

Preparation and Magnetic Properties of Ce-Substituted Fe-rich Compound with ThMn₁₂ Structure

Jung Tae Lim, Hui-Dong Qian, Jihoon Park, Jong-Woo Kim, and Chul-Jin Choi*

Powder and Ceramic Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Korea

(Received 12 April 2019, Received in final form 23 April 2019, Accepted 25 April 2019)

Recently, Fe-rich ThMn₁₂ compounds have shown potential as next generation permanent magnet materials. Ce element is low cost than Sm element. Therefore, The crystallographic and magnetic properties of (Sm_{1-x}Ce_x)(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti (x = 0.0, 0.1, 0.3, and 0.5) have been investigated by using X-ray diffractometer (XRD), and vibrating sample magnetometer (VSM). The phase identity and volume fraction of all samples were determined by using Rietveld refinement. The magnetocrystalline anisotropy constant and magnetic anisotropy energy were calculated by using the law of approach to saturation and the change of magnetic anisotropy energy by the lattice field ratio was analyzed. Also, the Curie temperature (T_C) was obtained from the temperature-dependent magnetization curves.

Keywords : permanent magnet, ThMn₁₂-type structure, law of approach to saturation, magnetic anisotropy constant

Ce 치환된 ThMn₁₂ 구조의 Fe-rich 화합물의 제조 및 자기적 특성 연구

임정태 · 천휘동 · 박지훈 · 김종우 · 최철진 *

재료연구소 분말/세라믹연구본부, 경남 창원시 성산구 창원대로 797, 51508

(2019년 4월 12일 받음, 2019년 4월 23일 최종수정본 받음, 2019년 4월 25일 게재확정)

최근 차세대 영구자석 물질로서의 가능성을 보이는 Fe-rich 계 ThMn₁₂ 화합물인 Sm-Fe-Ti 물질에서 Sm보다 가격 경쟁력이 있는 Ce 원소를 치환한 (Sm_{1-x}Ce_x)(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti (x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5) 합금에 대해 X-선 회절기(XRD)와 진동 시료형 자화율 측정기(VSM)를 이용하여 결정학적 및 자기적 특성을 연구하였다. Rietveld 정련법을 이용하여 정밀한 상분석을 진행하였으며, Ce 원소의 치환량에 따른 격자상수비의 변화를 고찰하였다. 포화 접근법(law of approach to saturation)을 이용하여 결정자기 이방성 상수와 자기이방성 에너지를 계산하였으며, 격자상수비에 따른 자기이방성 에너지의 변화를 분석하였다. 또한 온도에 따른 자화 곡선을 통해 쿨리온도를 결정하였다.

주제어 : 영구자석, ThMn₁₂ 구조, 포화접근법, 자기이방성 상수

I. 서 론

최근 기술 산업의 발달에 의해 영구자석의 수요가 급격히 증가하고 있으며, 특히 친환경 하이브리드 자동차, 전자, 모바일, 풍력, 의료장비 등의 국가 차세대 성장 동력 산업에 사용됨에 따라 많은 연구가 진행되고 있다. 기존 사용중인 희토류 금속 기반의 Nd-Fe-B 계 영구자석(Nd₂Fe₁₄B 구조)은 희토류 원소재 값이 급등하고 있으며, 전 세계 거의 100%에

가까운 희토류 금속 및 94% 이상의 희토류 산화물이 중국에서 생산되는 실정으로 대외 의존도가 높은 문제점이 있다[1]. 따라서, 희토류 자원 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 차세대 영구자석의 개발이 시급하며, 이를 통해 중국, 일본이 독점하고 있는 영구자석 원료 및 기술의 대외 의존의 탈피가 필수적이다. 이들 합금 중에서 최근 Fe-rich 화합물이 전세계적으로 주목을 받고 있는데, Fe-rich 계 물질 중에서 ThMn₁₂ 구조의 화합물은 희토류 원소의 비율이 약 8% 정도로 매우 적은 양을 포함하고 있기 때문에 Nd-Fe-B 계 영구자석을 대체하기 위한 강력한 후보 물질로 각광받고 있다. 특히, Nd-Fe-B 및 Sm-Co 계 자석과 비교하여 큰 보자력과, 45 MGOe

를 초과하는 에너지, 높은 포화자화와 쿼리온도 등의 우수한 자기적 특성을 가지고 있다[2,3]. 2017년 일본 K. Hono 그룹에서는 Sm(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₂ 박막에서 포화자화가 1.78 T와 자기이방성 필드가 12 T의 매우 우수한 특성을 나타낸다고 보고되었으며, (Sm_{0.8}Zr_{0.2})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.5}Ti_{0.5}와 (Sm_{0.92}Zr_{0.08})(Fe_{0.75}Co_{0.25})_{11.35}Ti_{0.65} 합금들의 포화자화는 각각 1.63와 1.47 T의 매우 우수한 특성을 보인다고 알려졌다[4,5]. 하지만, ThMn₁₂ 구조는 불안정하며, 분말로 제조할 때 Fe 원소 일부를 안정화 원소로 치환해야 하며, Zr, V, Ti 등의 안정화 원소 중에 Ti 원소의 치환은 가장 강력한 결정 안정화를 보여서 우수한 자기적 특성을 이끌어 낸다고 보고되어 있다[3]. 또한, Co 원소의 부분 치환은 쿼리온도, 포화 자화 및 자기이방성 필드 등의 자기적 특성을 향상시킨다고 알려져 있다[6-10]. 하지만, 이론적으로 우수한 특성을 보이는 ThMn₁₂ 물질은 현재 이론적으로 예측된 보자력의 약 40%만이 발견되고 있으며 자석의 완전한 잠재력은 아직 실현되지 않는 실정이다[6-12].

따라서, 본 논문에서는 Sm 원소보다 가격 경쟁력이 있는 Ce 원소를 치환한 ThMn₁₂ 구조의 (Sm_{1-x}Ce_x)(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti (x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5) 합금을 제조하여, X-선 회절 장비(XRD), 시료 진동형 자화율 측정기(VSM)를 통해 결정학적 및 자기적 특성을 연구하였다[12,13].

II. 실험 방법

(Sm_{1-x}Ce_x)(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti (x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5) 모합금은 고순도의 Sm(99.95%), Ce(99.95%), Fe(99.99%), Co(99.95%) 및 Ti(99.95%) 피스를 사용하여 아르곤가스 분위기에서 아크

용해를 통해 제조하였다. 제조된 모합금을 비정질의 리본으로 제조하기 위해 아르곤 분위기 내에서 39 m/s의 속도로 회전하는 구리 휠에 분사하는 용융 방식을 이용하였으며, 이를 75 μm의 크기로 분쇄하였다. 제조된 분말을 10⁻² torr 하에서 석영 튜브에 진공 봉입하였으며, 850 °C에서 1시간 동안 열처리한 후 상 변화가 일어나지 않도록 물에서 급랭하였다.

제조된 시료의 결정학적 특성을 확인하기 위해 Cu-K_α선 (λ = 1.5406 Å)을 사용하는 Rigaku 사의 D/Max-2500 X-선 회절 장비를 통해 XRD를 수행하였으며, 거시적인 자기적 특성의 측정은 VSM를 사용하여 300부터 800 K의 다양한 온도에서 수행하였다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1(a)는 850 °C에서 1시간 동안 열처리한 (Sm_{1-x}Ce_x)(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti (x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5) 합금의 정련된 XRD 패턴을 보여주며, Rietveld 정련법을 사용한 FULLPROF 프로그램으로 분석하였다. XRD 패턴 내에서 ThMn₁₂와 Th₂Zn₇의 상은 피크의 위치와 강도가 매우 유사하여 일반적인 분석으로는 구별함에 있어 어려움이 있기 때문에 Rietveld 정련법을 이용한 분석은 필수적이다. 정련된 XRD 패턴으로부터, (Sm_{1-x}Ce_x)(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti (x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5)의 모두 합금들은 *I4/mmm*의 공간군을 가지는 tetragonal 구조로 확인되었으며, 모든 시료 내의 대부분의 피크는 ThMn₁₂ 상으로 나타났다. Fig. 1(b)는 Ce 치환량에 따른 합금 내의 상 부피분율을 보여준다. 모든 시료는 ThMn₁₂, α-Fe 및 Sm₂O₃ 상으로 구성되어있으며, ThMn₁₂의 부피 분율은 80% 이상으로 분석되었다. 또한, 산소 또는 공기와 과량의 Sm 원소와의

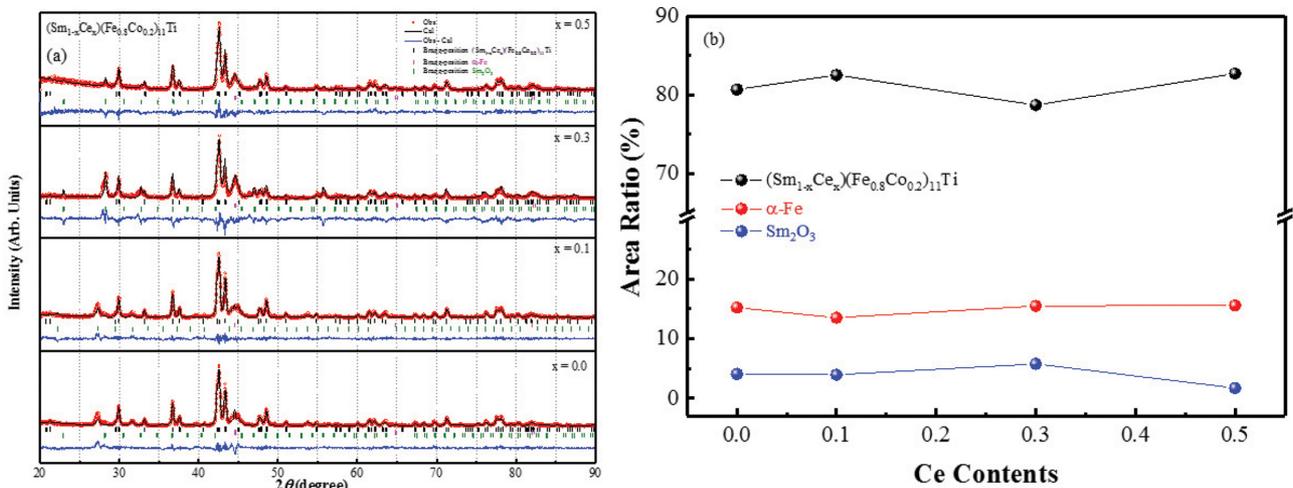


Fig. 1. (Color online) (a) Refined x-ray diffraction patterns for (Sm_{1-x}Ce_x)(Fe_{0.8}Co_{0.2})₁₁Ti at 295 K. (b) Volume fraction versus samples by Ce atom contents.

Table I. Result of refined lattice constants a_0 , c_0 , unit cell volume (V_u), XRD density (ρ_{XRD}), a_0/c_0 and particle size (D) of $(\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$.

x	a_0 (Å)	c_0 (Å)	V_u (Å ³)	ρ_{XRD} (g/cm ³)	a_0/c_0	D (nm)
0.0	8.5374 ± 0.0003	4.8147 ± 0.0002	350.93 ± 0.04	7.754 ± 0.005	1.773	75.51 ± 5.00
0.1	8.5373 ± 0.0003	4.8100 ± 0.0002	350.58 ± 0.04	7.752 ± 0.005	1.775	73.15 ± 5.00
0.3	8.5232 ± 0.0003	4.8099 ± 0.0002	349.41 ± 0.04	7.758 ± 0.005	1.772	74.53 ± 5.00
0.5	8.5195 ± 0.0003	4.8094 ± 0.0002	349.08 ± 0.04	7.746 ± 0.005	1.771	75.79 ± 5.00

반응으로 5% 미만의 Sm_2O_3 이 나타냈다. ThMn_{12} 구조 내의 $2a$ 부격자에 Sm과 Ce 원소가 존재하였으며, $8i$, $8j$, $8g$ 의 Fe 부격자 중에 Co 원소는 $8f$ 부격자에 위치하였으며, Ti 원소는 $8i$ 부격자에 위치하였다. 모든 시료들의 격자상수 a_0 , c_0 , 단위포의 부피(V_u), XRD 밀도(ρ_{XRD}), 및 평균 입자 크기(D)는 Table I에 나타내었다. Ce 원소의 치환량이 증가함에 따라 $x=0.0$ 일 때 격자상수 $a_0=8.5374$, $c_0=4.8147$ Å에서 $x=0.5$ 일 때 $a_0=8.5195$, $c_0=4.8094$ Å으로 감소하였으며, 이는 Sm 원소보다 작은 이온반경을 가지는 Ce 원소 때문이다. 또한, Ce 원소를 치환함에 따라, a_0/c_0 비는 변화를 보였으며, 이는 결정자기이방성의 영향을 미칠 것으로 예상된다[13]. XRD 패턴으로부터 Scherrer 방정식을 사용하여 평균 입자 크기를 계산하였으며, 평균 입자 크기는 약 75 nm로 모든 시료가 거의 비슷하게 확인되었다[14].

Fig. 2는 $(\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ ($x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5$) 합금의 295 K에서 20 kOe까지의 측정된 자기이력곡선을 나타내었다. 모든 합금의 20 kOe의 자화 값(M_{20000}), 고유 보자력 값(H_c) 및 잔류자화(M_r)를 Table II에 나타내었으며, Ce 치환량이 증가함에 따라, M_{20000} 의 값은 감소한 반면, H_c 및 M_r 의 값은 $x=0.1$ 일 때 가장 큰 값을 가졌다. 희토류 원소가 포함된 화합물은 $4f3d$ 교환상호작용에 의해 포화자화의 크기가 결정되며, 경희토류 원소의 경우 전이금속과 parallel한 coupling을 하고 있다. 따라서, Ce 원소의 치환량이 증가

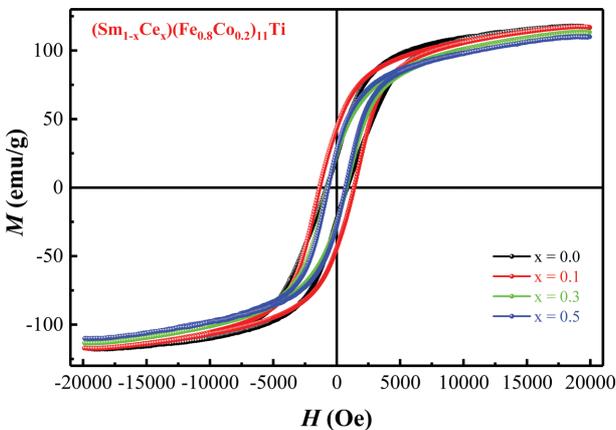


Fig. 2. (Color online) The hysteresis loops of $(\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ at 295 K.

함에 따라 M_{20000} 의 감소는 총 각운동량 양자수(J)의 감소에 의한 것으로 이는 Ce 원소가 Sm 원소보다 적은 자기모멘트를 갖고 있기 때문이다.

결정자기이방성 상수(K_1)와 자기이방성 에너지(H_A)를 구하기 위하여 포화 접근법(law of approach to saturation)을 이용하여 구하였다[5,15]. 다결정 강자성체는 초기자화곡선 상에서 충분히 높은 자장이 가해지면 자벽 이동을 완료되고, 가해진 외부자장과 평행한 방향으로 스핀이 회전하게 된다. 이때, 자화가 포화에 접근할 때 자장의 증가에 따른 자화의 증가는 다음의 수식(1)으로 표현이 가능하다.

$$M = M_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right) + \chi_p H \quad (1)$$

여기서 A 는 inhomogeneity parameter, B 는 anisotropy parameter, χ_p 는 high field susceptibility이다. A/H 항은 결정 내 미소응력에 의한 변형력 또는 응력장으로 해석 가능하며, B/H^2 항은 결정자기이방성, 응력이방성 등의 자기이방성을 포함하고 있다. 또한 $\chi_p H$ 항은 매우 높은 외부자장 내에서 자발자화에 의해 유도되는 자장이다. 여기서 fitting에 사용되는 범위는 10~15 kOe 이므로 수식(1)에서 A 와 χ_p 상수는 무시할 수 있으며, M 와 $1/H^2$ 의 관계는 직선이 되며 기울기는 BM_s 가 된다. 결정의 배향이 완전히 흐트러져 있는

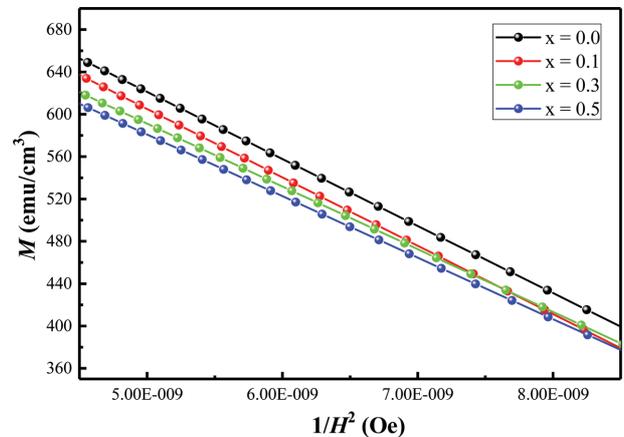


Fig. 3. (Color online) Relation between M and $1/H^2$ according to law of approach to saturation for calculating K_1 values of $(\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$.

Table II. Magnetization at 20 kOe (M_{20000}), coercivity (H_c), remanent magnetization (M_r), calculated magnetocrystalline anisotropy constant (K_1) and calculated anisotropy field (H_A) of $(\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ at 295 K.

x	M_{20000} (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	K_1 (Cal.) (erg/cm ³)	H_A (Cal.) (kOe)
0.0	117.75	903.73	22.40	$1.491 \times 10^7 \pm 0.01$	31.80 ± 0.02
0.1	117.27	1462.80	43.56	$1.485 \times 10^7 \pm 0.01$	32.23 ± 0.02
0.3	113.53	836.83	24.22	$1.404 \times 10^7 \pm 0.01$	31.65 ± 0.02
0.5	110.19	785.77	26.94	$1.378 \times 10^7 \pm 0.01$	31.63 ± 0.02

다결정 강자성체의 경우, B 의 값과 결정자기 이방성 상수 K_1 의 관계는 다음 식으로 표현 가능하다[5,12].

$$B = \frac{H_A^2}{15} = \frac{4K_1^2}{15M_s^2} \quad (2)$$

Fig. 3는 $(\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ ($x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5$) 합금의 295 K에서 측정된 초기자화곡선 상에서 포화 접근법을 이용하여 K_1 를 구하기 위한 M 와 $1/H^2$ 의 관계를 나타냈으며, 계산된 K_1 과 H_A 는 Table II에 나타내었다. Ce 치환량이 증가함에 따라, K_1 의 값은 감소하였지만, H_A 의 값은 $x=0.1$ 인 합금에서 32.23 kOe로 가장 큰 값으로 계산되었다. 이는 격자 상수 a_0/c_0 비의 증가로 결정자기이방성이 증가한 것으로 판단된다. 따라서, $x=0.1$ 일 때, $x=0.0$ 과 유사한 포화자화와 증가한 보자력 값은 보자력에 영향을 주는 여러 가지 요소

중에서 결정자기이방성의 증가에 의한 것으로 예상된다[13,16].

우수한 자기적 특성을 보인 $(\text{Sm}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ 시료에 대해 300부터 800 K까지 100과 5000 Oe의 외부장 내에서 온도에 따른 자화 곡선을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 물질의 큐리 온도(T_C)는 ZFC 곡선의 미분한 dM/dT 곡선으로부터 얻어졌으며 742 K로 결정되었으며, T_C 이상의 온도에서의 자화 증가 현상은 1000 K 이상의 큐리온도를 가지는 α -Fe에 의한 것으로 판단된다. $\text{Sm}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ ($T_C=800$ K)에 비해 T_C 는 감소하였지만, $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ ($T_C=600$ K) 및 기존 사용중인 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 조성의 Nd 계 영구자석 ($T_C=585$ K)에 비해 높은 T_C 를 가지고 있어, 고온용 영구자석 물질로서의 응용 가능성이 매우 높은 것으로 판단된다[5,17,18].

IV. 결 론

ThMn₁₂ 구조를 가지는 $(\text{Sm}_{1-x}\text{Ce}_x)(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{11}\text{Ti}$ ($x=0.0, 0.1, 0.3, 0.5$) 합금에 대해 결정학적 및 자기적 특성을 XRD와 VSM을 이용하여 연구하였다. 정밀한 상분석을 위해 Rietveld 정련법을 이용하였으며, 모든 시료의 결정 구조는 $I4/mmm$ 의 공간군을 갖는 tetragonal 구조임을 확인하였다. 또한, 모든 시료 내의 ThMn₁₂의 부피 비율은 80% 이상으로 분석되었으며, Ce 원소의 치환량이 증가함에 따라 격자상수와 단위포의 부피는 감소하였다. 295 K에서 20 kOe까지의 자화이력곡선 측정 결과, Ce 원소가 치환됨에 따라 포화자화값은 감소하였으며, 이는 Ce 원소가 Sm 원소보다 적은 자기모멘트를 갖고 있기 때문이다. 또한 포화접근법을 통해 결정자기이방성 상수와 자기이방성 에너지를 계산하였으며, Ce 원소의 치환량이 증가함에 따라, 결정자기이방성 상수는 감소하였다. 자기이방성 에너지는 $x=0.1$ 일 때 가장 큰 값으로 계산되었으며, 이로 인해 보자력의 증가한 것으로 판단된다. 또한, 온도에 따른 자화곡선을 통해, 큐리온도를 742 K로 결정되었으며, 높은 T_C 로 인해 고온용 영구자석 물질로서의 응용 가능성이 매우 높은 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문의 연구는 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재

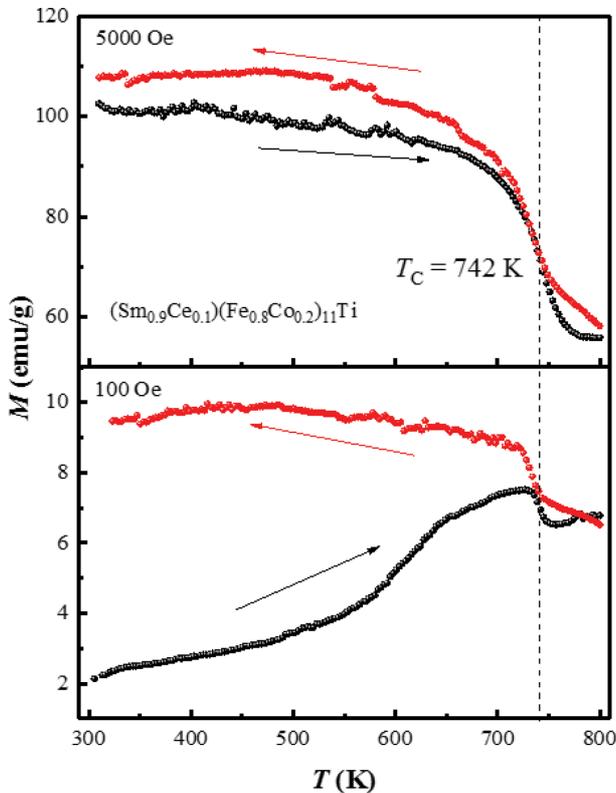


Fig. 4. (Color online) Temperature dependence of magnetization curve between 300 and 800 K.

원으로 한국연구재단(NRF)의 미래소재 디스커버리 사업의 지원을 받아 수행되었습니다(2016M3D1A1027835).

References

- [1] X. Li, Z. Chen, Z. Chen, and Y. Zhang, *Chemosphere* **93**, 1240 (2013).
- [2] K. H. J. Buschow, *J. Appl. Phys.* **63**, 3130 (1988).
- [3] K. H. J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 79 (1991).
- [4] Y. Hirayama, Y.K. Takahashi, S. Hirosawa, and K. Hono, *Scr. Mater.* **138**, 62 (2017).
- [5] T. Kuno, S. Suzuki, K. Urushibata, K. Kobayashi, N. Sakuma, M. Yano, A. Kato, and A. Manabe, *AIP Adv.* **6**, 025221 (2016).
- [6] C. Zhou, F. E. Pinkerton, and J. F. Herbst, *J. Appl. Phys.* **115**, 17C716 (2014).
- [7] D. Goll, R. Loeffler, R. Stein, U. Pflanz, S. Goeb, R. Karimi, and G. Schneider, *Phys. Status Solidi-Papad Res. Lett.* **8**, 862 (2014).
- [8] C. Zhou, K. Sun, F. E. Pinkerton, and M. J. Kramer, *J. Appl. Phys.* **117**, 17A741 (2015).
- [9] Y. Matsuura, S. Hirosawa, H. Yamamoto, S. Fujimura, and M. Sagawa, *Appl. Phys. Lett.* **46**, 308 (1985).
- [10] Y. C. Yang, S. Hong, Z. Zhen-yong, L. Tong, and G. Jian-liang, *Solid State Commun.* **68**, 175 (1988).
- [11] S. F. Cheng, V. K. Sinha, Y. Xu, J. M. Elbicki, E. B. Boltich, W. E. Wallace, S. G. Sankar, and D. E. Laughlin, *J. Magn. Magn. Mater.* **75**, 330 (1988).
- [12] H. Wuest, L. Bommer, A. M. Huber, D. Goll, T. Weissgaerber, and B. Kieback, *J. Magn. Magn. Mater.* **428**, 194 (2017).
- [13] D. Salazar, A. Martín-Cid, J. S. Garitaonandia, T. C. Hansen, J. M. Barandiaran, and G. C. Hadjipanayis, *J. Alloys Compd.* **766**, 291 (2018).
- [14] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **56**, 978 (1939).
- [15] S. V. Andreev, M. I. Bartashevich, V. I. Pushkarsky, V. N. Maltsev, L. A. Pamyatnykh, E. N. Tarasov, N. V. Kudrevatykh, and T. Goto, *J. Alloys Compd.* **260**, 196 (1997).
- [16] A. Hütten and G. Thomas, *J. Appl. Phys.* **70**, 6113 (1991).
- [17] P. Tozman, H. Sepehri-Amin, Y. K. Takahashi, S. Hirosawa, and K. Hono, *Acta Mater.* **153**, 354 (2018).
- [18] V. Y. Bodriakov, T. I. Ivanova, S. A. Nikitin, and I. S. Tereshina, *J. Alloys Compd.* **259**, 265 (1997).