

(Nd_{1-x}R_x)₂Fe₁₄B (R = Y, Pr)의 자기특성

김만중 · 김윤배

한국표준과학연구원 자기연구실
대전광역시 유성구 도룡동 1번지, 305-340

김희태 · 김택기

충남대학교 금속공학과
대전광역시 유성구 궁동 220, 305-764

(1998년 7월 21일 접수, 1998년 10월 8일 수정본받음)

자장중 정렬된(Nd_{1-x}R_x)₂Fe₁₄B (R=Y, Pr) 다결정 분말을 사용하여 스핀재배열현상과 결정자기이방성을 연구하였다. 이 화합물에서 스핀재배열온도(T_{SR})는 R=Pr인 경우 $0 \leq x \leq 0.75$ 의 조성범위에서 Pr 치환량이 증가함에 따라 $\Delta T_{SR} = -1.35$ K/Pr at.%의 비율로 단순 감소하였으나 R=Y인 경우에는 초기 소량의 감소 후 다시 약간 증가한다. 4.2 K에서 스핀재배열각(SRA)은 Y과 Pr 치환량의 증가에 따라 $0 \leq x \leq 0.5$ 의 범위에서 $\Delta SRA = -0.073^\circ$ /Y at.%와 $\Delta SRA = -0.258^\circ$ /Pr at.% 비율로 감소한다. 4.2 K에서 결정자기이방성상수의 조사결과 R=Y인 경우 $x = 0.9$ 이상에서 R=Pr인 경우에는 $x = 0.8$ 이상에서 스핀재배열현상이 사라질 것으로 예측되었다.

1. 서 론

Nd₂Fe₁₄B는 상온에서 자화용이축이 정방정의 c-축이 되는 강한 일축결정자기이방성을 가지나 135 K 이하에서는 자화용이축이 c-축을 벗어나 {110}면내에서 기울어지는 스핀재배열(spin reorientation)을 일으킨다[1-6]. 이 스핀재배열은 1차결정자기이방성상수(K_1)가 양의 값에서 음의 값으로 바뀌어 일축이방성이 콘이방성으로 변함으로서 나타나며 Nd₂Fe₁₄B의 경우 4.2 K에서 $\theta \approx 30^\circ$ [1, 7]의 스핀재배열각을 갖는다. 한편 Y₂Fe₁₄B[8]과 Pr₂Fe₁₄B는 큐리온도 이하의 전 온도구간에서 일축결정자기이방성을 가지므로 Nd를 Y과 Pr으로 치환하면 결정자기이방성상수의 변화에 의해 스핀재배열현상이 억제될 것으로 기대된다. 따라서, 본 연구에서는 Nd를 Y과 Pr으로 치환시켜 (Nd_{1-x}R_x)₂Fe₁₄B (R=Y, Pr) 다결정분말을 제조하여 저온자화곡선을 측정한 후 스핀재배열온도, 스핀재배열각 및 자기이방성상수 등을 조사하였다.

2. 실험방법

(Nd_{1-x}R_x)₂Fe₁₄B (R=Y, Pr: $0 \leq x \leq 0.75$)는 아르곤가스 분위기 중에서 아크용해 후 1173 K에서 7일 동안 열처리하여 제조하였으며, X-선회절분석과 열자기분석을

통해 단상임을 확인하였다. 이렇게 제조한 화합물을 40 μ m 이하로 분쇄후 1.5 T의 자장중에서 정렬하여 파라핀으로 성형하였다. 이 화합물의 스핀재배열온도는 0.004 T 이하의 자장에서 온도를 감소시키면서 정렬방향에 대해 수직으로 자화를 측정하여 조사하였다. 또한 자장정렬방향 및 수직방향으로 자화곡선 측정은 초전도 진동시편마그네토미터를 이용하여 4.2 K~250 K의 온도범위에서 최대 8 T의 자장을 인가하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 0.004 T 이하의 낮은 자장에서 정렬방향에 대해 수직으로 측정된 (Nd_{1-x}R_x)₂Fe₁₄B (R=Y, Pr)의 자화-온도의존성곡선이다. 그림에서 보는 바와같이 자화는 온도감소에 따라 증가하다가 급격히 감소한다. 이와 같은 자화곡선상의 기울기변화는 Nd₂Fe₁₄B계 화합물에서 일축이방성이 콘이방성으로 변화하는 스핀재배열현상에 기인한다.

Fig. 2는 스핀재배열온도(T_{SR})에 대한 Y 및 Pr 치환량의 영향을 나타낸 것으로 Nd₂Fe₁₄B 단결정의 경우 TSR = 135 K로 D. Givord 등의[1] 단결정실험에 의한 결과와 잘 일치한다. 한편, R=Pr의 경우 $0 \leq x \leq 0.75$ 의 조성범위에서 $\Delta T_{SR} = -1.35$ K/Pr at.%의 비율로 직선적

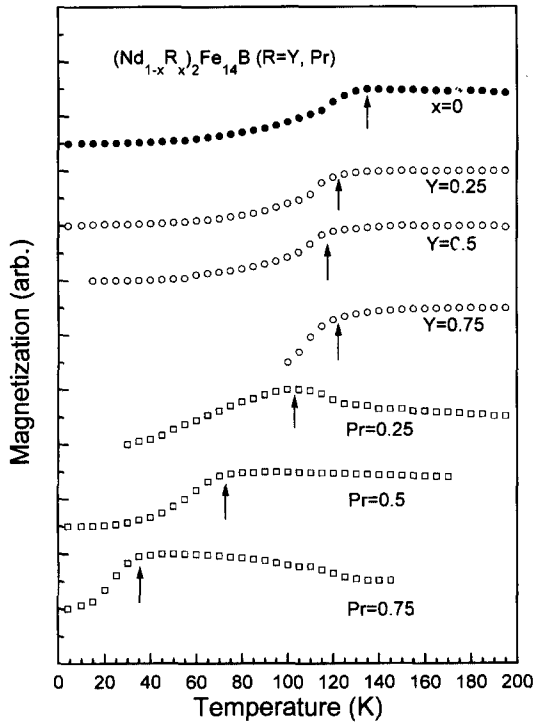


Fig. 1. Temperature-dependent magnetizations of $(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr$) measured perpendicular to the alignment direction under an applied field lower than 0.004 T.

으로 감소하지만 $R=Y$ 의 경우에는 초기 작은 감소 후 약간의 증가를 보인다.

$(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr$)의 스핀재배열각[9]은 자화 곡선을 측정 한 후 스핀재배열각 계산공식을 이용하여 구하였다. 이 공식은 자성분말의 c-축이 가우스분포를 이룬다는 가정하에 $H=0$ 에서의 자화값을 이용하여 스

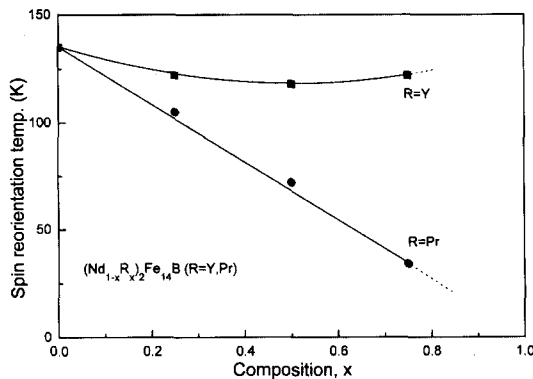


Fig. 2. Compositional dependence of spin reorientation temperature (T_{SR}) of $(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr$).

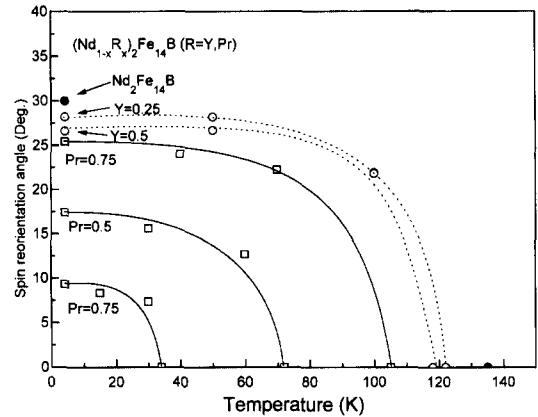


Fig. 3. Change of spin reorientation angle (SRA) of $(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr$) as a function of temperature.

핀재배열각을 계산하도록 되어있다.

Fig. 3은 $(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr$)의 스핀재배열각을 온도변화에 대해 나타낸 것으로, 4.2 K에서 $(Nd_2Fe_{14}B, x=0)$ 의 스핀재배열각은 30° 이며 이는 단결정측정에 의한 결과[3, 7]와 잘 일치한다. 또한 이 곡선들의 모양으로부터 Pr 치환이 Y 치환보다 스핀재배열각과 스핀재배열온도의 감소에 더 큰 영향을 주며 Y와 Pr 치환에 따라 스핀재배열각과 스핀재배열온도가 동시에 감소함을 알 수 있다.

Fig. 4는 4.2 K에서의 스핀재배열각에 대한 Y 및 Pr 치환량의 영향을 나타낸 것으로 Y, Pr 치환량 증가에 따라 $0 \leq X \leq 0.5$ 범위에서 $\Delta SRA = -0.073^\circ/Y$ at.%와 $\Delta SRA = -0.258^\circ/Pr$ at.%의 비율로 감소한다.

$(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr$)의 결정자기이방성은 실험 자화곡선에 계산으로 구한 자화곡선을 fitting하여 구

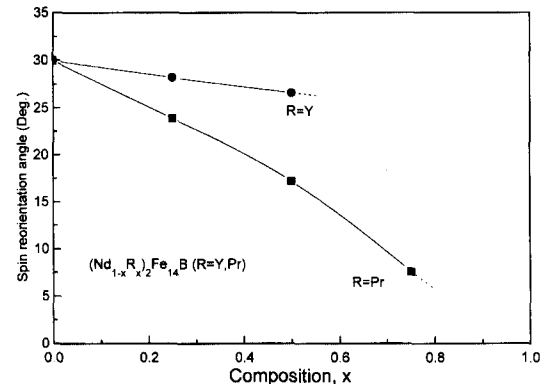


Fig. 4. Compositional dependence of spin reorientation angle (SRA) of $(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr$).

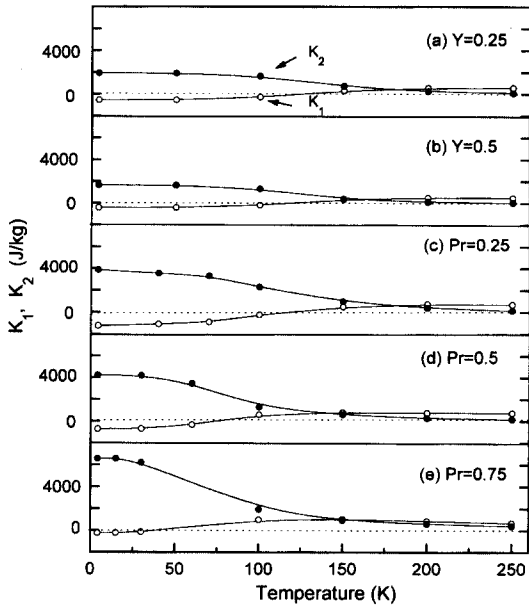


Fig. 5. Change of magnetocrystalline anisotropy constants K_1 and K_2 of $(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr$) as a function of temperature.

하였다. 결정자기이방성상수는 K_1 과 K_2 만을 고려하였으며, 분말이 가우스분포를 하고 있다는 가정 하에서 자화는 식(1)에 의한 최소에너지 조건으로부터 계산하였다.

$$E = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta - \vec{\sigma}_s \cdot \vec{H} \quad (1)$$

Fig. 5의 (a), (b), (c), (d) 및 (e)는 온도변화에 따른 $(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr$)의 결정자기이방성상수 K_1 과 K_2 의 변화를 나타낸다. K_1, K_2 는 Y, Pr 함량에 관계없이 250 K에서 $K_1 > K_2 > 0$ 이지만 온도가 감소함에 따라 K_1 은 최대 값을 보인 후 갑작스런 감소 후에 음의 부호로 변한다. 또한 K_2 는 온도가 감소함에 따라 작은 증가를 보이다가 K_1 이 급격히 감소하는 구간에서 큰 증가를

Table I. Spin reorientation angle and magnetocrystalline anisotropy constants at 4.2 K and spin reorientation temperature of $(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr$)

$(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ R=	X=	SRA(deg.)	$T_{SR}(K)$	$K_1(J/kg)$	$K_2(J/kg)$
Y	x=0.25	28.2	122	-550	1930
	x=0.5	26.6	118	-430	1660
Pr	x=0.25	23.9	105	-1250	3870
	x=0.5	17.2	72	-720	4220
	x=0.75	7.6	34	-220	6570

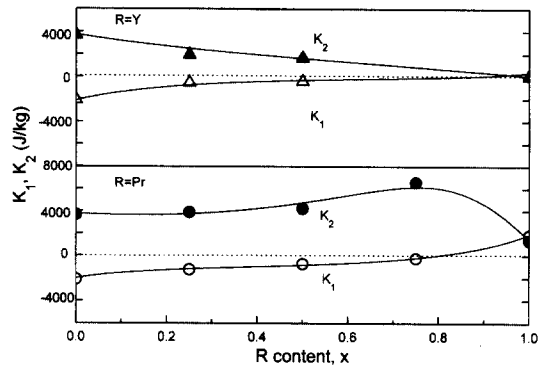


Fig. 6. Compositional dependence of magnetocrystalline anisotropy constants of $(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr$) at 4.2 K.

나타낸다. 이와 같은 K_1, K_2 의 온도변화는 $Nd_2Fe_{14}B$ 과 유사한 경향을 나타낸다[12]. Y과 Pr의 치환량이 증가할수록 $K_1=0$ 인 온도가 감소하고 이 온도는 스핀재배열 온도와 잘 일치한다[4-6]. 이와같은 $(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr$)의 결정이방성상수, 스핀재배열 온도 및 스핀재배열각을 Table I에 정리하였다.

Fig. 6은 4.2 K와 250 K에서 결정이방성상수에 대한 Y과 Pr 치환의 영향을 나타낸 것이다 ($Nd_2Fe_{14}B$ 및 $Pr_2Fe_{14}B$ 의 자료는 ref.[13]에서, $Y_2Fe_{14}B$ 의 자료는 ref.[14]에서 인용). 4.2 K에서 K_1 은 R=Y인 경우 약 $x=0.9$ 에서 R=Pr인 경우에는 $x=0.8$ 에서 양의 부호로 바뀔 것으로 예상되며, $K_1 < 0, K_1 + 2K_2 > 0$ 일 때 스핀재배열 현상이 나타나므로 R=Y인 경우 $x > 0.9$ 에서 R=Pr인 경우에는 약 $x > 0.8$ 에서 스핀재배열 현상이 사라질 것으로 사료된다.

4. 결 론

$(Nd_{1-x}R_x)_2Fe_{14}B$ ($R=Y, Pr$)에서 스핀재배열 온도는 R=Pr인 경우 $0 \leq x \leq 0.75$ 의 조성범위에서 Pr 치환량이 증가함에 따라 $\Delta T_{SR} = -1.35$ K/Pr at.%의 비율로 직선적으로 감소한다. R=Y인 경우에는 스핀재배열 온도가 118 K ($x=0.5$)까지 감소 후 다시 122 K ($x=0.75$)로 증가한다. 4.2 K에서 스핀재배열각은 Y과 Pr 치환량의 증가에 따라 $0 \leq x \leq 0.5$ 의 범위에서 $\Delta SRA = -0.073^\circ/Y$ at.%와 $\Delta SRA = -0.258^\circ/Pr$ at.%의 비율로 감소한다. 또한 4.2 K에서 결정이방성상수의 실험결과로부터 R=Y인 경우 $x=0.9$ 이상에서 R=Pr인 경우에는 $x=0.8$ 이상에서 스핀재배열 현상이 사라질 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1] D. Givord, H. S. Li, R. Perrier de la Bathie, Solid State Commun. **51**, 857(1984).
- [2] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, and Y. Matsuura, J. Appl. Phys. **55** (1984)
- [3] J. F. Herbst, J. J. Croat, F. E. Pinkerton, W. B. Yelon, Phys. Rev. **B 29**, 4176(1984).
- [4] E. B. Boltich, A. T. Pedziwiatr, and W. E. Wallace, J. Magn. Magn. Mater. **66**, 317(1987).
- [5] C. N. Christodoulou, E. B. Boltich, and T. B. Massalski, J. Magn. Magn. Mater. **81**, 209(1989).
- [6] Chin Lin, Zun-Xiao Liu, Yun-Xi Sun, Chun-Xia Bai, and Tie-Song Zhao, Phys. Rev. **B 39**, 7232(1989).
- [7] O. Yamada, H. Tokuhara, F. Ono, M. Sagawa and Y. Matsuura, J. Magn. Magn. Mater. **54-57**, 585(1986).
- [8] A. T. Pedziwiatr and W. E. Wallace, J. Magn. Magn. Mater. **65**, 139(1987).
- [9] Y.B. Kim and Jin Han-min, J. Magn. Magn. Mater. **169**, 114(1997).
- [10] H. Hiroyoshi, H. Kato, M. Yamada, N. Saito, Y. Nakagawa, S. Hirokawa, and M. Sagawa, Solid State Commun. **62**, 475(1987).
- [11] Y. B. Kim and Jin Han-min, J. Magn. Magn. Mater. **169**, 114(1997).
- [12] K. D. Durst and H. Kronuller, J. Magn. Magn. Mater. **59**, 86(1986).
- [13] E. P. Wohlfarth and K. H. J. Bushow, Ferromagnetic Materials. Vol. 4 (North-Holland, Amsterdam/New York, 1988) p. 21
- [14] R. Grossinger, R. Krewenka, H. R. Kirchmayr, S. Sinnema, Y. Fu-ming, H. Ying-Kai, De Boer, and K. H. J. Buschow, J. Less-Common Metal **132**, 265 (1987).

Magnetic properties of $(\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (R=Y, Pr)

M. J. Kim and Y. B. Kim

Magnetic research group, KRISS, Taejon 305-340, Korea

H. T. Kim and T. K. Kim

Dept. of Metallurgical Engineering, Chungnam National Univ., Taejon 305-764, Korea

(Received 21 July 1998, in final form 8 October 1998)

Spin reorientation and magnetocrystalline anisotropy of magnetically aligned $(\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (R=Y, Pr) powder were studied. The spin reorientation temperature (T_{SR}) of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ decreases linearly by increasing Pr-substitution with the ratio of $\Delta T_{SR} = -1.35$ K/Pr at.% in composition range of $0 \leq x \leq 0.75$. The spin reorientation temperature of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ decreases by increasing Pr-substitution to 118 K ($x=0.5$) then increases to 122 K ($x=0.75$). The spin reorientation angle at 4.2 K decreases by increasing rare earth substitution with the ratio of $\Delta SRA = -0.073^\circ/\text{Y}$ at.% and $\Delta SRA = -0.258^\circ/\text{Pr}$ at.% in composition range of $0 \leq x \leq 0.5$. The spin reorientation is expected to disappear at $x \geq 0.9$ in case of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Y}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and at $x \geq 0.8$ in case of $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.