸 $Sm(Co_{0.6}Fe_{0.4})_5$

시료에 대한 포화자화의 온도의존성을 조사하기 위하여 200℃, 400℃, 600℃, 800℃로 각각 20분씩 열처리 한 후 열처리가 자기적 성질에 미치는 영향에 관해 검토하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 포화자화는 열처리 온도의 변화에 대해 거의 변화가 나타나지 않았으며 보자력의 대소가 $(BH)_{max}$에 큰 영향을 미치리라 생각되므로 보자력의 열처리에 의한 영향에 대해 검토하였다. Fig. 6에서 볼수있는 것처럼 800℃ 부근에서 열처리한 시료는 현저한 보자력의 증가가 관찰되었다. 이는 소결법으로 제작한 소결 자석의 최적열처리 온도와도 일치하는 것이다[15]. 소결법에서는 이 부근의 온도에서 시료를 급냉시키는것이 유효하다고 보고되어 있다[16].

본 실험에서 행해진 열처리에 의한 최대 자기에너지적 $(BH)_{max}$은 Fig. 7과 같은 경향을 보여 800℃에서 20분간 열처리한 시료는 약 6.1MGOe의 $(BH)_{max}$을 나타내었다. 이는 소결법으로 제작된 $SmCo_5$계 소결자석의 최대 $(BH)_{max}$인 28.6 MGOe[17]와는 상당히 큰 차이를 보이는 것이지만 같은 조성에서 시료제작 방법의 개선에 의해 그 자기적 특성이 개선될 수 있는 가능성이 있다고 생각된다. 따라서, 향후 미세조직의 변화에 대한 연구를 좀더 계통적으로 행할 필요가 있다고 사료된다.

3. 결 론

진공증착법에 의해 유리, 알루미나 기판에 $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$ $Sm(Co_{1-x}Fe_x)_5$ (X = 0, 0.3, 0.5, 0.7) 자성박막을 제작하여 자기적 성질의 조성의존성과 열처리 효과에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 포화자화의 조성의존성에 관해 검토한 결과 $Sm_2(Co_{1-x}Fe_x)_{17}$에서 X가 0.7인 경우 1370(emu/cm^3)의 자화값이 관찰되었다.

2) 약 1.7kOe의 자장중에서 증착을 행할 경우 일축이방성의 자화용이축을 갖는 박막의 제작이 가능하다.

3) 800℃에서 20분간 열처리한 $Sm(Co_{0.5}Fe_{0.5})_5$ 박막시료는 약 6.1MGOe의 최대 자기에너지적 $(BH)_{max}$을 보인다.

감사의 글

본 연구는 1990년도 교육부 첨단공학(신소재 분야) 학술 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, J. Appl. Phys., **55**, 2083 (1984).
2. K.J. Strnat, Cobalt., **36**, 133 (1967)
3. H.F. Mildrum, M.S. Hartings, K.J. Strnat and J.G. Tront, AIP Conf. Proc., **10**, 618 (1973)
4. R.S. Perkins, S. Gaiffi and Mench, IEEE Trans. Mag., MAG-11, 1431 (1975)
5. H.J. Schaller, R.S. Craig and W.E. Wallace, J. Appl. Phys., **43**, 3161 (1972)
6. A.E. Ray and K.J. Strnat, USAF Materials Lab., Report AFML-TR-71-210 (1971)
7. A.E. Ray and K.J. Strnat, IEEE Trans. Mag., MAG-8, 516 (1972)
8. M. Hamano, S. Yajima and H. Umebayashi, IEEE Trans. Mag., MAG-8, 518 (1972)
9. K. Buschow, J. Less-Common Metals, **11**, 204 (1966)
10. Y. Khan, Acta, Ctyst., B, **29**, 2502 (1973)
11. K.J. Strnat, IEEE Trans. Mag., MAG-8, 511 (1972)
12. T. Ojima, S. Tomizawa, T. Yoneyama and T. Hori, IEEE Trans. Mag., MAG-13, 1317 (1977)
13. T. Yoneyama, A. Fukuno and T. Ojima, Proc, ICF, **3**, 97 (1980)
14. R.K. Mishra, G. Thomas, T. Yoneyama, A.Fukuno and T. Ojima, J. Appl. Phys., **52**, 2517 (1981)
15. 金子, 本間, 米山, 本島, 日本金屬學會 春期大會 講演概要, **175** (1974)
16. F.G. Jones, H.E. Lehman and J.G. Smeggil, IEEE Trans. Mag., MAG-8, 555 (1972)
17. K.S. V.L. Narasimhan, Proc. 5th Int. Workshop on REPM, **629** (1981)