



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월10일

(11) 등록번호 10-2431167

(24) 등록일자 2022년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/147 (2006.01) *H01F 41/02* (2006.01)
H01F 7/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01F 1/14708 (2013.01)
H01F 41/0253 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0065598

(22) 출원일자 2021년05월21일

심사청구일자 2021년05월21일

(56) 선행기술조사문헌

비특허문헌1

비특허문헌2

(73) 특허권자

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

홍순철

울산광역시 남구 신북로 54, 청구하이츠동 701호
(무거동, 청구하이츠)

투무르바타르 체베르

인천광역시 연수구 송도과학로27번길 15, 105동
325호(송도동, 송도아메리칸타운아이파크)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

남건필, 박종수, 차상윤

전체 청구항 수 : 총 8 항

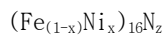
심사관 : 장영주

(54) 발명의 명칭 비희토류 영구자석 소재 및 이를 포함하는 영구 자석

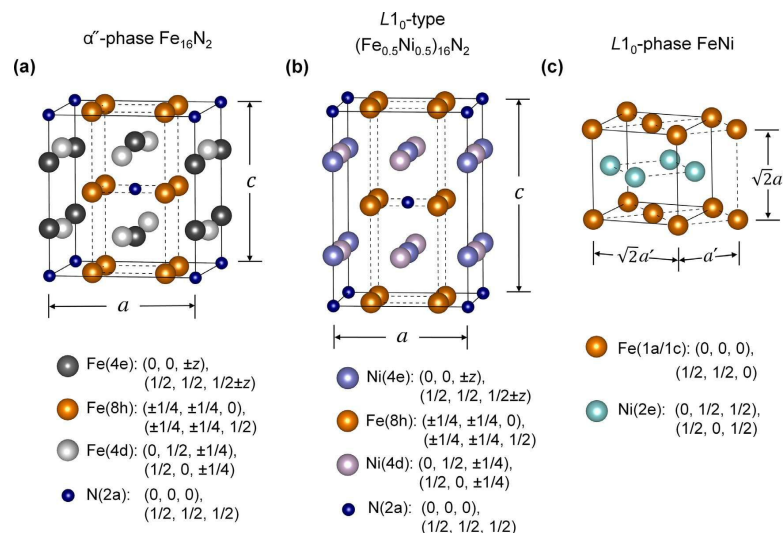
(57) 요약

비희토류 영구자석 소재가 개시된다. 비희토류 영구자석 소재는 하기 화학식 1으로 표시된다.

[화학식 1]

(여기서, $0 < x < 1$; $2 \leq z \leq 4$ 이다.)

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01F 7/02 (2013.01)

도르쥬렌 톱신

인천 연수구 아카데미로 119(송도동)

(72) 발명자
도르쥬 엠틀
인천 연수구 아카데미로 119(송도동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711030982
과제번호	2015M3D1A1069208
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	창의소재디스커버리사업
연구과제명	스핀전자밀도 제어를 통한 High Clarke Number 원소 기반 Super-Magnet 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국기계연구원부설 재료연구소
연구기간	2019.03.01 ~ 2021.02.12

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167279
과제번호	20192010106850
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지수요관리핵심기술개발(에특)(R&D)
연구과제명	IE4급 전동기용 자성재료 기술개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국재료연구원
연구기간	2020.02.01 ~ 2020.12.31

공지예외적용 : 있음

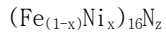
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1으로 표시되는, 비희토류 영구자석 소재:

[화학식 1]



(여기서, $0 < x < 1$; $2 \leq z \leq 4$ 이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, $0.25 \leq x < 1$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재는 면심 입방 격자(FCC) 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 비희토류 영구자석 소재.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재는 $L1_0$ 타입 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 비희토류 영구자석 소재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재의 이방성자계는 32 kOe 이상이고, 경도(κ)는 1.08 이상인 것을 특징으로 하는, 비희토류 영구자석 소재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재의 결정 자기 이방성(K_d)은 $1.81 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 이상인 것을 특징으로 하는, 비희토류 영구자석 소재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재의 최대 자기 에너지적(BH_{max})은 45 MGOe 이상인 것을 특징으로 하는, 비희토류 영구자석 소재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 2.5$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재의 큐리 온도(T_c)는 700 K 이상인 것을 특징으로 하는, 비희토류 영구자석 소재.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 비희토류 영구자석 소재를 포함하는 영구 자석.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비희토류 영구자석 소재 및 이를 포함하는 영구 자석에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지난 수십 년 동안 재생 에너지 부문의 증가로 영구 자석에 대한 수요가 증가하였다. 고성능 영구 자석은 큰 결정 자기 이방성(K_u), 고 포화 자화(M_s) 및 높은 큐리 온도(T_c) 특성을 가져야 하고, 열 안정성이 높아야 하며, 비용 절감을 위해 자연적으로 풍부하고 저렴한 원소로 구성되어야 한다.

[0003] Fe, Co 및 Mn 을 포함한 3d 자기 원소는 높은 포화 자화(M_s)를 생성하고, Nd 및 Sm을 포함하는 4f 전자를 갖는 희토류(RE) 원소는 강력한 스핀 궤도 결합(SOC)을 제공하여 큰 결정 자기 이방성(K_u)를 제공한다. 따라서 지난 수십 년 동안, 4f-3d 조합으로 적합한 원소를 식별하기 위해 수많은 연구가 수행되었다.

[0004] 특히, $Nd_2Fe_{14}B$ 는 고성능 영구 자석의 물질로 알려져 있는 대표적인 물질로, 56 MGOe 의 높은 최대 자기 에너지적($(BH)_{max}$), $4.5 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 결정 자기 이방성(K_u) 및 1.57 T의 포화 자화($\mu_0 M_s$) 특성을 나타낸다. 그러나, $Nd_2Fe_{14}B$ 는 Nd 원소의 농도가 높고 재료의 큐리 온도(T_c)(585 K)가 낮기 때문에, 실제 환경에서 사용이 제한되는 문제점이 존재한다.

[0005] 또한, 비희토류 합금 중 α'' 상 $Fe_{16}N_2$ 는 $c/a = 1.1$ 인 bct(body-centered tetragonal) 구조로 인해 Fe 당 $3 \mu_B$ 의 거대한 자기 모멘트와 무시할 수 없는 결정 자기 이방성(K_u)($0.4 - 1.0 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$)를 나타내 주목받았으나, 약 500K 의 온도에서 α -Fe 및 γ - Fe_4N 상으로 분해되기 때문에 α'' 구조의 단결정상을 얻는 것이 어려운 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해서는 Ti 또는 V 와 같은 도펀트가 필수적이거나, 이러한 비자성적 원소를 포함하는 경우 고유 자기 특성이 감소하게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 고성능의 비희토류 영구자석 소재 및 이를 포함하는 영구 자석을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 비희토류 영구자석 소재는 하기 화학식 1으로 표시될 수 있다.

[0008] [화학식 1]

[0009] $(Fe_{(1-x)}Ni_x)_{16}N_z$

[0010] (여기서, $0 < x < 1$; $2 \leq z \leq 4$ 이다.)

[0011] 일 실시예에서, 상기 화학식 1에서, $0.25 \leq x < 1$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재는 면심 입

방 격자(FCC) 구조를 가질 수 있다.

- [0012] 일 실시예에서, 상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재는 $L1_0$ 타입 구조를 가질 수 있다.
- [0013] 일 실시예에서, 상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재의 이방성 자계는 32 kOe 이상이고, 경도(κ)는 1.08 이상일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에서, 상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재의 결정 자기 이방성(K_u)은 $1.81 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 이상일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에서, 상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재의 최대 자기 에너지적(BH_{max})은 45 MGOe 이상일 수 있다.
- [0016] 일 실시예에서, 상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 2.5$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재의 큐리 온도(T_c)는 700 K 이상일 수 있다.
- [0017] 한편, 본 발명의 다른 실시 형태로 상기 비희토류 영구자석 소재를 포함하는 영구 자석을 들 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 비희토류 영구자석 소재는 $L1_0$ -타입 구조로 인해 기존의 보고된 비희토류 화합물에 비해 구조적 안정성과 결정 자기 이방성(K_u)이 향상되어, 이를 영구 자석으로 활용 시에 저렴한 비용으로 희토류 영구 자석의 성능과 근접한 특성을 나타낼 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 비희토류 영구자석 소재는 큐리 온도(T_c)가 720 K 로 Nd 영구자석 소재(585 K)에 비해 월등히 높아 실제 환경에서 적용하기 편리하며, 높은 온도(500K)에서도 성능을 60% 이상 유지할 수 있어 전기자동차 등에 활용 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1의 (a)는 α'' -상 Fe_{16}N_2 , (b)는 $L1_0$ -타입 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$, (c)는 $a' \approx (1/2)a$ 인 $L1_0$ FeNi의 원자 구조를 나타낸다. Wyckoff 표기법의 원자 기호 및 좌표는 하단에 표시하였다.
- 도 2의 (a)는 삼원 Fe-Ni-N 시스템의 열적 안정도를 나타내는 개략적인 블록 꺾질 다이어그램을 나타내고, (b)는 형성 엔탈피, H_f 및 정방형 왜곡, c/a 를 나타내고, (c)는 국부 스핀 자기 모멘트, m_s , 및 포화 자화, $\mu_0 M_s$ (솔리드 스퀘어), (d)는 x 값에 대한 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{16}\text{N}_2$ 의 VASP(사각형) 및 WIEN2k(원) 시뮬레이션에서 얻은 결정 자기 이방성, K_u 을 나타낸다. 수직 점선은 bct에서 거의 fcc 로의 상 전이가 발생하는 치환된 Ni 원자($x = 0.25$)의 농도를 나타낸다.
- 도 3의 (a)는 상대적인 생성 엔탈피, ΔH_f , (b)는 포화 자화, $\mu_0 M_s$, (c)는 $x = 0, 0.25, 0.5$ 각각에 대해 정방형 왜곡이 있는 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{16}\text{N}_2$ 의 c/a 에 따른 결정 자기 이방성, K_u 를 나타낸다. (a)에서, $c/a = 1.45$ 에서 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ 상의 총 에너지가 기준 에너지로 선택되며, (c)에서 에너지 최소값에 해당하는 c/a 비율은 화살표로 표시된다.
- 도 4는 Fe_{16}N_2 의 (a) Fe(4e), (c) Fe(8h) 및 (e) Fe(4d)에 대한 d-오비탈 분해 자기이방성 에너지, $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ 의 (b) Ni(4e), (d) Fe(8h) 및 (f) Ni(4d)에 대한 d-오비탈 분해 자기이방성 에너지를 나타낸다. 노란색 및 파란색 원뿔은 각각 양수 및 음수 자기이방성 에너지 값을 나타낸다.
- 도 5의 (a)는 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_4$ 에서 틸드 N 원자의 두 가지 가능한 분포 구조를 나타내고, (b)는 형성 엔탈피, H_f , 및 (c)는 z 값에 따른 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_z$ 의 결정 자기 이방성, K_u 를 나타낸다. $z = 4$ 의 경우, Structure-1 및 Structure-2에 대한 결과는 각각 단색 및 열린 기호로 표시된다.

도 6의 (a)는 첫 번째, 1NN 및 (b)는 두 번째, 2NN 및 세 번째 3NN 의 교환 결합 상호 작용, J_{ij} 를 나타내고, (c)는 FeNi 및 $z = 0, 2$, 및 4 에 대한 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_z$ 의 온도 의존 자화, M/M_s 를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.
- [0022] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0023] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 비희토류 영구자석 소재는 하기 화학식 1으로 표시될 수 있다.
- [0026] [화학식 1]
- [0027] $(\text{Fe}_{(1-x)}\text{Ni}_x)_{16}\text{N}_z$
- [0028] (여기서, $0 < x < 1$; $2 \leq z \leq 4$ 이다.)
- [0029] 일 실시예에서, 상기 화학식 1에서, $0.25 \leq x < 1$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재는 면심 입방 격자(FCC) 구조를 가질 수 있다. 상기 x 가 0.25 인 경우, 비희토류 영구자석 소재는 $c/a = 1.1$ 인 a'' 상 bct(body-centered tetragonal) 구조에서 $c/a = 1.007$ 인 거의 fcc(face-centered cubic) 구조로의 상 전이가 발생한다.
- [0030] 일 실시예에서, 상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재는 L_{10} 타입 구조를 갖게 되어 높은 구조적 안정성과 결정 자기 이방성(K_u)을 갖게 된다.
- [0031] 일 실시예에서, 상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재의 이방성 자계는 32 kOe 이상이고, 경도(κ)는 1.08 이상일 수 있다.
- [0032] 일 실시예에서, 상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재의 결정 자기 이방성(K_u)은 $1.81 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 이상일 수 있다.
- [0033] 일 실시예에서, 상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 4$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재의 최대 자기 에너지적(BH_{max})은 45 MGOe 이상일 수 있다.
- [0034] 일 실시예에서, 상기 화학식 1에서, $0.4 \leq x \leq 0.6$; $2 \leq z \leq 2.5$ 인 경우, 비희토류 영구자석 소재의 큐리 온도(T_c)는 700 K 이상일 수 있다.

- [0035] 한편, 본 발명의 다른 실시예로, 상기 비희토류 영구자석 소재를 포함하는 영구 자석을 들 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 영구 자석은 $L1_0$ 타입 구조로 인해 기존의 보고된 비희토류 영구 자석에 비해 구조적 안정성과 결정 자기 이방성(K_u)이 향상되어, 저렴한 비용으로 희토류 영구 자석의 성능과 근접한 특성을 나타낼 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 영구 자석은 큐리 온도가 720 K 로 Nd 영구자석 소재(585 K)에 비해 월등히 높아 실제 환경에서 적용하기 편리하며, 높은 온도(500K)에서 성능을 60% 이상 유지할 수 있어 전기자동차 등에 활용 가능하다.
- [0037] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 상술한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 일부 실시 형태에 불과한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] [실시예]
- [0039] $Fe_{16}N_2$ 의 Ni 치환에 따른 α'' -상 안정성을 확인하기 위해, Ni 치환에 따른 H_f 를 측정하였다. H_f 는 하기 식 1에 따라 계산되었다.
- [0040] [식 1]
- [0041]
$$H_f = (H - \sum_i \mu_i N_i) N_A / N,$$
- [0042] (식 1에서, H는 시스템의 총 에너지, μ_i 및 N_i 는 각각 화학적 전위 및 분해 가능한 성분 i의 수이고, N_A 는 아보가드로 수이고, N은 화학식 단위(f.u.)의 총 원자 수이다.)
- [0043] 먼저, Ni이 치환되지 않은 α'' - $Fe_{16}N_2$ 의 H_f 값은 (α -Fe)+ N_2 에 대해 $-3.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이고, (α -Fe + γ' - Fe_4N) 분해에 대해 $-0.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로 측정되었다. 이는 α'' 상이 저온에서 안정적이라는 것을 의미한다. 그러나, α'' 상은 고온에서 α -Fe 및 γ' - Fe_4N 으로 분해될 가능성이 높다.
- [0044] 한편, 본 발명의 실시예 화합물인 $(Fe_{1-x}Ni_x)_{16}N_2$ 의 경우, 가장 경쟁력 있는 이원 분해 가능한 상(binary decomposable phases)은, 도 2a에 나타난 볼록 껍질 다이어그램(convex hull diagram)을 통해 확인할 수 있다. 도 2a에 나타난 안정된 이원 상(binary phase)은 회색 원으로 표시되며, H_f 범위는 Fe, Ni, 및 N_2 의 조성에 대해 -4.1 내지 $-12.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이었다. 빨간색 원과 파란색 원은 각각 $(Fe_{1-x}Ni_x)_{16}N_2$ 에서 $0 \leq x \leq 0.25$ 및 $0.25 \leq x \leq 1$ 인 경우 나타내는 상을 나타낸다.
- [0045] 도 2a에서, Ni이 부족한 영역($x < 0.25$)은, 도 2a에서 빨간색 점선으로 표시된 것처럼 γ' - Fe_4N 및 $L1_0$ -FeNi 이 이원 분해 가능한 상으로 선택된다. 하지만, Ni이 풍부한 영역($0.25 \leq x < 1$)은, 도 2a의 파란색 실선처럼 Fe_4N + $FeNi$ + Ni_3N 분해가 선택된다.
- [0046] 한편, 도 1a에서, α'' - $Fe_{16}N_2$ 단위 셀에는 3개의 동등하지 않은(inequivalent) Fe 사이트가 존재하는 것을 알 수 있다. 또한, 두 개의 N 원자는 2a의 Wyckoff 위치에서 z축을 따라 xy 평면에서 4개의 Fe(8h) 배위와 두 개의 Fe(4e) 배위로 팔면체의 간극을 차지한다.
- [0047] 한편, Ni이 치환된 도 1b를 보면, 첫 번째 Ni의 치환의 경우, 4d 치환 사이트가 4e 및 8h 사이트보다 각각 0.03 및 0.10 eV/f.u. 만큼 안정적이다. 또한, 처음 네 개의 Ni 치환체는 모두 Ni(4d)로 표시된 4d 사이트를 선호하고, 다음으로 Ni(4e)로 표시된 4e 사이트를 차지하였다.
- [0048] $4Ni(4d)$ - $4Ni(4e)$ 는 $4Ni(4d)$ - $4Ni(8h)$ 및 $4Ni(4e)$ - $4Ni(8h)$ 구조에 비해 각각 0.44 및 0.71 eV/f.u. 만큼 안정적이다. 이는 Ni 원자가 서로 가까운 구조보다는 균일하게 분포되는 것이 안정적임을 의미한다.
- [0049] 한편, $(Fe_{1-x}Ni_x)_{16}N_2$ 의 조성 변화에 따른 H_f 값은 도 2b에 나타냈다.
- [0050] 도 2b를 보면, α'' 상은 x가 0에서 0.1875까지 증가함에 따라 불안정해지며, H_f 는 x = 0에서 $-0.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 에서 x = 0.1875에서 $1.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로 증가하였다. 놀랍게도 H_f 는 $0.1875 < x \leq 0.5$ 일 때 다시 감소한 다음 $x > 0.5$ 일 때 지속적으로 증가하는 결과를 보였다.

- [0051] 특히, $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ 상은 H_f 가 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 의 $-0.80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 을 넘어서 $-2.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 에 도달하여 최고의 안정성을 나타냈다. 이러한 안정성 향상된 재진입 동작은 도 2b에 표시된 것처럼, $x = 0.25$ 에서 bct 구조에서 거의 fcc 구조로의 상 전이에 기인한다. 계산된 정방 변형(c/a)은 1.1 ($x = 0$)에서 1.16 ($x = 0.1875$)으로 천천히 증가하다가, $x = 0.25$ 에서 1.42 로 크게 증가하여 거의 fcc 구조($c/a = \sqrt{2}$) 에 도달하였다.
- [0052] 또한 도 1b 및 1c에서 볼 수 있듯이, $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ 구조의 4d 및 4e 사이트를 8개의 Ni 원자가 완전히 차지하기 때문에, $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ 의 경우 $L1_0$ 타입 구조를 나타낸다.
- [0053] 도 2c는 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{16}\text{N}_2$ 의 국부 스핀 자기 모멘트(m_s) 및 $\mu_0 M_s$ 를 나타낸다. 각 사이트에 대해 국부 자기 모멘트는 동일한 사이트에서 얻은 모든 자기 모멘트에 대한 평균으로 간주된다.
- [0054] 도 2c를 보면, $\mu_0 M_s$ 은 Fe_{16}N_2 에서 2.23 T 이고, $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ 의 경우 1.41 T 로 감소하며, 결국 Ni_{16}N_2 에서 0.32 T 의 매우 낮은 값에 도달하는 것을 알 수 있다. Fe_{16}N_2 의 경우, Fe(4e), Fe(8h) 및 Fe(4d)의 모멘트는 각각 2.14, 2.36 및 2.82 μ_B 이었다. 이러한 사이트 의존적 모멘트에 대한 기본 메커니즘은 p-d hybridization 및 전하 재분배 사이의 상호 작용이다.
- [0055] 자기 모멘트가 0.82 μ_B 인 4d 사이트에서 첫 번째로 Ni 이 대체가 되면 인접한 Fe 모멘트가 0.04 μ_B 미만으로 약간 감소한다. $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ 의 경우, Fe(8h)는 2.31 μ_B 의 자기 모멘트를 나타내며, Ni(4e) 및 Ni(4d) 모멘트는 각각 0.47 및 0.81 μ_B 이다.
- [0056] 도 2d는 VASP 및 WIEN2k 시뮬레이션에서 얻은 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{16}\text{N}_2$ 의 K_u 를 나타낸 그래프이다. 도 2d를 보면, 두가지 방법은 일관된 결과를 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서, 이하에서는 달리 명시하지 않는 한 VASP 시뮬레이션 결과를 기준으로 설명하도록 한다.
- [0057] 도 2d에서, Fe_{16}N_2 의 경우, VASP 및 WIEN2k 시뮬레이션을 통해 각각 $K_u = 0.60$ 및 $0.65 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 을 얻었다.
- [0058] K_u 는 4e, 8h 및 4d 사이트에서 각각 단일 Ni 치환($x = 0.0625$)에 대해 0.78, 0.40 및 $0.59 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 와 같은 치환 사이트에 강한 의존성을 나타낸다. 도 2d에서 볼 수 있듯이, $x = 0.125$ 및 0.5 에서 K_u 는 두 개의 최대 값을 나타낸다. 특히, K_u 는 안정된 $L1_0$ -타입인 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ 상에 대해 약 $1.8 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 가장 큰 값에 도달한다. 이 값은 $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ ($0.60 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$) 및 $L1_0\text{-FeNi}$ ($0.68 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$) 보다 약 3배 높다.
- [0059] 이러한 K_u 값은 동일한 양의 N($\text{FeCoN}_{0.25}$)을 가진 최근의 B2-상 FeCo ($1.5 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$)을 포함한 다른 알려진 비희토류(RE-free) 영구 자석에 비해 현저히 높은 값이다.
- [0060] Ni 치환에 의해 유도된 정방 변형이 고유 자기 특성에 미치는 영향을 밝히기 위해, 도 3a-3c에서, $x = 0, 0.25, 0.5$ 에 대해, c/a 에 대한 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{16}\text{N}_2$ 의 상대적인 생성 엔탈피(ΔH_f), $\mu_0 M_s$ 및 K_u 를 계산하여 나타냈다.
- [0061] 도 3a-3c 를 보면, x 가 0.25 로 도달하면, bct (α'' 상) 구조에서 거의 fcc 구조로의 상 전이가 발생한다. 따라서, $x = 0$ 과 0.5 일 때 각각 α'' 상과 $L1_0$ -타입 상이 안정하며 에너지 최소값은 각각 $c/a = 1.1$ 과 $c/a = 1.45$ 에 위치한다.
- [0062] $x = 0.25$ 인 경우, ΔE 는 $c/a = 1.2$ 및 1.41 근처에 두 개의 국소 최소값이 형성되며, 이 두 상 사이의 에너지 장벽은 $0.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 또는 $0.4 \text{ meV} \cdot \text{atom}^{-1}$ 로 매우 작았다. 따라서, $(\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_{16}\text{N}_2$ 은 bct 또는 fcc 상에서 안정화 될 수 있다.
- [0063] 한편, 도 3b를 보면, 모든 x 에 대해서, $\mu_0 M_s$ 는 c/a 가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 비록 미미하지만, $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{16}\text{N}_2$ (도 2c 참조)에서 감소된 $\mu_0 M_s$ 의 원인 중 하나가 정방형 왜곡임을 의미한다.
- [0064] 도 3c에서, (c/a) -의존적인 K_u 는 $\wedge$ -모양의 곡선을 나타냈다. Fe_{16}N_2 의 경우, K_u 는 $c/a = 1$ (bcc)에서 작은 음

의 값에서 $c/a = 1.16$ (bct)에서 $1.12 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 으로 최고 피크 값으로 증가한다. 따라서, $c/a = 1.1 - 1.2$ 인 정방 변형은 상당한 K_u 를 얻기 위해 필수적이다. 기본 메커니즘은 d-오비탈 상태의 Jahn-Teller 형의 에너지 준위 분할이다.

[0065] $x = 0.25$ 일 때, K_u 는 $c/a = 1.28$ 에서 최대 $1.38 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 에 도달하고 에너지 최소 상은 거의 0 에 도달한다 ($c/a = 1.41$). 반대로 $x = 0.5$ 인 경우, K_u 의 높은 값은 $1.54 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ($c/a = 1.4$)에서 $2.14 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ ($c/a = 1.54$) 로 c/a 의 전 범위에서 관찰된다.

[0066] 하기 표 1은 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_{16}\text{N}_2$ 의 $x = 0, 0.5$ 일 때 원자 분해 자기이방성 에너지(meV/atom), 스핀-채널 분해 및 총 자기이방성 에너지(meV/f.u.)를 각각 나타낸다.

표 1

	Atom			Spin-channel			Total
	Fe/Ni(4e)	Fe(8h)	Fe/Ni(4d)	↑↑	↑↓	↓↓	
$x = 0.0$	-0.14	0.18	-0.03	-0.18	0.42	0.5	0.76
$x = 0.5$	-0.10	0.26	0.08	-0.52	1.05	1.74	2.19

[0067]

[0068] 표 1을 참조하면, Fe_{16}N_2 ($x = 0$)의 경우 자기이방성 에너지 값이 Fe(4e), Fe(8h) 및 Fe(4d) 사이트에 대해 각각 -0.14, 0.18 및 -0.03 meV 인 것을 알 수 있다.

[0069] $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ ($x = 0.5$)의 경우, 자기이방성 에너지 값은 -0.10 meV(Ni(4e)), 0.26 meV(Fe(8h)) 및 0.08 meV(Ni(4d)) 이었다. 이로부터 Fe(8h) 및 Ni(4d) 원자가 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ 의 자기이방성 에너지 값의 향상에 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다.

[0070] 또한, 표 1에서 자기이방성 에너지에 대한 지배적인 양의 기여는 스핀 업-다운(↑↓) 및 다운-다운(↓↓) 채널에서 오는 반면, 업-업(↑↑) 채널은 음에 기여하는 것을 알 수 있다.

[0071] 원자 및 d-오비탈 궤도 분해 자기이방성 에너지는 도 4에 나타났다. Fe_{16}N_2 의 양의 자기이방성 에너지(Fe(8h))는 주로 $\langle xz, yz(\uparrow)|L_x|z^2(\downarrow) \rangle$ 및 $\langle xz, yz(\downarrow)|L_z|yz, xz(\downarrow) \rangle$ 행렬이었다. (도 4c 참조) 반대로, Fe(4e) 및 Fe(4d)의 경우, $\langle xy(\uparrow)|L_z|x^2-y^2(\downarrow) \rangle$ 행렬은 자기이방성 에너지에 가장 큰 음의 기여를 한 것을 알 수 있다 (도 4a 및 4e 참조).

[0072] $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ 의 Ni(4e) 및 Ni(4d) 원자에 대한 음의 기여는 도 4b 및 4f에서 볼 수 있듯이 부호가 반전된 것을 알 수 있다. 다른 d-오비탈 쌍의 기여는 중요하지 않다. $\langle xz(\uparrow)|L_z|x^2-y^2(\downarrow) \rangle$ 에 의한 음의 기여인 Fe(8h) 원자는 $\langle xz(\downarrow)|L_z|x^2-y^2(\downarrow) \rangle$ 에 의해 양의 값으로 변하여 자기이방성 에너지가 향상된다. (표 1)

[0073] 한편, $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ 의 가장 높은 N 농도($z = 4$)의 경우, 도 5a 에 나타나듯이 'Structure-1' (또는 $z = 4(1)$) 및 'Structure-2'(또는 $z = 4(2)$)로 표시되는 틸새 N 원자의 두 가지 구별 가능한 배열을 만들 수 있다.

[0074] 도 5b에 표시된 H_f 값을 보면, N 첨가가 Fe-Ni-N 시스템의 열 안정성을 향상시키고, 'Structure-1'이 'Structure-2' 보다 $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0.01 eV/atom) 만큼 안정적이다. 이 두 구조는 에너지적으로 경쟁하기 때문에 실제 샘플에서는 추가 N 원자가 'Structure-1' 및 'Structure-2' 형태로 틸새 사이트를 차지할 수 있다.

[0075] 도 5c는 z 에 따른 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ 의 K_u 를 나타낸다.

[0076] 특히, K_u 는 $z = 0$ (또는 L1_0 -FeNi)에서 $0.68 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 에서 $z = 4(1)$ 에서 $2.0 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 으로 증가한다. $z = 4(2)$

에서 $3.94 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ 의 매우 높은 K_u 를 나타내나, $z = 4(1)$ 보다 덜 안정적이며, 이 K_u 는 실온에서 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($4.5 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$)의 K_u 의 80% 이상이다. 또한, Structure-2는 Structure-1(1.35 T)보다 더 큰 $\mu_0 M_s$ (1.40 T)를 나타낸다.

[0077] 한편, 고유 자기 특성(intrinsic hard magnetic properties)들을 확인하고, 표 2에 나타냈다. 표 2는 $z = 0, 2, 4(1)$ 및 $4(2)$ 에 대해 실험 결과와 이론적인 고유 자기 특성을 각각 나타낸다.

표 2

	K_u		$\mu_0 M_s$		$(BH)_{\text{max}}$		$\mu_0 H_a$		κ		T_c	
	Pres.	Exp.	Pres.	Exp.	Pres.	Exp.	Pres.	Exp.	Pres.	Exp.	Pres.	Exp.
$x = 0; z = 2$	0.60	0.4 - 1 ^a	2.23	2.22 ^a	124.5	20 ^b	6.53	9.5 ^a	0.38	0.53 ^c	932	813 ^d
$x = 0.5; z = 0$	0.68	0.6 - 1.3 ^e	1.67	1.6 - 1.65 ^e	70.2	...	10.03	9.3 ^f	0.54	0.68 ^g	835	647 - 823 ^h
$x = 0.5; z = 2$	1.81	...	1.41	...	49.4	...	32.3	...	1.08	...	720	...
$x = 0.5; z = 4(1)$	2.00	...	1.35	...	45.6	...	37.2	...	1.17	...	334	...
$x = 0.5; z = 4(2)$	3.94	...	1.4	...	48.9	...	70.6	...	1.59	...	325	...
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}^i$	...	4.5	...	1.57	...	56	...	78.8	...	1.59	...	585

[0078]

[0079] 표 2를 보면, 전반적으로 Fe_{16}N_2 및 FeNi 의 경우, 이론적 및 실험 결과가 유사하였다. z 가 증가함에 따라 $\mu_0 H_a$ 및 κ 가 증가하는 것은, K_u 가 증가하고 $\mu_0 M_s$ 가 감소함에 기인한다.

[0080] 특히, $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ ($(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_4$)는 32.3 kOe (37.2 kOe)의 높은 $\mu_0 H_a$ 를 나타내고, κ 는 최대 1.08 (1.17)을 나타냈다. 현상학적으로 $\kappa > 1$ 인 소재는 경자석으로 분류된다.

[0081] 표 2에 나타난 본 발명의 실시예에 따른 영구 자석의 고유 자기 특성은 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 의 실온 실험 값에 가깝거나 50% 이상이다. 그러나, 실제 샘플은 다양한 구조적 결함(structural defects), 하위 상(subphases) 및 하위 영역(subdomains)이 포함될 수 있다.

[0082] 분자동역학 시뮬레이션을 사용하여 Heisenberg 모델을 기반으로 자화 동역학(magnetization dynamics)을 조사하고 큐리 온도(T_c)를 추정하였다. Heisenberg spin Hamiltonian은 하기 식 2로 표시된다.

[0083] [식 2]

[0084]
$$H = -(1/2) \sum_{i \neq j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - K_u \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{e})^2,$$

[0085] (식 2에서, 상기 J_{ij} 는 i 사이트의 $\mathbf{S}_i$ 와 j 사이트의 $\mathbf{S}_j$ 두 스핀 간의 교환 결합 상호 작용을 나타낸다.)

[0086] 본 발명에서는, DFT 계산 시간을 최적화하기 위해, J_{ij} 는 장거리 상호 작용이지만, 첫 번째(1NN)에서 세 번째 가장 가까운 이웃(3NN) 상호 작용만을 고려하였다.

[0087] Fe_{16}N_2 및 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_z$ ($z = 0, 2$, 및 $4(1)$)의 J_{ij} 값은 도 6a(1NN) 및 도 6b(2NN 및 3NN)에 나타났다. 양수 및 음수의 J_{ij} 는 각각 i 및 j 번째 부분 격자(sublattices)에서 스핀 모멘트 사이의 평행 및 반-평행 결합의 신호를 나타낸다.

[0088] 도 6a를 보면, Fe_{16}N_2 의 경우 1NN Fe(8h)-Fe(4d) 상호 작용은 1NN Fe(8h)-Fe(4e) 상호 작용보다 훨씬 강하다. 이는 Fe(4d)의 스핀 자기 모멘트($2.82 \mu_B$)가 Fe(4e) 원자의 스핀 자기 모멘트($2.14 \mu_B$)보다 크기 때문이다. 또한, FeNi 의 경우, $J_{\text{Fe-Fe}}(1\text{NN}) > J_{\text{Fe-Ni}}(1\text{NN}) > J_{\text{Ni-Ni}}(1\text{NN})$ 로 나타났다.

[0089] 전반적으로 Ni 및 N의 추가는 도 6a에 나타난 것처럼 감소된 스핀 모멘트와 원자간 거리로 인해 1NN 상호 작용을 줄여준다. 도 6b의 2NN 및 3NN 상호 작용에서도 유사한 경향을 관찰할 수 있다.

[0090] 도 6c는 Fe_{16}N_2 및 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_z$ ($z = 0, 2$ 및 $4(1)$)의 온도에 따른 자화 특성(M/M_s)을 나타낸다.

[0091] M/M_s 곡선에서 자화 테이터를 $M/M_s = (1 \leq T / T_c)^B$ 식에 대입하여 T_c 의 절대 값을 얻었다. 그 결과, 기존의 실

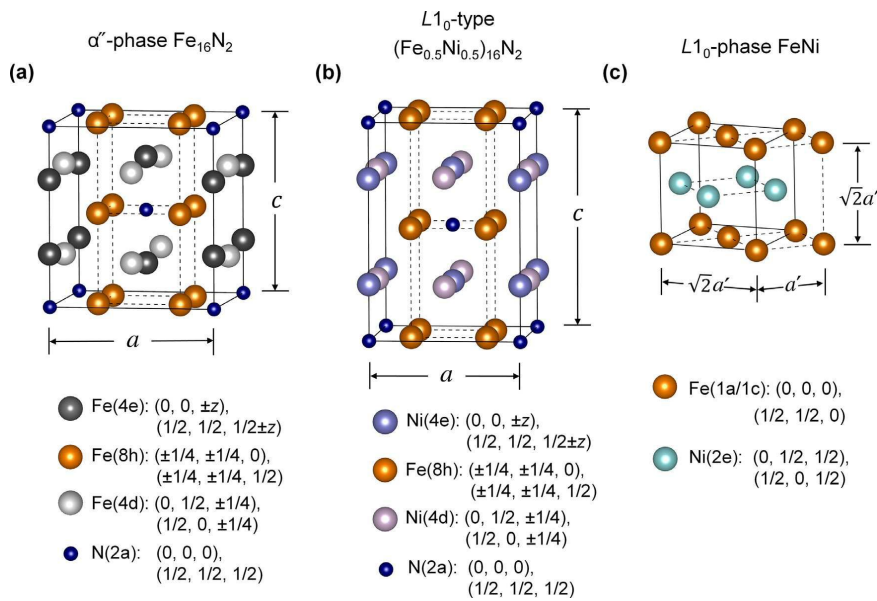
협 값(813 K 및 647 - 823 K)과 유사하게, Fe_{16}N_2 및 FeNi 에 대해 $T_c = 932 \text{ K}$ 및 835 K 를 각각 확인하였다.

[0092] $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{16}\text{N}_2$ 의 경우, T_c 는 약 720K 로, 고성능 영구 자석($T_c > 550 \text{ K}$)의 기준을 충족하였다. 반면, $z = 4$ 의 경우, T_c 는 약 330K 로 다소 감소하였다.

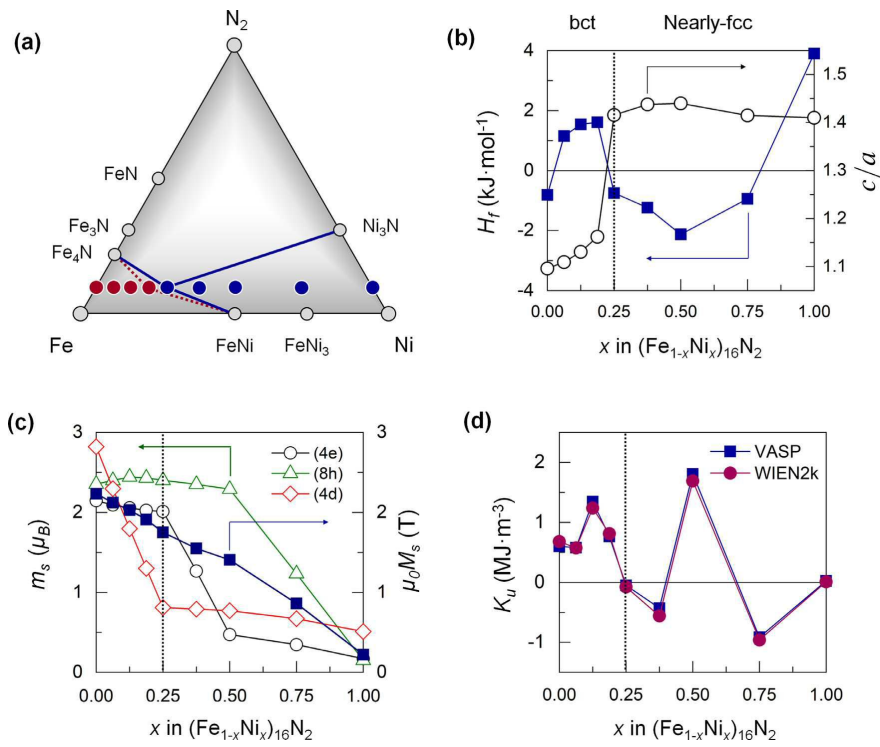
[0093] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

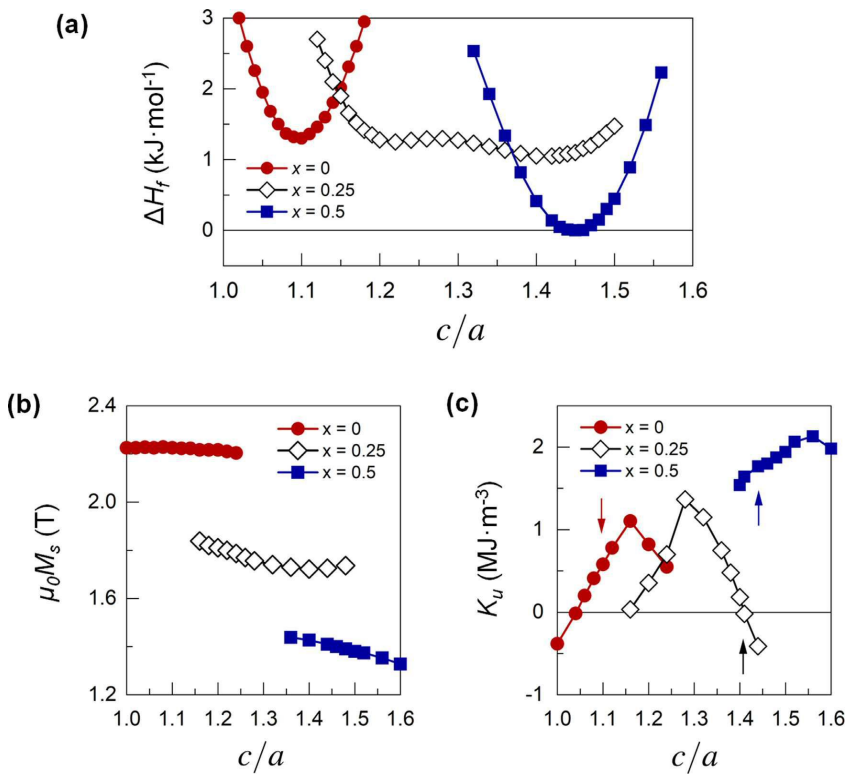
도면1



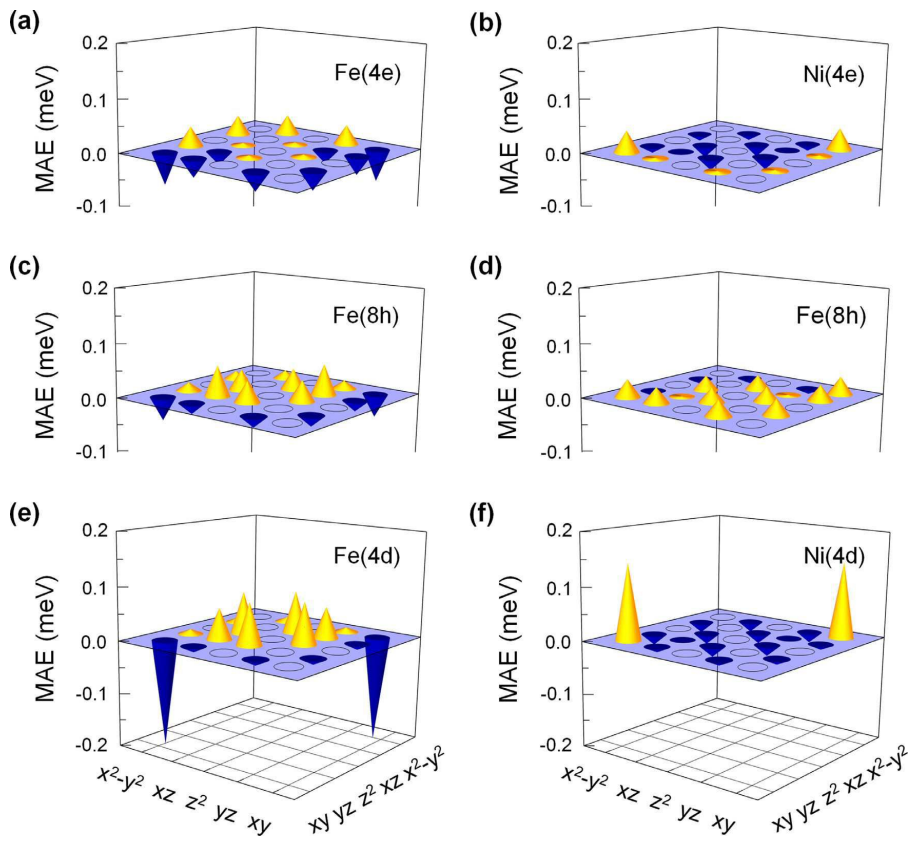
도면2



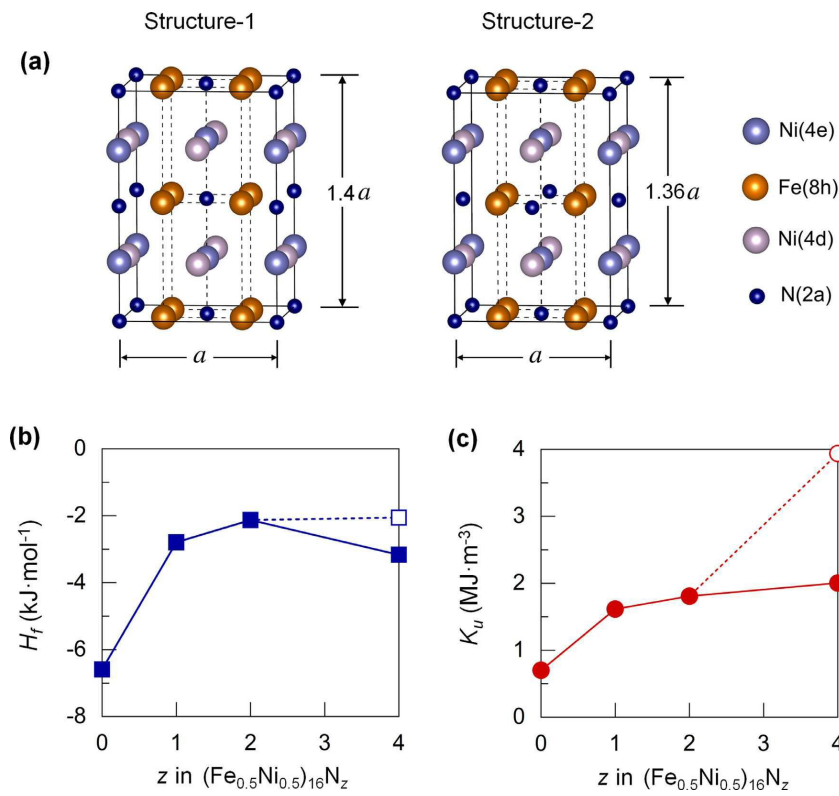
도면3



도면4



도면5



도면6

