

## LaPbMnO<sub>3</sub> 합금의 자기열량효과

민성기 · 김경섭\* · 유성초 · 문영모

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

(2005년 8월 9일 받음, 2005년 8월 16일 최종수정본 받음)

본 연구에서는 페로스카이트 구조를 갖고 있는 란타넘 망간산화물인 La<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>(x=0.1, 0.2, 0.3) 합금에 대한 연구를 수행하였다. 무엇보다도 이들 재료는 다른 계열의 재료에 비해 낮은 자기열량효과를 보이거나 제조하기 쉬운 산화물이라는 것과 가격이 매우 저렴하다는 장점을 갖고 있어 유용한 자기냉각소재로서 기대가 되어지고 있는 물질이다. LaMnO<sub>3</sub> 합금에서 La를 Pb로 치환할 때 치환량에 따른 자기적 특성과 자기열량효과를 측정하였다. 자기적인 특성을 측정하기 위하여 진동시료형 자력계(VSM)를 이용하여 자기이력곡선과 자기모멘트의 온도의존성을 측정하였고 자기열량효과와 간접적인 측정방법인 자기엔트로피변화를 측정하기 위하여 큐리온도 근처에서 외부자기장의 변화에 따른 자기모멘트의 변화를 측정하였다. 자기열량효과의 직접적인 측정방법인 단일온도변화를 측정하기 위하여 제작한 cryostat을 이용하여 큐리온도 근처에서 외부자기장의 변화에 따른 LaPbMnO<sub>3</sub> 합금의 단일온도변화를 측정하였다. 특히, 본 연구에서는 Pb 치환량이 증가함에 따라 쌍교환작용(double-exchange interaction)이 작게 변화하여 자기엔트로피 변화를 크게 함을 알 수 있었다.

**주제어** : 자기열량효과, 자기냉동, 란타넘 망간산화물, 쌍교환작용 모델

### I. 서 론

자성재료에 자기장을 가해주면 가열되고 자기장을 제거하게 되면 냉각되는 성질이 있는데 이것을 자기열량효과(magnetocaloric effect: MCE)라 한다[1]. 외부 자기장이 증가할 때 자성체내의 자기모멘트들은 자기장의 방향으로 정렬을 하게 되어 엔트로피는 감소하게 된다. 단일과정에서 총 엔트로피를 변화시키지 않으려면 자성체의 온도가 올라가야 한다. 단일과정이 아닌 등온과정이면 온도는 변화하지 않고 자성체의 엔트로피만 변화( $\Delta S_M$ )가 생기게 된다. 자기열량효과는 이 엔트로피 변화를 통하여 간접적인 방법으로 측정될 수 있다. 외부자기장이 가해진 단일상태에서 외부자기장을 제거하게 되면 엔트로피는 변화가 없지만 자성체의 온도가 내려가게 된다. 이것을 단일온도변화( $\Delta T_{ad}$ )라 하는데 이처럼 단일온도변화를 측정하는 것이 자기열량효과를 직접적으로 측정하는 방법이다. 이 단일온도변화는 직접적인 측정방법이 아닌 간접방법으로도 측정 할 수 있는데 간접적인 방법으로는 엔트로피와 외부자기장에 따른 비열의 변화를 측정한 후 계산식을 이용하여 측정할 수 있다. 이러한 자성체의 엔트로피변화와 단일온도변화는 큐리온도 부근인 강자성에서 상자성으로 변하는 온도영역에서 가장 큰 값을 갖게 된다. 1926년과 1927년에 Debye[2]와 Gauque[3]가 각각 이러한 효과를 이용하여 극저온을 얻는 방법을 제안하였다. 그리고 이것은 1933년에 Giauque와 MacDougall[4]에 의해 최초로 실증되었다.

그들은 Gd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O 시료에 대해서 자기장을 8 kOe에서 0 Oe로 줄임으로써 3.4 K에서 0.53 K까지 냉각시켰다. 이들이 사용한 방법은 단일비자화법(adiabatic demagnetization)이며 이것은 극저온 냉각방법에 사용되고 있다. 이후에도 극저온에 대해서 많은 연구가 실행되어졌다. 상온에 대해서는 1976년 Brown에 의해서 보고되었는데[5] 그는 가돌리늄(Gd)을 자기냉매로 사용하여 상온에서도 자기냉동이 가능함을 보여주었다. 그 이후 순수 Gd 뿐만 아니라 Gd 합금에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 가장 대표적인 합금은 Gd-Ge-Si 합금으로 Gd보다 더 큰 자기열량효과를 보이는 물질로 알려져 있다[6-8]. 그 외에도 Gd-Dy-Co 합금[9], Gd-Mn 합금[10], Gd-Pd 합금[11] 등이 있다. 네덜란드 암스테르담 대학의 O. Tegus에 의해 2002년에 발표된 MnFe(P, As) 합금[12-14] 또한 매우 큰 자기열량효과를 보이는 물질로 알려졌다. 그밖에도 Ni-Mn-Ga 합금[15, 16], Mn-As-Sb 합금[17], La-Fe-Si 합금[18, 19] 등이 알려져 있다. 한편, 란타넘 망간산화물합금은 자기장을 가하면 물질의 저항이 변하는 초거대자기저항(Colossal magnetoresistance: CMR) 현상에 대해 많은 연구가 이루어졌는데 최근 자기열량효과에 관심이 커지면서 자기열량효과를 나타내기 위한 조건에 적합한 특성을 갖고 있던 본 재료들에 대해 자기열량효과에 관한 연구를 시작하게 되었다. 이 재료의 구조는 페로스카이트 구조를 갖고 있으며 다른 재료에 비해 낮은 자기열량효과를 보이거나 제조하기 쉬운 산화물이라는 것과 가격이 매우 저렴하다는 장점을 갖고 있어 앞으로 새로운 자기냉각소재로 많은 응용가능성을 지닐 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서는 이러한 페로스카이트

\*Tel: (043) 261-3327, E-mail: kkim@chungbuk.ac.kr

구조를 갖고 있는 란타늄 망간산화물인 LaMnO<sub>3</sub> 합금에서 La를 Pb로 치환할 때 치환량에 따른 자기적 특성과 자기열량 효과를 측정하였다.

## II. 자기냉동과 자기열량효과

Fig. 1은 증기압축식 냉동기와 자기냉동기의 기본 원리를 비교한 그림이다. 위쪽은 증기압축식의 원리를 나타내었고 아래쪽은 자기냉동기의 원리를 나타내었다. 실린더가 압축을 하듯 자기장이 증가를 한다. 그러면 압축된 냉매에서 열이 나오게 되듯 자기냉매에서도 열이 나오게 된다. 실린더가 팽창 하듯 자기장이 감소를 하면 팽창 할 때 주변의 열이 냉매로 유입되듯이 자기장이 감소되면서 자기모멘트가 무질서해지면서 주위의 열을 흡수하게 되는 것이다. 여기에서 자기모멘트가 자기장의 방향으로 정렬할 때는 엔트로피가 감소하는 것이고 자기모멘트가 불규칙하게 배열하는 것은 엔트로피가 증가하는 것이다. 따라서 엔트로피의 변화과정을 반복함으로써 목적하는 냉각이 이루어진다. 자기냉동기는 냉매로써 자기물체를 사용함으로써 기존의 프레온가스 냉매보다 자기엔트로피 밀도가 크기 때문에 기존의 냉동기보다 소형으로 만들 수 있다. 또한 자기냉동에 필요한 자기장은 전자석, 초전도 자석 또는 영구자석에 의해 제공될 수 있고, 전력소모, 소음, 진동이 발생하는 압축기가 필요로 하지 않는 것이 최대의 장점이다. 따라서 앞으로는 효율이 좋은 냉동기, 에어컨, 열펌프 등 넓은 영역에 응용될 수 있어 이에 대한 연구가 점차 증가하고 있는 추세이다[1]. 자기열량효과는 모든 자성재료에 나타나는 성질로 자기장과 자기 부력자 사이의 상관관계에 의해 엔트로피가 변화하는 것을 말한다. 자기장이 가해지면 엔트로피가 감소하고 자기장이 사라지면 이전의 엔트로피로 돌아간다. 엔트로피는 격자와 전자 엔트로피, 자기 엔트로피 세 가지 성분으로 이루어지며 자기 엔트로피만이 온도, 자기장의

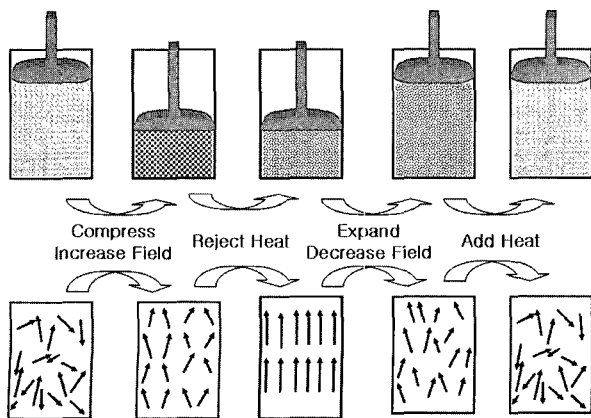


Fig. 1. a) vapor compressor and b) Magnetic refrigerator analogy.

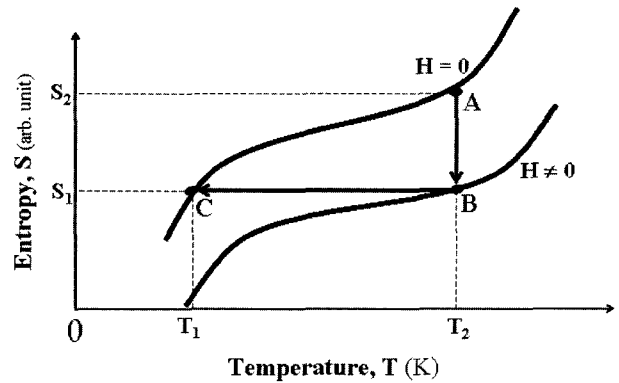


Fig. 2. The schematic of adiabatic demagnetization process.

함수이고 나머지는 온도만의 함수이다. 즉, 아래의 식(1)처럼 나타내게 되어진다[20].

$$S(T, H) = S_M(T, H) + S_{Lat}(T) + S_{Et}(T) \quad (1)$$

Fig. 2는 자기열량효과를 나타내는 그림이다. 그림에서 보듯이 자기장이 가해지면 엔트로피가 S<sub>2</sub>에서 S<sub>1</sub>으로 감소를 한다(A→B 구간). 여기에서 단열을 하고 자기장을 감소시키면 엔트로피는 변화하지 않고 자기물체의 온도가 T<sub>2</sub>에서 T<sub>1</sub>으로 감소를 한다(B→C 구간).

단열온도변화와 자기엔트로피변화는 온도(T), 자기장의 세기(H), 자기화(M), 비열(C)의 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta S_M = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (2)$$

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{T}{C_H} \right) \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (3)$$

윗 식(2)와 식(3)에서 볼 수 있듯이 엔트로피 변화와 온도 변화는 온도에 대해 자기모멘트가 크게 변할 때 큰 값을 갖는다는 것을 알 수 있다. 자기모멘트가 가장 크게 변화할 때는 자성체의 상태가 강자성에서 상자성으로 변할 때와 같은 상이 변할 때이며 또한 가해주는 자기장의 크기와 비례함을 알 수 있다. 따라서 자기냉동기에 사용될 자성체는 큰 자기모멘트를 갖고 있어야 하며 큐리온도가 사용하고자 하는 온도 영역, 즉 상온근처인 재료가 가장 이상적이라 할 수 있다.

## III. 실험 방법

본 연구에서 사용된 합금을 제작하기 위하여 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, MnO<sub>2</sub> 분말을 칭량하여 잘 섞어주었다. 혼합된 분말을 동전 모양으로 만들고 1523 K에서 16시간 동안 하소를 하였으며 하소한 후 다시 분말형태로 분쇄를 하였다. 분쇄한 분말을 동전모양으로 만들어 1823 K에서 18시간 동안 소결을 하였다.

이렇게 하여 만들어진  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 합금의 구조를 분석하기 위하여 X-ray 회절 실험을 하였고 자기적인 특성을 측정하기 위하여 진동시료자력계(VSM)을 이용하여 자기이력곡선과 자기모멘트의 온도의존성을 측정하였다. 자기열량효과의 간접적인 측정방법인 자기엔트로피변화를 측정하기 위하여 큐리온도 근처에서 외부자기장의 변화에 따른 자기모멘트의 변화를 측정하였다. 자기열량효과의 직접적인 측정방법인 단열온도변화를 측정하기 위하여 제작한 cryostat을 이용하여 큐리온도 근처에서 외부자기장의 변화에 따른  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) 합금의 단열온도변화를 측정하였다.

IV. 실험 결과

Fig. 3은 자기모멘트의 온도의존성을 측정한 결과이다. 큐리온도는  $x=0.1$ 일 때 210 K,  $x=0.2$ 일 때 294 K,  $x=0.3$ 일 때 349 K로 점점 증가함을 알 수 있다. 이렇게 큐리온도가 증가하는 이유는 Pb 치환량이 증가함에 따라 스핀-궤도 결합이 강해지기 때문이다. Fig. 4는 등열자기화와 외부자기장의 관계 그래프로서 큐리온도인 294 K 부근인 261 K에서 331 K 영역에서 측정한 결과이다. 각 그래프의 온도 간격은 큐리온도 부근에서는 3 K, 그 외의 영역에서는 5 K 마다 측정하였다. 자기엔트로피 변화를 계산하기 위하여 식(2)를 다음과 같이 변환하여 계산을 하였다.

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

윗 식을 이용하여 외부 자기장이 0에서 15 kOe로 가해질 때의 자기엔트로피변화를 계산하였는데 이 자기엔트로피변화

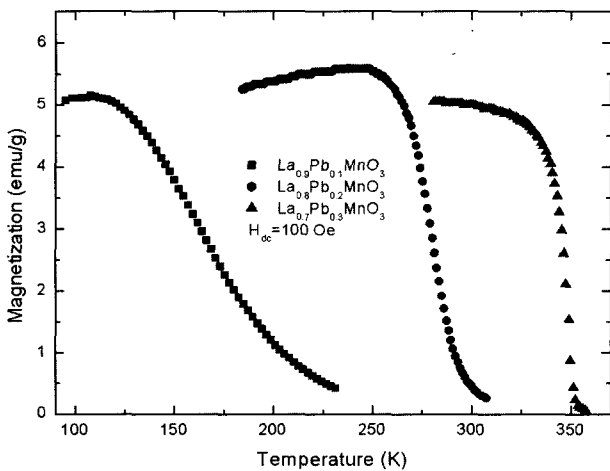


Fig. 3. Temperature dependence of the magnetization measured at 100 Oe for  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ).

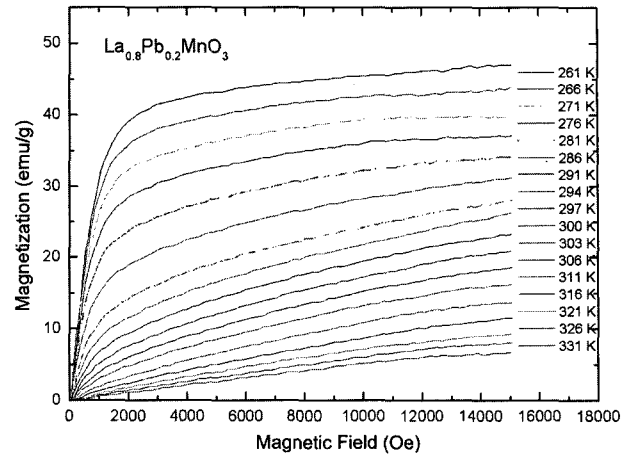


Fig. 4. Magnetic field dependence of the magnetization at various temperatures around Curie temperature for  $\text{La}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{MnO}_3$ .

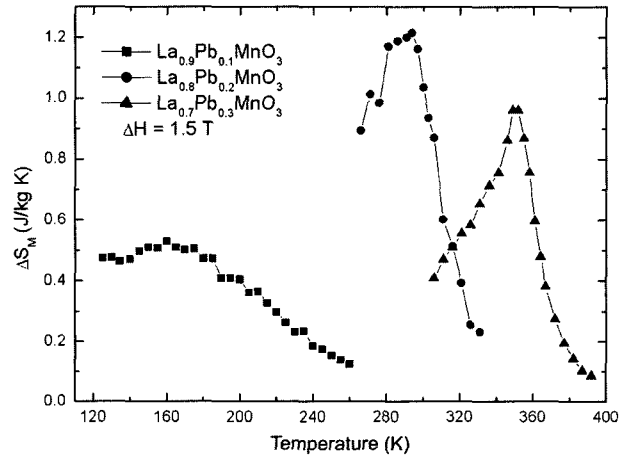


Fig. 5. Temperature dependence of magnetic entropy change obtained under a field change from 0 to 15 kOe, for  $x=0.1, 0.2, 0.3$  of  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ .

와 온도와의 관계가 Fig. 5의 그래프이다. Fig. 5에서 보듯이 자기엔트로피변화는  $x=0.1$ 일 때 큐리온도 160 K에서 0.53 J/kg K의 최대값을 보였고  $x=0.2$ 일 때 큐리온도 294 K에서 1.22 J/kg K의 최고값을 보였다. Pb의 치환량이 0.3으로 증가하였을 때 큐리온도 352 K에서 0.96 J/kg K의 최고값을 보였다. 자기엔트로피변화 최고값을 살펴보면 Pb의 치환량에 따라 증가하였다가 이후 약간 감소함을 볼 수 있었다.

Fig. 6은 합금에 대해 단열온도 변화를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.  $x=0.1$ 일 때는 측정 가능한 온도 범위를 벗어나 측정을 하지 못하였다. 따라서 Pb의 함량이 0.2, 0.3에 대한 결과만을 나타내었다. 그래프에서 보듯이  $x=0.2$ 일 때 큐리온도는 294 K에서 0.68 K로 최고값을 보였고  $x=0.3$ 일 때는 큐리온도 349 K에서 1 K의 최고값을 보였다. 자기엔트로피 변화는 Pb의 함량이 0.2일 때에 최고값을 보인 반면 단열온도 변화는

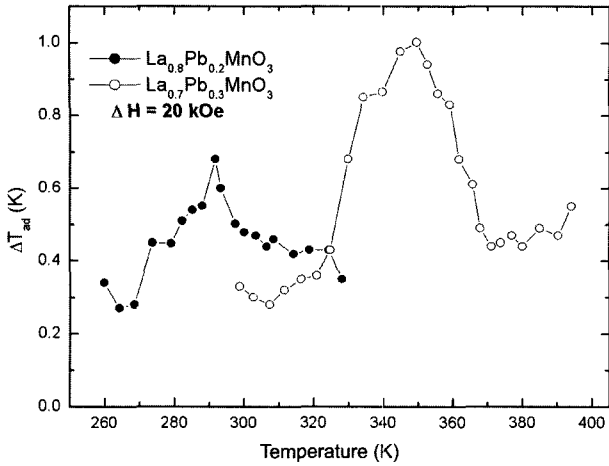


Fig. 6. Temperature dependence of magnetic entropy change obtained under a field change from 0 to 15 kOe, for  $x=0.1, 0.2, 0.3$  of  $La_{1-x}Pb_xMnO_3$ .

Pb의 함량이 0.3일 때 최고값을 보였다. 이것은 La보다 Pb의 비열이 더 크기 때문이라 사료된다. 단열온도변화와 비열과의 관계는 식(2)를 식(3)에 대입한 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta T_{ad} = |\Delta S_M(T_0, H)| \frac{T_0}{C_p(T_0, H)} \quad (5)$$

윗 식(5)에서 보듯이 단열온도 변화와 비열과의 관계는 반 비례관계를 갖고 있다. 따라서 비열이 큰 Pb가 비열이 작은 La를 치환할 때 단열온도변화는 감소하게 되는 것이다. 페로 스카이트 구조의 물질에서 큰 자기엔트로피 변화는 쌍교환작용 모델(double-exchange model)로 나타내어 질 수 있다[21]. 쌍교환작용이란 구조 내에서 Mn<sup>3+</sup>와 Mn<sup>4+</sup> 사이의 상호작용을 나타낸다. 첨가물이 들어가게 되면 첨가물의 양에 따라 Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup>의 비율이 변화하게 되어 쌍교환작용이 변화하게 된다. 본 실험에서는 Pb 치환량이 증가함에 따라 쌍교환작용이 작게 변화하여 자기엔트로피 변화를 크게 하였다[22]. 자기엔트로피변화를 나타내는 또 다른 모델은 스핀-궤도 결합에 의한 변화이다[23, 24]. 스핀-궤도 결합이 강해지면 자기상변화가 일어나기 어렵다. 즉, 큐리온도가 증가하게 된다. 본 결과에서도 큐리온도는 Pb의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이 이유가 바로 스핀-궤도 결합이 강해지기 때문이다. 따라서 본 실험의 결과에서 알 수 있는 것은 Pb의 함량이 증가함에 따라 스핀-궤도 결합이 증가하고 반면 쌍교환작용은 작아진다는 것이다.

## V. 결 론

자기냉동기의 냉매로 아직까지 밝혀진 재료는 많지 않다.

가장 만들기 쉬우며 가격이 싼 것은 본 실험에서 사용된 망간산화물 계열이지만 결과에서 보듯이 Gd 등의 금속화합물과 비교하여 자기열량효과가 너무 낮다는 단점이 있다. 따라서 재료를 싸게 제작할 수 있으면서도 큰 자기열량효과를 보이는 재료를 찾는 것 또한 중요한 연구과제이다. 또한 본 재료와 같이 비록 작은 자기열량효과를 나타내지만 자기냉동기의 순환기관의 구조를 효율적으로 하여 최종적인 자기냉동기의 성능을 경제적이고 우수하게 만들 수 있으리라 생각이 된다. 이러한 특성을 만족시킬 수 있기 위해 자성체에 요구되는 특성은 1) 큰 각운동량 J와 g값을 갖아야 한다는 것이다. 2) 적당한 Debye 온도를 갖고 있는 것, 3) 사용하고자 하는 온도영역의 큐리온도를 가질 것, 4) 자기이력 손실이 없어야 한다. 5) 작은 비열과 큰 열전도 6) 와전류모서리 전류에 의한 손실을 줄이기 위해 비저항이 큰 전기저항이 있는 물질을 사용해야 한다. 본 연구에서 연구된 페로스카이트 구조를 갖고 있는 란타넘 망간산화물인 LaPbMnO<sub>3</sub>계 합금은 다른 계열의 재료에 비해 낮은 자기열량효과를 보이거나 제조하기 쉬운 산화물이라는 것과 가격이 매우 저렴하다는 장점을 갖고 있어 유용한 자기냉각소재로서 활용가치가 있을 것으로 여겨진다.

## 참고문헌

- [1] J. S. Lee, Korea Journal of Air-Conditioning and Refrigeration Engineering, **16**(4), 383(2004).
- [2] P. Debye, J. Am. Chem. Soc., **81**, 1154(1926).
- [3] W. F. Giaque, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1864(1927).
- [4] W. F. Giaque and D. P. MacDougall, Phys. Rev., **43**, 768(1933).
- [5] G. V. Brown, J. Appl. Phys., **47**, 3673(1976).
- [6] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., Appl. Phys. Lett., **70**(24), 3299(1997).
- [7] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., Phys. Rev. Lett., **78**(23) 4494(1997).
- [8] A. O. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr. and V. K. Pecharsky, J. Magn. & Magn. Mater., **367**, 60(2003).
- [9] W. Dunhui, L. Haidong, T. Shaolong, Y. Sen, H. Songling, and D. Youwei, Phys. Lett. A., **297**, 247(2002).
- [10] Sánchez Marcos J., Rodriguez Fernández J., Chevalier B., Bobet J. L. and Etourneau J., J. Magn. & Magn. Mater., **272**, 579(2004).
- [11] Fabio Canepa, Myrta Napoletano, Salvino Grafici, Intermetallics., **10**, 731(2002).
- [12] O. Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow, and F. R. de Boer, Nature, **415**, 150(2002).
- [13] 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).

- [14] E. Brück, M. Ilyn, A. M. Tishin, and O. Tegus, *J. Magn. & Magn. Mater.*, **290**, 8(2005).
- [15] A. A. Cherechunin, T. Takagi, M. Matsumoto, and V. D. Buchel'nikov, *Phys. Lett., A* (2005) in press.
- [16] H. Wada and Y. Tanabe, *Appl. Phys. Lett.*, **79**(20), 3302(2001).
- [17] H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada, and Y. Akishige, *Physica B.*, **328**, 114(2003).
- [18] A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, and K. Fukamichi, *Phys. Rev B.*, **67**, 104416(2003).
- [19] Feng-xia Hu, Bao-gen Shen, Ji-rong Sun, Guang-jun Wang, and Xhao-hua Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, **80**(5), 826(2002).
- [20] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner Jr., *J. Mag. & Mag. Mat.*, **200**, 44(1999).
- [21] C. Zener, *Phys. Rev.*, **82**(3) 403(1951).
- [22] Y. Sun, X. Xu, and Y. Zhang, *J. Magn. & Magn. Mater.*, **219**, 183(2000).
- [23] Z B. Guo, Y. M. Du, J. S. Zhu, H. Huang, W. P. Ding, and D. Geng, *Phys. Rev. Lett.*, **78**(6), 1142(1997).
- [24] P. G. Radaelli, D. E. Cox, M. Marezio, S. W. Cheong, P. E. Schiffer, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.*, **75**(24), 4488(1995).

## Magnetocaloric Effect of LaPbMnO<sub>3</sub> Alloy

Seong-Gi Min, Kyeong-Sup Kim\*, Seong-Cho Yu, and Young-Mo Moon

*Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea*

(Received 9 August 2005, in final form 16 August 2005)

The magnetocaloric effect and magnetization behaviors have been studied for La<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ) alloys. The Curie temperature increased from 195 K to 352 K with increasing Pb concentration. A large magnetic entropy change ( $\Delta S_M$ ), which is calculated from H vs M curves associated with the ferromagnetic-paramagnetic transitions, has been observed. The maximum  $\Delta S_M$  of La<sub>0.8</sub>Pb<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> was 1.22 J/kg K at 294 K for an applied field of 1.5 T. Adiabatic temperature change ( $\Delta T_{ad}$ ) was measured directly by a special cryostat. The maximum  $\Delta T_{ad}$  of La<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> was 1.00 K at 352 K for an applied field of 2 T.

**Key words** : magnetocaloric effect, magnetic refrigeration, lanthanum manganite, double-exchange model