

신소재 희토류 영구자석, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 화합물의 전자구조 연구

민병일

포항공대 물리학과, 경북 포항시 790-600

양충진

산업과학기술연구소, 신소재부문 자성재료 분야, 경북 포항시 790-600

(1993년 3월 11일 받음)

신소재 희토류 영구자석인 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 화합물에 대한 자체충족적 국재밀도함수 근사 전자구조 계산을 수행하여 이 물질의 전자기적 물성을 연구하였다. LMTO(Linearized Muffin-Tin Orbital) 에너지 띠 방법을 사용하여 상자성, 강자성상 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 화합물의 에너지 띠구조를 결정하고 이를 토대로 이 화합물의 전기적, 자기적 구조와 Sm, Fe, N원자들 간의 결합효과등을 고찰하였다. N원자는 근접 Fe원자와의 혼성 상호작용을 통하여 Fe원자의 자기모멘트를 많이 줄이는 효과를 주며 또한 구조 안정성에 기여한다는 결과를 얻었다. 강자성상 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 에서의 Fe원자들의 평균 자기모멘트는 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 의 $2.16\mu_B$ 에 비해 약 8% 증가한 $2.33\mu_B$ 로 계산되었는데 이중 N원자로 부터 가장 멀리 떨어져 있으며 12개의 Fe 원자들로 둘러싸인 Fe I (c) 원자가 가장 큰 값($2.65\mu_B$)의 자기모멘트를 갖고 N원자와의 혼성 상호작용이 가장 큰 Fe III (f) 원자가 가장 작은 값($1.96\mu_B$)의 자기모멘트를 갖는다.

I. 서 론

R_2Fe_{17} 화합물은 희토류 금속(R)과 전이금속간의 화합물 중 Fe의 조성 비율이 가장 큰 화합물로 알려져 있고 따라서 자기모멘트가 상당히 커서 신소재 영구자석의 개발을 목표로 많은 연구가 되어왔다. 하지만 기존의 희토류 영구자석에 비해 Curie 온도(T_C)와 이방성 장(anisotropy field)의 크기가 너무 낮은 것이 단점이었다[1]. 최근 Coey 등[2]은 R_2Fe_{17} 화합물에 N원소를 첨가시킨 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ 에서 T_C (~400 K 정도 상승)와 이방성이 상당히 증가하고 R_2Fe_{17} 에 비해 부피는 약간 증가하지만(~6%) R_2Fe_{17} 의 결정구조를 유지하는 것을 발견하였다. 특히 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ 에서는 c-축 방향의 일축 이방성(uniaxial anisotropy)이 있음이 관측되었는데 이는 다른 $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ 에서는 면이방성(plane anisotropy)을 가지는 사실과 비교하면 매우 고무적인 현상이다. $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ 화합물은 희토류 원소가 La에서 Tb까지의 비교적 가벼운 희토류 원소일때는 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 형태의 사방정계(rhombohedral) 구조를 갖고 Dy서부터의 무거운 희토류 원소인 경우 및 $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ 경

우는 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 형태의 육방정계(hexagonal) 구조를 갖는다.

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ 화합물은 Curie 전이온도(T_C), 749 K, 상온에서의 포화자기밀도(B_S), 1.54 Tesla(T), 이방성장(H_a), 22.0 T를 갖는다. 따라서 보다 보편화된 희토류 영구자석인 SmCo_5 ($T_C=1020$ K, $B_S=1.14$ T, $H_a=28.0$ T)와 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($T_C=585$ K, $B_S=1.60$ T, $H_a=9.1$ T) 등에 비해, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-\delta}$ 가 Curie 전이온도, 포화자기밀도 및 이방성장의 크기 등에서 전반적으로 장점이 많은 것을 알 수 있다[3, 4, 5].

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 화합물의 전자구조에 대한 이론고찰 논문은 지금까지 발표된 바는 없고, 다만 $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 에 대한 Jaswal 등[6]의 논문과 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 에 대한 Gu와 Lai[7]의 논문이 최근에 발표되었다. Jaswal 등은 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 의 구조와는 다른 $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ 육방정계 구조를 갖는 $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 에 대하여 자체충족적(self-consistent) LMTO(Linearized Muffin-Tin Orbital) 띠방법[8]을 사용하였으며 Gu와 Lai는 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 사방정계 구조의 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 에 대하여 OLCAO(Orthogonalized Linear Combination of A-

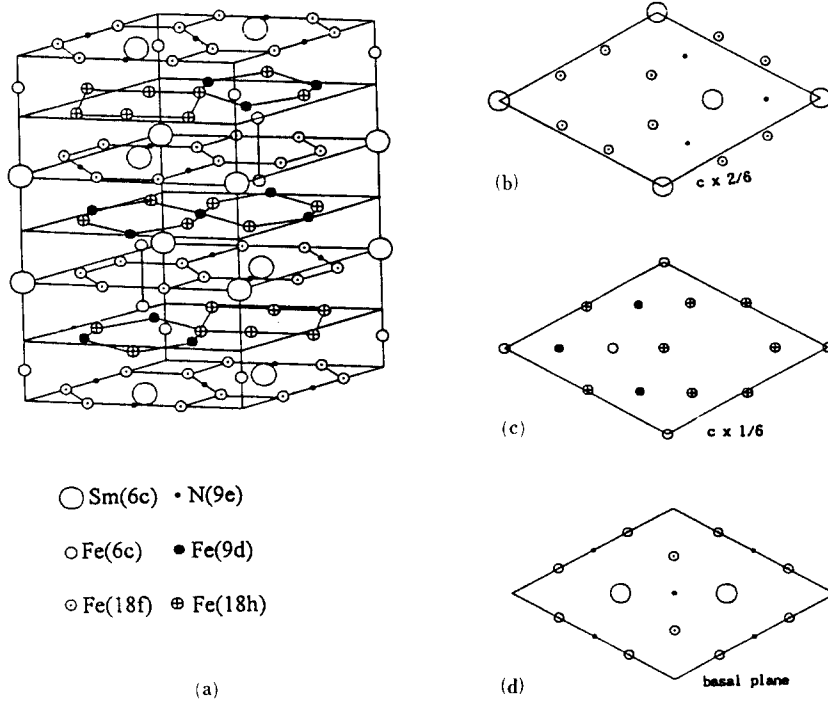


Fig 1. Crystal structure of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ (rhombohedral $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ type structure)

tomic Orbitals) 띠방법을 사용하였는데 그들의 결과는 자체충족적인 결과는 아니었다.

이번 연구에서 우리는 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 회토류 영구자석의 전자구조에 대한 연구를 수행하여 상자성상에서의 전자기적 물성을 고찰하였다. 전자간 교환 상관(exchange-correlation) 상호작용은 국재 밀도함수근사(local density functional approximation)방법[9]을 쓴 von Barth-Hedin 공식을 사용하고 에너지 밴드구조와 상태 밀도(density of states)는 LMTO(Linearized Muffin-Tin Orbital) 밴드방법과 Gaussian Broadening방법[10]을 각각 이용하여 자체충족적 방법으로 구하였다.

II. 결정구조

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 는 D_{3d}^5 의 공간군을 갖는 사방정계 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ 구조)의 격자간(interstitial) 위치에 3개의 N원자들이 첨가된 구조를 갖고 있다(그림 1 참조). 따라서 사방정계 단위세포(cell)당 1종류의 Sm 원자 2개, 4종류의 Fe원자 17개, 그리고 1종류의 N원자 3개 등 총 22개의 원자가 존재한다(표 1 참조).

우선 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 의 모구조인 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 의 구조를 살펴

Table 1. Atomic positions in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ rhombohedral primitive unit cell, in unit of primitive lattice vectors. Wyckoff notations and the number of equivalent atoms are also provided.

Sm	(c)	2	0.344	0.344	0.344	-0.344	-0.344	-0.344
Fe I	(c)	2	0.092	0.092	0.092	-0.092	-0.092	-0.092
Fe II	(d)	3	0.500	0.000	0.000	0.000	0.500	0.000
			0.000	0.000	0.500			
Fe III	(f)	6	0.288	-0.288	0.000	0.000	0.288	-0.288
			-0.288	0.000	0.288	-0.288	0.288	-0.000
			0.000	-0.288	0.288	0.288	0.000	-0.288
Fe IV	(h)	6	0.661	0.661	0.140	0.140	0.661	0.661
			0.661	0.140	0.661	-0.661	-0.661	-0.140
			-0.661	-0.140	-0.661	-0.140	-0.661	-0.661
N	(e)	3	0.500	0.500	0.000	0.000	0.500	0.500
			0.500	0.000	0.500			

보면, 그림 1에서 보듯이 6개의 평면구조가 차례로 쌓인 형태를 갖고 있으며 이중 3개의 평면구조에 Sm원자들이 위치하며 그들 사이에 Fe원자들로만 이루어진 평면구조들이 위치한다. Fe III(f) 원자들은 육각그물(hexagonal nets) 모양으로 Sm 원자를 둘러싸면서 Sm 원자들과

같은 평면에 위치하고 있으며 Fe II (d) 원자들과 FeIV (h)원자들로 이루어진 평면구조들이 그 사이에 위치한다. Fe II (d) 원자들과 FeIV (h)원자들도 육각그물 모양을 갖고 있다. 주목할 점은 이들 평면들 사이에 아령모양을 띤 Fe I (c) 원자쌍이 존재하여 이들 평면구조 모두를 연결한 형상을 띠고 있는 점이다. Fe I (c) 원자쌍은 Fe III (f) 육각그물의 위, 아래에 위치하여 있어 각각의 Fe I (c)원자는 Fe III (f)육각그물과 Fe II (d), FeIV (h) 원자들로 구성된 육각그물의 중간에 위치한 형태를 갖고 있다. 이렇게 위 아래 육각그물로 둘러싸인 양상은 희토류 영구자석 Nd₂Fe₁₄B 화합물에서 가장 큰 자기모멘트를 갖는 Fe(j2)원자의 경우에서도 볼 수 있으며[11] 이러한 점에서 Sm₂Fe₁₇N₃의 Fe I (c)원자도 강자성상에서 상당히 큰 자기모멘트를 보유하리라는 것을 예상할 수 있다.

Sm₂Fe₁₇N₃ 화합물에서 N 원자들은 Sm₂Fe₁₇에서의 Sm 원자들과 같은 평면(9e) octahedral site)에 첨가되어 3개의 N 원자가 Fe III (f) 원자들로 이루어진 육각형의 여섯개의 본드(bond)중 세개의 본드 중간에 위치한다. 따라서 N 원자가 사이에 낀 Fe III-Fe III의 원자간 거리(bond length)는 상대적으로 길어져 Sm₂Fe₁₇에서의 정육각형 그물이 Sm₂Fe₁₇N₃에서는 약간 찌그러진 육각형 모양을 갖고 있다.

III. 상자성상에서의 전자구조

그림 2는 실험치 격자상수에서 계산된 Sm₂Fe₁₇N₃ 상자성상에서의 총 상태밀도(total density of states : DOS)를 보여준다. 우리는 Sm 원자의 f 전자들을 내각(core) 전자로 취급한 경우와 외각(valence) 전자로 취급한 경우를 모두 계산하였는데 그림(2)의 전자구조는 f 전자들을 외각전자들로 취급한 경우이다. Sm 원자의 f 전자를 외각(valence) 전자로 간주하여 자체충족계산에 포함한 경우 이들 전자의 자기적 성질을 명확히 고려할 수 있는 장점이 있다. 이때 Sm 원자당 f 전자 갯수는 약 6.2 개 이다(표 II 참조.) 총 상태밀도는 2개의 눈에 띄는 봉우리(peak)를 갖는데 그 중 왼쪽에 위치한 것은 대부분 Fe 원자들의 d 띠에 해당하는 것이고 오른쪽 봉우리는 Fe 원자들의 d-띠와 Sm 원자의 f 띠에 의한 DOS에 해당한다. 상자성상에서의 상태밀도는 그림에서 보는 바와 같이 페르미 준위(Fermi level : E_F)에서 매우 높은 DOS값(N(E_F)=77.3 states/eV/cell)을 갖는데 이러한 E_F에서의 높은 상태밀도는 자기 상전이의 가능성을 예고한다. 때 이론에서의 자기 상전이 현상은 교환상관(exchange-correlation) 상호작용에 의한 Stoner 자기

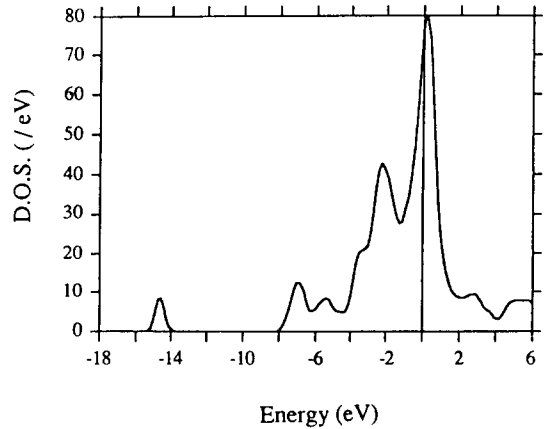


Fig. 2. Total density of states(DOS) of paramagnetic Sm₂Fe₁₇N₃.

화 이론[12]으로 정성적으로 이해할 수 있는데 이때 Stoner 상수, $S(=N(E_F)I_{XC} : I_{XC})$ = 원자내 교환상관적분(exchange-correlation integral)는 E_F에서의 높은 DOS로 인하여 1보다 큰 2.7이 되고 따라서 강자성 불안정성(ferromagnetic instability)이 매우 커진다. Fe 원자당 3d 전자의 갯수는 6.5~6.7개로(표 II 참조) bcc 고체 Fe의 3d 전자의 갯수~6.6개와 근사하며 주위에서(주로 근방에 위치한 N 원자로부터) Fe III 원자로의 전하 이동(charge transfer)이 있음을 알 수 있다.

Table 2. Angular momentum projected charge occupancies, Q_l, of paramagnetic Sm₂Fe₁₇N₃.

	Q _s	Q _p	Q _d	Q _t	Q _{tot}
Sm	0.57	1.00	1.93	6.17	9.67
Fe I	0.64	0.66	6.47		7.75
Fe II	0.66	0.77	6.56		7.99
Fe III	0.62	0.84	6.66		8.12
Fe IV	0.61	0.71	6.55		7.87
N	1.20	2.88			4.08

그림 3은 Sm₂Fe₁₇N₃의 구성원자 위치에 사영된 국재 상태밀도(projected local DOS : LDOS)를 보여준다. E_F 근처에 위치한 뾰족하고 폭이 좁은 DOS는 Sm 원자의 4f 띠이고 그 왼쪽으로 Fe 원자들의 3d 띠가 서로

중첩(overlap) 되어 존재한다. 그중 Fe I 원자가 E_F 에서 가장 높은 DOS를 갖고 Fe III 원자가 가장 낮은 DOS를 갖는다. 이러한 상황은 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 의 전자구조와 비교하면 상당히 대조적이다. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 의 경우 Fe III 원자의 E_F 에서의 DOS는 Fe I 원자의 DOS와 비교하여 거의 비슷한 크기를 갖고 있다[13]. 이러한 점을 고려하면 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 에서 Fe III 원자의 낮은 DOS는 근접원자인 N 원자와의 혼성 상호작용이 상당히 크다는 것을 의미한다.

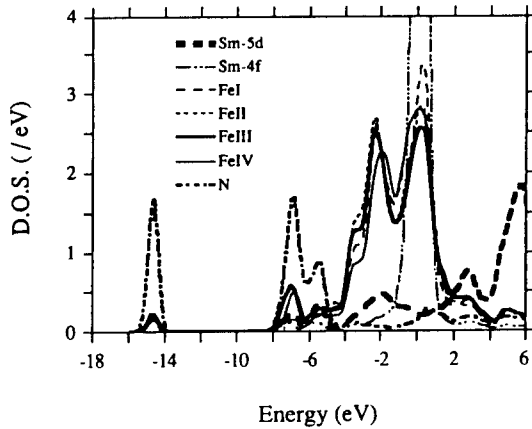


Fig. 3. Site and angular momentum projected local density of states(LDOS) of each atom in the paramagnetic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

E_F 아래 -15 eV 근방에 존재하는 비교적 낮은 DOS는 주로 N 원자의 s 띠에 해당하며 Fe III 원자의 s, d 띠와 Sm 원자의 $5d, 4f$ 띠가 많이 혼합되어 있다. 특히 앞에서 언급한 대로 Fe III 원자와의 혼성 상호작용이 매우 크다. $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 의 N 원자의 띠 결합에너지, 15 eV, 는 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 화합물의 B 원자의 s 띠 결합에너지, ~ 8 eV, 에 비해 약 7 eV 정도 커진 것을 알 수 있다. 이는 YCo_4X ($X = \text{B, C, N, O}$) 화합물의 전자구조에서 B, C, N, O의 s 띠 결합에너지들이 각각 $9, 11, 15, 18$ eV로 증가하는 사실과 부합한다[13]. 하지만 우리는 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 에서 N 원자의 s 띠 결합에너지가 LMTO 계산에 사용한 N 원자의 원자구 반경(atomic sphere radius)에 상당히 민감하다는 것을 발견하였다(위의 계산에서 N 원자의 원자구 반경으로 1.73 a.u. 을 사용하였다). 사실 원자구간의 중첩(overlap)이 큰 물질에 대한 LMTO 계산에서는 실제가 아닌 유령띠(ghost band)가 생길 가능성이 있는 계산상의 문제가 있다. 보통 이러한 물질에 대하여는 보다 정

교한 전자구조 계산 방법인 FLAPW(Full potential Linearized Augmented Plane Wave) 띠 방법[14]의 적용이 필수적이라 하겠다.

N 원자의 p 띠는 -8 eV에서 E_F 위 8 eV 이상까지 넓게 퍼져있는데 Sm- $5d, \text{Fe III, Fe IV}$ 원자들의 $3d$ 띠와의 혼성 상호작용을 통하여 E_F 아래 위로 각각 결합상태(bonding state)와 반결합상태(anti-bonding state)로 나뉘어져 있다. 이 사실은 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 화합물에서 N 원자의 역할이 우리가 이미 연구한[11] $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 화합물에서의 B 원자와 같이 R- d, f 띠, Fe- $3d$ 띠 등과의 혼성결합(hybridization bonding)을 통하여 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 에 비하여 E_F 에서 낮은 DOS 값을 주고 따라서 구조안정성에도 기여한다는 것을 반영한다.

Sm 원자의 $5d$ 띠는 그림에서 보는 바와 같이 -15 eV 근방에 위치한 N 원자의 s 띠와의 혼성상호작용이 크고 또한 -8 eV 이상에서는 N 원자의 p 띠, Fe 원자들의 $3d$ 띠(특히 Fe III) 등과의 혼성상호작용으로 결합(bonding), 비결합(non-bonding), 반결합상태(anti-bonding state)의 세 가지 상태를 뚜렷하게 보여준다.

IV. 강자성상에서의 전자구조

그림 4는 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 강자성상(ferromagnetic phase)에서의 스핀 분극(spin-polarized)된 DOS를 보여준다. 상자성상에서의 높은 DOS는 교환상관효과에 의한

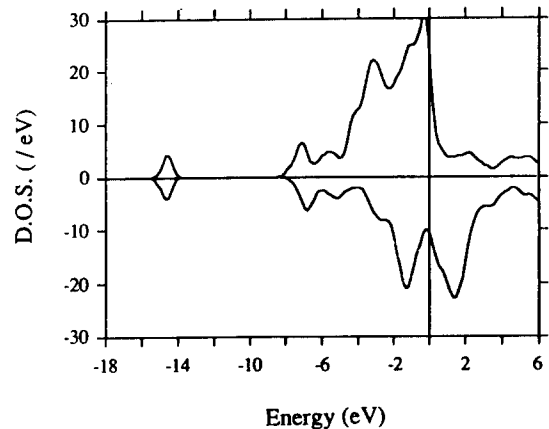


Fig. 4. Total density of states of ferromagnetic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Upper and lower curves correspond to spin up and spin down DOS, respectively.

띠 분리(band splitting)에 의하여 스핀 ↑ (spin-up), 스핀 ↓ (spin-down) DOS로 나뉘어지고 E_F 에서의 DOS도 약 절반 정도로 줄어든 것을 볼 수 있다($N(E_F)=32.6$ states/eV/cell). 상자성상에서는 달리 Fe원자들의 3d 스핀 ↑ 띠는 거의 채워져 있기 때문에 E_F 에 위치한 스핀 ↑ 띠는 대부분 Sm 원자의 4f 띠의 기여가 지배적이며 반면 E_F 에서의 스핀 ↓ 띠는 대부분 Fe 원자들의 3d 띠에 해당한다. Sm 4f 띠의 스핀 ↓ 띠는 띠분리로 인하여 E_F 에서 약 8 eV 정도 위로 멀리 떨어져 존재한다.

표 III은 각 원자위치에 채워진 전자들의 갯수를 나타낸다. Sm원자에서 4f 전자지만 스핀 자기모멘트는 $5.46\mu_B$ 이고 Sm 원자의 총 스핀 자기모멘트는 $5.31\mu_B$ 이다. 한편 4종류 Fe 원자들의 스핀 자기모멘트는 각각 2.65, 2.45, 1.96, $2.42\mu_B$ 로 주어져 Fe 원자당 평균 자기모멘트는 $2.33\mu_B$ 가 된다. Fe III 원자의 자기모멘트는 bcc 고체 Fe ($2.22\mu_B$)에 비해 줄어든 반면 그외의 원자 위치에서는 크게 증가된 것을 알 수 있다. N 원자의 스핀 자기모멘트는 거의 무시할 정도이고 따라서 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 단위 세포당의 총 스핀 자기모멘트는 $49.43\mu_B$ 가 된다. 위의 총 스핀 자기모멘트 값은 Sm 4f 전자의 자기모멘트를 포함한 값이고 Sm 4f 전자를 내각 전자로 생각한 계산에서의 총 스핀 자기모멘트는 $39.63\mu_B$ 가 된다. 이 값은 f 전자가 없는 $Y_2Fe_{17}N_3$ 에 대한 Jaswal 등[6]의 계산값, $39.60\mu_B$, 과 매우 근사한 결과이다.

Table III Angular momentum projected charge occupancies, Q_i , of ferromagnetic $Sm_2Fe_{17}N_3$. ↑ and ↓ denote spin-up and spin-down electrons, respectively.

		Q_s	Q_p	Q_d	Q_f	Q_{tot}
Sm	↑	0.28	0.48	0.91	5.78	7.45
	↓	0.30	0.53	0.99	0.32	2.14
Fe I	↑	0.31	0.32	4.62		5.25
	↓	0.32	0.38	1.90		2.60
Fe II	↑	0.32	0.37	4.50		5.19
	↓	0.34	0.43	1.96		2.73
Fe III	↑	0.31	0.40	4.32		5.03
	↓	0.33	0.45	2.29		3.07
Fe IV	↑	0.30	0.35	4.51		5.16
	↓	0.32	0.38	2.04		2.74
N	↑	0.59	1.45			2.04
	↓	0.61	1.47			2.08

상자성상 전자구조에서 예측하였듯이 Fe III 원자는 가장 작은 자기모멘트($\sim 1.96\mu_B$)를 갖는데 이러한 자기모

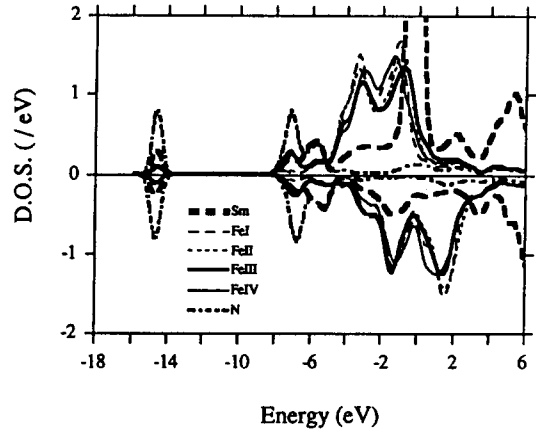


Fig. 5. Site and angular momentum projected local density of states (LDOS) of each atom in the ferromagnetic $Sm_2Fe_{17}N_3$.

멘트의 감소는 N원자와의 혼성 상호작용과 주위환경(local environment) 효과등에 의한 것이다. $Sm_2Fe_{17}N_3$ 에서 Fe III 원자의 자기모멘트가 가장 작다는 우리의 결과는 $Nd_2Fe_{17}N_3$ 에 대한 Gu와 Lai 등[7]의 결과와 일치한다. 이 사실은 그림(5)의 Fe원자들의 LDOS를 비교하면 잘 나타난다. Fe III의 DOS는 N원자와의 혼성상호작용으로 더 폭이 커진 것을 볼 수 있고 교환분리(exchange splitting)도 가장 작은 것을 알 수 있다. 이에 반해 가장 큰 자기모멘트를 갖는 Fe I의 교환분리가 가장 큰 것을 볼 수 있다.

표 IV에서 보는 바와 같이 각 원자 위치에서의 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 의 자기모멘트를 Sm_2Fe_{17} 의 자기모멘트와 비교하면 Fe III 원자를 제외한 다른 Fe 원자 위치에서는 증가하고 Fe III에서는 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. Sm_2Fe_{17} 각 원자위치에서의 자기모멘트 크기는 Fe I에서 가장 크고 Fe II에서 가장 작는데 이러한 순서는 Y_2Fe_{17} 에 대한 Coehoorn[15]의 계산 결과와 일치한다. 또한 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 의 Fe 원자당 평균 자기모멘트($=2.33\mu_B$)는 Sm_2Fe_{17} 의 경우의 $2.16\mu_B$ 에 비해 약간 증가($\sim 8\%$)한 것을 알 수 있는데 이는 N원자의 첨가로 혼성상호작용의 효과는 존재하나 단위세포의 부피가 증가하고 Fe 원자들간의 간격이 증가함에 따라 Fe 원자들의 3d 띠가 국재화 되는 현상에 기인한다.

$Sm_2Fe_{17}N_3$ 각 원자위치에서의 자기모멘트를 결정 한 실험결과는 아직 보고된 바는 없어 우리는 표 IV에

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 와는 구조가 다른 $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 에 대한 Qi 등 [16]의 Mössbauer 실험결과를 비교하였다. Mössbauer 초미세장(hyperfine field)의 크기는 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

Table IV. Magnetic moment [μ_B] of each atom in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ compared with those of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Theoretical results for $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ by Gu and Lai(Ref. 7) and for Y_2Fe_{17} by R. Coehoorn(Ref. 15), and Experimental results of the hyperfine field[T] from Mössbauer spectra for $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3\delta}$ (Ref. 16) are also presented for comparison.

	Sm	Fe I	Fe II	Fe III	Fe IV	N
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	5.31	2.65	2.45	1.96	2.42	-0.04
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	4.93	2.52	1.87	2.26	2.09	
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	0.48	2.48	2.66	1.51	2.19	0.08
Y_2Fe_{17}	-0.29	2.29	1.91	2.25	1.97	
Hyperfine field		36	34	31	27	

에 대하여 이론적으로 예측된 자기모멘트 크기 순서와는 달리 Fe I, Fe II, Fe III, Fe IV 순으로 작아지는 것을 알 수 있다. 하지만 Qi 등도 언급하였듯이 Mössbauer 초미세장으로부터 자기모멘트를 계산하는 문제에는 핵심전자의 편극현상(core polarization), 4s 전자의 영향등 고려할 사항이 많아 부정확도가 클 수 있다. 따라서 이론치와 실험치와의 직접 비교는 아직 완전하지 않은 상황이고 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 에 대한 편극 중성자(polarized neutron) 실험등 보다 많은 실험자료를 필요로 한다.

V. 결 론

상자성, 강자성상에서의 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 희토류 화합물에 대한 전자구조연구를 토대로 하여 자성 및 결합(bonding) 효과, 전기적, 자기적 물성을 고찰하였다. 상자성상에서는 Stoner 상수가 $S=2.7$ 로 주어져 강자성 불안정성을 예측할 수 있었고, 강자성상에서의 상태밀도는 상자성상 상태밀도에 비하여 약 절반 정도 줄어들어 큰 에너지 이득(energy gain)이 있음을 알 수 있었다. N원자의 s, p 전자는 Sm-d, Fe-d 전자와 혼성 상호작용을 하는데, 특히 근접원자인 Fe III 원자와의 상호작용이 커서 Fe III의 자기모멘트를 많이 줄이는 결과를 주고, 또한 구조 안정성에도 기여 한다는 것을 알 수 있었다. 강자성상 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 에서의 Fe원자들의 평균 자기모멘트는 약

$2.33\mu_B$ 로 계산되었고 이는 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 의 평균 자기모멘트, $2.16\mu_B$,에 비하여 약 8% 정도 증가한 값이다. 이중 12개의 Fe 원자들로 둘러싸인 Fe I 원자의 자기모멘트가 가장 증가되어 $2.65\mu_B$ 의 크기를 갖고 N원자와의 혼성 상호작용이 가장 큰 Fe III 원자가 가장 작은 값($1.96\mu_B$)의 자기모멘트를 갖는다.

감사의 글

이 논문은 문교부 기초과학연구소 연구비지원과 포항공대 첨단재료 물리학 연구센터의 지원에 의한 결과임.

참고문헌

- [1] E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow, "Ferromagnetic Materials, A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances", **4**, North-Holland(1988).
- [2] J. M. D. Coey and H. Sun, J. Magn. Magn. Mater., **87**, L251,(1991); H. Sun, J. M. D. Coey, Y. Otani, and D. P. F. Hurley, J. Phys. : Condens. Matter **2**, 6465(1990); J. M. D. Coey and Y. Otani, Mag. Soc. Japan, **15**, 667(1991).
- [3] E. Burzo and H. R. Kirchmatr, "Physical Properties of $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ - based Alloys in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths", **12**, CH. 82, edited by K. A. Gschneidner and L. Eyring, North-Holland(1989).
- [4] J. F. Herbst, Rev. Mod. Phys., **63**, 819 (1991), and references therein.
- [5] J. M. D. Coey, Physica Scripta, T**39**, 21 (1991)
- [6] S. S. Jaswal, W. B. Yelon, G. C. Hadjipanyis, W. Z. Wang, and D. J. Sellmyer, Phys. Rev. Lett., **67**, 644(1991).
- [7] Z. Gu and W. Lai, J. Appl. Phys., **71**, 3911 (1992).
- [8] O. K. Andersen, Phys. Rev. B**12**, 3060(1975); H. L. Skriver, "The LMTO Method", Springer Series in Solid State Sciences, **41**, Springer-Verlag(1984).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev.,

- 136**, B864(1964) : W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev., **140**, A1133(1965).
- [10] C. Woodward, B. I. Min, R. Benedek, and J. Garner, Phys. Rev., **B39**, 4853(1989).
- [11] 민병일, 정윤희, 양충진, 한국자기학회지, 제2권, 제3호, 193(1992).
- [12] S. Doniach, "Green Functions for Solid State Physics", W. A. Benjamin, (1974).
- [13] 민병일, unpublished.
- [14] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys. Rev., **B30**, 5076(1984).
- [15] R. Coehoorn, Phys. Rev., **B39**, 13072(1989)
- [16] Q. Qi, H. Sun, R. Skomski, and J. M. D. Coey, Phys. Rev., **B45**, 12278(1992)

Electronic and Magnetic Properties of a Novel Rare-earth Permanent Magnet : $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

B. I. Min

Department of Physics, Pohang Institute of Science and Technology, Pohang, 790-600, Korea

C. J. Yang

Electromagnetic Materials Lab., Research Institute of Industrial Science and Technology,

Pohang, 790-600, Korea

(Received 11 March 1993)

Electronic and magnetic properties of the novel rare-earth permanent magnet, $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, are investigated by performing self-consistent local density functional electronic structure calculations. Employing the LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbital) band method, we have obtained the electronic band structures for both paramagnetic and ferromagnetic phases of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Based on the energy band structures, we have studied bonding effects among Sm, Fe, and N atom as well as electronic and magnetic structures. It is found that the N atom substantially reduces the magnetic moment of neighboring Fe atoms through the hybridization interaction and also plays a role in stabilizing the structure. the average magnetic moment of Fe atoms in the ferromagnetic phase of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ is estimated to be $2.33\mu_B$, which is $\sim 8\%$ larger than the magnetic moment of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, $2.16\mu_B$. The Fe I (c) atom, which is located farthest from the N atom and surrounded by 12 Fe nearest neighbors, has the largest magnetic moment ($2.65\mu_B$), while the Fe III (f), whose hybridization interaction with N atom is very strong, has the smallest magnetic moment ($1.96\mu_B$).