(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월21일
(11) 등록번호 10-1538578
(24) 등록일자 2015년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/10 (2006.01) *H01F 41/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0031662
(22) 출원일자 2014년03월18일
심사청구일자 2014년03월18일
(56) 선행기술조사문헌
JP2002326860 A*
JP2012041631 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
기술이전 희망 : **기술양도**, **실시권허여**, **기술지도**

(73) 특허권자
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
구본흔
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 229동 206호 (반림동, 트리비앙아파트)
모하마드 샤피그 안와르
경상남도 창원시 의창구 용지로293번길 18 (사림동)
이승록
경상남도 창원시 의창구 퇴촌로3번길 6-1 (사림동)
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 최우준

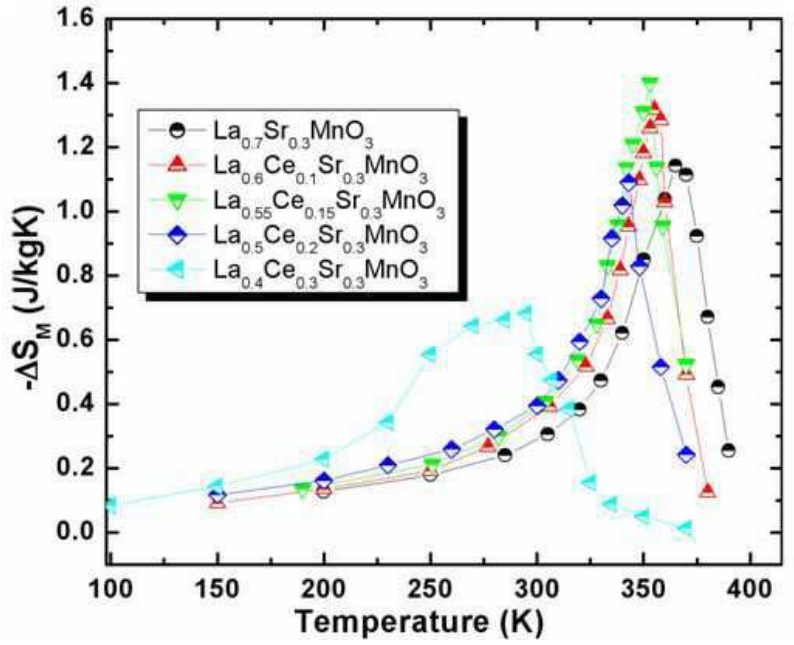
(54) 발명의 명칭 **세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 농도가 다른 세륨이 도핑된 란타늄 망가나이트의 자기열량 효과에 대한 것이다. 다결정 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$($0 \leq x \leq 0.3$) 샘플은 X-선 회절을 이용하여 확인된 상 순도 및 구조와 함께 전형적인 고상반응법을

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도8



이용하여 준비되었다. 온도 의존 자화도 측정 및 Arrott 분석은 모샘플에서 2번째로 강자성을 보여줄 뿐만 아니라, x=0.0에 대해 370K에서부터 x=0.30에 대해 370K 이상까지 증가하는 세륨 농도로 퀴리온도가 점진적으로 감소하는 도핑된 샘플로 나타난다. 마그네틱 엔트로피 변화는 일련의 등온 필드 의존 자화도 곡선에서 열역학적 맥스웰 방정식을 적용하여 계산하였다. $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$ 샘플에서 강자성-상자성 천이와 관련된 큰 자기 엔트로피 변화가 관찰되었다. 자기 엔트로피 변화의 값은 x=0.15 이상으로 세륨이 도핑됨에 따라 증가하는 것으로 확인되었다 . 그것은 자기 엔트로피 최대값이 1T와 2T에서 적용된 자기장의 변화에 따라 변화하는 356K의 퀴리온도에서 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}Mn_{03}$ 샘플은 각 각각 1.41과 2.12$JKg^{-1}1K^{-1}$이라는 것을 보여준다. 또한, 개선된 비교 냉각력은 동일한 조성물에 대해 관찰된다. 큰 자기 엔트로피 변화와 높은 퀴리온도에 기인하여 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}Mn_{03}$ 샘플은 실온 이상에서 자기 냉각 기술에 대한 잠재적인 자기 냉매로 사용되도록 제안된다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012H1B8A2026212
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 지역혁신인력양성사업
연구과제명 차세대 전자 디바이스용 산화물기반 투명전극 개발
기 여 율 1/2
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012-0066-0000
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 일반연구자 지원 사업
연구과제명 친환경 냉각 시스템용 희토류계 자성재료 개발
기 여 율 1/2
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

세륨(cerium)이 도핑된 다결정 란탄스트론튬망간산화물($La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$)로 이루어져 상온 부근의 상전이 온도(Tc, 큐리온도)를 보이는 자성체인 것을 특징으로 하는 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 x는 $0 \leq x \leq 0.3$인 것을 특징으로 하는 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 상전이 온도(Tc, 큐리온도)의 범위는 300~375K인 것을 특징으로 하는 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 란탄스트론튬망간산화물 자성체의 제조방법에 있어서,

고상반응법을 이용하여 La_2O_3, CeO_2, SrO 및 Mn_2O_3을 화학양론적으로 혼합하고 분쇄하여 혼합분말을 준비하는 단계;

상기 혼합분말을 일정온도 및 시간으로 열처리하고 일정형상으로 압착하는 단계;

일정형상의 혼합분말 샘플을 반복적으로 분쇄한 후 일정온도 및 시간으로 소결하는 단계; 및

소결된 혼합분말 샘플을 실온 아래까지 냉각하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 La_2O_3는 측량하기 전에 물을 제거하기 위해 900℃에서 2시간 동안 건조하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

분쇄된 상기 혼합분말의 열처리는 940℃에서 12시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

열처리된 상기 혼합분말의 소결은 첫 번째로 1100℃에서 30시간 동안 수행되고, 마지막에는 공기 중에서 1380℃로 20시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자

성체의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

소결된 상기 혼합분말의 냉각은 분당 4℃의 냉각속도로 수행되는 것을 특징으로 하는 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 상세히는 세륨이 도핑되어 자기열량효과가 상승됨으로써 상온 부분의 상전이 온도(Tc, 큐리온도)를 보이는 란탄스트론튬망간산화물($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$) 자성체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 자기열량 효과에 기반을 두는 고체자기 냉각기(MR)는 실온 부근에서 상당한 자기열량 반응을 나타내고 있는 최근의 재료의 발견 부분에 기인하여, 활발히 연구하고 있는 분야이다. 개선된 에너지 효율성과 감소된 환경적인 영향은 전형적인 가스 압축-팽창 냉각기 기술과 비교하여 고체자기 냉각기(MR)의 주요 이점이다. 자기 재료에서, 자기열량효과(MCE), H는 단열 조건 하의 외부 자기장의 적용 또는 제거 동안에 발생하는 가역 온도변화로부터 일어난다. 이 온도변화는 냉각 용량(RC)을 이끄는 자기 엔트로피로 변화에 의해 동반되는데, 이상적인 열역학 사이클에서 사용되는 냉온 저장기 사이에서 이동되는 열로서 확인된다. 냉각 용량(RC)은 최대 자기 엔트로피 변화의 규모(예를 들면, 그것의 피크 값)뿐만 아니라 그것의 온도 의존성(예를 들면, 양쪽에 피크의 폭) 양쪽에 의존한다. 잠재적인 냉각 재료는 최대 자기 엔트로피 변화와 냉각 용량(RC) 양쪽을 최대화한다.

[0003] 페로브스카이트 산화물, 특히 망가나이트에 기초한 란타늄의 연구에서 최근의 발전은, 이러한 주제, 자기열량효과(MCE)를 다시 살리는 것이 되었다. 놀랄만한 자기저항성 효과의 발견 이래로, 도핑된 페브로스카이트 망가나이트의 물리적인 성질은 그것들의 복잡한 물리적이고 잠재적인 응용의 견해에서 광범위하게 연구되고 있다. 망가나이트는 실온 부근의 고체자기 냉각기(MR)에 대한 좋은 후보재료로써, 여기서 가돌리늄(Gd)는 선도적인 재료이다. 몇몇의 망가나이트에서 실온 부근의 자기 엔트로피의 변화가 가돌리늄(Gd)에서보다 훨씬 더 높음에도 불구하고, 그것들의 고유의 열은 더 커서 단열 온도변화는 비교적 더 적다. 이 문제는 단열 온도변화가 온도에 비례하기 때문에 더 높은 온도에서 완화될 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-1076937호

(특허문헌 0002) 일본 등록특허공보 제5218716호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기한 바와 같은 제반 문제점을 개선하기 위해 안출된 것으로서, 그 목적은 세륨(cerium)이 도핑된 다결정 란탄스트론튬망간산화물($La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$) 자성체로서, 상기 x가 $0 \leq x \leq 0.3$인 자성체에 의해 상온 부근의 상전이 온도(Tc, 큐리온도)를 보이는 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화

물 자성체는, 세륨(cerium)이 도핑된 다결정 란탄스트론튬망간산화물($La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$)로 이루어져 상온 부근의 상전이 온도(Tc, 퀴리온도)를 보이는 자성체인 것을 특징으로 하고 있다.

[0007] 또 상기 x는 $0 \leq x \leq 0.3$이며, 상기 상전이 온도(Tc, 퀴리온도)의 범위는 300~375K인 것이 바람직하다.

[0008] 또 상기 란탄스트론튬망간산화물 자성체의 제조방법에 있어서, 고상반응법을 이용하여 La_2O_3, CeO_2, SrO 및 Mn_2O_3을 화학양론적으로 혼합하고 분쇄하여 혼합분말을 준비하는 단계; 상기 혼합분말을 일정온도 및 시간으로 열처리하고 일정형상으로 압착하는 단계; 일정형상의 혼합분말 샘플을 반복적으로 분쇄한 후 일정온도 및 시간으로 소결하는 단계; 및 소결된 혼합분말 샘플을 실온 아래까지 냉각하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0009] 또 상기 La_2O_3는 측량하기 전에 물을 제거하기 위해 900℃에서 2시간 동안 건조하는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0010] 또 분쇄된 상기 혼합분말의 열처리는 940℃에서 12시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0011] 또 열처리된 상기 혼합분말의 소결은 첫 번째로 1100℃에서 30시간 동안 수행되고, 마지막에는 공기 중에서 1380℃로 20시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0012] 또 소결된 상기 혼합분말의 냉각은 분당 4℃의 냉각속도로 수행되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체에 의하면, 상온 부근의 상전이 온도(Tc, 퀴리온도)를 형성하는 효과가 있다. 즉 종래 자성체의 상전이 온도가 극저온을 형성하기 때문에 응용을 위해서 극저온으로 상기 자성체를 냉각하여야 하나, 본 발명의 자성체는 상온 부근의 상전이 온도(Tc, 퀴리온도)를 형성하기 때문에 응용을 위해서 굳이 냉각의 과정을 거치지 않아도 되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$($0.0 \leq x \leq 0.3$) 샘플에 대한 XRD 패턴

도 2의 (a)는 XRD 피크 (104)의 줌이고 (b)는 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$(0.0=x=0.3) 샘플의 격자상수 'a'

도 3은 다양한 x에 따른 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$(LCSMO) 샘플에 대한 전형적인 주사전자현미경(SEM) 조직사진으로, (a)는 x=0.00일 때, (b)는 x=0.10일 때, (c)는 x=0.15일 때, (d)는 x=0.20일 때, (e)는 x=0.30일 때, (f)는 평균 그레인 크기

도 4는 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$(0.0=x=0.3) 샘플에 대해 H=0.1T에서 자화도의 온도 의존성

도 5는 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$(0.0=x=0.3) 샘플에 대해 Ce 농도의 함수로서 퀴리온도

도 6은 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$(0.0=x=0.3) 샘플에 대해 Tc 주변의 서로 다른 온도에서 측정된 자화도의 필드 의존성으로, a)는 x=0.00일 때, (b)는 x=0.10일 때, (c)는 x=0.15일 때, (d)는 x=0.20일 때, (e)는 x=0.30일 때

도 7은 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$(0.0=x=0.3) 샘플에 대한 Arrott 플롯(H/M 대 M^2)으로, a)는 x=0.00일 때, (b)는 x=0.10일 때, (c)는 x=0.15일 때, (d)는 x=0.20일 때, (e)는 x=0.30일 때

도 8은 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$(0.0=x=0.3) 샘플에 대해 획득된, 1T의 적용된 자기장(H) 하에서의 자기 엔트로피 변화

도 9는 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$(0.0=x=0.3) 샘플에 대해 적용된 자기장(H)의 함수로서 자기 엔트로피 변화의 온도 의존성으로, a)는 x=0.00일 때, (b)는 x=0.10일 때, (c)는 x=0.15일 때, (d)는 x=0.20일 때, (e)는 x=0.30일 때

도 10은 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$(0.0=x=0.3) 샘플의 적용된 자기장(H)의 함수로서 $\left|\Delta S_M^{\max}\right|$ 최대 자기 엔트로피 변화의 비교

도 11은 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.3}MnO_3$(0.0=x=0.3) 샘플에 대한 비교 냉각력 값(RCP) 대 적용된 자기장(H)

도 12는 종래 자성체 샘플에 대해 적용된 자기장(H)의 함수로서 자기 엔트로피 변화의 온도 의존성

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명에 따른 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체 및 그 제조방법의 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조로 하여 상세히 설명한다. 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다.

[0016] 우선 본 발명의 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}Mn_{03}$은 최적의 도핑 x=3에서 370K의 가장 높은 큐리 온도를 가지기 때문에 가장 매력적인 망가나이트족의 하나이다. 더욱이, 페로브스카이트 망가나이트의 큐리 온도(Tc)와 자화도는 A-site 대체에 의해 조절될 수 있다. 페로브스카이트 망가나이트족의 자기열량효과(MCE)는 실온 부근과 이상에서 낮은 온도로부터 조정될 수 있는데, 다양한 온도 범위에서 작동하는 자기 냉각을 위해 유익하다. 본 발명의 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$ 샘플에서 자기열량효과(MCE)를 연구하기 위해 dc 자화도 측정을 사용한다. 큐리온도 주위에서, 큰 자기 엔트로피 변화는 관찰되고 있고 적당한 자기장에서 자기 엔트로피와 단열 온도의 변화는 상당히 의미가 있다. 결과는 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$ 샘플이 서로 다른 온도에서 자기 냉각에 대한 잠재력이 있음을 제안한다.

[0017] 다음은 본 발명에 따른 란탄스트론튬망간산화물($La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$) 자성체 샘플의 제조를 실험적인 절차에 의해 알아본다.

[0018] **1. 실험적인 절차**

[0019] $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$ 샘플이 전형적인 고상반응법을 이용한 주변 기압에서 La_2O_3, CeO_2, SrO 및 Mn_2O_3(모든 화학제품은 99.99%의 순도이고 Sigma Aldrich로부터 구입되었다)의 화학양론 양을 혼합하는 것에 의해 준비되었다. La_2O_3는 측량하기 전에 물을 제거하기 위해 900℃에서 2시간 동안 건조되었다. 즉시 다시 분쇄한 후에, 혼합분말은 940℃에서 12시간 동안 열처리하고, 더 나아가 직경 7㎜와 두께 약 2㎜의 디스크 형상으로 압착되었다. 디스크 형상 샘플은 분쇄를 반복한 이후에 1100℃에서 30시간 동안 처음으로 소결되었다. 마지막 소결은 공기 중에서 1380℃로 20시간 동안 수행되었다. 마지막으로, 샘플은 분당 4℃의 냉각속도로 실온 아래까지 냉각되었다.

[0020] 상 순수성, 균질성과 셀 치수는 40kV의 전압과 30mA의 전류로 작동되는 Cu Ka 방사(λ=1.5406Å)로 필립스 X'pert(MPD-3040) X-ray 회절계를 이용하여 실온에서 분말 X-ray 회절에 의해 측정되었다. 이들 샘플의 자기측정은 자기 엔트로피를 평가하기 위해 quantum design vibrating sample magnetometer(PPMS-6000 VSM)를 이용하여 40Hz의 주파수로 넓은 온도범위에서 수행되어, 자화도 등온선은 2T까지 자기장에서 Tc 주위의 작은 온도 간격으로 기록되었다.

[0021] 다음은 상기한 바와 같은 절차에 의해 제조된 본 발명의 란탄스트론튬망간산화물($La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$) 자성체의 결과에 대해 설명한다.

[0022] **2. 결과 및 토의**

[0023] $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$(0.0≤x≤0.3) 샘플에 대한 XRD 패턴은 도 1에 도시되었다. 모든 반사는 근본 혼합물에 대해 격자상수 a=b=5.4907과 c=13.3723, x=0과 함께 POWDER-X 소프트웨어를 이용하는 것에 의해 사방6면체의 구조로 표시되었다. (012), (104), (202), (024), (300), (208), (312) 및 (134) 면에 대응하는 특징적인 반사는 문헌(분말회절기준:JCPDS, 89-8098)과 잘 일치한다. 불순물 피크는 x=0.15의 도핑 제한으로 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$(0.0≤x≤0.3) 샘플의 단일 상 형성을 나타내는, x=0.15까지 패턴에서 관찰되지 않았다. CeO_2 산화물의 분리는 도 1에 도시된 x>0.15에서 관찰되었다. 도 2의 (b)는 Ce 농도의 함수로써 격자상수 'a' 와 c/a 비율을 보여준다. 이것은 격자 매개변수가 증가하는 Ce 농도와 함께 점진적으로 감소하고 있다는 것을 보여준다. 이것은 더 큰 La^{3+} 이온이 더 작은 Ce^{3+} 이온에 의해 대체됨으로써 체계적으로 감소하는 A-site 평균 이온반경<r_A>에 기인한다고 생각된다. 란타늄과 세륨의 이온반경들 때문에, r_{La}^{3+}=1.216 와 r_{Ce}^{3+}=1.196은 매우 가깝고, Ce^{3+}에 의한 La^{3+}의 대체는 구조에 영향을 미치지 않아, 셀 매개변수에서 약간의 진동과 함께 사방6면체로 남는다.

[0024] 페로브스카이트의 불일치의 기하학적인 측정인 허용계수(t)는 다음의 식 $$t=\frac{<r_A>+r_O}{\sqrt{2}(<r_{Mn}>+r_O)}$$ 을 이용하여 계산되며, 여기서 $<r_A>$, $<r_{Mn}>$ 및 r_O는 각각 A-site, Mn 및 O 이온의 평균 이온반경이다. 우리는 A-site 양이온에 대해서 산소와 9에 대한 12가지 조합으로 평균 이온반경을 계산하였다. 평균 A-site 이온반경은 $<r_A>=(0.7-x)<r_{La}^{3+}>+x<r_{Ce}^{3+}>$이다. 사방6면체 구조는 보통 $0.96 \leq t \leq 1$에 의해 특징을 나타내게 된다. t=1의 이상적인 값으로부터 이탈은 왜곡의 존재를 가리킨다. 사방6면체 왜곡은 3개의 접힘 축 주위에서 MnO_6 팔면체의 회전으로 보이게 될 것이다. 이 회전은 A와 B 양이온 사이에 이온반경 불일치에 의해 야기되는 MnO_6 팔면체의 비틀림을 묘사한다. 현재의 경우에, 대응 t 값은 0.9784 이상이다. 증가하는 Ce의 농도와 함께, 허용계수는 A-site 양이온의 평균 이온반경에 감소에 기인하여 감소하는데(0.9807에서 0.9784로), Mn-O 결합 길이의 증가에서 Mn-O-Mn 결합 각 결과를 압축한다.

[0025] 도 3은 다양한 x($La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$(LCSMO) 샘플에 대한 전형적인 주사전자현미경(SEM) 조직사진에서 다결정 구조를 보여준다. 모든 샘플은 주로 강하게 입자와 연결되는 것으로 관찰되었다. 평균 입자크기는 선 차단법(line-intercept)으로 측정되고 도핑되지 않은 샘플에 대해 28㎛ 이상이 되는 것으로 발견되었다. Ce 도핑된 샘플의 경우에, 입자크기는 첫 번째로 x=0.15까지 증가하고 나서 Ce 농도에서 더 한층의 증가와 함께 감소한다. x>0.15에 대한 평균 입자 크기에 감소는 샘플에서 CeO_2의 분리에 기인한다.

[0026] 0.1T로 취해지는 LCSMO 샘플에 대한 자기장의 필드 냉각온도는 도 1에 도시되었다. 필드 냉각공정에서, 샘플은 305K에서 30K까지 자기장이 적용된 0.1T의 존재로 냉각되었다; 그리고 자화도 측정은 30K에서 400K까지 워밍업 사이클 동안에 같은 자기장의 존재로 수행되었다. 자화도 대 온도(M-T)는 LCSMO 샘플이 Tc에서 예리한 강자성-상자성(FM-PM) 천이 발생을 나타낸다는 것을 밝혔다. Tc의 값을 측정하기 위해, M-T 곡선의 유도 dM-dT의 최소값의 측정이 사용되었다. Tc는 증가하는 Ce 농도와 함께 감소한다는 것이 관찰되었다(도 5). 페로브스카이트 망간산화물을 위해, Tc에서 변화는 2가지 요소에 의해 지배된다는 것이 수용되었다. 그 중 하나는 A-site 평균 이온반경이고, 다른 하나는 전하 운반체 밀도이다. 이 연구에서, Ce^{3+}와 La^{3+} 양쪽은 삼가의 양이온이고, Ce^{3+}에 의한 La^{3+}의 대체는 전하 운반밀도를 변하지 않게 할 것이다. 따라서 증가하는 Ce 농도와 함께 Tc의 감소는 오직 A-site의 이온반경$<r_A>$에 변화에 기인된다고 생각된다. 본 발명의 경우에 $<r_A>$의 Tc 의존성이 종래 문헌에서 홀 도핑 망가나이트에 대해서 관찰되는 것과 매우 유사하다는 것을 아는 것이 중요하다.

[0027] 도 4로부터 도핑된 샘플의 자화도는 Tc 아래에서 강자성 거동을 보인다는 것을 알 수 있게 되었다. 그것은 더 낮은 온도에서 최대의 값까지 다시 증가하기 전에, 강자성이 어느 정도 낮은 온도까지 남아 있고 이어서 근접한 상수 값을 향해 감소한다. 이 거동은 도핑되지 않은 샘플에서는 관찰되지 않고 있다. $La_{0.6}Ce_{0.1}Sr_{0.30}MnO_3$ 샘플의 경우에서, 상자성 천이에 대한 강자성은 359K이다. 약 49K으로 최대 값까지 다시 증가하기 전에, 138K까지 강자성이 남아있고(도 4) 이어서 근접한 상수 값(약 105K)을 향하여 감소한다. 자화도에서 최소 값(약 105K)은 세륨(Ce:4f)과 망간(Mn:3d) 부격자(sublattices) 사이에 비강자성 커플링의 존재와 세륨의 실제 자성적 질서(magnetic ordering) 온도를 가리킨다. 세륨의 불규칙하게 높은 자성적 질서 온도는 Ce 모멘트의 자성적 질서가 강자성 망간에 의해 유도된다는 것을 가리킨다. 다른 희토류 금속의 자성적 질서도 또한 보고되고 있다. T=105K 이하로, Ce 모멘트는 강자성 Mn 모멘트와 관련하여 비강자성적으로 주문하게 되고 따라서 강자성 그라운드 상태를 형성한다. 그러나, 자성적 질서 온도는 낮은데(49K 이하), 이는 Ce-4f과 Mn 모멘트 사이에 자기 상호작용은 다른 희토류 금속과 Mn 모멘트 사이에 관찰된 자기 상호작용보다 더 강하다는 것을 가리킨다. 자화도에서 최대 값은 Mn과 Ce의 증가하는 자기 모멘트의 결과로서, 다른 규모와 함께 49K에서 일어나지만, 사실상, 49K 이하 낮은 온도에서 자화도의 분명한 감소는 M-T 곡선으로부터 알 수 있게 되는데, 이는 Mn:3d와 Ce:4f 부격자 사이에 비강자성 커플링의 존재를 확신한다.

[0028] 흥미롭게도, 낮은 온도에서 자화도에 감소(도 4)는 Ce 도핑된 샘플(x=0.15까지)에서 관찰되었는데, 이는 Tc 주위에 자기 엔트로피의 작은 변화를 가리킨다. 그러므로, 모든 샘플에 대한 서로 다른 온도에서 얻어진 자화도의 전개 대비 적용된 자기장(M-H)은 도 6에 도시되어 있다. 온도 단계는 Tc의 근처에서 5K로 3이고, 다른 온도 범위에 대해서는 50K에서 10이다. M-H 곡선은 큐리 온도 주변에서 자화도의 강한 변화량을 드러낸다. 이것은 가능

한 큰 자기 엔트로피 변화는 Tc에서 일어나고 있는 FM-PM 천이온도와 제휴된다는 것을 가리킨다. 자기상 천이의 성질의 더 한층의 통찰을 얻기 위해, Banerjee 표준이 사용되었다. H/M의 기울기 대 M^2 곡선(Arrott plots)의 어느 것에 따라 관찰된 자기 천이는 제1 차수(음의 기울기)인지 아니면 제2 차수(양의 기울기)인지를 내포하고 있다. $La_{0.66}Sr_{0.34}MnO_3$에서 제2 차수 자기상 천이에 대한 증거는 종래 문헌에 의해 보고되었다. 그것들은 낮은 필드 자화도 측정과 Landau 이론 분석을 이용하는 것에 의해 제2 차수 천이를 관찰하였다. 그러나, 강자성 망가나이트에서 상 천이의 특질과 아주 상세한 세밀함은 여전히 이론의 여지가 있는 주제이다. 도 7에 도시된 Arrott 플롯은 모든 샘플에 대한 큐리 온도 주변에서 양의 기울기를 분명하게 가리키고, 모든 샘플에 대한 제2 차수의 천이가 되는 것을 확인하고 있다. 기울기의 긍정 값은 Ce 도핑과 함께 증가하는 것으로 관찰되었다. 이와 같이, 여기에서 천이의 특징은 불규칙성, 더 큰 불규칙성, 더 큰 제2 차수 자기상 천이에 의존하는 것이 탐지되었다. 몇몇의 이론적인 모델은 또한 유사한 경향을 예시하고 있다.

[0029] 자기 엔트로피 변화에서 불규칙의 영향을 알기 위하여, 우리는 모든 샘플에 대한 온도와 적용된 자기장의 함수로서 전체 자기 엔트피 변화(ΔS_M)을 계산하였다. 고전적인 열역학적인 이온에 따르면, 자기장 변화와 함께 등온선의 자기 엔트로피 변화는 다음과 같은 수학식 1로 주어진다.

수학식 1

[0030] $$\triangle S_M(T,H)=S_M(T,H)-S_M(T,0)=\int_0^H\left(\frac{\delta S}{\delta H}\right)dH$$

[0031] 맥스웰 방정식으로,

수학식 2

[0032] $$\frac{\delta S}{\delta H}_T=\left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_H$$

[0033] 따라서, 자기 엔트로피 변화는 다음과 같은 수학식 3으로 쓸 수 있게 된다.

수학식 3

[0034] $$\triangle S_M(T,H)=\int_0^H\left(\frac{\delta M}{\delta T}\right)_M dH$$

[0035] 실험적으로, 자기 엔트로피 변화를 평가하기 위해 2가지의 방법이 있다. 첫 번째 방법은 서로 다른 온도에서 M-H 곡선의 측정이다. 두 번째 방법은 서로 다른 적용된 자기장 하에서 M-H 곡선의 측정이다. 이 논문에서, 우리는 자기 엔트로피 변화를 평가하기 위해 첫 번째 방법을 사용한다. 작은 별개의 필드와 온도 간격에서 자화도 측정의 경우에, 수학식 3에서 적분은 다음의 수학식 4와 같이 수치적으로 어림잡을 수 있게 된다.

수학식 4

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

[0036]

[0037] 여기서, M_i와 M_{i+1}은 자기장 H_i 하에서, 각각 T_i와 T_{i+1}에서 자화도의 실험적인 값이다. 시간의 함수로서 Ce 도핑과 함께 자기 엔트로피 변화의 전개는 도 8에 도시되었다. x=0.00, 0.10, 0.15, 0.20 및 0.30으로 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$에 대해 자기장 변화에 대응하는 값은 각각 1.12, 1.32, 1. 41, 1.09 및 0.69J/kgK이 되는 것으로 발견되었다. 자기 엔트로피 변화에서 최대 값은 증가하는 Ce 농도(x=0.15까지)와 함께 증가한다는 것이 관찰되었다. 현재의 경우에, 자기 엔트로피 변화의 피크 값은 A-site 도핑에 의해 생성된 구조적인 왜곡과 관련되었다. 사실상, Ce^{3+} 대체는 LCSMO 샘플에서 원자가의 평형을 변화시키지 않으나, La^{3+} 이온과 비교하여 더 작은 크기에 기인하여, A-site 이온반경<r_A>이 감소하는 것으로 만든다. 이것은 Mn-O 결합 길이와 Mn-O-Mn 결합각에 변화로 이끈다. 그 결과로서, 천이온도를 감소시키도록 제공하는 것도 자기 엔트로피 변화에서 강한 영향을 주는 것도 모두, t-저항계수와 전자 밴드폭을 감소시킨다. 더 작은 <r_A>에 의해 야기되는 내부의 스트레스는 MnO_6의 더 큰 회전과 Tc에서 자화도의 더 급격한 감소에 의해 수반되는 더 큰 체적 열팽창을 초래할 것이다. 더 큰 자기 엔트로피 변화는 그 결과로서 x>0.15에 대해 감소하는 것이 관찰되었는데, 이것은 두 번째 상으로서 샘플에서 CeO_2의 분리 때문이다. 도 9는 적용된 자기장의 함수로서 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$ 샘플의 자기 엔트로피 변화를 보여준다. 증가하는 적용된 자기장과 함께 선형적으로 증가하는데, 이는 더 높은 자기장으로 기대되고 있는 더욱더 큰 엔트로피 변화의 징후이다. 자기냉각에서 응용에 대한 자기 재료의 영향의 측정을 제공하는 가장 의미있는 매개변수는 대조적인 냉각력(RCP)이다. ΔS_M에 기초한 RCP는 다음과 같은 수학식 5로 주어진다.

수학식 5

$$RCP = \left|\Delta S_M^{max}\right| \times \delta T_{FWHM}$$

[0038]

[0039] 여기서, δT_{FWHM}은 자기 엔트로피 변화곡선의 절반 최대 값에서 최대 폭이다. 도 11은 $La_{0.7}Sr_{0.30}MnO_3$와 $La_{0.55}Ce_{0.15}Sr_{0.30}MnO_3$ 샘플에 대한 적용된 자기장의 함수로서 그래프로 계산된 RCP를 보여준다. RCP 값은 적용된 자기장 상에서 거의 선형의 의존성을 나타낸다. 0.5, 1, 1.5 및 2T에서 $La_{0.55}Ce_{0.15}Sr_{0.30}MnO_3$ 샘플에 대한 획득된 RCP 값은 각각 22.11, 53.10, 84.49 및 122.0J/kg이다. 마지막으로, 도 10과 도 11로부터, 본 발명에서는 $\left|\Delta S_M^{max}\right|$의 값과 $La_{0.55}Ce_{0.15}Sr_{0.30}MnO_3$ 샘플에 대한 RCP는 $La_{0.7}Sr_{0.30}MnO_3$보다 훨씬 더 크다는 것으로 결론을 내릴 수 있다. 또한 표 1로부터, $\left|\Delta S_M^{max}\right|$의 획득된 값과 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$ 샘플에 대한 RCP는 더 높은 Tc 값과 함께 다른 그룹의 결과와 비교할 수 있게 된 것이 관찰되었다. 우리의 실험적인 결과는 이 혼합물이 작동하는 온도의 넓은 범위와 함께 잠재적인 자기 냉각으로서 사용될 수 있다는 것을 제안한다.

표 1

[0040] 다른 자성체 재료와 비교되는 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3$ 샘플의 자기열량 성질의 요약, PW는 본 발명의 자성체 재료

S. N.	Materials	ΔH (T)	Tc(K)	$-\Delta S^{max}$ (J/kgK)	RCP (J/kg)	References
1	$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	2	370	1.75	88	PW
2	$La_{0.6}Ce_{0.1}Sr_{0.3}MnO_3$	2	359	2.00	96	PW
3	$La_{0.55}Ce_{0.15}Sr_{0.3}MnO_3$	2	356	2.12	122	PW
4	$La_{0.5}Ce_{0.2}Sr_{0.3}MnO_3$	2	348	1.65	112	PW
5	$La_{0.4}Ce_{0.3}Sr_{0.3}MnO_3$	2	310	1.15	110	PW
6	Gd	2	297	4.00	120	32
7	$La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$	2	340	1.50	65	33
8	$La_{0.7}Sr_{0.3}Mn_{0.8}Cr_{0.2}O_3$	2	286	1.20	59	19
9	$Sm_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	2	83	1.51	97	34
10	$La_{0.4}Sm_{0.3}Sr_{0.3}MnO_3$	2	256	2.31	73	34

[0041] **3. 결론**

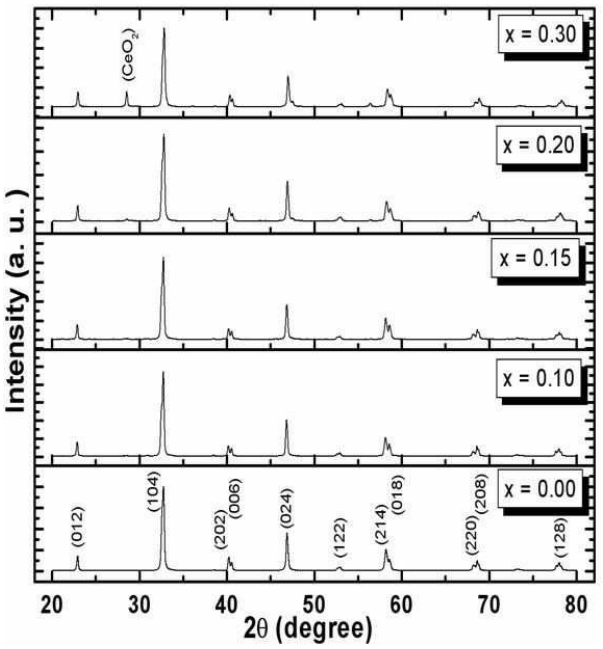
[0042] 본 발명에서는 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3(0\leq x\leq 0.3)$ 다결정 샘플의 구조적인 자기와 자기열량 성질의 체계적인 조사를 하였다. X-ray 분말 회절 측정은 모든 샘플이 사방6면체 구조라는 것을 밝혔다. 자화도 대 온도(M-T)는 LCSMO 샘플이 Tc에서 일어나는 급격한 강자성-상자성(FM-PM) 천이를 나타낸다는 것을 밝혔다. Ce 도핑은 A-site 이온 반경 $<r_A>$의 감소를 야기한다. 이것은 Mn-O 결합 길이와 Mn-O-Mn 결합각에 변화로 이끈다. 그 결과로서, 큐리 온도는 감소하였다. 획득된 샘플은 큰 자기열량효과(MCE)를 나타내는데, 이 MCE는 Tc 가까이에 상 천이에 기인하여 갑작스러운 자화도 변화에 기인된다고 생각할 수 있다. $La_{0.55}Ce_{0.15}Sr_{0.30}MnO_3$ 샘플에 대한 자기 엔트로피에 최대 값 변화 는 2T의 자기장에서 $2.12Jkg^{-1}K^{-1}$에 이른다. 2R의 자기장에서 RCP는 약 $122Jkg^{-1}$인데, 이는 원래의 샘플의 RCP보다 더 크다. 이 결과는 다결정 $La_{0.7-x}Ce_xSr_{0.30}MnO_3(0\leq x\leq 0.3)$ 샘플이 조화된 자기 냉각을 제공할 수 있고 $La_{0.55}Ce_{0.15}Sr_{0.30}MnO_3$ 샘플이 충분한 수행능력으로 잠재적인 자기 냉각에 대한 작업재료로써 좋은 후보라는 것을 가리킨다.

[0043] 즉 본 발명의 자성체의 효율에서 매우 중요한 부분을 차지하는 것이 자성체 자체의 상전이 온도 (Tc, 큐리온도)이다. 상전이 온도가 상온에서 가까울수록 실제적인 응용으로 산업에 적용시킬 때 매우 유리하다. 왜냐하면, 일반적으로 상전이 온도에서 가장 큰 자기 엔트로피 변화값을 보이게 되고, 이는 냉각효율을 의미하는 RCP (Relative Cooling Power)와 밀접한 관련이 있기 때문이다. 이와 같은 상온 부근의 상전이 온도가 종래 자성체의 연구결과와 가장 큰 차이점이라고 볼 수 있다. 도 12의 종래 자성체의 연구결과에 따르면, 상전이 온도가 극저온 임에 따라 응용을 위해서는 극저온으로 자성체를 냉각시켜야 높은 냉각효율을 낼 수 있다. 하지만, 본 발명에서는 세륨의 도핑으로 상온 부근의 상전이 온도를 형성함으로써 굳이 냉각을 거치지 않아도 응용이 가능한 자성체가 된 것이다.

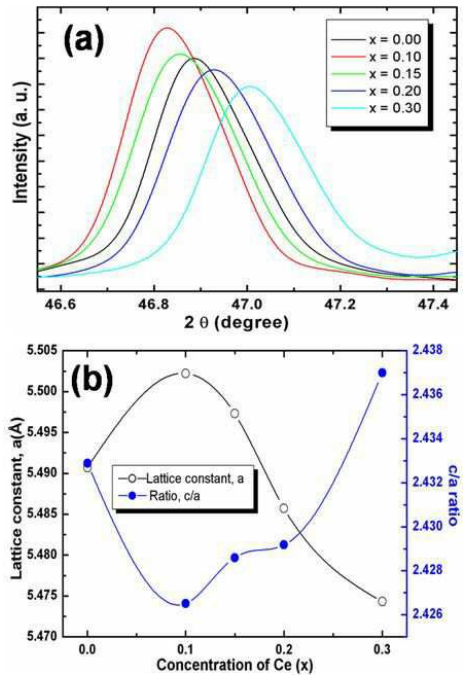
[0044] 이상과 같이 본 발명에 따른 세륨의 첨가로 자기열량효과가 향상된 란탄스트론튬망간산화물 자성체 및 그 제조방법에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 당업자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 물론이다.

도면

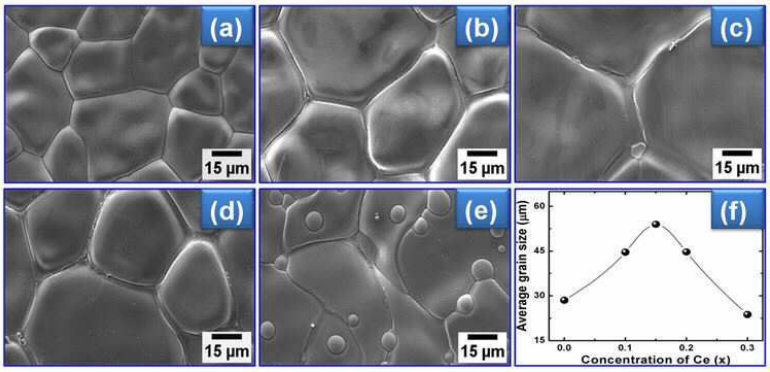
도면1


x = 0.30
x = 0.20
x = 0.15
x = 0.10
x = 0.00
(CeO2)
(012)
(104)
(202)
(006)
(024)
(122)
(214)
(018)
(220)
(208)
(128)
Intensity (a. u.)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

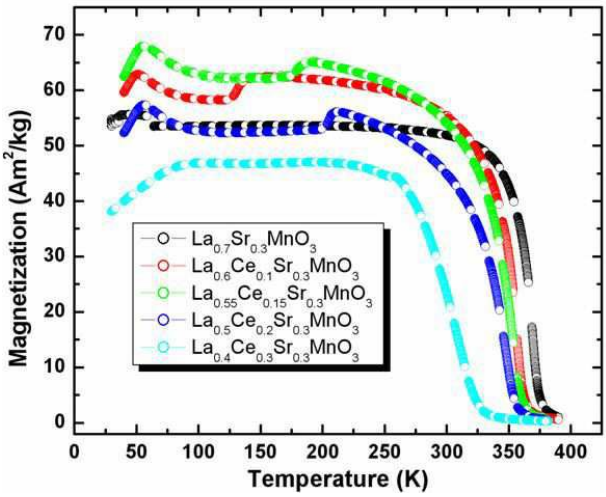
도면2


(a)
x = 0.00
x = 0.10
x = 0.15
x = 0.20
x = 0.30
Intensity (a. u.)
46.6
46.8
47.0
47.2
47.4
2 θ (degree)
(b)
Lattice constant, a
Ratio, c/a
Lattice constant, a(Å)
c/a ratio
5.505
5.500
5.495
5.490
5.485
5.480
5.475
5.470
2.438
2.436
2.434
2.432
2.430
2.428
2.426
0.0
0.1
0.2
0.3
Concentration of Ce (x)

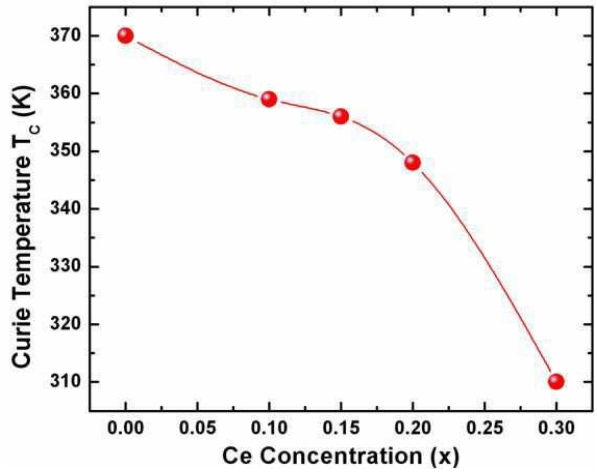
도면3


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
15 μm
Average grain size (μm)
Concentration of Ce (x)

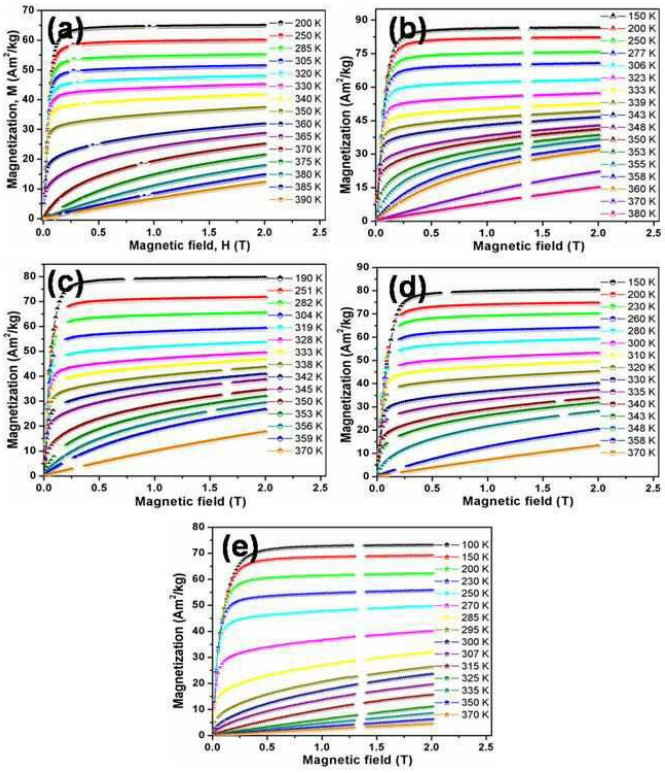
도면4


Magnetization (Am²/kg)
Temperature (K)
La0.7Sr0.3MnO3
La0.6Ce0.1Sr0.3MnO3
La0.55Ce0.15Sr0.3MnO3
La0.5Ce0.2Sr0.3MnO3
La0.4Ce0.3Sr0.3MnO3

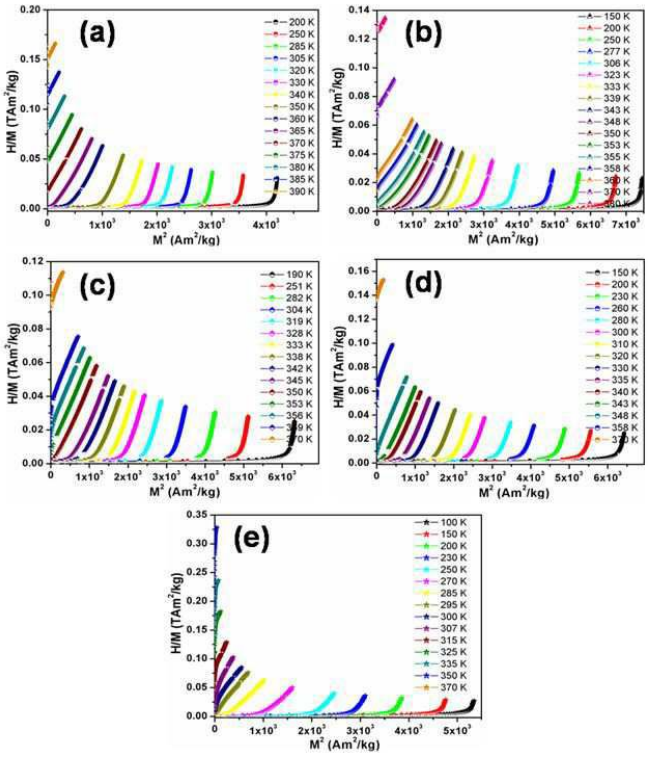
도면5


Curie Temperature Tc (K)
Ce Concentration (x)

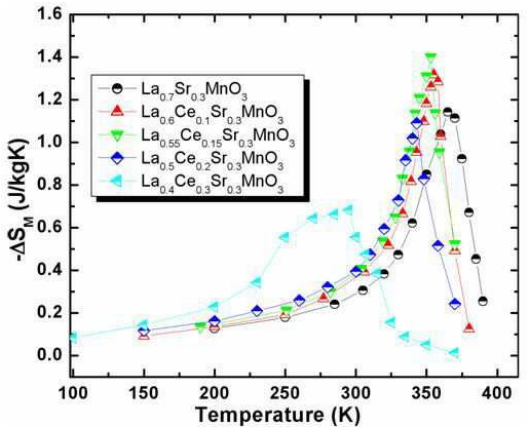
도면6


(a)
Magnetization, M (Am²/kg)
Magnetic field, H (T)
200 K
250 K
285 K
305 K
320 K
330 K
340 K
350 K
360 K
365 K
370 K
375 K
380 K
385 K
390 K
(b)
Magnetization (Am²/kg)
Magnetic field (T)
150 K
200 K
250 K
277 K
306 K
323 K
333 K
339 K
343 K
348 K
350 K
353 K
355 K
358 K
360 K
370 K
380 K
(c)
Magnetization (Am²/kg)
Magnetic field (T)
190 K
251 K
282 K
304 K
319 K
328 K
333 K
338 K
342 K
345 K
350 K
353 K
356 K
359 K
370 K
(d)
Magnetization (Am²/kg)
Magnetic field (T)
150 K
200 K
230 K
260 K
280 K
300 K
310 K
320 K
330 K
335 K
340 K
343 K
348 K
358 K
370 K
(e)
Magnetization (Am²/kg)
Magnetic field (T)
100 K
150 K
200 K
230 K
250 K
270 K
285 K
295 K
300 K
307 K
315 K
325 K
335 K
350 K
370 K

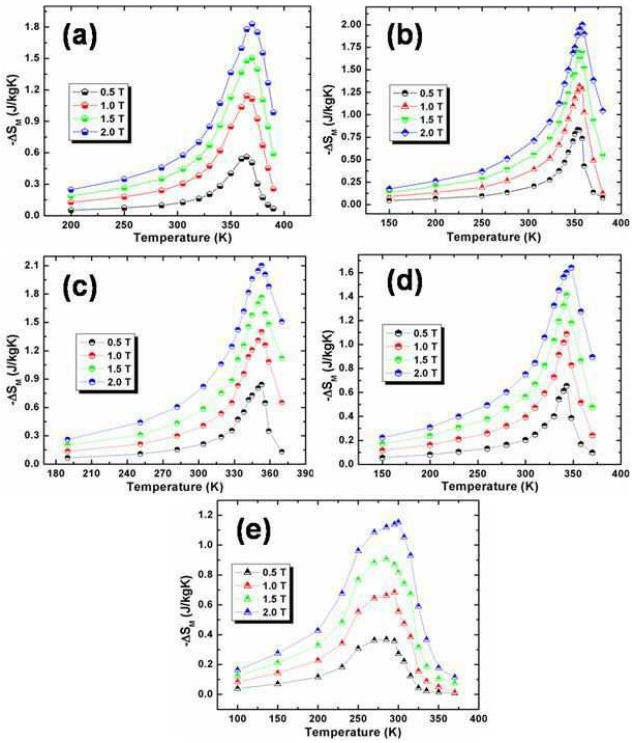
도면7


(a)
H/M (TAm²/kg)
M² (Am²/kg)
200 K
250 K
285 K
305 K
320 K
330 K
340 K
350 K
360 K
365 K
370 K
375 K
380 K
385 K
390 K
(b)
H/M (TAm²/kg)
M² (Am²/kg)
150 K
200 K
250 K
277 K
306 K
323 K
333 K
339 K
343 K
348 K
350 K
353 K
355 K
358 K
(c)
H/M (TAm²/kg)
M² (Am²/kg)
190 K
251 K
282 K
304 K
319 K
328 K
333 K
338 K
342 K
345 K
350 K
353 K
356 K
(d)
H/M (TAm²/kg)
M² (Am²/kg)
150 K
200 K
230 K
260 K
280 K
300 K
310 K
320 K
330 K
335 K
340 K
343 K
348 K
358 K
(e)
H/M (TAm²/kg)
M² (Am²/kg)
100 K
150 K
200 K
230 K
250 K
270 K
285 K
295 K
300 K
307 K
315 K
325 K
335 K
350 K
370 K

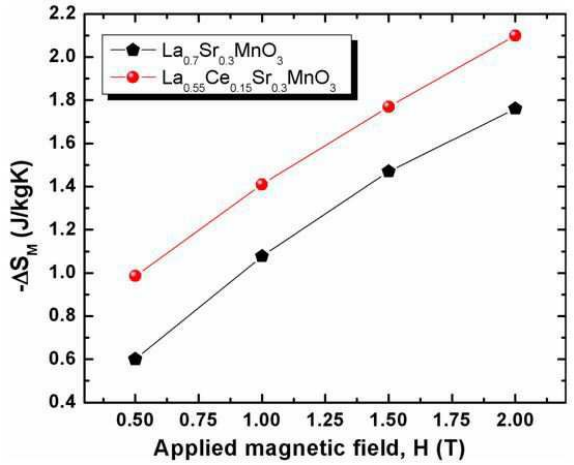
도면8


La0.7Sr0.3MnO3
La0.6Ce0.1Sr0.3MnO3
La0.55Ce0.15Sr0.3MnO3
La0.5Ce0.2Sr0.3MnO3
La0.4Ce0.3Sr0.3MnO3
-ΔSM (J/kgK)
Temperature (K)

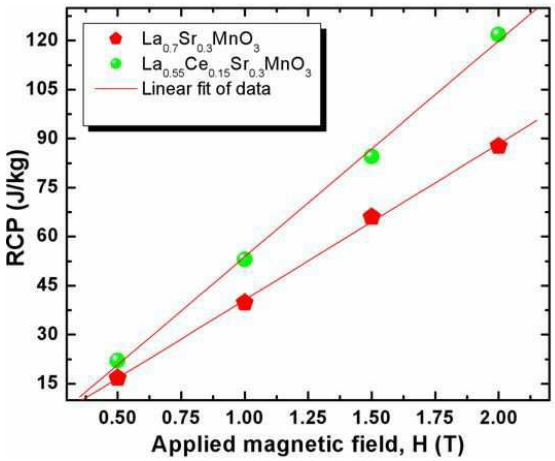
도면9


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
0.5 T
1.0 T
1.5 T
2.0 T
-ΔSM (J/kgK)
Temperature (K)

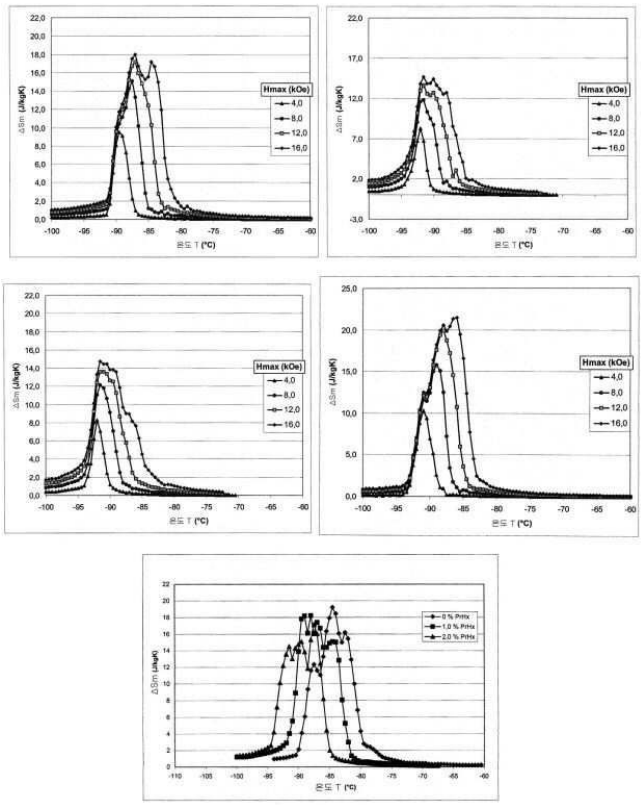
도면10


La0.7Sr0.3MnO3
La0.55Ce0.15Sr0.3MnO3
-ΔSM (J/kgK)
Applied magnetic field, H (T)

도면11


La0.7Sr0.3MnO3
La0.55Ce0.15Sr0.3MnO3
Linear fit of data
RCP (J/kg)
Applied magnetic field, H (T)

도면12


Hmax (kOe)
4,0
8,0
12,0
16,0
온도 T (°C)

Hmax (kOe)
4,0
8,0
12,0
16,0
온도 T (°C)

0 % PrHx
1,0 % PrHx
2,0 % PrHx
온도 T (°C)