



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월01일

(11) 등록번호 10-1549064

(24) 등록일자 2015년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 35/26 (2006.01)

(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)

C04B 35/265 (2013.01)

C04B 35/2608 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0006527

(22) 출원일자 2015년01월14일

심사청구일자 2015년01월14일

(56) 선행기술조사문헌

J. Appl. Phys. 116, 033905 (2014)*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)

(72) 발명자

구본흔

경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 229동 20
6호(반림동, 트리비앙아파트)

모하마드 샤피그 안와르

경상남도 창원시 의창구 용지로 293번길 18(사림
동)

(74) 대리인

김정수

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이지민

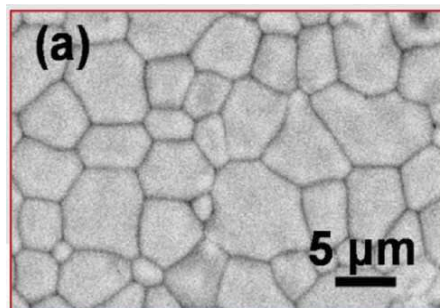
(54) 발명의 명칭 향상된 자기열량 효과 및 자기저항을 가지는 페로브스카이트 망간 산화물 기반 세라믹 복합재료

(57) 요약

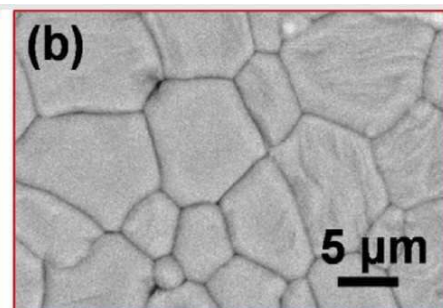
본 발명은, 하기 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 구조를 가지는 망간산화물(manganite)로 이루어진 매트릭스(matrix); 및 반자성(anti-ferromagnetic) 금속 산화물로 이루어지며 상기 매트릭스 내에 분산되어 있는 2차상(secondary phase) 입자를 포함하는 세라믹 복합재료에 대한 것으로서, 본 발명에 따른 망간 산화물 기반 세라

(뒷면에 계속)

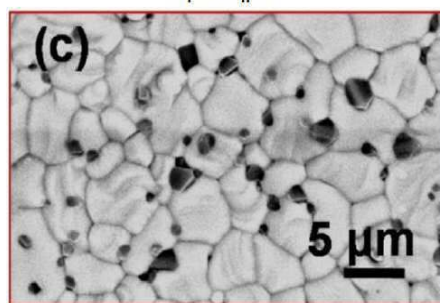
대표도 - 도2



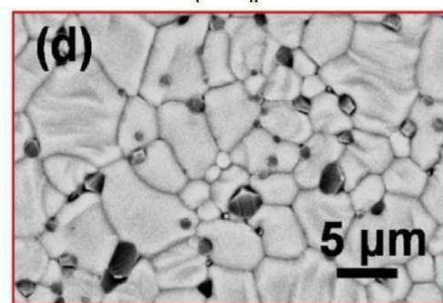
비교예 1



비교예 2



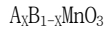
실시예 1



실시예 2

믹 복합재료는 페로브스카이트 구조를 가지는 망간 산화물로 이루어진 매트릭스에 Co_3O_4 로 이루어진 입자를 2차상으로 포함함으로써, 자기냉각 특성 및 자기저항이 향상되어 자기 메모리 소자, 자기 냉각 장치 등의 다양한 분야에 유용하게 사용될 수 있다:

[화학식]



(단, 상기 화학식에서, $0 < x < 1$ 이며, A는 La, Ce, Pr 또는 Nd이고, B는 Ca, Sr 또는 Ba임).

(52) CPC특허분류(Coo. C1.)

C04B 35/2658 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012-0066-0000

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 창원대학교 산학협력단

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012-0009452

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 창원대학교 산학협력단

연구사업명 메카트로닉스 융합부품 소재연구

연구과제명 메카트로닉스 소재 부품 적용 표면개질 기술

기 여 율 1/2

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.07 ~ 2018.08.31

공지예외적용 : 있음

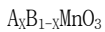
특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 구조를 가지는 망간산화물(manganite)로 이루어진 매트릭스(matrix); 및

반자성(anti-ferromagnetic) 금속 산화물로 이루어지며 상기 매트릭스 내에 분산되어 있는 2차상(secondary phase) 입자를 포함하는 세라믹 복합재료:

[화학식1]



(단, 상기 화학식에서, $0 < x < 1$ 이며, A는 La, Ce, Pr 또는 Nd이고, B는 Ca, Sr 또는 Ba임).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 페로브스카이트 구조의 망간산화물은 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 또는 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 인 것을 특징으로 하는 세라믹 복합재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반자성(anti-ferromagnetic) 금속 산화물은 Co_3O_4 인 것을 특징으로 하는 세라믹 복합재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

200K의 온도에서 0.5T의 자기장 인가시 자기저항 변화율(magnetoresistance ratio)이 24.6%인 것을 특징으로 하는 세라믹 복합재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

3T의 자기장 인가시 RCP(relative cooling power) 값이 160J/kg인 것을 특징으로 하는 세라믹 복합재료.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 세라믹 복합재료를 자기냉매로 포함하는 자기 냉동 장치.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 세라믹 복합재료를 자기 메모리 셀로 포함하여 전자의 스핀 정보를 저장하고 판독하는 자기 메모리 장치.

명세서

기술분야

본 발명은 페로브스카이트 결정 구조의 망간 산화물을 기지 물질로 하는 세라믹 복합재료에 대한 것이다.

배경기술

강자성(ferromagnetism)은 어떤 종류의 금속이나 합금을 큐리 온도(Curie temperature, T_c) 이하로 냉각시켰을 때 스핀이 한 방향으로 배열되면서 생기는 현상으로서, 이미 고대 시대부터 철 및 철 산화물에서 이러한 현상이

있다는 것을 알고 나침반 등에 이용하였다.

- [0003] 이러한 강자성 현상을 나타내는 산화물 재료로는 철을 근간으로 하는 페라이트와 같은 화합물이 주종을 이루어 왔으나, 이들 화합물의 경우에는 전기 전도 특성이 없기 때문에 마이크로웨이브, 영구 자석 등에만 주로 이용되어 오고 있다.
- [0004] 그에 반해, 페로브스카이트(Perovskite) 구조를 갖는 망간 산화물(manganite)의 경우에는 강자성 전이점 부근에서 금속-비금속 전이를 함께 보여준다. 즉, 강자성 영역에서는 금속성을 갖고 고온의 상자성 부근에서는 부도체 특성을 갖는다.
- [0005] 특히, 상기 페로브스카이트 구조를 갖는 망간 산화물은, 자기장을 걸어 주었을 때 자기장 세기가 증가함에 따라 저항이 감소하는 현상인 음의 자기저항(negative magnetoresistance)을 나타내는데, 그 저항의 변화 정도가 자기저항 효과를 나타내는 다른 물질보다 대단히 커서 이를 일명 거대 자기저항(colossal magnetoresistance, CMR)으로 부르며, 이러한 특성은 자기 메모리 장치, 자기장 센서 등의 구현에 적용될 수 있다.
- [0006] 또한, 상기 페로브스카이트 구조의 망간 산화물이 나타내는 또 다른 중요한 물리적 특성으로서 자기열량 효과(magnetocaloric effect, MCE)를 들 수 있는데, 이는 단열상태에서 페로브스카이트 구조의 망간 산화물에 외부 자기장을 가하여 자기 모멘트가 외부 자기장의 방향으로 정렬하게 되면 자기 엔트로피가 작아지면서 자성재료 내의 열을 외부로 방출하게 되고, 외부 자기장을 제거하면 자성재료 내의 자기 모멘트가 무질서하게 돌아가면서 자기엔트로피가 증가하게 되는 현상으로서, 이를 이용해 온실 가스의 배출에 의한 환경 오염의 우려가 없는 친환경 냉각 장치를 제조할 수 있다.
- [0007] 하지만, 상기 페로브스카이트 구조를 갖는 망간 산화물이 가지는 물리적 특성을 이용한 자기 메모리 장치나 자기 냉각 장치 등이 실제로 상용화되기 위해서는, 자기 냉각 능력이나 자기저항 변화율이 현재보다 보다 향상된 소재의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) X. Moya, L.E. Hueso, F. Maccherozzi, N.D. Mathur, et al., Giant and reversible extrinsic magnetocaloric effects in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ films due to strain, *Nat. Mater.* 12(2013) 52-58.
- (비특허문헌 0002) M.S. Anwar, F. Ahmed, B.H. Koo, Enhanced relative cooling power of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{204}$ ($0.0 \leq x \leq 0.7$) ferrites, *Acta Mater.* 71(2014) 100-107.
- (비특허문헌 0003) V.K. Pecharsky Jr., K.A. Gschneidner, Tunable magnetic regenerator alloys with a giant magnetocaloric effect for magnetic refrigeration from ~20 to ~290 K, *Appl. Phys. Lett.* 70(1997) 3299.
- (비특허문헌 0004) L. Jia, J.R. Sun, J. Shen, Q.Y. Dong, B.G. Shen, et al., Magnetocaloric effects in the $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ intermetallics doped by different elements, *J. Appl. Phys.* 105(2009) (07A924-1-07A924-3).
- (비특허문헌 0005) M.S. Anwar, F. Ahmed, G.W. Kim, S.N. Heo, B.H. Koo, The interplay of Ca and Sr in the bulk magnetocaloric $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{(0.3-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0, 0.1$ and 0.3) manganite, *J. Korean Phys. Soc.* 62(2013) 1974-1978.
- (비특허문헌 0006) S.N. Jammalamadaka, S. S. Rao, S.V. Bhat, J. Vanacken, V.V. Moshchalkov, Magnetocaloric effect and nature of magnetic transition in nanoscale $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$, *J. Appl. Phys.* 112(2012) 083917-1-83917-4.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 자기저항 특성 및 자기냉각

능력이 기존의 페로브스카이트 구조의 망간 산화물 기반 소재의 제공을 발명의 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 전술한 과제를 해결하기 위해, 하기 화학식으로 표시되는 페로브스카이트 구조를 가지는 망간산화물(manganite)로 이루어진 매트릭스(matrix); 및
- [0011] 반자성(anti-ferromagnetic) 금속 산화물로 이루어지며 상기 매트릭스 내에 분산되어 있는 2차상(secondary phase) 입자를 포함하는 세라믹 복합재료를 제안한다:
- [0012] [화학식]
- [0013] $A_xB_{1-x}MnO_3$
- [0014] (단, 상기 화학식에서, $0 < x < 1$ 이며, A는 La, Ce, Pr 또는 Nd이고, B는 Ca, Sr 또는 Ba임).
- [0015] 또한, 상기 페로브스카이트 구조의 망간산화물은 $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 또는 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 인 것을 특징으로 하는 세라믹 복합재료를 제안한다.
- [0016] 또한, 상기 반자성(anti-ferromagnetic) 금속 산화물은 Co_3O_4 인 것을 특징으로 하는 세라믹 복합재료를 제안한다.
- [0017] 또한, 200K의 온도에서 0.5T의 자기장 인가시 자기저항 변화율(magnetoresistance ratio)이 24.6%인 것을 특징으로 하는 세라믹 복합재료를 제안한다.
- [0018] 또한, 3T의 자기장 인가시 RCP(relative cooling power) 값이 160J/kg인 것을 특징으로 하는 세라믹 복합재료를 제안한다.
- [0019] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 세라믹 복합재료를 자기냉매로 포함하는 자기 냉동 장치를 제안한다.
- [0020] 나아가, 본 발명은 발명의 또 다른 측면에서 상기 세라믹 복합재료를 자기 메모리 셀로 포함하여 전자의 스핀 정보를 저장하고 판독하는 자기 메모리 장치를 제안한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 망간 산화물 기반 세라믹 복합재료는 페로브스카이트 구조를 가지는 망간 산화물로 이루어진 매트릭스에 Co_3O_4 로 이루어진 입자를 2차상으로 포함함으로써, 자기냉각 특성 및 자기저항이 향상되어 자기 메모리 소자, 자기 냉각 장치 등의 다양한 분야에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물에 대한 X-선 회절(XRD) 분석 결과이다.
- 도 2는 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물 및 실시예 1-2에서 제조된 복합재료에 대한 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- 도 3은 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물에 대한 온도 변화에 따른 자화 정도를 보여주는 그래프이다.
- 도 4(a) 및 도 4(b)는 각각 실시예 1 및 실시예 2의 복합재료에 대한 인가 자기장에 따른 자화 정도를 측정한 그래프이고, 도 4(c) 및 도 4(d)는 각각 실시예 1 및 실시예 2의 복합재료에 대한 애럿 플롯(Arrott plot)이다.
- 도 5는 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물에 대해 총 자기 엔트로피 변화(ΔS_M)를 계산한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 6은, 실시예 1 및 실시예 2의 복합재료에 대해 자기장의 세기를 달리할 때 온도에 따른 자기 엔트로피의 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물에 대한 상대 냉각강도(relative

cooling power, RCP)를 계산하여 인가 자기장의 크기에 따라 도시한 그래프이다.

도 8(a)는 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물에 대해 자기장을 인가하지 않은 상태에서 온도에 따른 비저항(resistivity)을 측정한 결과를 나타내는 그래프이고, 도 8(b)는 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물에 대해 0.5T의 자기장을 인가한 상태에서 하기 수학적식에 따른 자기저항 변화율(MR ratio)의 변화를 온도에 따라 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.
- [0024] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0025] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 설시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 이하, 본 발명을 상세히 설명하도록 한다.
- [0027] 본 발명에 따른 세라믹 복합재료는 하기 화학식으로 표시되는 페로브스카이트(Perovskite) 결정 구조를 가지는 망간 산화물(manganite)로 이루어진 매트릭스(matrix); 및 반자성(anti-ferromagnetic) 금속 산화물로 이루어지며 상기 매트릭스 내에 분산되어 있는 2차상(secondary phase) 입자를 포함한다.
- [0028] [화학식]
- [0029] $A_xB_{1-x}MnO_3$
- [0030] (단, 상기 화학식에서, $0 < x < 1$ 이며, A는 La, Ce, Pr 또는 Nd이고, B는 Ca, Sr 또는 Ba임).
- [0031] 이때, 상기 페로브스카이트 구조의 망간산화물은 LCMO($La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$), LSMO($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$) 등을 대표적인 예로 들 수 있는데, 이들은 자기장 인가시 자기장의 세기에 따라 물질의 저항이 크게 감소하는 거대 자기저항(colossal magnetoresistance, CMR) 현상을 나타낸다.
- [0032] 또한, 본 발명에 따른 세라믹 복합재료에 2차상 입자로 포함되는 반자성(anti-ferromagnetic) 금속 산화물은 그 종류가 특별히 제한되지 않으나, 입방정 스핀넬(cubic spinel) 구조를 가지는 Co_3O_4 인 것이 바람직하다.
- [0033] 상기 2차상 입자는 주로 망간 산화물 결정립의 표면이나 결정립계에 편석되어 분포하게 되며, 반자성을 띠기 때문에 큐리 온도 아래에서 강자성을 가지는 망간 산화물 기지의 강자성을 감소시키지만, 상대 냉각강도(relative cooling power, RCP) 값을 향상시켜 자기냉각 효율을 증가시키고, 전하 이동시 망간 산화물 결정립의 계면에서 스핀 의존성 터널링(spin-dependant tunneling) 및 산란을 일으켜 자기저항을 향상시키는 역할을 한다.
- [0034] 상기 본 발명에 따른 세라믹 복합재료는, 공지의 세라믹 복합재료 제조방법에 따라 제조될 수 있으나, 그 중에

서 고상반응법(solid-state reaction)을 이용해 원료 산화물 분말을 이용한 망간 산화물의 합성, 상기 망간 산화물과 반자성 금속 산화물의 혼합 및 성형체의 제조, 및 상기 성형체의 소결 과정을 통해 제조하는 것이 바람직하며, 이 밖에 졸겔법 또는 공침법 등을 사용해 제조할 수 있다.

[0035] 상기에서 상세하게 설명한 본 발명에 따른 세라믹 복합재료는 페로브스카이트 구조를 가지는 망간 산화물로 이루어진 매트릭스에 Co_3O_4 로 이루어진 입자를 2차상으로 포함함으로써, 자기냉각 특성 및 자기저항이 향상되어, 상기 복합재료를 자기냉매로 포함하는 자기 냉동 장치나 상기 복합재료를 자기 메모리 셀로 포함하여 전자의 스피ن 정보를 저장하고 판독하는 자기 메모리 장치의 구현에 유용하게 사용할 수 있다.

[0036] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하도록 한다.

[0037] 제시된 실시예는 본 발명의 구체적인 예시일 뿐이며 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

[0038] <실시예 1> LCMO - Co_3O_4 복합재료의 제조

[0039] La_2O_3 , CaO 및 Mn_2O_3 분말을 준비하여 화학양론 비율(stoichiometric ratio)로 혼합한 후 에탄올에 첨가하여 볼 밀링(ball milling)하고 900℃에서 10시간 동안 하소(calcined)하여 혼합물을 제조하였다. 하소된 혼합물을 적절히 분쇄한 후 다시 혼합하고 펠렛(pellet) 형태로 가압하고 1250℃에서 24시간 동안 소결(sintering)하고 적절한 입자크기로 분쇄하여 단일상의 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 LCMO($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$) 분말을 수득하였다.

[0040] 수득한 LCMO 분말을 시판되고 있는 Co_3O_4 분말과 함께 $(\text{LCMO})_{0.9}/(\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.1}$ 의 비율로 혼합하고 펠렛 형태로 성형한 후, LCMO과 Co_3O_4 간의 확산을 방지하기 위해 1000℃에서 8시간 동안 소결함으로써, Co_3O_4 가 주로 입자 LCMO의 입계 및 표면에 주로 편석되는 2차상으로 도입된 미세구조를 가지는 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3 - \text{Co}_3\text{O}_4$ 세라믹 복합재료를 제조하였다.

[0041] <실시예 2> LSMO - Co_3O_4 복합재료의 제조

[0042] La_2O_3 , SrO 및 Mn_2O_3 분말을 준비하여 화학양론 비율(stoichiometric ratio)로 혼합한 후 에탄올에 첨가하여 볼 밀링(ball milling)하고 900℃에서 10시간 동안 하소(calcined)하여 혼합물을 제조하였다. 하소된 혼합물을 적절히 분쇄한 후 다시 혼합하고 펠렛(pellet) 형태로 가압하고 1250℃에서 24시간 동안 소결(sintering)하고 적절한 입자크기로 분쇄하여 단일상의 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가는 LSMO($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) 분말을 수득하였다.

[0043] 수득한 LSMO 분말을 시판되고 있는 Co_3O_4 분말과 함께 $(\text{LSMO})_{0.9}/(\text{Co}_3\text{O}_4)_{0.1}$ 의 비율로 혼합하고 펠렛 형태로 성형한 후, LSMO과 Co_3O_4 간의 확산을 방지하기 위해 1000℃에서 8시간 동안 소결함으로써, Co_3O_4 가 주로 입자 LSMO의 입계 및 표면에 주로 편석되는 2차상으로 도입된 미세구조를 가지는 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 - \text{Co}_3\text{O}_4$ 세라믹 복합재료를 제조하였다.

[0044] <비교예 1>

[0045] 실시예 1에 기재된 LCMO 분말 제조 방법으로 LCMO($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$) 분말을 제조하였다.

[0046] <비교예 2>

- [0047] 실시예 2에 기재된 LSMO 분말 제조 방법으로 LSMO($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$) 분말을 제조하였다.
- [0048] **<실험예 1> 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물의 결정구조 및 형태학적 특성 분석**
- [0049] 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물의 XRD 패턴을 분석한 결과, 도 1(a) 및 도 1(c)에 나타난 바와 같이 실시예 1 및 실시예 2의 복합재료에서는 유사 페로브스카이트 구조(pseudo perovskite structure)의 LCMO 또는 LSMO에 대응하는 피크 세트 및 입방정 스핀넬(cubic spinel)의 Co_3O_4 에 대응하는 피크 구조와 일치하는 두 가지 다른 세트의 XRD 피크가 나타났으며, 이들 피크 외에 다른 결정상에 대응되는 피크는 나타나지 않은 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 Co_3O_4 가 이차상으로서 주로 LCMO 또는 LSMO의 입계 및 표면에 편석되었음을 뒷받침한다.
- [0050] 도 2(a) 내지 도 2(d)는 각각 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물 및 실시예 1-2에서 제조된 복합재료에 대한 주사전자현미경(SEM) 이미지로서, 이들로부터 이차상(Co_3O_4)이 존재를 육안으로 확인할 수 있다.
- [0051] 구체적으로, 도 2(a)에서는 LCMO 결정립간의 입계가 선명하게 나타나지만, 도 2(c)에서는 이차상 Co_3O_4 의 첨가로 인해 LCMO 결정립간의 입계가 모호하게 나타나며, 이차상이 LCMO의 표면 및 결정립계에 편석되어 있음을 확인할 수 있다. 이러한 경향은 도 2(b) 및 도 2(d)에서도 동일하게 확인할 수 있다.
- [0052] **<실험예 2> 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물의 자기적 특성 분석 및 자기열량 특성 분석**
- [0053] 도 3(a)은 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물에 대해 0.01 T의 자기장을 인가하는 워밍업 후에 자장 냉각(field cooling)시 온도에 따른 자화 정도를 보여주는 그래프로서, 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 모든 곡선에서 상자성(paramagnetic)에서 강자성(ferromagnetic)으로의 급격한 자기 전이(magnetic transition)를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0054] 그리고, 온도에 따른 dM/dT 의 변화를 나타낸 도 3(b)로부터, 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 큐리 온도(dM/dT 피크값이 나타나는 온도)는 각각 189K, 340K, 250K 및 369K인 것으로 확인되었는데, 이와 같이 복합재료의 큐리 온도가 급격히 감소한 것은 반강자성을 가지는 것으로 알려진 Co_3O_4 가 복합재료 내에 도입되어 강자성의 손실이 있었기 때문으로 판단된다.
- [0055] 한편, 복합재료의 경우, 상자성에서 강자성으로의 전이(PM-FM transition)가 이루어지는 온도 범위가 보다 넓은 것으로 확인되는데, 이는 자성 불균일성(magnetic inhomogeneity)의 증가를 암시한다. 또한, 복합재료의 경우, 저온에서 상대적으로 자화 정도가 낮게 나타나는데, 이는 반강자성을 가지는 Co_3O_4 가 복합재료 내에 도입되었기 때문으로 볼 수 있다.
- [0056] 도 4(a) 및 도 4(b)는 각각 실시예 1 및 실시예 2의 복합재료에 대해, 큐리 온도 부근에서는 3 내지 5K의 간격으로 온도를 달리하고, 그 밖의 온도 범위에서는 10 내지 50K의 간격으로 온도를 달리하면서, 인가 자기장에 따른 자화 정도를 측정하여 그린 그래프로서, 도 4(a) 및 도 4(b)를 참조하면 큐리 온도 부근에서 자화 정도가 급격하게 변화함을 확인할 수 있는데, 이로부터 큐리 온도에서 자성 전이에 따른 자성 엔트로피 변화가 크게 일어남을 알 수 있다.
- [0057] 또한, 큐리 온도 아래에서 인가 자기장이 0.01에서 0.25T로 변화할 때, 자화 정도가 10 에서 $60 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ 로 급격한 증가하는 것이 관찰되는데, 이는 자기장 의존 스핀 정렬(magnetic field dependent spin-ordering)에 따른 것이다.
- [0058] 도 4(c) 및 도 4(d)는 각각 실시예 1 및 실시예 2의 복합재료에 대한 애롯 플롯(Arrott plot; H/M vs M^2)으로서, 해당 곡선이 양(+)의 기울기를 나타내는 것으로부터 실시예 1 및 실시예 2의 복합재료의 강자성-상

자성 전이는 2차 상전이(second order phase transition)에 의함을 알 수 있다.

[0059] 자성 엔트로피 변화에 대한 이차상(Co_3O_4)의 도입 효과를 확인하기 위해, 하기 수학적식을 사용하여 총 자기 엔트로피 변화(ΔS_M)를 계산하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

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

[0060]

[0061] (상기 식에서, H_i 의 자기장하에서 M_i 는 온도 T_i 에서, M_{i+1} 는 온도 T_{i+1} 에서 자화값의 실험치임)

[0062] 1T의 자기장 변화에 대응하는 ΔS_M 은 실시예 1은 1.34J/kgK이고, 실시예 2는 0.89J/kgK이며, 비교예 1은 3.03J/kgK이고, 비교예 2는 1.01J/kgK으로 나타났으며, 자기 엔트로피 변화값의 부호는 음(-)으로서 단열 조건하에서 자기장이 변화할 때 열이 방출됨을 알 수 있다.

[0063] 실시예 1과 실시예 2의 복합재료의 자기 엔트로피 최대 변화값($|\Delta S_M^{max}|$)은 비교예 1과 비교예 2과 비교해 감소하는 나타났고, 자기 엔트로피 곡선의 폭도 보다 넓게 관찰되었는데, 이는 Co_3O_4 의 이차상에 의해 자성 불균일성이 일어났기 때문이다.

[0064] 도 6은 실시예 1 및 실시예 2의 복합재료에 대해 자기장의 세기를 달리할 때 온도에 따른 자기 엔트로피의 변화를 나타낸 그래프로서, 도 6에 따르면 인가되는 자기장이 더 셀수록 훨씬 더 큰 자기 엔트로피 변화가 발생함을 알 수 있다.

[0065] 한편, 도 7은 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물에 대한 상대 냉각강도(relative cooling power, RCP)를 하기 수학적식에 따라 산출하여 인가 자기장의 크기에 따라 도시한 그래프이다.

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

[0066]

[0067] (상기 식에서, δT_{FWHM} 은 자기 엔트로피 변화 곡선의 반폭치(full-width at half maximum of the magnetic entropy curve)를 나타냄)

[0068] 도 7에 따르면, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 복합재료는 각각 비교예 1 및 비교예 2과 비교해 향상된 RCP 값을 가짐을 알 수 있으며, 이러한 결과로부터 LCMO 또는 LSMO 기지에 이차상으로서 Co_3O_4 을 도입을 통해 냉각 효율이 향상되어 본 발명에 따른 복합재료가 자기 냉각을 자기 냉매로서 유용하게 사용될 수 있음을 예상할 수 있다.

[0069] **<실험예 3> 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물의 자기저항 특성 분석**

[0070] 도 8(a)는 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물에 대해 자기장을 인가하지 않은 상태에서 온도에 따른 비저항(resistivity)을 측정한 결과로서, 이에 따르면, 실시예 1-2에서 제조된 복합재료는 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물과 비교해 비저항이 증가하고, 금속-부도체 전이(metal-insulator transition)가 상대적으로 낮은 온도에서 발생함을 알 수 있다. 이러한 현상은 40K 이상의 온도에서 부도체로 작용하는 Co_3O_4 가 LCMO 또는 LSMO 결정립과 형성하는 수많은 계면 및 입계가 전하 이동에 대한 추가적인 장벽으로 작용하기 때문이다.

[0071] 한편, 도 8(b)는 실시예 1-2에서 제조된 복합재료 및 비교예 1-2에서 제조된 망간 산화물에 대해 0.5T의 자기장을 인가한 상태에서 하기 수학적식에 따른 자기저항 변화율(MR ratio)의 변화를 온도에 따라 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[0072]
$$MR(\%) = \frac{[\rho(0, T) - \rho(H, T)]}{\rho(H, T)} \times 100\%$$

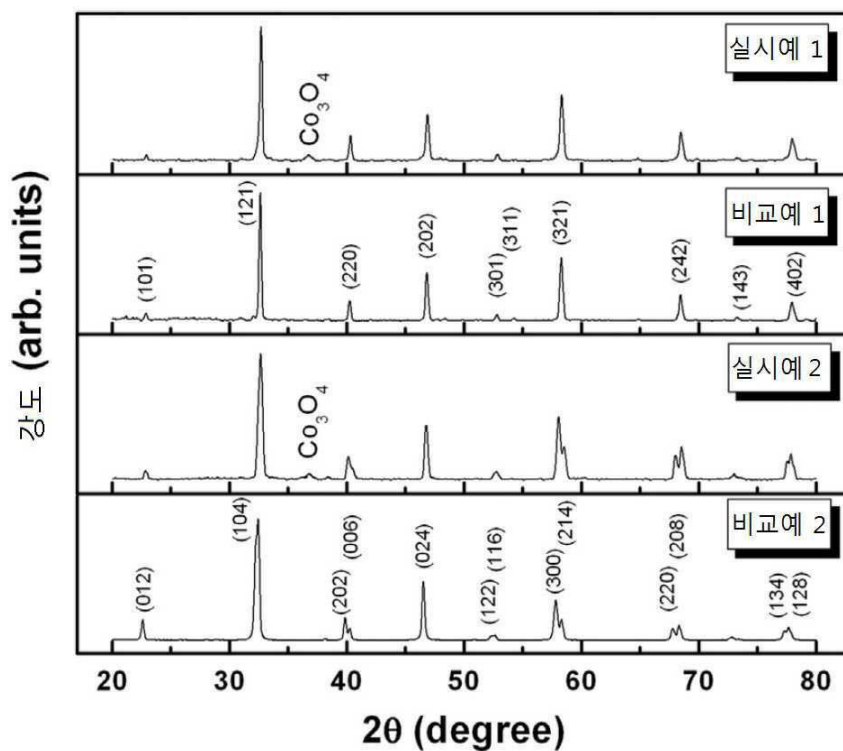
[0073] (상기 식에서, $\rho(0, T)$ 는 온도 T에서 자기장 미인가시의 비저항을 나타내며, $\rho(H, T)$ 는 온도 T에서 자기장(H) 인가시의 비저항을 나타냄)

[0074] 도 9(b)에 따르면, 실시예 1 및 실시예 2의 복합재료 각각은 비교예 1 및 비교예 2의 망간 산화물에 비해 증가된 MR 변화율을 가지며, 특히, 실시예 1의 최대 MR 변화율은 약 24.6%(200K, 0.5T)로서, 비교예 1의 최대 MR 변화율인 약 12.5%(248K, 0.5T)에 비해 약 12.1%나 높게 나타났다.

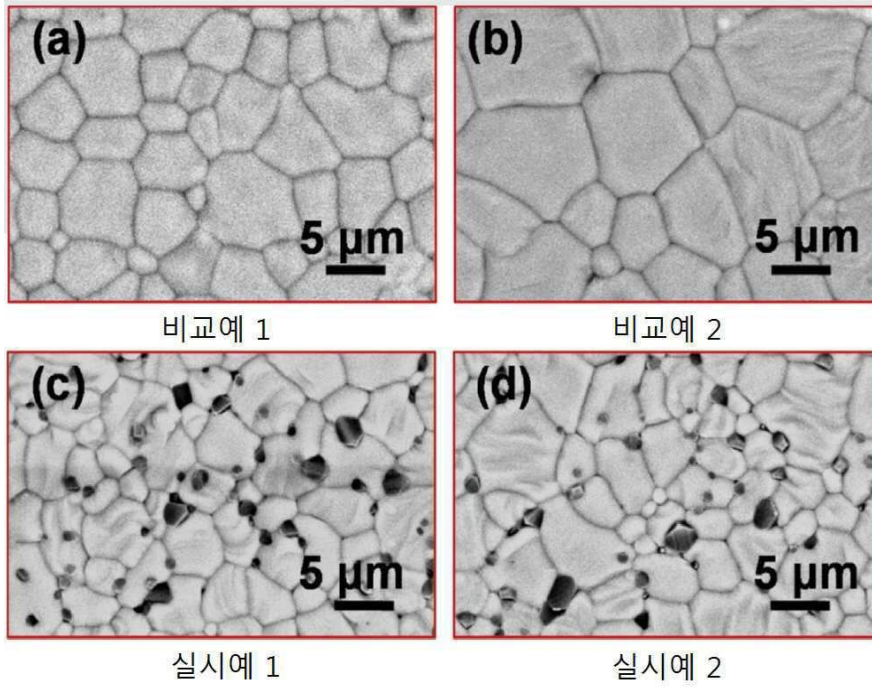
[0075] 이와 같이, 복합재료에 있어서 자기저항이 향상되는 것은, 이차상(Co_3O_4)의 도입을 통해 전하가 LCMO 또는 LSMO 결정립의 계면에서 스핀 의존성 터널링(spin-dependant tunneling) 및 산란을 일으키기 때문이다.

도면

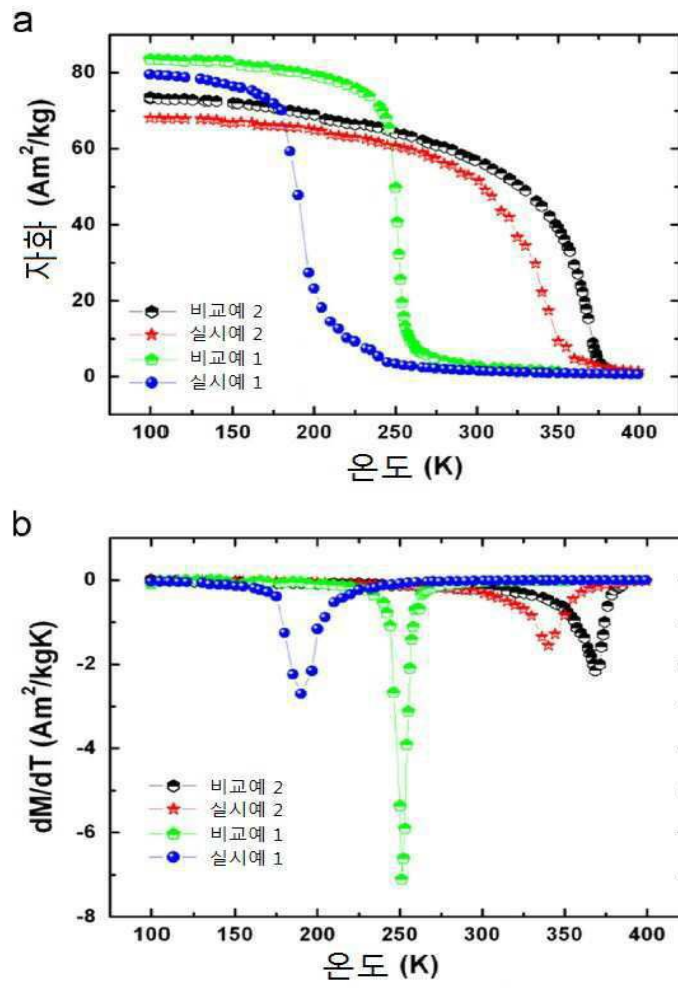
도면1



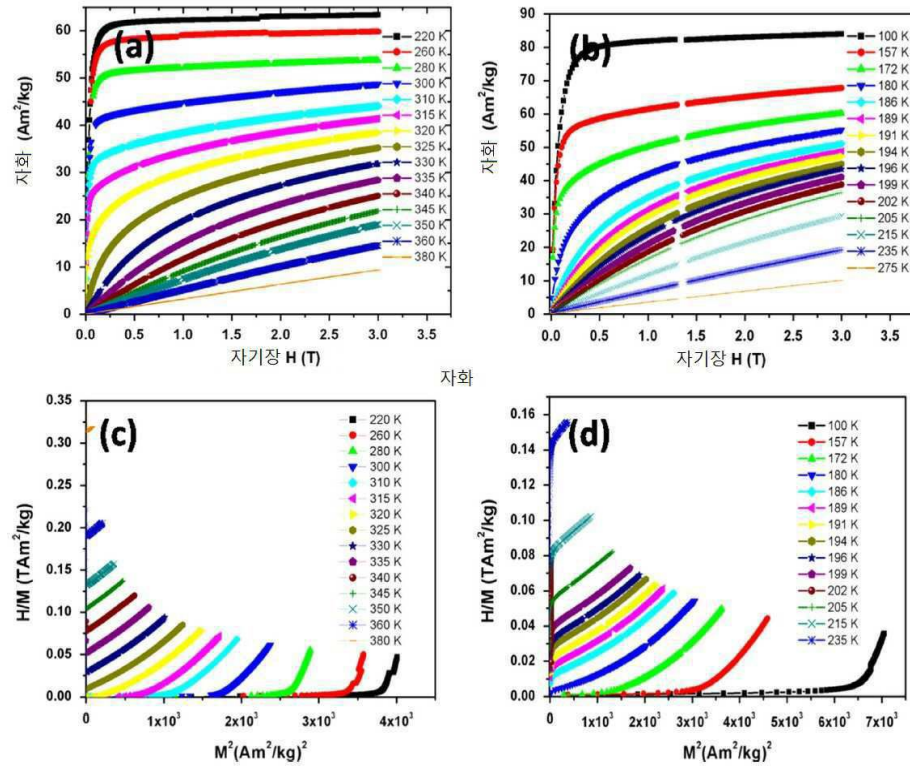
도면2



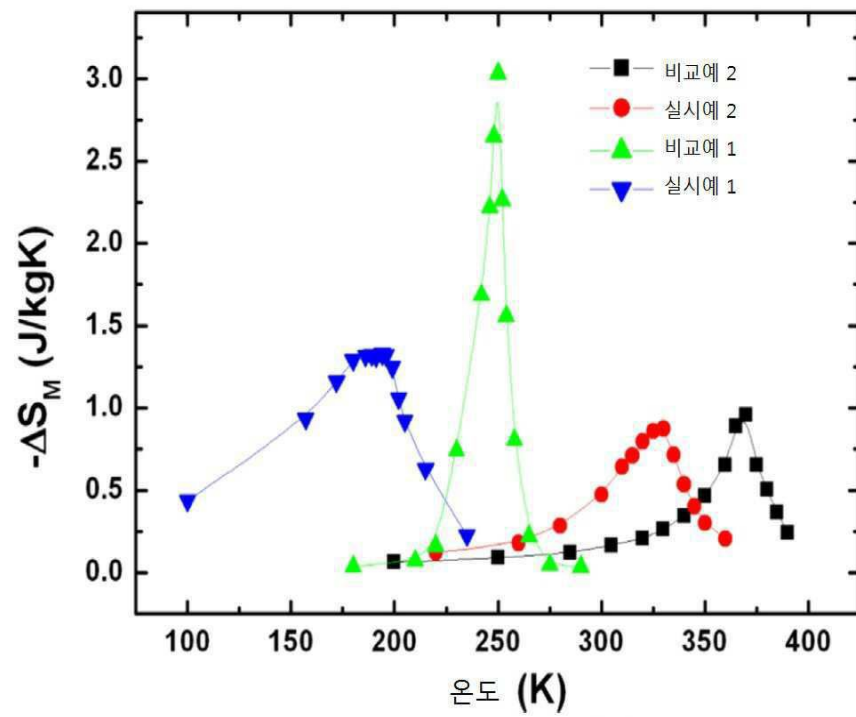
도면3



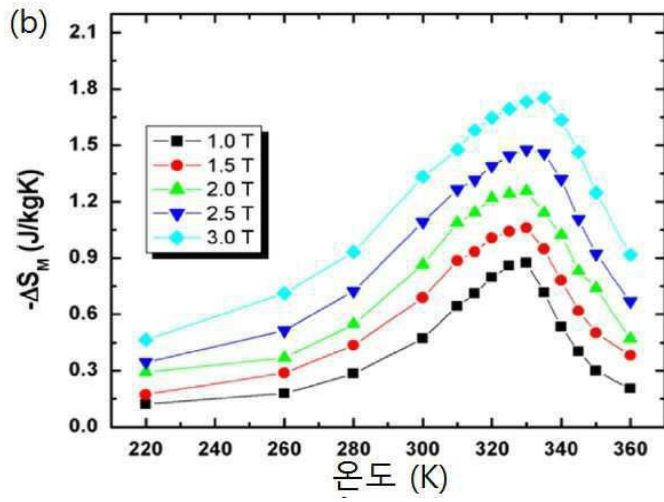
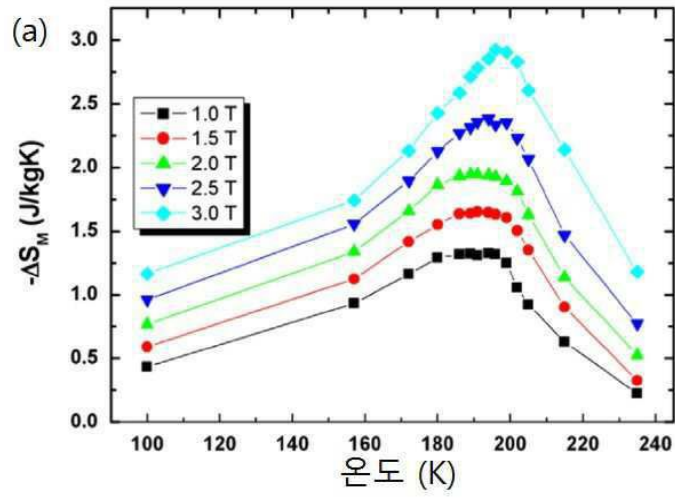
도면4



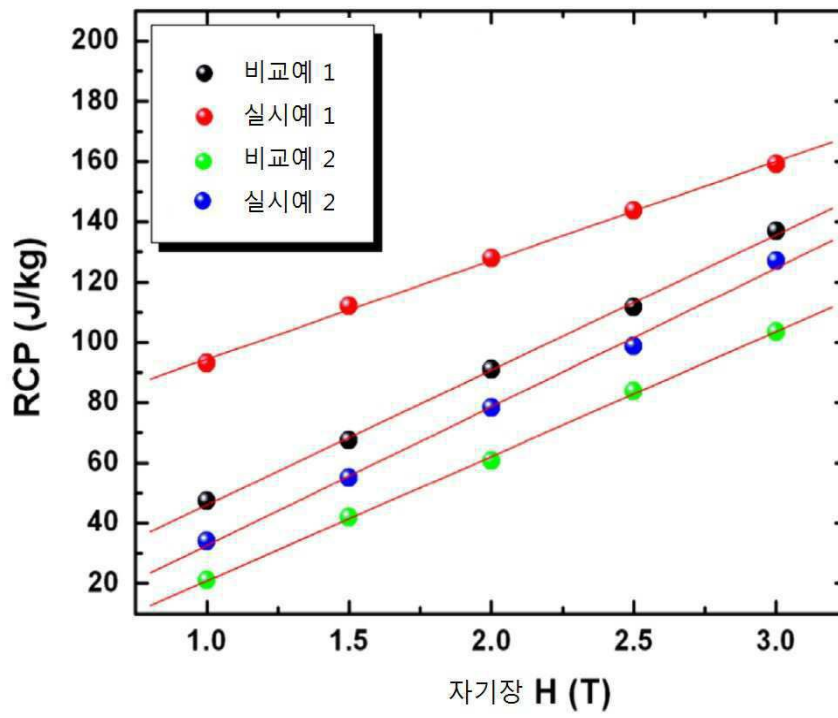
도면5



도면6



도면7



도면8

