

망간산화물 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 거대 자기 엔트로피 효과

신현수 · 주홍렬*

연세대학교 물리학과, 서울 120-749

(2000년 7월 25일 받음, 2000년 8월 18일 최종수정본 받음)

변하는 자기장을 단결정 및 다결정 망간 산화물 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 에 인가하였을 때 자기 엔트로피가 크게 변하는(거대 자기 엔트로피 변화) 현상이 관측되었다. 이 거대 자기 엔트로피 변화는 Curie 온도에서 유사 1차 상 전이에 의한 자화 값의 급격한 변화에 의한 것으로 추측된다. 이 거대 자기 엔트로피 변화와 망간 산화물 Curie 온도의 $100\text{ K} < T < 400\text{ K}$ 내의 조절 용이성은 상온을 포함한 넓은 온도에서 망간 산화물을 이용한 자기 냉각 기관의 개발 가능성을 제시하고 있다.

I. 서 론

최근 기체의 압축 팽창을 이용한 냉각 기관의 환경 친화적 대체 기술로서 자기 열 효과(magnetocaloric effect)를 이용한 자기 냉각 기관 개발에 관심이 집중되고 있다 [1, 2]. 이 자기 열 효과는 1881년 Warberg에 의해서 처음으로 발견되었으며[3], 외부 자기장의 변화에 따라 물질내의 스핀 엔트로피가 변하게 되고 이에 따라 격자에서 스핀으로(외부 자기장이 감소할 때) 또는 스핀에서 격자(외부 자기장이 증가 할 때)로 열이 이동하는 현상을 이른다. 자기 열 효과를 이용한 냉각 기관은 에너지 효율이 높고 오존층 파괴의 주범이 되고 있는 프레온 가스를 사용하지 않는 관계로 본질적으로 환경 친화적이고 고체 냉매를 사용하는 관계로 소형화가 가능하다는 장점이 있다. 지금까지 자기 냉각을 위한 자기 열 효과에 관한 연구는 두 종류의 물질, 상자성 염(paramagnetic salt)과 강자성체 물질(ferromagnetic materials)에 집중되어 왔다. 상자성 염은 기체를 이용한 냉각 방식이 적용되지 않는 극저온($T < 15\text{ K}$)에서의 냉각을 위하여 개발, 이용되었고 강자성체는 자기적 열 효과가 자기적 전이 온도(T_C) 근방에서 최고이므로 고온($T > 20\text{ K}$)에서의 자기 냉각을 위하여 개발되었다. 자기 냉각을 이용한 냉장고, 에어컨 등의 냉각 기관을 설계함에 있어서 가장 중요한 부분은 상온 근처에서 자기적 엔트로피 변화가 큰 물질, 즉 상온 근처 T_C 를 가지는 자기 열 효과가 큰 강자성 물질을 개발하는 것이다. 이를 위하여 본 연구에서는 T_C 가 도핑(alkaline metal doping) [4], 희소 원소(rare earth) 치환[5], 산소 함량[6] 등의 조절에 의해 100 K 에서 400 K 의 상온을 포함한 넓은 온도 범위에서 조절이 가능한 망간산화물의 자기 엔트로피 변

화에 관한 연구를 하였다. 본 연구에서는 단결정 및 다결정 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) 시료를 이용하였고 이들 시료에서 구한 자기 엔트로피의 변화는 가장 잘 알려진 자기 냉각 물질인 Gd에 비하여 경자석(Hard ferromagnet)에서 얻을 수 있는 자기장 값인 $H = 2\text{ T}$ 에서 30 % 이상 큰 자기 엔트로피 변화 값을 가지는 것에 대해 알 수 있었다. 망간 산화물이 이처럼 거대 자기 엔트로피 변화를 보이는 이유는 T_C 에서 자기적 폴라론(magnetic polaron)의 붕괴에 따라서 격자 구조의 급격한 변화하고 이로 인하여 자기적인 전이가 유사 1차 상전이(pseudo 1st order transition)를 하는 것에 기인 한 것으로 분석된다.

II. 실험 방법

본 실험에서는 거대 자기 엔트로피 효과를 측정하기 위하여 단결정 및 다결정 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO)를 사용하였다. 단결정 LCMO는 고상반응법으로 제조한 다결정 LCMO를 지름 6 mm 길이 80 mm의 원통형태로 냉 압축(cold press)하여 1300°C 로 열처리 한 후 4개의 할로겐 램프가 장착된 Floating Zone Furnace를 이용하여 제작하였다[7]. 다결정 LCMO는 La_2O_3 , CaCO_3 , MnO_2 를 적정 당량비로 잘 혼합한 후(La_2O_3 는 혼합 전 수분을 제거하기 위하여 680°C 에서 6시간 건조시켰음) 1180°C 에서 5시간, 1280°C 에서 12.5시간 열 처리 하였다. 또 상온까지 200°C/hr 로 냉각시킨 후 유발을 이용하여 잘 혼합시켰다. 단일 상이 될 때까지 동일한 방법으로 열처리 및 혼합을 반복한 후 유압프레스를 사용하여 pellet 형태로 압착한 후 1400°C 에서 30시간 열처리하였다. 시료의 결정구조 및 격자 상수를 결정하기 위하여 $\text{CuK}\alpha$ 를 사용하는 MAC사의

X선 회절장치를 이용하였다. 주사속도는 분당 0.5°로 하여 0.02° 간격으로 20° ≤ 2θ ≤ 80°의 영역을 측정하였다. 전기 저항 측정은 시료를 직육면체로 절단한 후(전형적인 시료의 크기는 약 4×1×0.5 mm³였음) 실험실에서 제작한 저항측정장치를 이용하여 4단자 탐침법으로 100 K ≤ T ≤ 300 K 범위에서 측정하였다. 자화값 측정은 양자 간섭자력계(squid magnetometer)를 사용하여 0 T < H < 5 T, 5 K ≤ T ≤ 300 K 범위에서 자화값을 측정하였다. 이때 소거자기장을 최소화하기 위해 외부 자기장은 시료의 장축 방향으로 인가하였다. 자기 엔트로피를 계산하기 위하여 T_c 근처에서의 등온 자기화(isothermal magnetization)를 측정하였다. 단결정 LCMO의 경우는 202 K-244 K까지 2 K 단위로, 다결정 LCMO의 경우는 220 K-280 K까지 3 K 단위로 0 T ≤ H ≤ 5 T 범위에서 등온 자기화 값을 측정하였다. 온도 변화에 의한 자기화 값의 오차를 최소화하기 위하여 각 온도에서 온도가 안정화 될 만큼 충분한 시간(10분)을 기다린 후에 등온 자기화 값을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 단결정 LCMO를 분쇄하여 만든 분말의 X선 회절 실험결과이다. 그림에 나타난 것처럼 단결정 LCMO는 유사 단순 입방 페로브스카이트(pseudo cubic perovskite) 구조였고 격자 상수는 a = 3.865(±0.005) Å였다. 다결정 LCMO도 단결정과 같은 구조를 가지고 있었고 격자상수 a = 3.868(±0.005) Å였다. 단결정과 다결정의 격자 상수는 실험 오차 내에서 같은 값이고 이는 다른 연구진에 의한 보고와 일치한다[8].

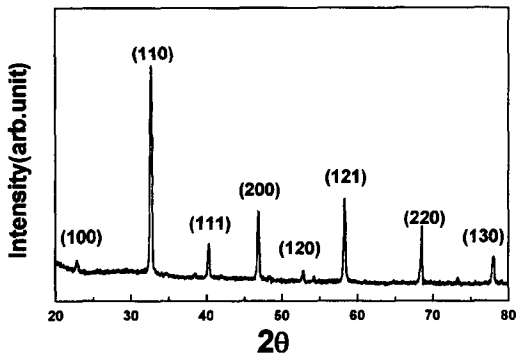


Fig. 1. Powder X-ray diffraction (theta-2theta scan) pattern of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, which was crushed from single crystalline La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃, at room temperature.

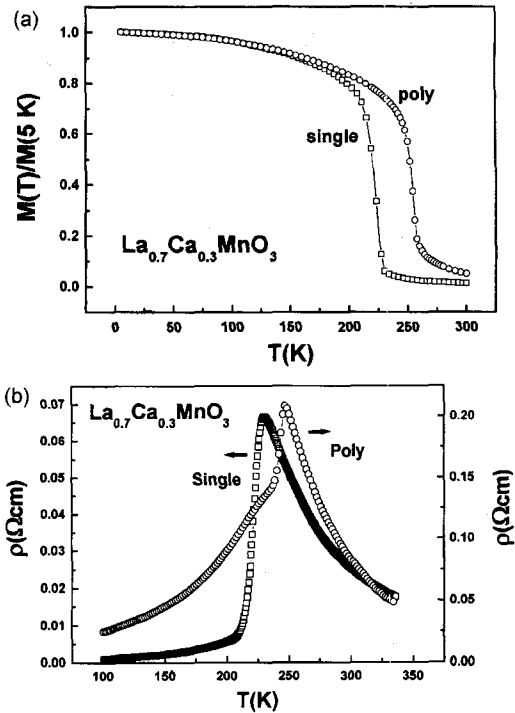


Fig. 2. (a) Temperature dependence of the normalized magnetization $M(T)/M(5 K)$ of the single crystalline and the polycrystalline La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃. Applied field was 0.3 T for the single crystal (□) and 1 T for the polycrystal (○). (b) Temperature dependence of the resistivity $\rho(T)$ of the single crystalline (□) and the poly crystalline (○) La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃.

단결정 LCMO와 다결정 LCMO의 5 K에서의 등온 자기화(M vs. H) 측정 결과, 단결정 LCMO의 포화 자기장 (saturation field)은 약 0.1 T 다결정 LCMO의 포화 자기장은 약 0.5 T였다. 이 둘 시료에 대하여 포화 자기화 값보다 약간 큰 자기장을 가한 후(단결정 LCMO에는 0.3 T를 다결정 LCMO에는 1 T를 가하였다) 자기화 값의 온도 의존성을 측정하였다. Fig. 2(a)는 단결정 LCMO와 다결정 LCMO 시료의 대해 규격화된 자화값의 온도 의존성 $M(T)/M(T=5 K)$ 을 보여 주고 있다. 단결정 LCMO의 5 K에서 자화값 $M(T=5 K, H=1 T)$ 는 96.5 emu/g였고 다결정 LCMO는 5 K에서 자화값 $M(T=5 K, H=1 T)$ 은 100 emu/g로서 이는 LCMO내의 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 이온들이 모두 정렬되어 있다는 가정으로 구한 이론적인 최대치 $97.3 \text{ emu/g} (= N g \mu_B \langle S \rangle_{\text{ave}}$, N: 단위 질량 당 단위세포의 수, g: 자기 회전비율, μ_B : 보어 마그네톤, $\langle S \rangle_{\text{ave}}$: Mn 이온들의 평균 스핀 값)와 3%내에서 일치한다[9]. 강자성-상자성 전이온도 T_c를 전이 영역에서 자기화 값의 온도 의존

곡선의 변곡점으로 정의하였을 때 T_C 가 단결정 LCMO의 경우는 220 K, 다결정 LCMO의 경우는 250 K였다. 이는 일반화된 Arrot의 계산법을 이용하여 계산한 상전이 온도 다결정 LCMO의 경우 $251(\pm 2)$ K, 단결정 LCMO의 경우 $220(\pm 2)$ K과 일치하였다[10]. 단결정 LCMO와 다결정 LCMO의 X선 회절 결과 격자 상수가 약 $a = 3.87 \text{ \AA}$ 로 일치함에도 불구하고 T_C 가 30 K 가량 차이가 나는 것은 두 시료를 만드는 과정에서 조건의 차이로 인해 금속 이온 혹은 산소 함량의 미세한 차이 때문에 발생한 것으로 추정되고 망간 산화물의 조성 성분 변화에 매우 민감함을 나타낸다[11]. Fig. 2(b)는 단결정 및 다결정 LCMO의 전기 저항의 온도의존성 $\rho(T)$ 을 보여주고 있다. 단결정 LCMO와 다결정 LCMO시료는 전형적인 망간 산화물 단결정 및 다결정이 보여주는 전기 저항의 형태를 보여주고 있다. 일반적인 금속 및 산화물 금속과 달리 망간 산화물의 경우 저항의 최고치 ρ_{\max} 가 $T(\rho_{\max})$ 에서 존재하고 $T > T(\rho_{\max})$ 에서는 반도체로서의 거동을, $T < T(\rho_{\max})$ 에서는 도체로서의 거동을 보이고 있다. 온도가 $T(\rho_{\max})$ 아래로 감소할 때 단결정은 전기 저항이 급격히 감소하고 다결정은 grain boundary 효과로 인하여 220 K 근방에서 굴곡(shoulder)을 가지면서 전기저항이 상대적으로 완만하게 감소하였다. 단결정 LCMO는 ρ_{\max} 가 T_C 보다 10 K 높은 230 K에서 약 $0.067 \Omega\text{cm}$ 였고 다결정 LCMO는 T_C 보다 약 3 K 낮은 247 K에서 약 $0.21 \Omega\text{cm}$ 였다. 또한 단결정 LCMO의 100 K에서 저항은 $8.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이고 다결정 LCMO는 100 K에서 $0.025 \Omega\text{cm}$ 였다. 단결정 LCMO의 경우 $\rho_{\max}/\rho(T = 100 \text{ K}) = 75.3$ 이고 다결정 LCMO의 경우 $\rho_{\max}/\rho(T = 100 \text{ K}) = 8.4$ 의 값을 가졌다. 일반적으로 망간 산화물의 경우 ρ_{\max} 는 T_C 에 의존하고 T_C 가 높을수록 감소하는 것으로 알려져 있다[4]. 다결정의 경우 T_C 가 단결정 보다 높은데도 ρ_{\max} 값이 단결정의 경우보다 큰 것은 grain boundary가 전기 저항에 큰 영향을 미치기 때문으로 알려져 있다[12].

자기엔트로피를 계산하기 위해 등은 자기화를 측정하였다. 단결정 LCMO의 경우 T_C 가 220 K이므로 자기 엔트로피 변화가 최대인 T_C 를 중심으로 $T_C + 24 \text{ K}$ ($= 244 \text{ K}$), $T_C - 16 \text{ K}$ ($= 204 \text{ K}$) 범위에서 $\Delta T = 2 \text{ K}$ 으로 자기장을 0 T에서 5 T까지 변화시키면서 등은 자기화를 측정하였다 (Fig. 3(a)). 다결정 LCMO의 경우 $T_C + 30 \text{ K}$ ($= 280 \text{ K}$), $T_C - 30 \text{ K}$ ($= 220 \text{ K}$) 범위에서 $\Delta T = 3 \text{ K}$ 으로 자기장을 0 T에서 5 T까지 변화시키면서 등은 자기화를 측정하였다 (Fig. 3(b)). 열 역학이론에 따르면 자기 엔트로피(S_M)과

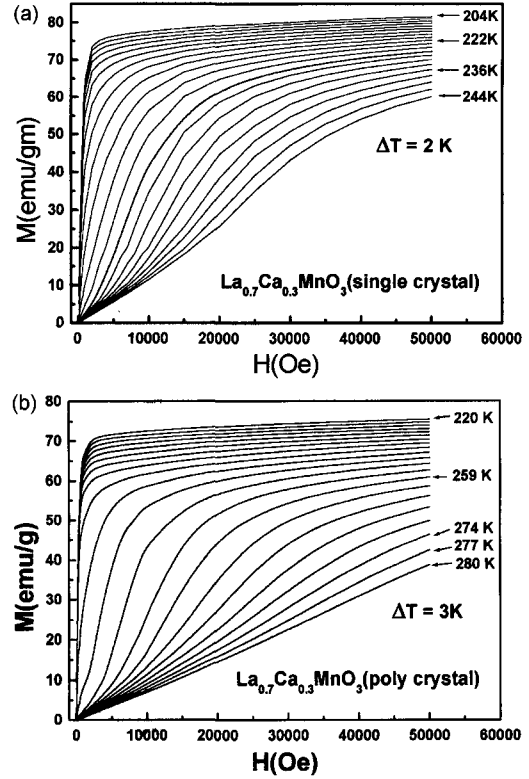


Fig. 3. Isothermal magnetization for (a) the single crystal $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, and (b) the poly crystal $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$.

자기화 값(M) 사이의 Maxwell의 관계식은 다음과 같이 주어진다[13-15].

$$\left(\frac{\partial S_M}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \quad (1)$$

따라서 특정 온도에서 T에서 외부 자기장에 의한 자기 엔트로피 변화는 식 (1)을 H를 변수로 적분을 수행하여 다음 식으로 구해진다.

$$\Delta S_M(T, H) = S_M(T, H) - S_M(T, 0) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (2)$$

또 식 (2)의 우변은 근사적으로

$$\int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1})_H \Delta H_i \quad (3)$$

로 쓸 수 있다. 따라서 식 (2) 좌변과 식 (3)의 우변이 같으므로

$$|\Delta S_M(T, H)| = \sum_i \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (M_i - M_{i+1})_H \Delta H_i \quad (4)$$

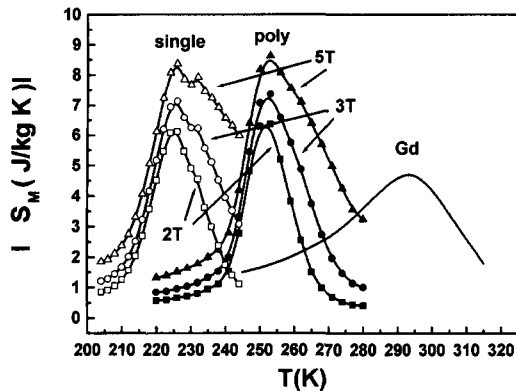


Fig. 4. Temperature dependence of magnetic entropy change $\Delta S_{\text{mag}}(T, H)$ for the single crystalline and the polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ under $H = 2 \text{ T}$, 3 T , and 5 T . The data for magnetic entropy change of Gd under $H = 2 \text{ T}$ are from ref. [16].

가 된다. 여기서 M_i 와 M_{i+1} 은 각각 절대온도 T_i 와 T_{i+1} 에서 자기장을 H 로 인가한 후 측정된 자기화 값이다. 등간격의 자기장 값에 따른 자기화 값의 변화를 계산하기 위하여 실험 데이터를 등 간격으로 내삽법(intrapolation)을 이용하여 $\Delta H = 200 \text{ Oe}$ 가 되도록 데이터를 변경한 후 식 (4)를 이용하여 자기 엔트로피 변화 $|\Delta S_M(T, H)|$ 를 계산하였다(Fig. 4). 단결정 LCMO와 다결정 LCMO의 경우 모두 $\Delta S_M(T, H)$ 이 T_C 보다 약 5 K 높은 곳에서 최대가 되었고 그 온도에서 멀어짐에 따라 감소하였다. 우선 단결정 LCMO의 경우 226 K에서 자기 엔트로피 변화 $|\Delta S_M(T, H = 2 \text{ T})|$, $|\Delta S_M(T, H = 3 \text{ T})|$, $|\Delta S_M(T, H = 5 \text{ T})|$ 는 각각 6.1 J/kg K, 7.1 J/kg K, 8.4 J/kg K였다. 다결정 LCMO의 경우 253 K에서 자기 엔트로피 변화 $|\Delta S_M(T, H = 2 \text{ T})|$, $|\Delta S_M(T, H = 3 \text{ T})|$, $|\Delta S_M(T, H = 5 \text{ T})|$ 는 각각 6.4 J/kg K, 7.4 J/kg K, 8.6 J/kg K였다. 경자석(Hard ferromagnet)에서 얻을 수 있는 자기장 값인 $H = 2 \text{ T}$ 이므로 2 T에서 얻을 수 있는 자기 엔트로피 변화량은 자기 냉각 효과의 상업적인 응용을 위하여 중요하다. 외부 자기장이 $H = 2 \text{ T}$ 인 가 되었을 경우 단결정 LCMO와 다결정 LCMO는 자기 엔트로피의 변화 $|\Delta S_M(T, H = 2 \text{ T})|$ 는 약 6 J/kg K이다. 이 결과는 현재 가장 잘 알려진 자기 냉각 물질인 Gd의 $|\Delta S_M(T, H = 2 \text{ T})| = 4.7 \text{ J/kg K}$ 보다 30% 이상 큰 값이다[16]. 자기엔트로피 효과는 T_C 근처에서 최대로 나타나고 이는 T_C 가 달라지면 자기엔트로피 효과가 큰 온도가 달라지게 된다. 망간산화물의 경우 T_C 가 산소 함량 및 조성비에 따라 100 K에서 400 K로 변화함으로 상온에서 거대 자기

엔트로피를 가진 망간 산화물을 개발 할 수 있을 것으로 예상된다.

IV. 결 론

Floating zone 방법과 고상반응법으로 제작한 유사 단순 입방 페로브스카이트(격자 상수 $a \sim 3.87 \text{ \AA}$) 구조를 가진 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) 단결정 및 다결정 시료를 이용하여 자기 엔트로피의 변화 $\Delta S_M(T, H)$ 를 등온 자기화 값 측정을 통하여 계산하였다. 단결정 및 다결정 LCMO의 경우 T_C 보다 5 K 높은 226 K와 255 K에서 $|\Delta S_M(T, H)|$ 가 최대로 나타났다. 단결정 및 다결정의 경우 모두 경자석(Hard ferromagnet)에서 얻을 수 있는 자기장 값인 $H = 2 \text{ T}$ 에서 자기 엔트로피 변화 $|\Delta S_M(T, H = 2 \text{ T})|$ 는 약 6 J/kg K로서 현재 가장 잘 알려진 자기 냉각 물질인 Gd의 $|\Delta S_M(T, H = 2 \text{ T})| = 4.7 \text{ J/kg K}$ 보다 30% 이상 큰 값이다. 망간 산화물의 경우 T_C 가 상온을 포함한 넓은 영역($100 \text{ K} < T_C < 400 \text{ K}$)이고 자기 엔트로피 변화가 크므로 상온 자기 냉매로서의 망간 산화물에 대한 체계적이고 종합적인 연구가 요구된다.

감사의 글

다결정 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 시료를 보내 주신 포항 공대의 정윤희 교수님께 감사드립니다. 단결정 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 시료를 보내 주신 표준 연구소의 허남희 박사님께도 감사드립니다. X선 분석에 도움을 주신 남윤성씨, 많은 조언을 주신 이재은 씨께도 감사를 드립니다. 이 논문은 1998년 한국 학술진흥 재단의 학술연구비에 의하여 지원되었음.

참 고 문 헌

- [1] K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, J. Appl. Phys. **85**, 5365(1999).
- [2] X. X. Zhang, J. Tejada, Y. Xin, G. F. Sun, K. W. Wong, X. Bohigas, Appl. Phys. Lett. **69**, 3596(1996)
- [3] E. Warberg, Ann. Phys. Chem. **13**, 141(1881).
- [4] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Phys. Rev. B. **51**, 14103(1995).
- [5] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg, Phys. Rev. Lett. **75**, 914(1995).
- [6] H. L. Ju, J. Gopalakrishnan, J. L. Peng, Qi Li, G. C. Xiong, T. Venkatesan, and R. L. Greene, Phys. Rev. B. **51**, 6143(1995).
- [7] Chang Seop Hong, Wan Seop Kim, Eun Ok Chi, Kyu

- Won Lee, Nam Hwi Hur, unpublished.
- [8] N. Moutis, I. Panagiotopoulos, M. Pissas, and D. Niarchos, *Phys. Rev. B* **59**, 1129(1999).
- [9] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1986).
- [10] H. L. Ju, J. E. Lee, H. S. Shin, unpublished.
- [11] H. L. Ju, C. Kwon, Qi Li, R. L. Greene, and T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2108(1994).
- [12] X. L. Wang, S. X. Dou, H. K. Liu, M. Ionescu, and B. Zeimet, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 396(1998).
- [13] Z. B. Guo, J. R. Zhang, H. Huang, W. P. Ding, and Y. W. Du, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 904(1997).
- [14] V. K. Percharsky, K. A. Gschneidner Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 44(1999).
- [15] Z. B. Guo, Y. W. Du, J. S. Zhu, H. Huang, W. P. Ding, and D. Feng, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1142(1997).
- [16] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4494(1997).

Large Magnetic Entropy Change in Single Crystalline and Polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

H. S. Shin and H. L. Ju*

Department of Physics, Yonsei University 134 ShinChon-Dong, Seodaemun-Gu, Seoul 120-749, Korea

(Received 25 July 2000, in final form 18 August 2000)

Large magnetic entropy change in single crystalline and polycrystalline perovskite manganites $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ has been observed as magnetic field is changed. The large magnetic entropy change is believed to be caused by the abrupt reduction in magnetization as a result of 1st order-like magnetic transition. The large magnetic entropy change and easiness of the Curie temperature manipulation in the temperature range $100 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$ make the manganite perovskites useful for magnetic refrigerants over a wide temperature range including room temperature.