

## Nd-Fe-Ti-B 비정질 합금의 자기적 성질 연구

이승화 · 안성용 · 김철성

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울 136-702

김윤배 · 김창석

한국표준과학연구원, 대전 305-606

(1997년 5월 20일 받음, 1997년 6월 20일 최종수정본 받음)

단물법으로 제조된 비정질 합금 NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub>의 비정질상과 나노결정상을 X-선 회절법, Mössbauer 분광법, VSM(Vibrating sample magnetometer)을 이용하여 자기적 성질을 연구하였다. 비정질 합금 NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub>의 Mössbauer spectrum을 13 K부터 800 K 까지 취하였다. spin과 들뜸에 의한 T/T<sub>C</sub> < 0.7 이하에서의 평균초미세 자기장 H<sub>hf</sub>(T)의 변화는 [H<sub>hf</sub>(T) - H<sub>hf</sub>(0)]/H<sub>hf</sub>(0) = -0.46(T/T<sub>C</sub>)<sup>3/2</sup> - 0.34(T/T<sub>C</sub>)<sup>5/2</sup> 같이 나타났다.

전기사중극자 분열값은 Curie 온도 이상의 온도에서 모두 0.46 ± 0.01 mm/s로 나타났으며 Curie 온도 미만의 온도에서는 zero임을 알 수 있었다. Curie 온도(T<sub>C</sub>)와 결정화 온도(T<sub>X</sub>)는 sample을 5 K/min의 비율로 heating 시키며 확인한 결과 T<sub>C</sub> = 380 K, T<sub>X</sub> = 490 K임을 알았으며, 770 K에서 α-Fe 나노 결정상은 약 65%의 면적을 차지하였다. VSM 측정결과 Curie 온도 이상에서 자기 moment 값의 증가는 α-Fe 상의 존재 때문이며 이는 Mössbauer 분석결과와 잘 일치하였다.

### I. 서 론

Sm(Fe, TM)<sub>12</sub> 화합물 중 TM = Ti인 SmFe<sub>11</sub>Ti 화합물의 경우 포화자화가 11 kOe이며, 이방성자기장은 83 kOe이고, Curie 온도가 597 K의 큰 값을 나타내어[1] 자기적 특성이 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B을 능가하는 강한 일축결정자기 이방성을 나타내므로써 새로운 형태의 고보자력 재료로 주목되어 왔다. 그러나 SmFe<sub>11</sub>Ti 화합물은 결정자기 이방성은 높지만 particle size가 크기 때문에 본드자석의 재료로 이용될 수 없고, 보자력이 0.5 kOe 미만으로 작으며 또한 Sm이 가격이 비싼 것이 단점으로 나타났다[2, 3]. 보자력을 높이고 particle size를 미세화하기 위해서는 급속응고 기술이나 mechanical alloying 등의 공정을 거쳐야 한다.

따라서 본 연구에서는 Sm 대신 비교적 가격이 싼 Nd로 대체한 비정질 NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub>을 단물 급속응고 장치를 이용하여 리본형태로 제조하였으며 또 미세 결정질을 얻기 위해 비정질 상태의 리본을 열처리하여 단일상의 ThMn<sub>12</sub> 구조 NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub>을 제조하였다. 리본형태의 비정질과 결정질상에 대해 X-선 회절분석법에 의해 결정구조를 확인하고 Mössbauer 분광법과 VSM으로 자기적 성질을 연구하고자 한다.

### II. 실험 방법

NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub> 조성의 모합금은 순도가 99.9, 99.8,

99.5 및 99.9%의 Nd, Ti, Fe, B을 사용하여 아르곤가스 분위기에서 아크용해로 DAIA사 ACM-01을 이용하여 제조하였다[4, 5]. 제조된 모합금을 리본형의 비정질로 제조하기 위하여 단물형 액체급냉방식을 이용하였으며 급속 응고시 Cu롤의 표면속도는 35 m/s였으며, Ar 가스 분위기중에서 행하였다[6]. 또한 단일상의 ThMn<sub>12</sub> 구조를 얻기 위하여 10<sup>-5</sup> torr 하에서 진공봉입한 후 800 °C에서 30분간 열처리 한 후 급랭하였다.

시료의 결정구조를 확인하기 위하여 CuK<sub>α</sub> 선을 사용하는 Philips사 X' Pert(PW1827) X-선 회절기를 이용하여 X-선 회절도를 취하였으며, scanning 속도를 매분당 0.25°로 천천히 하여 분해능을 증가시켰다. Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기[7]로 취하였으며, γ선원은 Dupont 회사 제품의 Rh 금속에 들어 있는 실온상태의 20 mCi의 <sup>57</sup>Co 단일 선원을 사용하였다. 시료두께의 균질성과 열전도를 위해 전체 시료 량을 40 mg으로 하였으며 두께 0.005 인치 직경 1인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다. 저온 실험을 위해서는 APD사 CS-202 displax 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 이용하였고 온도 측정을 위해 silicon diode를 사용하였으며 온도 오차는 ± 0.05 K였다. 고온 실험은 Austin Science사 VF-1000 furnace를 이용하였고 저온과 고온 실험 모두 10<sup>-6</sup> torr 이상의 진공도를 유지하였다. VSM은 Lake Shore 7300을 이용하여 77 K에서부터 800 K 사이의 온도 영역에서 외부자기장을 10 kOe 인가하

여 자기모우멘트를 측정하였다.

### III. 결과 및 분석

NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub> 비정질 시료를 단롤형 액체급냉방식에 의해 제조하여 X-선 회절 분석결과 비정질임을 확인하였으며, 이를 10<sup>-5</sup> torr 하에서 진공봉입한 후 800 °C에서 30분간 열처리한 후 X-선 회절도로부터 단일상의 tetragonal 구조가 형성됨을 알 수 있었다.

비정질 NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub>의 Mössbauer spectrum은 13 K부터 800 K 까지 여러 온도에서 취하였으며 이때 Curie 온도 T<sub>C</sub>는 380 K로 결정화 온도 T<sub>X</sub>는 490 K로 결정하였다. Curie 온도 이하에서 대표적인 Mössbauer spectrum은 Fig. 1, 2에 제시하고 있다.

Curie 온도 이하에서는 선평이 넓은 6개의 공명흡수선을 나타내고 있는데 이는 비정질의 무질서한 원자배열로 인하여 Fe 주변의 원자들이 모두 동등한 배열을 갖지 못함으로써 초미세자기장의 세기가 다르게 나타남으로 이해할 수 있다. Mössbauer spectrum 분석은 6개 gaussian 함수로 분석하였으며 그 결과는 Table I과 같다.

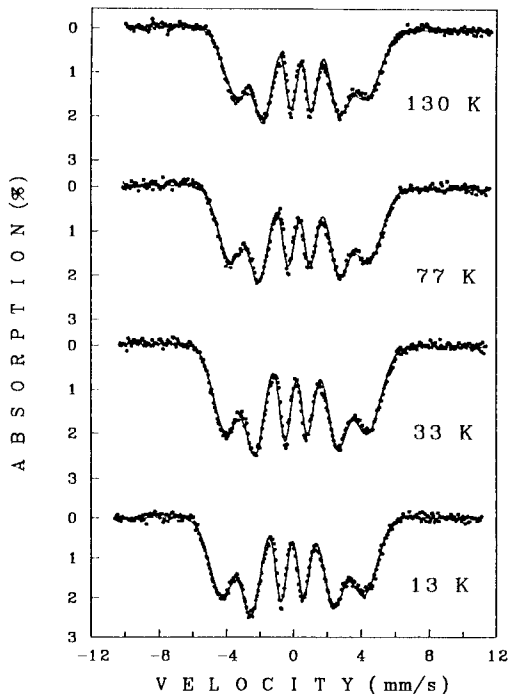


Fig. 1. Mössbauer spectra of amorphous NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub> at low temperature.

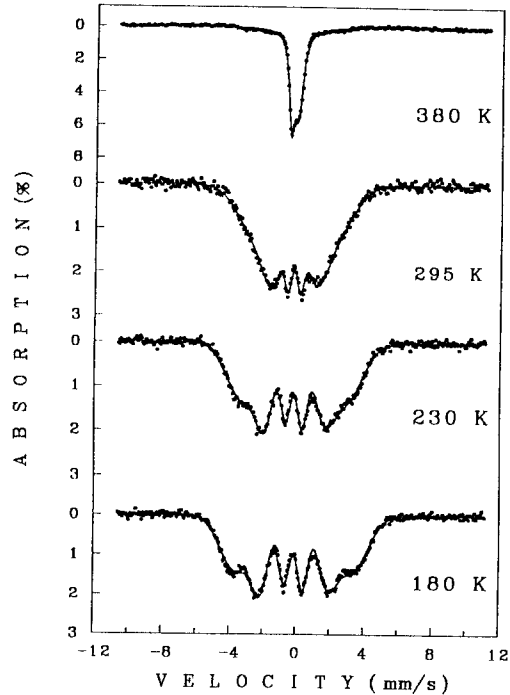


Fig. 2. Mössbauer spectra of amorphous NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub> near the Curie temperature.

Table I. Mössbauer parameters for amorphous NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub>.  $H_{hf}$  is the magnetic hyperfine field,  $\Delta E_Q$  the quadrupole splitting, the  $\Gamma_1$  the line width of first absorption line, and  $\delta$  the isomer shift relative to  $\alpha$ -Fe at room temperature.

amorphous	T(K)	$H_{hf}$ (kOe)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma_1$ (mm/s)
	13	260.6	0.00	-0.06	1.78
	77	253.1	0.00	-0.09	1.83
NdFe <sub>10.7</sub> TiB <sub>0.3</sub>	180	212.8	0.00	-0.14	2.22
	230	185.3	0.00	-0.20	2.38
	295	131.1	0.00	-0.22	2.82

Fig. 3은 비정질 시료의 초미세 자기장의 온도 변화에 따른 변화를 절대영도 값에 대한 비로 나타내고 있다. 비정질 강자성체의 경우 초미세자기장은 온도 증가와 더불어 감소하는데 그 식은 다음과 같다[8].

$$\frac{H_{hf}(T) - H_{hf}(0)}{H_{hf}(0)} = -B_{3/2} \left( \frac{T}{T_C} \right)^{3/2} - C_{5/2} \left( \frac{T}{T_C} \right)^{5/2} \quad (1)$$

여기서  $T_C$ 는 Curie 온도이며  $H_{hf}(T)$ 는 온도  $T$ 에서의 초미세자기장이고,  $H_{hf}(0)$ 는 절대영도에서의 초미세자기장 값이다. 이 식의 첫째 항은 장파장의 spin-wave의 들뜸에서 비롯되는 것으로 원자의 배열 상태에는 별로 관계가 없다[9]. 비정질 시료의 초미세자기장 실험값에 (1)식을 최소자승법으로 계산한 결과  $NdFe_{10.7}TiB_{0.3}$  비정질 시료의 경우  $B_{3/2}=0.46$ ,  $C_{5/2}=0.34$ 를 얻었다. 이 값은 결정성 자성물질인  $\alpha$ -Fe ( $B_{3/2}=0.11$ ), 및 Ni ( $B_{3/2}=0.12$ )에 대해 훨씬 크다. 이는 결정성 강자성체보다 비정질 강자성체에서 장파장의 spin-wave가 더 잘 들뜸됨을 말할 수 있다.

$NdFe_{10.7}TiB_{0.3}$  비정질 시료의 이성질체 이동값  $\delta$ 의 온도에 따른 변화는 Fig. 4에서 보여주며 13 K에서

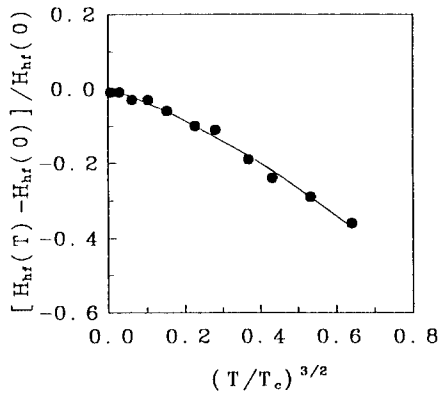


Fig. 3. Fractional change of the average magnetic hyperfine field  $H_{hf}$  as a function of  $(T/T_c)^{3/2}$ .

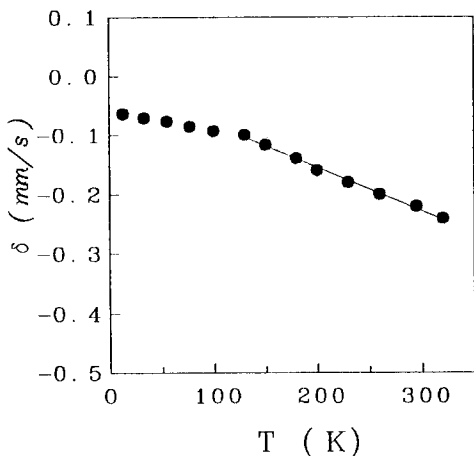


Fig. 4. Dependence of magnetic isomer shift,  $\delta$ , on the temperature in amorphous  $NdFe_{10.7}TiB_{0.3}$ .

$-0.06$  mm/s이며 상온에서  $-0.22$  mm/s로 온도가 증가함에 따라서 선형적으로 감소함을 보이고 있으며 이는 2차 Doppler 효과 때문으로 설명할 수 있다. 원자 간의 작용력이 조화력이라 가정하면, 단위 온도당 이성질체 이동의 변화량은  $\frac{d\delta}{dT} = -\frac{1}{2M_C} C_L$ 으로 나타낼 수 있다. 여기서  $M$ 은 원자량이고,  $c$ 는 광속,  $C_L$ 은 격자의 정적 몰 비열이다. 고온에서  $C_L$ 이  $3R$  ( $R$ 은 보편기체상수)이 되므로  $d\delta/dT$ 는  $-3R/2M_C$  즉,  $-0.00073$  mm/s  $\cdot$  K가 되어야 한다. Fig. 4에서  $NdFe_{10.7}TiB_{0.3}$  비정질 시료의 경우 130 K 이상에서  $d\delta/dT = -0.00073$  mm/s  $\cdot$  K의 이론치를 잘 만족한다.

전기사중극자 분열값은  $T_C$  이상의 온도에서 모두  $0.46 \pm 0.01$  mm/s로 나타났으며  $T_C$  미만의 온도에서는 zero임을 알 수 있었다.

Fig. 5는 비정질  $NdFe_{10.7}TiB_{0.3}$ 의 전기사중극자 분열값의 온도의존성을 나타내고 있다. Curie 온도 이상에서 전기사중극자 분열은 다음과 같이 나타낼 수 있다[10].

$$\epsilon = \frac{1}{2} e^2 q Q \left( 1 + \frac{1}{3} \eta^2 \right)^{1/2} \quad (2)$$

한편  $T_C$  이하에서  $\epsilon$ 는 6개의 Mössbauer 공명흡수선의 위치로부터 다음식에 의해 그 같이 얻어 졌다.

$$\epsilon = \frac{1}{2} (V_6 - V_5 + V_1 - V_2) \quad (3)$$

여기서  $V_i$ 는  $i$ 번째 Mössbauer 공명흡수선의 위치를 mm/s의 단위로 표시한 것이다. 전기사중극자 상호작용이 초미세자기 상호작용보다 훨씬 약한 경우에 전기사중극자 상호작용으로 인한 Mössbauer 공명흡수선의 이동은 다음과 같다[11].

$$E'_Q = \frac{1}{8} e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad (4)$$

여기서  $\theta, \phi$ 는 전기장 구배 tensor의 주축의 방향과 초미세자기장 vector 사이의 각이며  $q$ 는 최대전기장 구배,  $\eta$ 는 비대칭 인자로  $q$ 와  $\eta$ 가  $\theta, \phi$ 에 무관하다고 가정하고 이  $E'_Q$ 를 모든 방향( $\theta, \phi$ )에 대해 평균치를 취하면 다음과 같이 0이 된다[12].

$$E'_Q = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{1}{8} e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \sin \theta d\theta d\phi = 0 \quad (5)$$

한편  $\epsilon$ 는  $E'_Q$ 와  $\epsilon=2(E'_Q)$ 의 관계에 있다.  $T_C$  이하에서  $\epsilon$  값이 0이 된다는 사실은 초미세자기장이 전기장 구배 tensor의 세 주축에 대해 임의의 방향을 취하고 있음을 의미하며 이 물질은 비정질성을 나타내고 있음을 설명할 수 있겠다.

Table II. Curie temperature  $T_C$ ,  $H_{hf}$  is the average hyperfine field, saturation magnetization  $\sigma_s$ , and coercivity  $H_C$  of amorphous and crystalline NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub> at room temperature.

phase	$T_C$ (K)	$H_{hf}$ (kOe)	$\sigma_s$ (emu/g)	$H_C$ (Oe)
Amorphous	390	131	81	58
Crystalline	570	256	114	120

Curie 온도 이상인 490 K에서  $\alpha$ -Fe 상이 나타나기 시작하여  $\alpha$ -Fe 결정과 비정질 상태가 공존하기 시작함을 Fig. 6의 Mössbauer spectrum으로부터 알 수 있었다. Curie 온도 이상의 Mössbauer spectrum 분석은 비정질 (2 Lorentzian)과  $\alpha$ -Fe (6 Lorentzian)으로 분석하였다.  $\alpha$ -Fe 상은 Curie 온도 이상에서부터 나타나기 시작하여 온도가 증가함에 따라 증가하여 770 K에서  $\alpha$ -Fe 상이 65%로 증가함을 관측하였다.

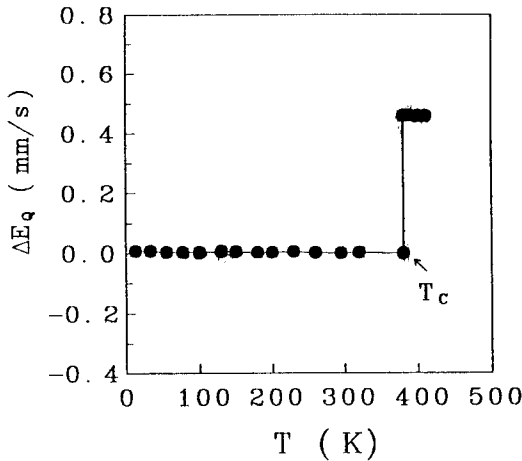


Fig. 5. Temperature dependence of the quadrupole shift for amorphous NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub>.

자기 moment는 VSM을 이용하여 77 K부터 800 K까지 온도를 변화시켰으며 외부자기장을 10 kOe 인가하여 측정하였다.

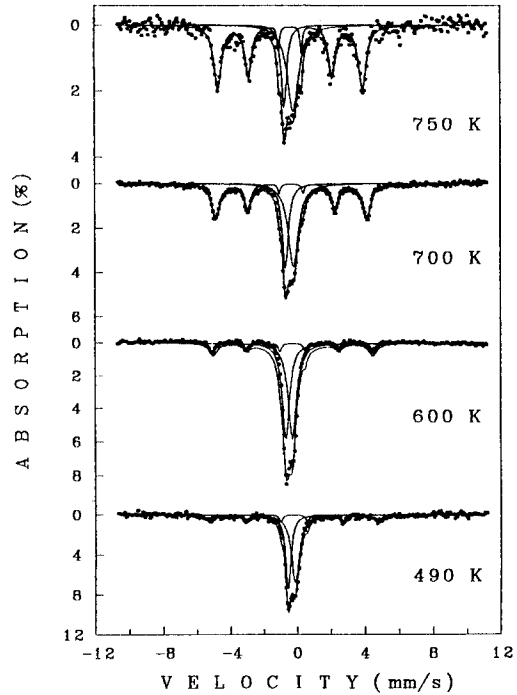


Fig. 6. Mössbauer spectra of amorphous NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub> above the Curie temperature.

Fig. 7는 환산온도  $T/T_C$ 에 대한 환산초미세자기장  $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$ 과 환산자기 moment  $M(T)/M(0)$

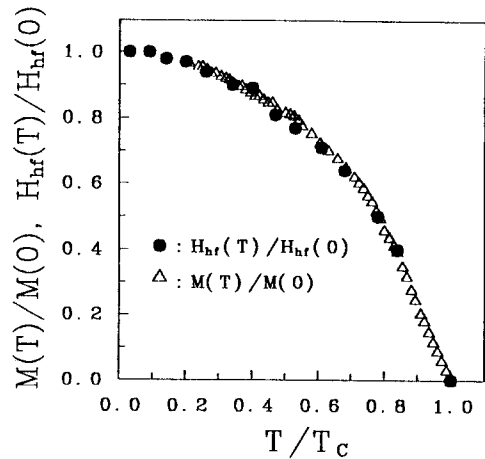


Fig. 7. Reduced magnetization  $M(T)/M(0)$  and magnetic hyperfine field  $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$  vs reduced temperature  $T/T_C$  for amorphous NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub>.

값으로 Mössbauer spectrum과 VSM 측정으로부터 얻은 값을 규격화 시켰다. 이때 Curie 온도는 380 K로 결정하였으며 Curie 온도 이상에서 자기 moment 값의 증가는  $\alpha$ -Fe 상의 존재를 예측할 수 있으며 Mössbauer 결과와 잘 일치함을 알았다.

알 수 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 대학부설연구소 연구과제 연구비 및 한국과학재단 연구비(961-0210-065-2) 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- [ 1 ] K. Ohashi, Y. Tawara, R. Osugi, and M. Shima, J. Appl. Phys., **64**, 5714(1988).
- [ 2 ] J. Ding and M. Rosenberg, J. Mag. Mag. Mat., **80**, 105(1989).
- [ 3 ] Y. C. Yang, X. D. Zhang, S. Ge, Q. Pan, L. S. Kong, B. S. Zhang, Y. Ding and C. T. Ye, J. Appl. Phys., **70**, 6001(1991).
- [ 4 ] Y. B. Kim, H. T. Kim, C. S. Kim and T. K. Kim, IEEE Trans. on Mag., **29**, 2848(1993).
- [ 5 ] S. W. Lee, Y. J. Lee, S. Y. An, C. S. Kim, Y. B. Kim, and C. S. Kim, J. Korean Mag. Soc., **6**, 361(1996).
- [ 6 ] C. S. Kim, S. B. Kim, J. S. Lee and T. H. Noh, J. Appl. Phys., **79**, 5459(1996).
- [ 7 ] C. S. Kim, S. W. Lee, S. I. Park, J. Y. Park, and Y. J. Oh J. Appl. Phys., **79**, 5428(1996).
- [ 8 ] C. L. Chien and R. Hasegawa, Phys. Rev. B, **16**, 2115(1977).
- [ 9 ] C. Herring and C. Kittel, Phys. Rev., **81**, 869(1951).
- [ 10 ] C. S. Kim, I. B. Shim, M. Y. Ha and J. Y. Park, J. Appl. Phys., **73**, 5707(1993).
- [ 11 ] C. L. Chien, Phys. Rev. B, **8**, 1003(1978).
- [ 12 ] H. N. Ok, K. S. Baek and C. S. Kim, Phys. Rev. B, **24**, 6600(1981).
- [ 13 ] C. S. Kim, Y. J. Lee, S. W. Lee, Y. B. Kim and C. S. Kim, J. Appl. Phys., **79**, 5516(1996).

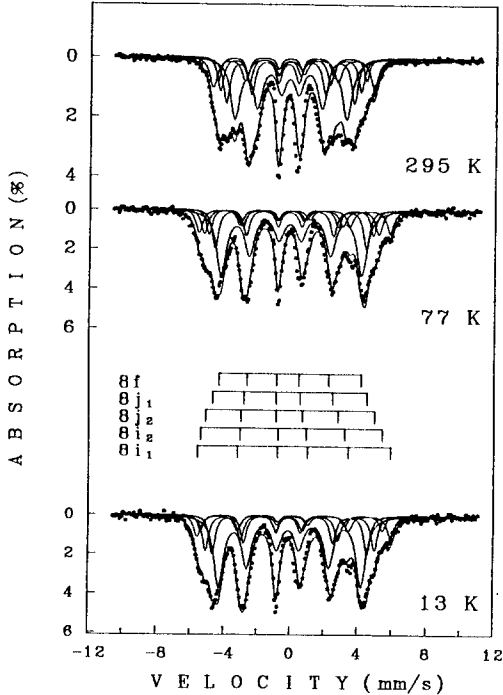


Fig. 8. Mössbauer spectra of crystalline NdFe<sub>10.7</sub>TiB<sub>0.3</sub> at various temperature.

비정질 리본시료를 800 °C에서 30분 열처리한 결과 순수한 단일상의 tetragonal ThMn<sub>12</sub>, 결정상[13]을 얻을 수 있었으며 대표적인 온도에 따른 Mössbauer spectrum은 Fig. 8과 같다. 결정상에서의 분석은 Fe는 8i<sub>1</sub>, 8i<sub>2</sub>, 8j<sub>2</sub>, 8j<sub>1</sub>, 및 8f의 5 site[13]로 분석하였다. 비정질 상과 결정상을 비교한 실험결과를 Table II에 표시하였고 비정질 리본시료가 단일상 tetragonal 구조로 바뀔 때 따라 Curie 온도, 포화자화, 항자력이 모두 증가됨을

## Magnetic Properties and the Crystallization of Amorphous Nd-Fe-Ti-B

Seung Wha Lee, Sung Yong An and Chul Sung Kim

*Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702*

Y. B. Kim and C. S. Kim

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

(Received 20 May 1997, in final form 20 June 1997)

The amorphous state of  $\text{NdFe}_{10.7}\text{TiB}_{0.3}$  and its nanocrystallization have been studied by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and a vibrating sample magnetometer (VSM).  $\text{NdFe}_{10.7}\text{TiB}_{0.3}$  amorphous ribbons were fabricated by a single-roll melt-spinning method. The average hyperfine field  $H_{hf}(T)$  of the amorphous state shows a temperature dependence of

$$[H_{hf}(T) - H_{hf}(0)] / H_{hf}(0) = -0.46(T/T_C)^{3/2} - 0.34(T/T_C)^{5/2}$$

for  $T/T_C < 0.7$ , indicative of spin wave excitation. The quadrupole splitting just above the Curie temperature  $T_C$  is 0.46 mm/s, whereas the average quadrupole shift below  $T_C$  is zero. The Curie and crystallization temperatures are determined to be  $T_C = 380$  K and  $T_X = 490$  K, respectively, for a heating rate of 5 K/min. The occupied area of nanocrystalline phase at around 770 K is about 65%. Above the Curie temperature, VSM data show magnetic moments increase again. The formation of  $\alpha$ -Fe is the main reason for the increasing moment as conformed with the Mössbauer measurements.