

열처리 온도에 따른 La-manganite의 자기열량효과의 변화에 관한 연구

박일진, 홍순천, 이용혜, 홍종수, 김진모, 김삼진*, 김철성
국민대학교 물리학과

1. 서론

Manganite 산화물은 초거대 자기저항효과를 비롯하여 스핀, 전하, 궤도 정렬과 같은 다양한 물리적 특성에 의해 높은 응용성을 가짐과 동시에 많은 이론적 연구가 가능한 물질로 많은 주목을 받고 있다. 최근, manganite 산화물에서 뛰어난 자기열량효과가 관측이 되고 manganite에서의 자기열량효과의 근원 및 자기열량효과의 제어에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 많은 자기냉각 후보 물질 중 manganite 산화물이 자기냉각물질로 각광받고 있는 이유는 자기열량효과의 높은 효율, 화학적으로 안정적인 구조, 전이온도의 조절이 용이하다는 점 등이 있다[1-4]. 본 연구에서는 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ 의 조성을 갖는 La-manganite를 다양한 열처리 온도 하에서 제조를 하고 그에 따른 자기열량효과의 변화와 자기적 특성의 변화에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ 는 sol-gel법으로 합성하였으며 출발시료는 고순도의 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 그리고 Fe isotope를 사용하였으며 용매로는 Methanol과 증류수를 사용하여 액상인 sol을 제조하였다. 제조된 sol을 120°C에서 48시간 동안 건조하여 400°C 온도에서 유기물을 증발시킨 후 1000°C, 1200°C, 1400°C로 열처리하여 단일상의 시료를 제조하였다.

제조된 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ 시료의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절실험을 하였고, 실험결과를 Rietveld 분석법을 이용하여 분석하였다. 시료의 간접적인 자기열량효과를 측정하기 위하여 진동시료형자화율 측정기(VSM)을 이용하여 외부자기장의 변화에 따른 자기모멘트의 변화를 측정하여 자기엔트로피의 변화를 계산하였다. 미시적 자성 측정 및 Fe 이온들의 상태를 알아보기 위해 Mössbauer 분광기를 사용하였고 4.2 K부터 큐리 온도까지 Mössbauer 스펙트럼을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ 시료의 X-선 회절 실험에 대한 분석은 Rietveld 분석법을 이용하여 분석하였고, 분석 결과 $Pnma$ 의 space group을 갖는 perovskite 구조임을 확인 할 수 있었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 격자상수의 변화 및 결정구조의 변화는 관측되지 않았으나, 자기엔트로피의 변화는 Fig. 2에 제시한 것과 같이 증가하였다. 자기엔트로피의 변화는 시료의 열처리 온도가 1000°C, 1200°C, 1400°C일 때, ΔH 가 1.5 T에서 각각 1.6, 3.6, 5.5 J/kg · K로 계산되었으며, 최대 엔트로피 변화가 나타나는 온도는 242 K으로 관측되었다. 열처리 온도의 증가에 따라 시료의 큐리온도는 270, 260, 253 K으로 감소하는 것으로 관측되었다. Mössbauer 분광 실험 결과, 4.2 K에서 철의 이온상태는 +3과 +4가 공존하며 그 분포는 각각 89%, 11%로 분석되었다. $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ 의 경우 열처리 온도가 증가할수록 결정구조의 큰 변화를 수반하지 않으면서 자기엔트로피의 큰 변화가 나타났으며, 이와 같은 현상은 double-exchange 모델에 의해 전이금속의 이온상태의 비율이 열처리 온도에 따라 변화하는 것으로 해석할 수 있다.

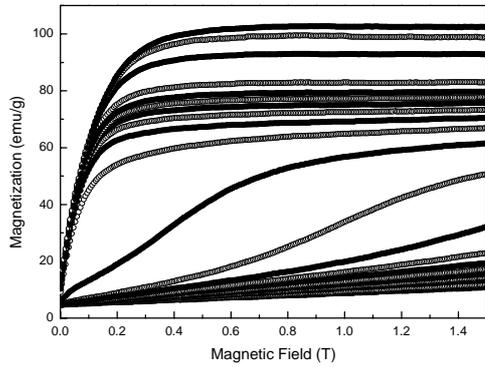


Fig. 1. Magnetic field dependence of the magnetization at various temperature for $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ sintered at 1400°C .

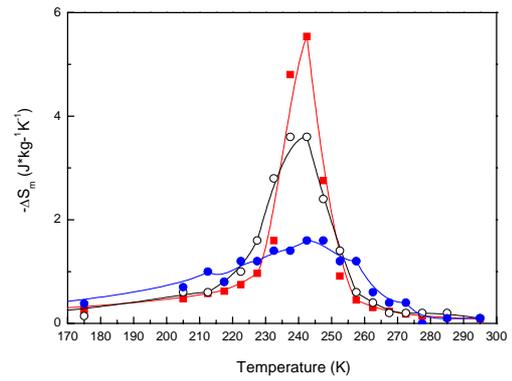


Fig. 2. Temperature dependence of magnetic entropy changes for $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{0.99}^{57}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ sintered at 1000°C , 1200°C , 1400°C .

참고논문

- [1] J. Yang, Y. P. Lee, and Y. Li, J. Appl. Phys 102, 033913 (2007).
- [2] M. H. Phan, N. D. Tho, N. Chau, S. C. Yu, and M. Kurisu, J. Appl. Phys 97, 103901 (2005).
- [3] M. H. Phan, H. X. Peng, S. C. Yu, N. D. Tho, and N. Chau, J. Magn. Magn. Mater. 285, 199 (2005).
- [4] D. L. Rocco, R. A. Silva, A. M. Carvalho, A. Coelho, J. Andreeta, S. Gama, J. Appl. Phys 97, 10M317 (2005).