



실온 자기냉동 재료의 최근 연구개발 동향

이 종 석 / 강릉대학교 정밀기계공학과 (jslee@kangnung.ac.kr)
신 승 훈 / 대우 일렉트로닉스 가전기술연구팀 (shshin@dwe.co.kr)

서론

실온 자기냉동에 사용이 가능한 자성재료들은 주로 Gd, Gd-Si-Ge 화합물, MnAs류, perovskite류 재료들이다. 이들의 자기열량효과는 다른 재료들에 비해 크지만, 아직은 적용온도범위(큐리온도 부근)가 좁고, 단열온도변화가 작으며, 현저한 효과를 위해서는 높은 자기장이 필요하다는 단점을 가지고 있다.

실온범위에서의 자성재료 연구에서 복합재료가 넓은 온도범위에서 큰 자기열량효과를 나타내는 것으로 확인되었으나, 제조상의 어려움 때문에 자기냉동에 적용되지는 못하고 있다. 자성재료의 자기열량효과는 자기냉동에서 매우 중요하기 때문에 대부분의 연구가 큰 자기열량효과를 갖는 새로운 재료의 탐구와 실험에 집중되고 있다.

2005년 9월 27~30일에 걸쳐 스위스 몽트뢰(Montreux)에서 개최된 제1회 실온 자기냉동 국제 학술대회에서

는 6개의 keynote와 43편의 논문이 발표되었는데, 이 중에서 재료분야의 keynote와 논문은 각각 4개와 27편으로 전체 학술발표의 63%에 달한다. 본 고에서는 이들 재료분야의 학술발표에 대하여 국가별, 주제별 분포 등을 살펴보고, keynote를 중심으로 한 실온 자기냉동 재료의 최근 연구개발 동향을 소개하고자 한다.

학술발표 개요

제1회 실온 자기냉동 국제 학술대회에서 발표된 31편의 재료분야 논문을 국가별로 분류해보면 표 1에 나타난 바와 같다. 중국의 논문발표수가 단연 앞서고 있으며, 1990년대 후반부터 실온 자기냉동을 선도하고 있는 미국은 재료분야에 대한 keynote 1개만을 발표하였을 뿐 다른 논문발표는 없었다. 한편 keynote 2개와 16편의 논문으로 총 18편이 발표된 시스템분야의 국가별 논문발표수(표 2)는 재료분야

<표 1> 국가별 재료분야 논문발표수

국가	발표수
중국	5
일본, 러시아, 스페인	3
프랑스, 독일, 인도, 브라질	2
미국, 영국, 이탈리아 캐나다, 포르투갈, 스위스 네덜란드, 불가리아, 터키	1
17개국	31편

<표 2> 국가별 시스템분야 논문발표수

국가	발표수
미국, 스위스	4
중국	3
프랑스, 일본	2
캐나다, 이탈리아, 슬로베니아	1
8개국	18편

<표 3> 재료분야 발표논문 목록(31편)

구분	발표자	발표 논문 제목	국가
Key1	E. Brück	Magneto-caloric materials status and perspectives	네덜란드
Key2	V. K. Pecharsky	Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold?	미국
Key3	H. Wada	Recent progress of magnetocaloric effect of $MnAs_{1-x}Sb_x$	일본
Key4	A. M. Tishin	Physical mechanisms of large magnetocaloric effect	러시아
1B1	J. Bouchard	Impact of demagnetisation on magnetocaloric effect in pure gadolinium	캐나다
1B2	A. Yucel	Effects of alloying on magnetocaloric characteristics of $Gd_5(Si_2Ge_2)$	터키
1B3	J. S. Amaral	Development of manganite materials for room temperature magnetocaloric applications	포르투갈
1B4	R. Burriel	Adiabatic determination of the magnetocaloric effect	스페인
1B5	A. Magnus	Structural and magnetic characterization of power metallurgy processed $Gd_{5.09}Ge_{2.03}Si_{1.88}$	브라질
1B6	W. Wu	Study on Gd-Si-Ge alloys using Chinese Gd	중국
1B7	A. M. Aliev	Magnetocaloric effect in Ni-Mn-Ga heusler alloys	러시아
1B8	V. Buchelnikov	Theoretical description of magnetocaloric in Ni-Mn-Ga alloys	러시아
1B9	D. Dimitrov	Transport and magnetic properties of $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ single crystal and its magnetocaloric ability	불가리아
1A9	Z. Y. Zhang	The preparation of gadolinium balls and chips	중국
2B1	J. H. Huang	A direct measurement setup for magnetocaloric effect	중국
2B2	A. de Campos	Experimental study of the equilibrium phase relations for the $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$	브라질
2B3	E. Palacios	Heat capacity and direct determination of magnetocaloric effect in $MnAs_{1-x}Sb_x$ ($x=0, 0.1, 0.3$)	스페인
2B5	S. Fujieda	Control of large magnetocaloric effects in $La_{1-z}Pr_z(Fe_xSi_{1-x})_{13}Hy$ magnetic refrigerants working around room temperature	일본
2B6	A. Fujita	Influence of volume change due to hydrogenation and partial substitution on magnetocaloric effects in $La(Fe_xSi_{1-x})_{13}$ magnetic refrigerants	일본
2B7	M. Balli	Magnetocaloric effect in Fe_2P like compounds	프랑스
2B8	D. Fruchart	On the magnetocaloric effect in d-metal pnictides	프랑스
2B9	L. Morellon	Strong correlation between structure and magnetism in $R_5(SiGe)_4$ ($R=Tb, Er$)	스페인
2A2	V. Basso	Carnot cycle for a magnetic material: the role of hysteresis	이탈리아
2A3	M. Velicescu	Progress in the development of the industrial sintered NdFeB permanent magnets	독일
2A4	T. Strässle	Replacing the magnetic field by pressure – the barocaloric effect for magnetic refrigeration	스위스
3B2	S. K. Tripathy	Magnetocaloric effect in Gd_3Co	인도
3B3	Y. Chen	Magnetic phase transition and magnetic entropy change of $Gd_5Si_{2-x}Ge_{2-x}Sn_{2x}$ alloys	중국
3B4	N. K. Singh	Magnetocaloric effect in RCO_2 based systems – effect of spin fluctuations	인도
3B5	M. Kuzmin	Research activities on magnetocaloric effect at IFW Dresden	독일
3A4	Z. Y. Zhang	Magnetocaloric effect and phase transition in $Ni_{53.6}Mn_{23.2}Ga_{23.2}$ Heusler alloy	중국
3A5	K. G. Sandemann	Cheap, clean and green: an inexpensive magnetocaloric material based on transition metal elements	영국

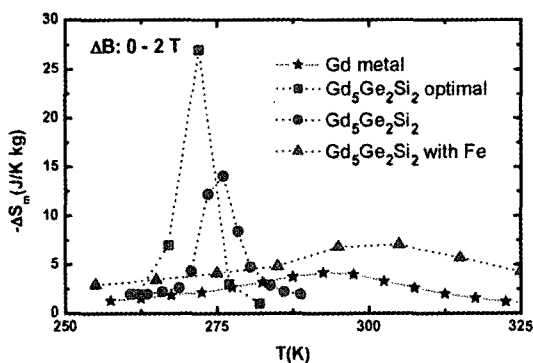
와는 좀 다른 양상을 보이고 있다. 미국이 2개의 keynote와 2편의 논문으로 개최국인 스위스와 함께 선두에 있고, 중국 그리고 일본과 프랑스가 그 뒤를 따르고 있다. 전체적으로 미국, 중국, 일본, 프랑스가 실온 자기냉동 연구의 선도그룹을 형성하고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 지난 호에 게재한 <실온 자기냉동 시스템의 최근 연구개발 동향>에서 이들 국가들의 발표내용을 중심으로 요약한 바와 일맥상통하고 있다. 표 3에는 이번 학술대회에서 발표된 재료분야 논문 31편의 발표자, 논문제목, 국가 등을 나열하였다.

자기열량재료의 상태와 전망

1997년에 미국의 Ames Lab 연구팀은 실온 자기냉

<표 4> 새로운 재료들의 개발 추이

연도	재료	개발자
1990	FeRh	Nikitin et al.
1997	Gd ₅ Ge ₂ Si ₂	Pecharsky & Gschneidner Jr.
1998	RCO ₂	Foldeaki et al.
2000 ~ 2002	La(Fe,Si) ₁₃	Zhang et al., Fukamichi et al.
2001	MnAs _{1-x} Sb _x	Wada et al.
2002	MnFe(P,As)	Tegus et al.
2003	Co(Si _{1-x} Sex) ₂	Yamada & Goto

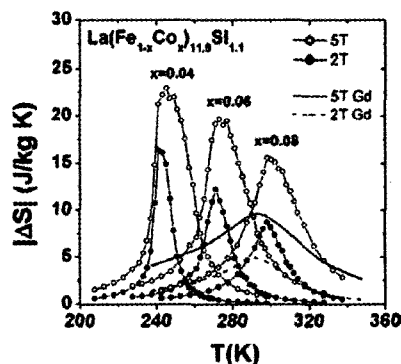


[그림 1] Gd와 Gd-Ge-Si 화합물의 자기엔트로피변화

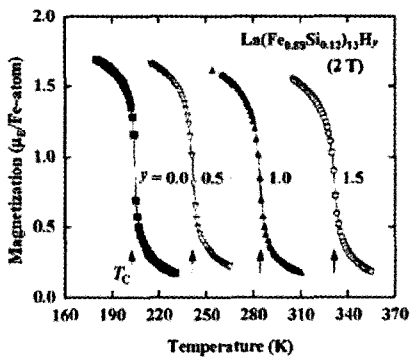
동 재료로 가장 좋다고 알려진 순수물질인 가돌리늄(Gd)을 이용한 왕복식 자기냉동기를 실증 실험한 동시에 Gd보다 자기열량효과가 2배나 큰 새로운 물질을 발표하였는데, 이는 Gd-Si-Ge 화합물이다. 이때부터 본격적으로 큰 자기열량효과를 갖는 새로운 재료의 탐구와 실험이 수행되어오고 있다. 표 4는 큰 자기열량효과를 가진 새로운 재료들의 개발 추이를 보여준다.

그림 1은 Gd와 Gd-Ge-Si 화합물이 0 - 2 T(테슬라)의 자기장의 변화를 겪을 때 온도에 따른 자기엔트로피변화량을 보여준다. 순수 Gd에 비해 화합물의 자기열량효과가 훨씬 더 크며, 자기열량효과가 최대가 되는 큐리온도는 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이 화합물에 Fe를 첨가하면 큐리온도가 상승하는 것을 볼 수 있는데, 마찬가지로 Ga를 첨가했을 때의 결과를 보면 원자기준으로 0.33%의 Ga를 첨가했을 때 자기열량효과를 잃지 않으며 큐리온도가 10°C 정도 상승한다. 하지만 더 많은 Ga를 첨가하면 큐리온도는 더 올라가지만 큰 자기열량효과는 상실하게 된다.

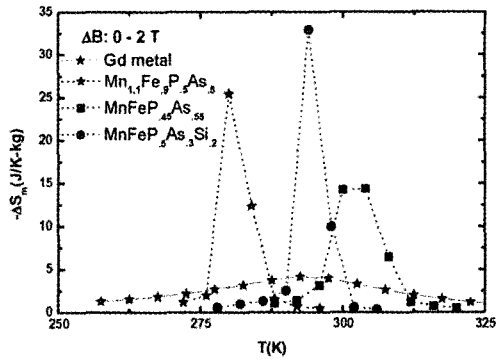
Gd₅Ge₂Si₂는 270 K 이하에서 자기장에 의해 1차 구조적 변이를 일으키는데, 자기변이온도 이상에서는 단사정계(monoclinic), 이하에서는 사방정계(orthorhombic)의 구조를 갖는다. 결론적으로 Gd-Ge-Si 화합물은 자기열량효과는 Gd보다 큰 장점이 있지만, 기계적으로 안정적이지 못한 문제점을 가지고 있다. 이에 대한 대안으로 천이금속화합물이 개발되었는데, 물질이 풍부해서 Gd 등의 희토류금속에 비해 값이 싸고 자기열량효과는 중간 정도이다.



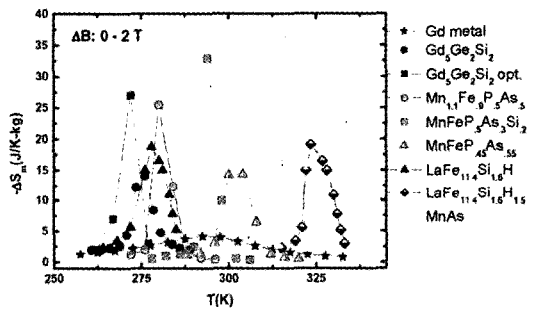
[그림 2] La(Fe,Si)₁₃ 화합물의 자기엔트로피변화



[그림 3] La(Fe,Si)₁₃ 화합물의 수소 첨가량에 따른 자화-온도 곡선



[그림 4] MnFe(P,As) 화합물에 대한 성분 치환의 효과



[그림 5] 유망한 자기열량재료들의 자기엔트로피변화

량재료들에 대해 다음과 같은 결론을 발표하였다.

- 1차 자기변이가 다른 시스템에 공통으로 나타난다.
- 구조적 변이는 추가적인 이력현상(hysteresis)을 발생시킨다.
- 이력현상의 제어는 아직 분명하지 않다.
- Fe와 Mn 등의 천이금속을 기초로 한 화합물은 재료비가 적게 든다.
- 1차 변이가 일어나는 재료는 적용에 유리하다.
- La(Fe,Si)₁₃H_x와 MnFe(P,As,Si,Ge) 화합물에 의해 적절한 온도범위가 담당된다.

그림 5에는 자기열량재료로 유망한 화합물들의 자기엔트로피변화를 비교하였다. 대부분의 화합물들이 순수물질 중에서 자기열량효과가 가장 큰 Gd보다 훨씬 더 큰 자기엔트로피변화를 갖고 있음을 보여준다. 한편 재료마다 큐리온도가 다르기 때문에 적용온도에 적절한 재료를 선택해야 하는 것을 잊지 말아야 한다.

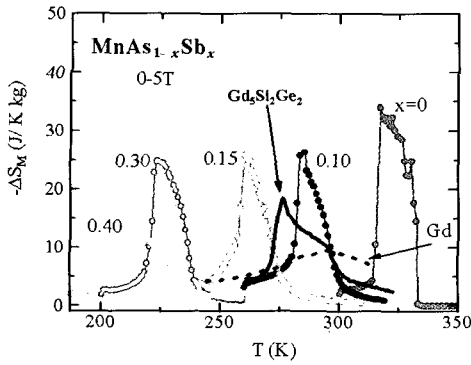
MnAs_{1-x}Sb_x의 자기열량효과

Keynote 3에서 일본의 Wada 교수는 MnAs_{1-x}Sb_x의 자기열량효과에 대한 연구를 발표하였다. 여러 가지 열처리 방법에 의해 합성된 Mn_{1+δ}As_{1-x}Sb_x에 대해 자기변이와 자기열량효과를 조사하였다. MnAs_{1-x}Sb_x 샘플에 Mn을 약간 더 첨가하면 Mn_{1+δ}As_{1-x}Sb_x가 되는데, NiAs-구조와 단상을 형성하는

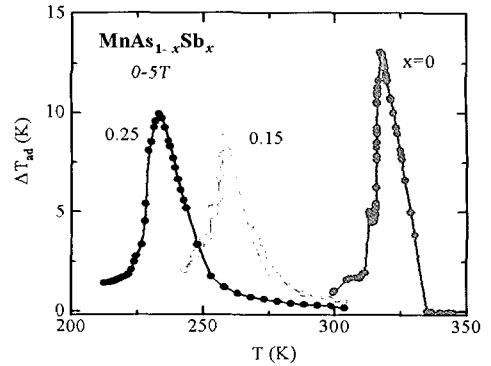
그림 2는 자기장의 변화가 2 T와 5 T일 때 Gd와 La(Fe,Si)₁₃ 화합물의 자기엔트로피변화를 보여주는 데, Gd에 비해서 화합물에서의 자기엔트로피변화는 더 크고 온도범위는 더 작아지는 것을 알 수 있다. 화합물에 Co를 첨가함에 따라 큐리온도는 상승하지만 자기열량효과는 감소하는 경향을 보인다.

그림 3은 La(Fe,Si)₁₃ 화합물에 수소(H)를 첨가했을 때 자기장의 변화(2 T)에 따른 자화-온도 곡선을 나타낸다. 수소 함량이 증가함에 따라 큐리온도가 상승하지만, 자기변이의 모양이 변하지 않고 날카롭게 유지되기 때문에 자기열량효과는 감소하지 않는다. 그 밖에 MnFe(P,As) 화합물에 대한 성분 치환의 효과를 그림 4에서 볼 수 있다. Mn이 많이 포함될수록 자기모멘트와 자기열량효과가 증가된다. Si를 첨가하면 더 날카로운 천이를 일으킨다.

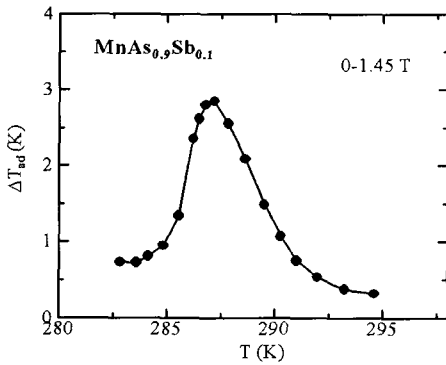
네덜란드의 Brück 교수는 keynote 1에서 자기열



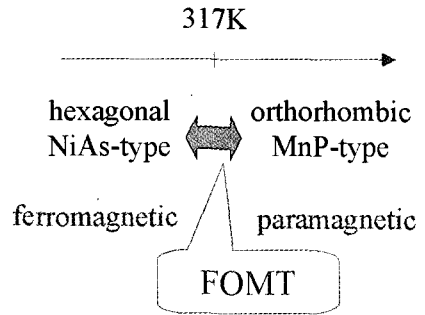
[그림 6] MnAs_{1-x}Sb_x의 자기엔트로피변화(0-5 T)



[그림 7] MnAs_{1-x}Sb_x의 단열온도변화(0-5 T)



[그림 8] MnAs_{0.9}Sb_{0.1}의 단열온도변화(0-1.45 T)



[그림 9] MnAs에서의 1차 자기변이(FOMT)

것을 발견하였다. 샘플을 액상으로부터 담금질하고 적절한 온도에서 어닐링(풀림)하였을 때 1차 자기변이가 관찰되었다. 단열온도변화를 직접 측정 한 결과는 $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ 가 230~300 K의 넓은 온도 범위에서 거대한 자기열량효과를 갖는 것을 나타낸다.

그림 6, 7은 초전도자석을 이용하여 자기장의 변화를 0 - 5 T로 하였을 때의 $MnAs_{1-x}Sb_x$ 샘플의 자기엔트로피변화와 단열온도변화를 보여준다. x 가 0.3 이하일 때 $MnAs_{1-x}Sb_x$ 샘플에서의 자기열량효과가 순수 Gd나 $Gd_5Si_2Ge_2$ 화합물보다 큰 것을 볼 수 있다. 결과적으로 $MnAs_{1-x}Sb_x$ 가 220~320 K의 온도범위에서 거대한 자기열량효과를 갖는 것을 보여준다. 그림 8은 전자석을 이용하여 자기장의 변화를 0 - 1.45 T로 하였을 때의 $MnAs_{0.9}Sb_{0.1}$ 샘플의 단열온

도변화를 직접 측정 한 결과이다.

Wada 교수는 다음과 같은 결론을 내렸다.

- $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ 에서의 자기변이와 자기열량효과는 Mn의 첨가량과 열처리에 강하게 의존한다.
- $Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$ 의 거대한 자기열량효과는 강자성과 상자성 상태 사이의 자화변화에 기인한다.
- 1차 자기변이(FOMT)를 보이는 천이금속을 바탕으로 한 화합물은 실온 부근에서의 거대한 자기열량효과에 본질적으로 유리하다.

그림 9는 MnAs에서의 1차 자기변이(First-Order Magnetic Transition)를 설명하는 그림으로, 큐리온도인 317 K에서 그 이하의 육방정계(hexagonal) NiAs-구조(강자성)에서 그 이상의 사방정계(orthorhombic) MnP-구조(상자성)로 변이하는 것을

보여준다.

거대한 자기열량효과의 물리적 메커니즘

Keynote 4에서 러시아의 Tishin 교수는 실온부근에서의 자기열량효과의 물리적 메커니즘에 대해 발표하였다. 그는 자기모멘트, 순도, 자기장하에서의 자기상태 변이온도의 이동, 비열에 대한 자기장의 영향 등을 다루었으며, 서로 다른 자기열량재료를 비교하는 데에 있어서 유효자기열량효과(Effective MCE)를 사용할 것을 제안하며 그 장점을 설명하였다. 그는 실온 자기냉매를 탐색할 때 다음과 같은 점을 고려해야 한다고 요약하였다.

- 원자의 자기모멘트는 가능한 한 커야 한다.
- 일반적으로 순수 자기재료가 훨씬 더 큰 자기열량효과를 가지고 있다.
- 자기엔트로피에의 등자기장(isofield) 기여 $\Delta S_{magH}(T, H)$ 가 등온 엔트로피 변화 ΔS_{magT} 와 같을 때 자기열량효과는 최대 값이 된다.
- 최대의 자기열량효과를 얻기 위해서는 비열 $C_H(T, H)$ 이 자기장이 없을 때 가능한 한 작아야 한다. 그리고 자기장에 의해 가능한 한 많이 변해야 한다.
- 자기장하에서 자기상태 변환점이 많이 이동하게 될 때 큰 자기열량효과를 기대할 수 있다. 최고의 자기열량효과 성질을 가진 새로운 자기열량 재료는 자기장에서의 자기변이온도의 변화하는

값이 0.8 K/kOe 이상이 되어야 한다.

결론

자기냉동 재료에 관한 연구는 가돌리늄(Gd)과 같은 희토류금속에서, 희토류-비금속 화합물, 희토류-천이금속-비금속 화합물, 천이금속 화합물 등으로 다양해지고 있다. 이와 같은 시도를 통해 부식성이나 재료 안정성 등의 단점은 있지만 순수 가돌리늄보다 좋은 자기열량효과를 갖는 재료도 다수 개발되었다. 지금까지 자기냉동 재료에 관한 연구는 시스템적인 측면보다는 물리화적인 측면에서 연구된 면이 많았는데, 최근에는 실용화적인 측면에서 재료와 시스템 분야의 연구가 공동으로 시도되는 추세에 있다. 이와 같은 과정을 통해 기술이 정착되고 머지않은 장래에 지금보다 몇 배 뛰어난 특성을 가진 자기냉동 재료가 개발될 것으로 예상된다.

후기

이상으로 3회에 걸쳐 2005년 9월 27~30일에 스위스의 몽트뢰에서 개최된 제1회 실은 자기냉동 국제 학술대회의 이모저모와 발표된 6개의 keynote와 43편의 논문 내용을 중심으로 실은 자기냉동 시스템 및 재료의 최근 연구개발 동향에 대한 소개를 마칩니다. ㉠