

NdFe_{10.7}TiM_{0.3}(M = B, Ti)의 Mössbauer 연구

김철성 · 이용중

국민대학교 자연과학대학 물리학과, 서울 136-702

김윤배 · 김창석

한국표준과학연구원, 대전 305-606

(1995년 1월 18일 받음. 1995년 2월 17일 최종수정본 받음)

ThMn₁₂ 구조를 갖는 NdFe_{10.7}TiM_{0.3}(M = B, Ti)의 결정학적 및 자기적 성질을 X선 회절법과 VSM, Mössbauer 분광법으로 연구하였다. NdFe_{10.7}TiM_{0.3}(M = B, Ti) 합금은 알곤가스 분위기에서 아크 용해로에서 제조하였다. NdFe_{10.7}TiB_{0.3}의 결정구조는 순수 단일상의 tetragonal 구조를 갖고 있으며 $a_0 = 8.587 \text{ \AA}$, $c_0 = 4.788 \text{ \AA}$ 의 격자상수를 결정하였다. Mössbauer spectrum은 13 K 부터 770 K 영역까지 취하였으며 Curie 온도는 NdFe_{10.7}TiB_{0.3}의 경우 $570 \pm 3 \text{ K}$ 로 결정하였다. NdFe_{10.7}TiM_{0.3}(M = B, Ti)은 8i₁, 8i₂, 8j₁, 8j₂ 및 8f의 5 set의 Fe 이온의 subspectra로 분석하였다. NdFe_{10.7}TiB_{0.3}의 실온에서 Fe-site 8i₁, 8i₂, 8j₁, 8j₂ 및 8f는 16.4, 8.2, 14.8, 21.3 및 39.3 %의 면적비를 각각 가지고 있었다. 초미세자기장은 $H_{hf}(8i) > H_{hf}(8j) > H_{hf}(8f)$ 비로 감소함을 알았다.

I. 서 론

Tetragonal의 ThMn₁₂ 구조를 이루는 NdFe₁₁Ti에 대한 연구는 새로운 영구자석의 개발 가능성으로 관심의 대상이다[1-4]. Y. Yang 등[2]에 의하면 R-Fe-Ti (R = 희토류) 삼원 합금에서 NdFe₁₁Ti의 경우 상온에서 포화 자화값이 132.76 emu/g으로 다른 희토류 합금에 비해 가장 큰 값을 갖으며 Curie 온도는 570 K로 보고하였고 Y. Z. Wang 등[3]은 Curie 온도를 551 K로 발표하였다.

최근 ThMn₁₂ 구조 용해시 α -Fe 상의 소거를 위해 화학 양론적 조성 NdFe₁₁Ti 보다 Ti의 함량을 높게한 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}[1][4] 조성을 사용함으로써 SEM-EDX 및 X선 실험을 통해 거의 ThMn₁₂ 단상에 가까운 합금을 얻을 수 있었다. NdFe_{10.7}Ti_{1.3} 합금에 대한 거시적 자성특성을 위해 VSM 및 SQUID 연구결과 Curie 온도는 548 K이며 포화자화값이 124 emu/g으로 보고 하였다[4].

본 연구에서는 용해상태에서, ThMn₁₂ 단상에 가까운 합금을 얻기 위해 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}과 Ti 대신 일부를 B으로 치환된 NdFe_{10.7}TiB_{0.3} 시료를 아크 용해법으로 제조하여 X선 회절법에 의해 결정구조를 확인하고 Mössbauer 분광법과 VSM 측정에 의해 자기적 성질을 규명하고자 한다.

II. 실험 사항

NdFe_{10.7}TiM_{0.3}(M = B, Ti) 합금은 순도가 99.9, 99.8, 99.9, 및 99.5 %의 Nd, Ti, Fe, B을 사용하여 아르곤가스 분위기에서 아크용해로 DAIA사 ACM-01을 이

용하여 제조하였다[1][4]. 아크용해시 시료의 균질성을 위해 5회 이상 용해작업을 반복하였다. 이렇게 만들어진 잉곳트 시료를 석영관 속에 넣어 진공도가 10^{-4} torr 하에서 진공 봉입한 후 1000 °C에서 4시간 동안 열처리를 하였다.

시료의 결정구조를 확인하기 위하여 CuK α 선을 사용하는 Philips X선 회절기를 이용하여 X선 회절도를 취하였으며, scanning속도를 매분당 0.25도로 천천히 하여 분해능을 증가시켰다.

Mössbauer 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 Mössbauer 분광기[5]로 취하였으며, 선원은 Dupont 회사 제품의 Rh 금속에 들어있는 실온상태의 10 mCi의 ⁵⁷Co 단일 선원을 사용하였다.

시료두께의 균질성과 열전도를 위해 전체 시료량을 40 mg로 하여 BN₂ 분말을 시료와 함께 섞었으며 두께 0.005 인치 직경 1인치의 Be판을 양면에 막아서 사용하였다.

저온 실험을 위해서는 APD사 CS-202 displax 장치와 DMX-20 Mössbauer vacuum shroud를 이용하였고 온도 측정을 위해 silicon diode를 사용하였으며 온도오차는 $\pm 0.05 \text{ K}$ 였다. 고온 실험은 Austin Science사 VF-1000 furnace를 이용하였고 저온 고온 실험 모두 10^{-6} torr 이상의 진공도를 유지하였다. VSM은 EG&G사 155를 이용하여 상온에서 부터 660 K 사이의 온도 영역에서 외부자기장을 10 kG 인가하여 자기모우멘트를 측정하였다.

III. 결과 및 분석

Fig. 1은 상온에서 취한 NdFe_{10.7}TiM_{0.3}(M = B, Ti)의 X선 회절도이다. 결정구조는 tetragonal ThMn₁₂-type 구조이며 각 회절선에 Miller지수를 붙인 후 얻은 결정상수 값을 computer에 의해 최소자승법으로 맞추어서 격자상수 a_0 , c_0 를 구하였으며 그 결과는 Table I과 같다.

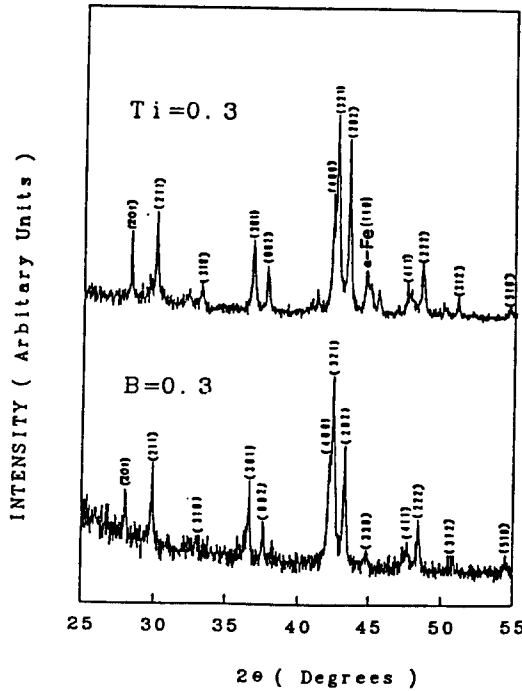


Fig. 1. CuK α X-ray diffraction patterns of NdFe_{10.7}TiM_{0.3}(M = B, Ti). The peaks are indexed by using the tetragonal ThMn₁₂ symmetry.

Table I. Lattice constant a_0 , c_0 and the Curie temperature, T_c for NdFe_{10.7}TiM_{0.3}(M = B, Ti).

compound	$a_0(\text{Å})$	$c_0(\text{Å})$	$T_c(\text{K})$
NdFe _{10.7} Ti _{1.3}	8.607	4.790	553
NdFe _{10.7} TiB _{0.3}	8.587	4.788	570

NdFe_{10.7}Ti_{1.3}의 경우 $2\theta \sim 44.515^\circ$ 근방에서 약한 α -Fe(110)상이 존재함을 발견하였으나 Ti대신 B를 치환시킨 NdFe_{10.7}TiB_{0.3}은 ThMn₁₂ 구조의 1-12상이 순수한 단상으로 형성됨이 확인되었다. Nd-Fe-Ti 삼원합금의 NdFe₁₁Ti 조성에서 Ti 조성을 약간 높인 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}

합금은 고온에서의 균질화 과정을 생략 할 수 있었으나 미량의 α -Fe가 석출 되었으며 Ti 대신 B을 0.3 치환시킨 NdFe_{10.7}TiB_{1.3} 합금은 전혀 α -Fe가 석출되지 않았다. X선 결과는 Y. Z. Wang 등[3]이 NdFe₁₁Ti에 대해 발표하였던 격자상수 $a_0 = 8.5890 \text{ Å}$, $c_0 = 4.802 \text{ Å}$ 값과 비교될 수 있겠다.

NdFe_{10.7}TiM_{0.3}(M = B, Ti)의 Mössbauer spectrum은 13 K 부터 770 K 까지 여러 온도에서 취하였으며 그 중 대표적인 것들이 Fig. 2, 3, 4, 5 및 6에서 보여주고 있다. NdFe_{10.7}TiB_{1.3}의 경우 1-12의 단상으로 저온에서는 5 set (8i₁, 8i₂, 8j₁, 8j₂, 8f) 6개의 공명 흡수선이, 고온에서는 α -Fe 상의 1 set의 6개 공명 흡수선과 Curie 온도 부근에서 2개의 공명 흡수선이 함께 나타났다. NdFe_{10.7}Ti_{1.3}의 Mössbauer spectrum은 α -Fe 상을 고려하여 6 set의 6개 공명 흡수선으로 이해 하였다. 이들 spectrum을 분석하기 위해 각 흡수선의 세기 $I_j = I_{7-j}$ ($I_1:I_2:I_3 = 3:2:1$)와 각 site별 선폴이 모두 같다는 구

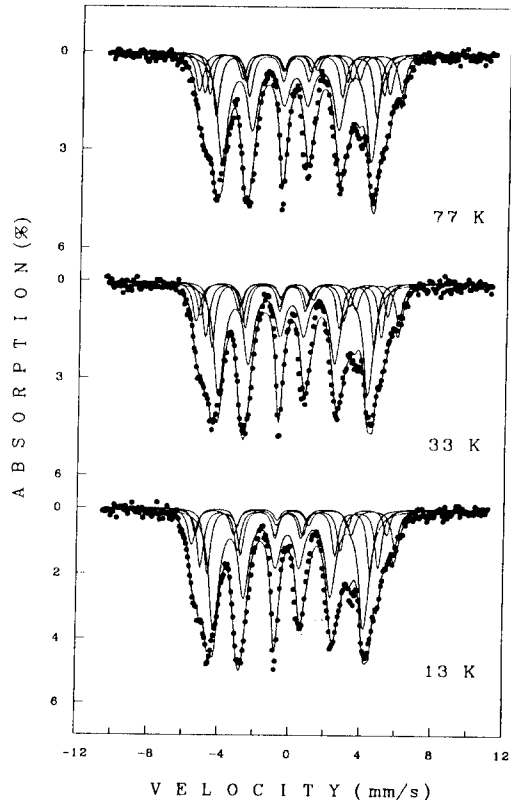


Fig. 2. Mössbauer spectra of NdFe_{10.7}TiB_{0.3} at low temperature.

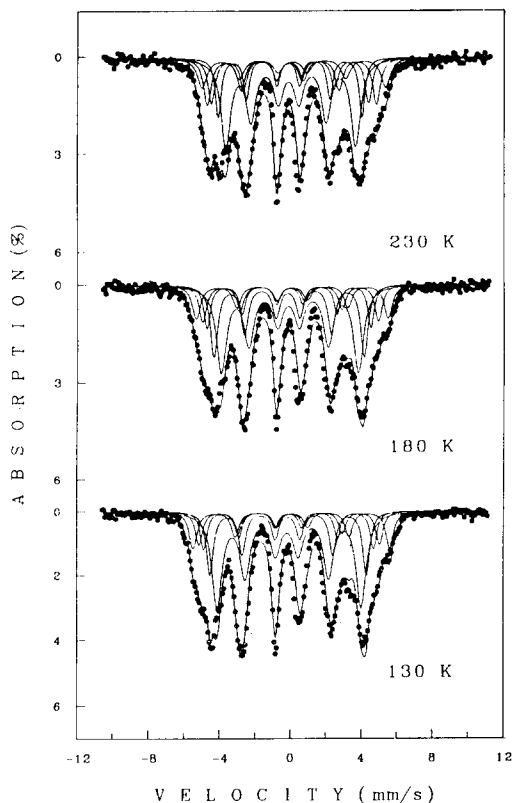


Fig. 3. Mössbauer spectra of $NdFe_{10.7}TiB_{0.3}$ above the liquid nitrogen temperature.

속조건하에 Lorentzian 선형을 각 spectrum에 맞추어서 분석 하였다[5].

이렇게 분석하여 대표적인 13 K 및 실온에서의 분석값을 Table II 에 제시하였다.

중성자 회절실험[6] 결과 Nd-Fe-M(M = transition metal)의 삼원 합금인 $ThMn_{12}$ -type의 물질은 8i, 8j 및 8f의 Fe-site들이 존재함이 보고 되었다. Mössbauer 실험결과 $NdFe_{10}Mo_2$ 의 경우 8i, 8j 및 8f-site 공명흡수 면적비가 26, 34 및 40 %로 존재함이 보고되어졌다[7]. 그러므로 8f-site (8Fe, 0.0Mo), 8i-site (5.2Fe, 2.8Mo) 그리고 8j-site (6.8Fe, 1.2Mo)의 분포를 갖음으로써 8f-site에는 철원자들이 가득차 있으며 Mo원자는 8i-site를 가장 선호하며 8j-site에도 어느 정도 들어감이 밝혀졌다. Nd-Fe-M의 삼원 합금의 Mössbauer 분석은 가능한 8i, 8j, 8f의 Fe-site에 의한 3 set의 6개 공명흡수선으로 단순히 이해할 수 있으나 넓은 선평의 존재는

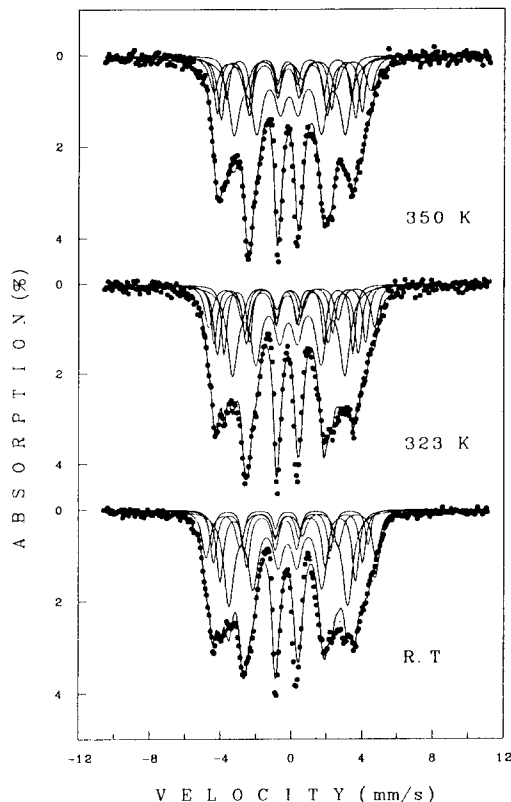


Fig. 4. Mössbauer spectra of $NdFe_{10.7}TiB_{0.3}$ near the room temperature.

설명해야만 하였다. 최근 Nd-Fe-M의 삼원합금에 대한 중성자 회절 실험[6]과 Mössbauer 실험[7]을 통해 금속 M 이 8i, 8j-site에 들어감이 보고 되었기에 M 금속에 의한 각 site 별 최인접 Fe 원자와의 상호작용에 의한 선평증가로 이해할 수 있겠다. J. M. D. Coey 등[8][9][10]은 R-Fe-M 삼원합금 $R(Fe_{11}Ti)$ (R = Nd, Y, Sm, Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu)와 $Nd(Fe_{12-x}Mo_x)$ 의 Mössbauer 연구결과 이들 Ti, Mo 원자들은 최인접 Fe 원자들과 상호작용하여 Mössbauer 선평을 넓게 만들기 때문에 8i 및 8j-site를 8i₁, 8i₂, 8j₁ 및 8j₂로 나누어 공명 흡수선의 세기를 $12:8:4:(8-2x):(4-x) = 8f:8j_1:8j_2:8i_1:8i_2$ 의 구속조건을 주어 5 set의 6개 공명흡수선으로 분석 보고하였다.

$NdFe_{10.7}TiB_{0.3}$ 의 경우 X-선 실험결과 순수한 1-12상의 구조를 보이며 Mössbauer spectrum도 1-12상과 유사하였다. Mössbauer spectrum을 8i, 8j 및 8f-site

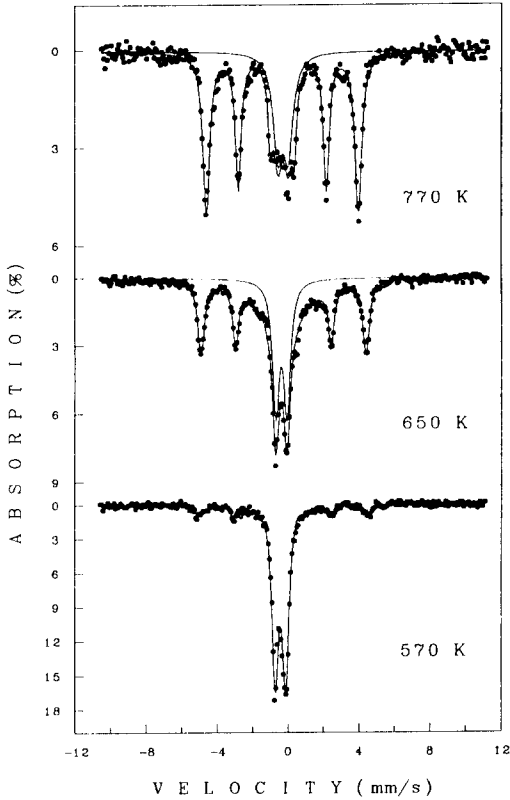


Fig. 5. Mössbauer spectra of NdFe_{10.7}TiB_{0.3} near the Curie temperature.

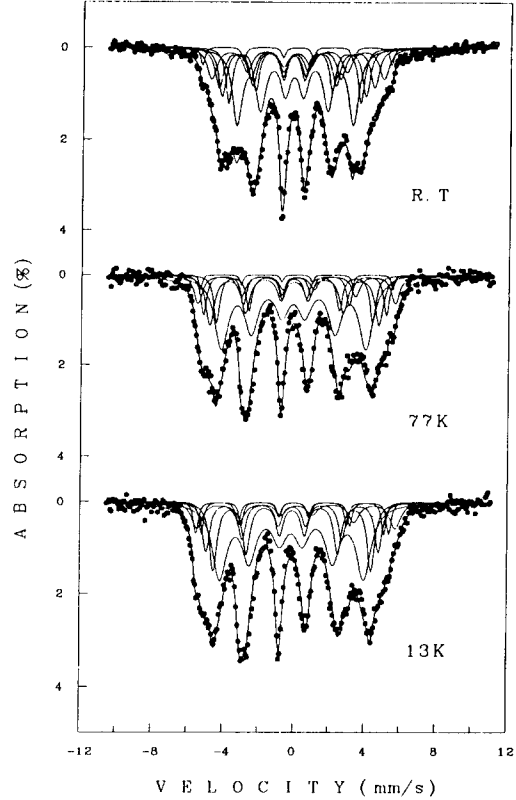


Fig. 6. Mössbauer spectra of NdFe_{10.7}TiB_{0.3}.

Table II. Mössbauer parameters for NdFe_{10.7}TiM_{0.3}(M = B, Ti). H_{hf} is the magnetic hyperfine field in unit of kOe, ΔE_Q the quadrupole splitting, and δ the isomer shift relative to metallic iron at room temperature in unit of mm/s.

compound	T(K)	Mössbauer parameters	sites					Mean
			8i ₁	8i ₂	8j ₁	8j ₂	8f	
NdFe _{10.7} TiB _{0.3}	13	H_{hf}	359	339	287	313	264	312
		ΔE_Q	0.02	-0.03	0.03	-0.01	0.05	
		δ	0.16	0.08	-0.04	-0.08	-0.08	0.01
NdFe _{10.7} Ti _{1.3}	13	H_{hf}	347	319	276	302	212	300
		ΔE_Q	-0.01	-0.03	0.00	0.00	0.02	
		δ	0.15	-0.02	-0.08	-0.08	-0.12	-0.03
NdFe _{10.7} TiB _{0.3}	RT	H_{hf}	298	275	238	262	209	256
		ΔE_Q	0.06	0.06	0.05	0.03	0.03	
		δ	-0.06	-0.13	-0.23	-0.19	-0.18	-0.16
NdFe _{10.7} Ti _{1.3}	RT	H_{hf}	301	272	231	252	203	252
		ΔE_Q	-0.02	0.03	0.02	-0.01	0.03	
		δ	-0.09	-0.14	-0.24	-0.25	-0.23	-0.19

의 3set 6개 공명흡수선으로 분석한 결과 넓은 선폭 (약 1.5 mm/s)이 나타남으로 이를 설명하기 위해 Ti/B 원자가 8i 또는 8j-site에 일부 들어 감으로써 이들 원자들과 각 site에서 최인접 Fe 원자와의 상호작용에 의해 선폭을 증대 시키리라는 가정하에 5 set의 6개 공명흡수선으로 분석 하였고 이때의 선폭은 약 0.5 mm/s였다. 상온에서 NdFe_{10.7}TiB_{0.3} 합금은 8i₁, 8i₂, 8j₁, 8j₂ 및 8f-site의 면적비는 16.4, 8.2, 14.8, 21.3 및 39.3 %를 차지함으로 8i-site는 24.6 %, 8j-site에 36.1 % 그리고 8f-site가 39.3 %의 면적비를 각각 가지며 이 결과는 NdFe₁₀Mo₂의 8i, 8j 및 8f의 26, 34, 및 40 %와 비교할 경우 Ti/B이 치환됨으로 8j-site에 Fe 원자가 더 많이 차지함을 알았다. 그러므로 NdFe_{10.7}TiB_{0.3}은 단위포내에 8f-site(8.0Fe, 0.0Ti/B), 8i-site(5.0Fe, 3.0Ti/B) 그리고 8j-site(7.35Fe, 0.65Ti/B) 의 원자분포를 확인할 수 있었다.

Fig. 6, 7은 NdFe_{10.7}TiM_{0.3}(M = B, Ti) 시료의 온도에 따른 5 site의 초미세자기장의 변화를 나타내 보이며 두시료 모두 $H_{hf}(8i) > H_{hf}(8j) > H_{hf}(8f)$ 의 크기를 갖음을 관찰하였으며 이는 1-12상의 R(Fe₁₁Ti)과 NdFe_{12-x}Mo_x와의 일치된 결과이다[8].

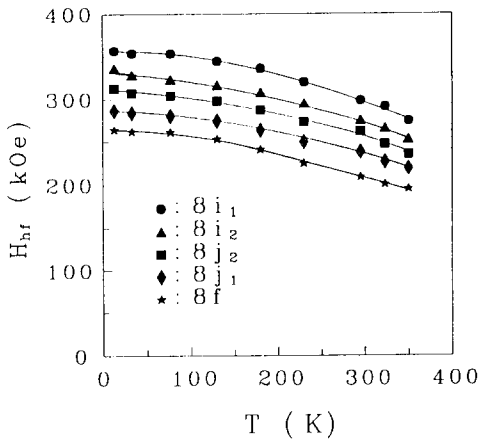


Fig. 7. Dependence of magnetic hyperfine fields, H_{hf} , on the temperature in NdFe_{10.7}TiB_{0.3}.

NdFe_{10.7}TiB_{0.3}의 각 site별 이성질체 이동값의 온도에 따른 변화는 Fig. 8에서 보여주며 온도가 증가함에 따라서 모두 감소하였으며 5-site의 평균값의 경우 13 K에서 0.01 mm/s 이고 실온에서는 -0.16 mm/s로 관측되어 지는데 이는 2차 Doppler 효과의 현상으로 설명 할 수 있

겠다.

NdFe_{10.7}TiB_{0.3}의 Curie 온도는 570 ± 3 K 결정하였 으며 Mössbauer spectrum 결과 이 온도에서 7.3 %의 α-Fe 상이 존재함을 알았으며 온도가 상승함에 따라 상자성체 1-12상인 NdFe_{10.7}TiB_{0.3}의 공명흡수면적 감소를 Fig. 5로부터 볼 수 있었다. Curie 온도에서의 전기사중 극자 분열값은 0.59 mm/s 이었고 770 K 에서는 2.4 mm/s로 온도가 상승함에 따라 감소함이 관측되었다.

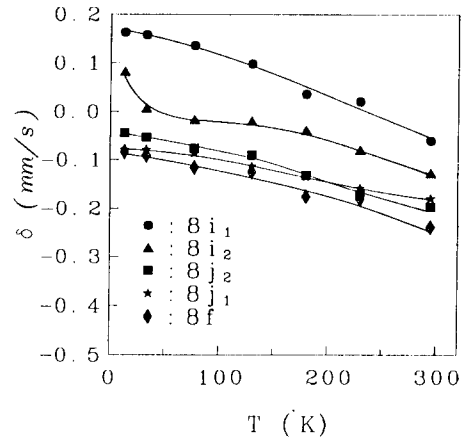


Fig. 8. Dependence of isomer shifts, δ , on the temperature in NdFe_{10.7}TiB_{0.3}.

Fig. 9은 NdFe_{10.7}TiB_{0.3}의 5-site의 초미세자기장의

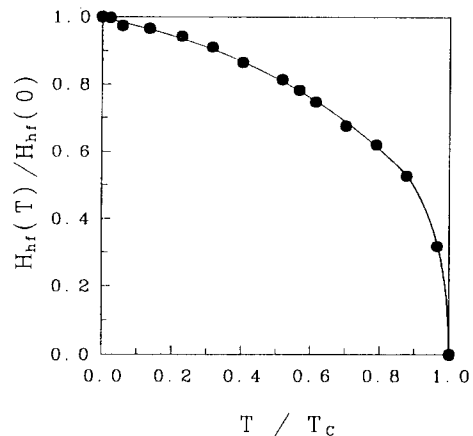


Fig. 9. Reduced magnetic hyperfine field $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$ against reduced temperature T/T_c of NdFe_{10.7}TiB_{0.3}.

평균값을 Curie 온도 $T_c = 570$ K에 대한 온도비 T/T_c 에 따른 절대 영도에서의 초미세 자기장 $H_{hf}(0)$ 에 대한 온도 T 에서의 초미세 자기장 비 $H_{hf}(T)/H_{hf}(0)$ 를 보여주고 있다.

한편 NdFe_{10.7}Ti_{1.3}의 13 K, 77 K 및 실온에서의 Mössbauer spectrum 분석은 α -Fe 상을 고려하여 6set의 6개 공명흡수선으로 분석한 결과가 Fig. 6에 보여주며 실온에서 α -Fe 상($H_{hf} = \sim 330$ kOe)이 2.8 % 존재하며 이는 X-선 결과와 잘 일치함을 알았다.

NdFe_{10.7}TiM_{0.3}(M = B, Ti)에서 B이 Ti대신 치환된 경우 Curie 온도가 553 K에서 570 K로 증가하며 13 K에서 초미세자기장 값은 300 kOe에서 312 kOe로 증가함으로 B이 초교환 상호작용을 증가시키며 또한 실온에서 시료제조시 α -Fe 생성을 억제함이 관측되었다.

Fig. 10은 외부자기장을 10 kG로 가했을때 온도에 따

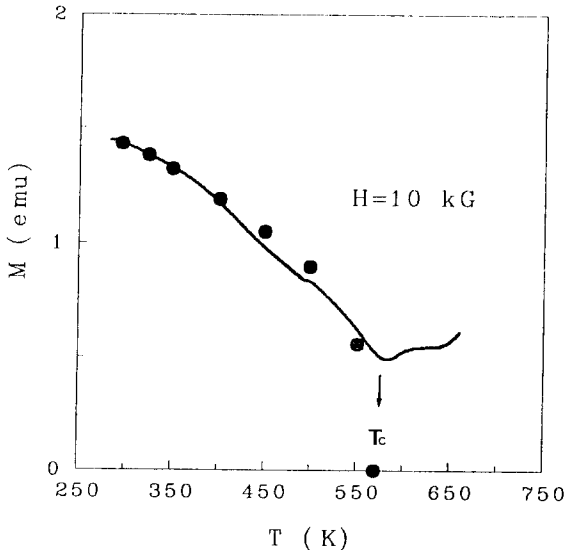


Fig. 10. Temperature dependence of the magnetic moment under an applied field of 10 kG for NdFe_{10.7}TiB_{0.3}. Solid circles are average normalized magnetic hyperfine fields taken from Mössbauer spectra.

른 자기모우먼트값의 변화를 나타낸다. 원으로 표시된 점들은 Mössbauer 실험에 의한 8i, 8j 및 8f-site의 초미세 자기장의 평균치를 자기 모우먼트 값에 규격화 시킨 값이

며 실선은 VSM에 의한 자기모우먼트값으로 Curie 온도 570 K 이하에서 잘 일치됨을 알수 있으며 Curie 온도 이상에서 자기 모우먼트 값의 증가는 α -Fe상의 존재를 예측할 수 있으며 Mössbauer 결과와 잘 일치함을 알았다.

감사의 글

본 연구는 한국표준과학연구원 연학 협동연구과제 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Y. B. Kim, H. T. Kim, C. S. Kim, and T. K. Kim, IEEE Trans. on Mag. **29**, 2848 (1993).
- [2] Y. Yang, X. Zhang, S. Ge, Q. Pan, L. Kong, H. Li, J. Yang, B. Zhang, Y. Ding, and C. Ye, J. Appl. Phys. **70**, 6001 (1991).
- [3] Y. Z. Wang and G. C. Hadjipanayis, J. Appl. Phys. **70**, 6009 (1991).
- [4] Y. B. Kim, H. T. Kim, C. S. Kim, and T. K. Kim, IEEE Trans. on Mag. **28**, 2566 (1992).
- [5] C. S. Kim, Y. R. Um, S. I. Park, S. H. Ji, Y. J. Oh, J. Y. Park, S. J. Lee, and C. H. Yo, IEEE Trans. on Mag. **30**, 4918 (1994); C. S. Kim, H. M. Ko, W. H. Lee, and C. S. Lee, J. Appl. Phys. **73**, 6298 (1993).
- [6] H. Sun, Y. Morri, H. Fujii, M. Akayama, and Funahashi, Phys. Rev B **48**, 13333 (1993).
- [7] Y. Z. Wang, G. C. Hadjipanayis, Z. Y. Tang, W. B. Yefon, V. Papaefthymiou, A. Moukarika, and D. J. Sellmyer, J. Mag. Mat. **119**, **41** (1993).
- [8] Q. Qi and J. M. D. Coey, J. Appl. Phys. **75**, 6235 (1994).
- [9] B. P. Hu, H. S. Li, and J. M. D. Coey, Hyperfine Int. **45** 233 (1989).
- [10] A. Deriu, G. Leo, O. Moze, L. Pareti, M. solzi, and R. H. Xue, Hyperfine Int. **45** 241 (1989).

Mössbauer studies of $\text{NdFe}_{10.7}\text{TiM}_{0.3}$ ($M = \text{B}, \text{Ti}$)

Chul Sung Kim and Young Jong Lee

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 18 January 1995, in final form 17 February 1995)

The authors have studied crystallographic and magnetic properties of $\text{NdFe}_{10.7}\text{TiM}_{0.3}$ ($M = \text{B}, \text{Ti}$) by X-ray diffraction, VSM magnetometer, and Mössbauer spectrometer. The Alloys were prepared by arc-melting under argon atmosphere. The $\text{NdFe}_{10.7}\text{TiM}_{0.3}$ has pure single phase, whereas the $\text{NdFe}_{10.7}\text{Ti}_{1.3}$ contains some α -Fe, from powder X-ray diffractometry. The $\text{NdFe}_{10.7}\text{TiM}_{0.3}$ has the ThMn_{12} -type tetragonal structure with $a_0 = 8.587 \text{ \AA}$ and $c_0 = 4.788 \text{ \AA}$. The Curie temperature (T_c) is $570 \pm 3 \text{ K}$ from Mössbauer spectroscopy performed at various temperatures ranging from 13 to 770 K. Each spectrum of below T_c was fitted with five subspectra of Fe sites in the structure ($8i_1$, $8i_2$, $8j_1$, $8j_2$, and $8f$). The area fraction of the subspectra at room temperature are 16.4, 8.2, 14.8, 21.3 and 39.3 %, respectively. Magnetic hyperfine fields for the Fe sites decrease in the order, $H_{hf}(8i) > H_{hf}(8j) > H_{hf}(8f)$.