

La_{0.7}Ba_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO₃의 자기열량효과

장동민, 황종순, 김경섭, 유성초*

충북대학교 물리학과, 충북 청주시 흥덕구 개신동 12번지, 청주 361-763

1. 서론

본 연구에서는 페로브스카이트 구조를 지니고 있는 란타늄 망간산화물인 La_{0.7}Ba_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO₃(x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.06, 0.07, wt.%) 합금에 대하여 자기열량효과 연구를 수행하였다. 이들 재료는 Gd 계열의 재료에 비해 비록 낮은 자기열량효과를 보이지만 제조하기가 쉽고 원가가 저렴한 장점을 가지고 있어서 유용한 자기냉각 소재로서 기대 되고 있는 물질이다. 본 논문에서는 Mn 대신 Ni 를 치환함에 따른 큐리온도의 변화와 자기열량효과의 변화를 관측하였다. 시료진동형 자력계 (VSM) 를 이용하여 자기적인 특성을 측정하였으며, 자기엔트로피 변화를 알아보기 위하여 큐리온도 근처에서 자기장의 변화에 따른 시료의 자기모멘트의 변화를 측정하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 La_{0.7}Ba_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO₃ 합금은 분말을 측량하여 혼합하여 잘 섞어주고 900°C에서 12 시간 가열한다. 이 과정을 2-3 번 반복하고 분말을 동전모양으로 압축하여 만들고 이동전모양의 샘플을 1300°C에서 24시간 가열하고 다시 갈아서 동전모양의 샘플을 만들어 가열한다. 이 과정을 2-3 번 반복한다. 시료의 구조를 분석하기 위하여 X-ray 회절 실험을 하였다. 자기적 특성은 시료진동 자력계 (VSM) 을 이용하여 100 K 부터 300 K까지의 온도영역에서 1.0 T 까지 자기장을 증가시켜가며 자기이력 곡선과 자화값의 온도 의존성을 측정하였다. 또한, 자기열량효과의 간접적인 측정방법인 자기 엔트로피 변화를 측정하기 위하여 각 합금들의 큐리온도 근처에서의 외부자기장의 변화에 따른 자화값의 변화를 측정하였다.

3. 실험결과

시료의 조성에 따른 구조적 특성을 분석하기 위하여 XRD실험을 수행하였는데 회절실험 결과로부터 분석된 La_{0.7}Ba_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO₃ (x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.06, 0.07, wt%) 시료는 조성에 상관없이 orthorhombic 구조를 보이고 있다. 그림 1은 La_{0.7}Ba_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO₃ 시료의 자화값의 온도의존성을 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Ni 의 함량이 증가함에 따라 큐리온도의 범위는 220K 에서 210K 로 감소함을 알 수 있다. 자기 엔트로피 변화와 온도 변화는 온도에 대해 자화값이 크게 변할 때 큰 값을 갖는다는 것을 알 수 있는데 자기모멘트가 가장 크게 변화할 때는 자성체의 상태가 강자성에서 상자성으로 변할 때와 같은 상변이가 일어 날 때이며 또한 인가해주는 자기장의 크기와 비례함을 알 수 있다. 따라서 자기냉동기에 사용될 자성체는 커다란 자기모멘트를 가지고 있을수록 유리하며 큐리온도가 사용하고자 하는 온도 영역, 즉 상온근

처인 재료가 가장 이상적이라 할 수 있다. 자기 엔트로피를 변화를 구하기 위하여
$$\Delta S_M = \sum_i \frac{M_{i+1} - M_i}{T_{i+1} - T_i} \Delta H$$

의 관계를 이용하여 계산을 하였다. 그림 2 는 La_{0.7}Ba_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO₃ 시료의 자기 엔트로피의 변화를 나타낸 그림이다. 자기엔트로피의 변화는 전체적으로 대략 0.3 에서 1 J/kg K 의 범위를 가지고 있을 을 알 수 있었다. 전체적으로 Ni 의 함량이 증가함에 따라 자기 엔트로피 특성은 작은 값을 지니고 있었지만 특히, x = 0.02 의 시료인 경우 340 K 의 온도 범위에서 약 3 J/kg K 의 자기 엔트로피 값이 갑자기 증가함을 알 수 있었다. 이렇게 갑자기 값이 커진 이유를 검증하기 위하여 앞으로 x = 0.02 의 범위근처에서 보다 정밀한 실험을 계획

중이다.

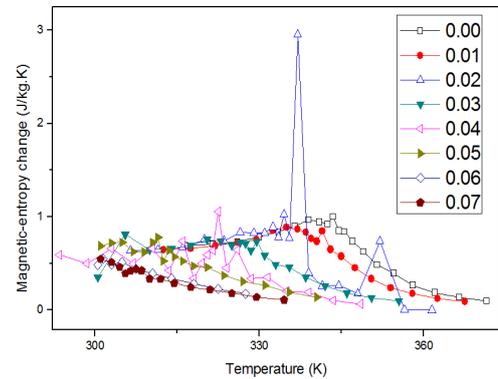
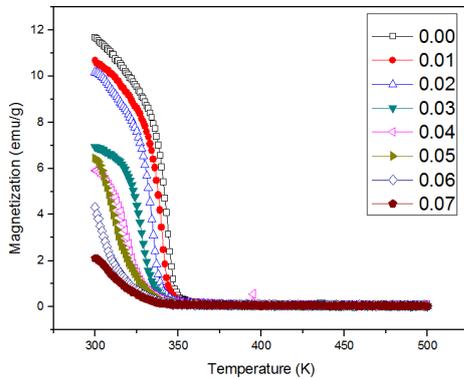


그림 1 $La_{0.7}Ba_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ 시료의 자화값의 온도의존성 그림 2 $La_{0.7}Ba_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ 시료의 온도에 대한 자기 엔트로피의 변화

4. 결론

자기냉동기의 냉매로 연구 되어진 재료는 많이 있으나 본 실험에서 사용된 망간산화물 계열은 만들기 쉬우면서 가격이 싼 장점을 가지고 있다. Gd 등 금속화합물과 비교하면 자기열량효과가 낮은 단점을 가지고는 있지만 저렴한 가격에 큰 자기열량효과를 가지고 있는 재료를 찾는 것은 중요한 과제라 할 수 있다. 본 $La_{0.7}Ba_{0.3}Mn_{1-x}Ni_xO_3$ 시료계인 경우 Ni의 함량이 증가함에 따라 자기 엔트로피 특성은 작아지는 경향을 가지고 있었지만 $x = 0.02$ 의 시료인 경우 340 K의 온도 범위에서 약 3 J/kg K로 자기 엔트로피 값이 갑자기 증가함을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

- [1] A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr and V. K. Pecharsky, J. Magn. & Magn. Mater., 367, 60 (2003)
- [2] W. Dunhui, L. Haidong, T. Shaolong, Y. Sen, S. Huang, Y. Du, Phys. Lett. A, 297, 247 (2002).
- [3] O. Tegus, E. Bruck, X. W. Li, L. Zhang, W. Dagula, F. R. De Boer, and K. H. J. Buschow, J. Mag. & Mag. Mat. 272, 2389 (2004).
- [4] E. Bruck, M. Ilyn, A. M. Tishin, and O. Tegus, J. Magn. & Magn. Mater., 290, 8 (2005)
- [5] N. Chau, D. T. Hanh, B. C. Tinh, N. H. Luong, N. D. Tho and N. H. Hai, J. Korean Phys. Soc. 52,1431(2008)
- [6] M.S. Lee, C.M. Heo, K.S. Kim, B.S. Kang, S.C. Yu, Y.S. Kim, J.Y. Kim and B.W. Lee, J. Kor. Phys. Soc. 57, 1897 (2010).