

Nd₂Fe₁₄B 희토류 영구자석의 전자기적 물성연구

민병일 · 정윤희

포항공대 물리학과

경북 포항시 790-600

양충진

산업과학기술연구소, 신소재 부문

경북 포항시 790-600

(1992년 7월 1일 받음)

희토류 영구자석, Nd₂Fe₁₄B 화합물에 대한 자체충족적 국재밀도함수근사 전자 구조 계산을 수행하여 이 물질의 전자기적 물성을 연구하였다. LMTO(Linearized Muffin-Tin Orbital)에너지 띠 방법을 사용하여 상자성, 강자성상에서 구한 Nd₂Fe₁₄B 화합물의 에너지 띠구조를 토대로 하여 자성을 포함한 제반 물성, 즉 희토류금속과 천이금속의 결합(bonding)효과, 전기적, 자기적 구조등을 고찰하였다. Boron 원자의 역할은 근접 Fe 원자와의 혼합 상호작용을 통하여 Fe의 원자의 자기모멘트를 많이 줄이는 효과를 주며 또한 구조 안정성에 기여한다는 결과를 얻었다. 강자성상에서의 Fe 원자들의 평균 자기모멘트는 약 2.15 μ_B 로 계산되었는데 이중 Boron 원자로 부터 가장 멀리 떨어져 있으며 12개의 Fe 원자들중 둘러싸인 Fe(j2-site)원자가 가장 큰 값(2.7 μ_B)의 자기모멘트를 갖고 Boron 원자와의 혼합 상호작용이 가장 큰 Fe(e-site)원자가 가장 작은 값(1.9 μ_B)의 자기모멘트를 갖는다.

I. 서 론

1984년에 개발된 Nd₂Fe₁₄B희토류 영구자석은 기존의 SmCo₅희토류 영구자석보다 더 큰 에너지적(energy product)을 가질 뿐만 아니라 특히 Nd와 Fe원소가 Sm과 Co 원소에 비하여 원료가 풍부하고 가격이 저렴하여 영구 자석 산업분야에서 그 이용률이 급격히 증가하고 있다. Nd₂Fe₁₄B 화합물은 Curie 전이온도, T_c, 585 K, 상온에서의 포화자기밀도, B_s, 16.0 kG를 갖고 보자력, H_c, 20 kOe정도로 에너지적, (BH)_{max}, 약 36 MGOe을 갖는다. 이는 보다 포화화된 희토류 영구자석인 SmCo₅ (T_c=1020 K, B_s=11.4 kG, H_c=60 kOe, (BH)_{max}=33 MGOe)에 비해 포화자기밀도는 크고 Curie 전이온도와 보자력은 작은 것을 알 수 있다. Nd₂Fe₁₄B 영구자석개발 이후, 기초 및 응용분야에서 Nd₂Fe₁₄B 희토류 화합물에 대한 많은 연구가 진행되어 왔는데 자성 원리 규명등 이

론, 실험적 기초물성에 대한 미시적 이해는 현재 응용적인 발전에 비해 무척 뒤떨어져 있는 상태라 아니 할 수 없다[1-4].

Nd₂Fe₁₄B 화합물의 전자구조에 대한 이론고찰 논문은 지금까지 여러편 발표된 바 있다. Inoue와 Shimizu[5], Itoh 등[6], Szpunar등[7]은 반 경험적(semi-empirical) 방법인 tight binding 방법과 recursion 방법등을 사용하여 j2-site에 위치한 Fe 원자가 자기의 모멘트가 가장 크다는 사실을 발견하였다. 또한 Ching 그룹[8]에서는 OLCAO(orthogonalized linear combination of atomic orbitals) 방법을 사용한 전자구조 논문에서 Nd₂Fe₁₄B 화합물의 전하밀도와 spin밀도의 등고선 지도(contour map)를 제시하였다. 하지만 이들이 사용한 방법은 자체충족적 띠 방법(self-consistent band method)은 아니었다. 최근 Sellmyer 등[9]과 Jaswal[10] 등은 자체충족적 띠 방법인 LMTO(Linearized Muf-

fin-Tin Orbital) 밴드방법[11]을 사용한 전자구조와의 비교도 시도하였다[9].

희토류금속과 천이금속의 화합물인 희토류 영구자석의 자성을 포함한 제반물성, 즉 구조적, 전기적, 자기적 성질등을 이해하고자 우리는 비교적 간단한 희토류 화합물 ($Nd_{2x}Nd_{1-x}Fe_x$, $NdFe_2B$, $SmCo_5$ 등)에 대한 전자구조 이론연구를 시도한 바 있다[12]. 즉 희토류 영구자석의 대표적 물질인 $SmCo_5$ 와 $Nd_2Fe_{14}B$ 의 물성연구를 위하여 Nd, Sm등의 희토류원소와 Fe, Co등의 천이원소, 또한 boron등의 원소들이 서로 금속간 화합물을 형성할 때 일어나는 결합(bonding)효과, 즉 희토류금속의 f -전자와 d -전자, 천이금속의 d -전자, 또한 boron 금속의 s, p -전자와의 상호 작용, 그에 따른 전자구조, 자성의 변화에 대한 연구를 수행하였었다. 이는 보다 복잡한 구조를 갖고 있는 $Nd_2Fe_{14}B$ 의 전자구조를 이해할 수 있는 모형(model)계산이라 할 수 있다.

이번 연구에서 우리는 이러한 연구결과를 바탕으로 하여 $Nd_2Fe_{14}B$ 희토류-영구자석의 전자구조에 대한 연구를 수행하여 상자성상과 강자성상에서의 자기적 물성을 고찰하였다. 전자간 교환 상관(exchange-correlation) 상호작용은 국재 밀도 함수근사(local density functional approximation)방법[13]을 쓴 von Barth-Hedin form을 사용하고 에너지 밴드 구조와 상태밀도(density of states)는 LMTO(Linearized Muffin-Tin Orbital)밴드방법과 Gaussian Broadening 방법[14]을 각각 이용하여 자체충족적(self-consistent) 방법으로 구하였다.

우리가 사용한 LMTO방법은 위에서 소개한 Sellmyer 등[9]과 Jaswal[10]의 방법과 동일하지만 이들의 결과보다 몇가지 개선된 점들을 들 수 있는데, Sellmyer 등과 Jaswal은 Nd원자의 f -전자를 핵심(core)전자로 간주하여 이들 핵심전자들의 전자구조를 자체충족적으로 고려한 반면에 우리는 이들을 외각(valence)원자로 간주하여 자체충족적계산에 포함함으로써 이들의 자기적 성질을 명확히 고려한 점, 또한 Jaswal이 행한 계산에 비해 브릴루앙 영역(Brillouin zone)에서 보다 많은 k -point를 사용하여 보다 정밀한 계산을 수행한 점등을 들 수 있다.

II. 결정 구조

$Nd_2Fe_{14}B$ 는 tetragonal (그림 1) 결정구조를 갖고 있으며 D_{4h}^{14} 의 space group을 갖는다. 이러한 구조로 인한

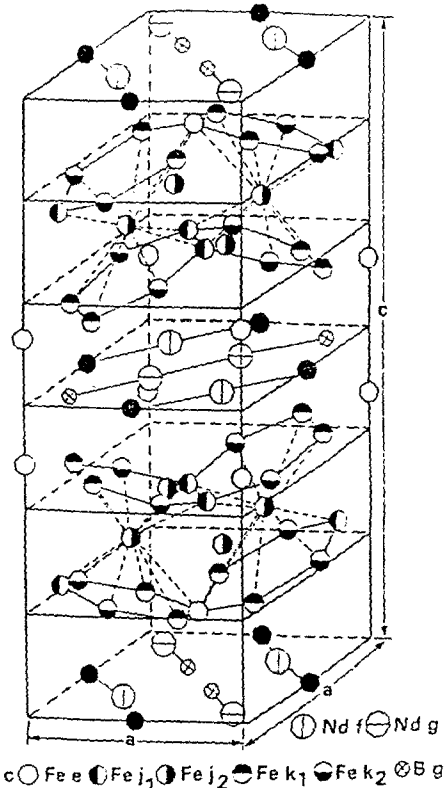


Fig. 1. Crystal structure of $Nd_2Fe_{14}B$: $a=8.80 \text{ \AA}$, $c=12.19 \text{ \AA}$ (Figure taken from Ref. 4).

여 c -축 방향이 easy-axis가 되는 자기이방성(magneto-crystalline anisotropy)이 형성되고 따라서 $Nd_2Fe_{14}B$ 는 매우 큰 보자력을 갖게된다. 단위 cell당 4개의 $Nd_2Fe_{14}B$ (4 formula unit), 즉 68개의 원자를 포함한 매우 복잡한 구조를 갖고 있어 2종류의 Nd원자 8개와 6종류의 Fe 원자 56개, 그리고 1종류의 B원자 4개가 존재한다. 그중 B원자 들은 2 종류의 Nd원자들(Nd (f), Nd (g))과 같은 평면 ($z=0, z=0.5$)에 위치하고 또한 Fe 원자들 중 4개의 Fe (c)원자도 같은 평면상에 위치한다. 이 평면들 사이에 나머지 522개의 Fe 원자들이 존재하며 이들 중 B원자에 근접한 Fe 원자들은 결합력(bonding)의 영향으로 B원자쪽으로 치우쳐 그림에서와 같이 주름잡힌 구조(puckered structure)를 갖고 있다. Fe 원자들은 소위 육각그물(hexagonal nets)의 형태를 갖는 고리로서 모두 연결된 모양을 띠고 있고 이들 원자들간의 근접거리는 $2.4 \text{ \AA} \sim 2.8 \text{ \AA}$ 정도이다.

B 원자는 위와 아래에 위치하는 6개의 근접 Fe 원자들