ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪해설논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 30(3), 85-90 (2020) https://doi.org/10.4283/JKMS.2020.30.3.085

Recent Research Trends in Magnetocaloric Effect

Dong-Hyun Kim[1]* and Seong-Cho Yu[1,2]
[1]*Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea*
[2]*Department of Physics, UNIST, Ulsan 44919, Korea*

(Received 17 June 2020, Received in final form 25 June 2020, Accepted 25 June 2020)

Magnetocaloric effect is observed for magnetic materials under external magnetic fields due to reduced magnetic entropy by being aligned along the applied field direction. Although it is discovered about 140 years ago, there are still many things to be explored. Here, we introduce basic concepts of magnetocaloric effect in terms of its relation with phase transition and thermodynamics. Various magnetocaloric materials are introduced with recent research trend to control structural/magnetic properties of those materials. Magnetocaloric effect for nanoparticles at cryogenic temperatures are introduced. Lastly, existence of magnetocaloric effect even on ultrafast fs- and ps timescale is discussed.

Keywords : magnetocaloric effect, critical behavior, magnetization dynamics

자기열량효과 최근 연구동향

김동현[1]* · 유성초[1,2]
[1]충북대학교 물리학과, 충북 청주시 서원구 충대로1, 28644
[2]울산과학기술원 물리학과, 울산시 울주군 언양읍 유니스트길50, 44919

(2020년 6월 17일 받음, 2020년 6월 25일 최종수정본 받음, 2020년 6월 25일 게재확정)

자기열량효과는 자성체에 자기장을 가할 때 자성체 내의 자기모멘트가 자기장 방향으로 정렬하면서 엔트로피가 감소하면서 나타는 현상이다. 최초로 발견된지 140년이 되어가지만 아직도 학문적으로나 응용적으로 연구할 주제들이 많이 있다. 본 논문에서는 자기열량효과의 기본과 열역학적인 기술, 상전이 현상과의 관계를 소개하고, 다양한 자기열량효과 물질군에 대해 리뷰하였다. 이러한 물질군에서 자기 및 구조적 파라미터를 제어하여 자기열량효과 및 상전이 특성을 변화시킬 수 있으며 Tabletop 자기열량효과와 같은 새로운 현상도 발견되게 되었다. 분자자석과 같은 나노입자에서 나타나는 자기열량효과를 소개하였고 극저온 자기열량효과 및 물질군에 대해 소개하였다. 마지막으로 펨토초 및 피코초 초고속 시간스케일에서 나타나는 자기열량효과를 소개하였다.

주제어 : 자기열량효과, 임계거동, 자화동역학

I. 서 론

자기열량효과(MCE: Magnetocaloric effect)는 자성물질에 자기장을 걸 었을 때 온도가 변화하는 현상으로 Warburg에 의해 1881년 최초로 발견되었다[1]. 이 후 MCE는 실험실에서 극저온을 얻을 수 있는 방법으로 활용되기도 하였다. Gibson의 지도 하에 Giauque 는 열역학 3법칙에 관심을 가지고 1 K 이하의 온도를 얻을 수 있는 자기냉동(Magnetic refrigeration) 장치를 개발하여, 다양한 물체에 대한 엔트로피 측정을 진행하였다. 이러한 극저온 열역학에 대한 기여로 그는 1949년 노벨 화학상을 수상하였다[2]. 최근 MCE는 극저온을 얻는데 응용되는 것 이외에도 고효율 무냉매 친환경 냉각 메커니즘으로 각광받고 있다[3]. MCE 기반의 자기냉동기를 상온 부근에서 작동시킴으로서 냉매기체의 압축/팽창 과정 없이 카르노 효율의 60%에 가까운 효율을 얻을 수 있음이 보고되었다[3].

본 논문에서는 MCE의 기본적인 작동메커니즘 및 분석법, 열역학적 양상, 최근의 MCE 연구 동향 등을 살펴보고자 한다.

II. 본 론

MCE는 기술적 응용가능성 측면 뿐 아니라 근본적인 메커

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author: Tel: +82-43-261-2268,
Fax: +82-43-274-7811, e-mail: dhkim73@gmail.com

니즘에 있어서도 아직 밝혀져야 할 부분이 많다[4,5]. 일반적으로 자성물질에 자기장을 가하면 자화(Magnetization)가 자기장 방향으로 정렬되면서 엔트로피가 감소하게 된다. 엔트로피의 감소는 열의 방출로 이어지게 되는데, 이러한 열의 방출은 시스템이 단열되어 있다면 결국 물질 내의 다른 부분에서 흡수되어야 한다. 만약 물질이 자기 모멘트들과 격자로 이루어졌다고 가정한다면, 단열된 상태에서 자기장에 의해 정렬된 자기 모멘트들이 방출한 열은 최종적으로 격자들에 의해 흡수되어야 한다. 이 때 단열상태가 유지되면서 자기장을 제거하면 격자에 의해 흡수된 열이 다시 자기모멘트들의 무작위적인 요동을 가져오면서 원래의 평형온도로 돌아가게 된다. 따라서 열을 외부로 방출하여 냉각을 진행하기 위해서는 단열을 해제하는 단계가 꼭 필요하다. 단열을 해제하고 자기장을 걸어준 채로 격자가 가지고 있는 열을 외부로 전달하도록 하면, 격자는 자기모멘트들이 정렬하면서 흡수했던 에너지를 외부로 전달하고 다시 처음과 비슷한 수준의 온도로 돌아오게 된다. 이와 같이 자기냉동을 위해서도 다른 냉동 장치처럼 열교환기가 필요하게 된다. 그 후, 다시 시스템을 단열시키고 자기장을 제거하면 정렬되었던 자기모멘트들이 다시 무작위성을 회복하며 일정 부분 탈자화(Demagnetization)되고 결과적으로 주변의 열(결국 격자로부터)을 흡수하게 된다. 이 과정에서 시료의 온도는 감소하게 되어 냉각이 이루어진다. 이러한 단열 탈자화 과정에서 발생하는 온도강하를 ΔT_{ad} 고 한다면, 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_0^{H_{max}} \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (1)$$

이 때, μ_0는 진공투자율, H_{max}는 최대 자기장, C_p는 비열이다. 결국 자화(M)이 온도(T)에 따라 변화하는 양상을 자기장(H)에 따라 측정, 분석함으로서 MCE에 의한 ΔT_{ad}를 구할 수 있다. MCE에 의한 엔트로피 변화 ΔS_M도 역시 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\Delta S_M = \mu_0 \int_0^{H_{max}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH \quad (2)$$

물질의 비열도 온도뿐 아니라 자기장에 의존할 수 있다. 그러나 많은 경우 C_p는 자기장에 무관하다고 가정한다. 위 식에서 볼 수 있는 것처럼 MCE 효과는 결국 $M(T, H)$의 T에 대한 변화율 $\partial M/\partial T$에 결정적으로 의존한다. 일반적인 3d 강자성 물질에 대해서 MCE를 측정해보면 온도 변화가 모두 1 K보다도 훨씬 적다. 따라서 응용이 가능할 정도로 큰 MCE를 얻기 위해서는 $\partial M/\partial T$가 급격하게 변화하는 부근에서 측정이 진행되어야 한다. 강자성 물질의 경우 $\partial M/\partial T$는 큐리온도 부근에서 가장 극적으로 변화하고 이 때 가장 큰 MCE를 관찰하게 된다. 강자성-상자성 상전이와 같은 자기정렬에 대한 상전이 뿐 아니라 구조적인 상전이가 발생할 때에도 $\partial M/\partial T$ 값이 급격하게 발생할 수 있어 구조적 상전이를 보이는 폭넓은 물질들에 대해서도 MCE 연구가 진행되어 왔다. 이와 함께 상전이 현상을 물리적으로 이해할 때 활용되는 통계물리적 파라미터인 임계지수(critical exponent)를 파악하여 MCE와 함께 측정분석하는 연구가 지금까지 진행되어 오고 있다.

일반적으로 상전이는 1차 상전이와 2차 상전이로 구분된다. 1차 상전이의 경우 잠열이 존재하며 특정온도에서 두 상이 혼재되어 나타나는 특징이 있다. 이로 인해 상전이 온도에서는 C_p가 발산하게 되는데, 실제 측정 시 외부에서 강한 자기장을 가하게 되면 발산하는 경향이 약해지거나 최대 C_p가 나타나는 온도가 이동하기도 한다[6]. 일반적으로 1차 상전이 자성물질은 $\partial M/\partial T$는 크지만 M이 변화하는 온도영역이 매우 좁아 실질적인 자기냉각 효율은 2차 상전이 자성물질의 경우에 비해 떨어지는 경우가 많다. 이와 같은 이유로 많은 MCE 연구에서 단순히 엔트로피 변화량의 최대치를 이야기하는 것보다 일정 온도영역에서 변화하는 엔트로피 변화의 총량을 RCP(Relative cooling power)로 정의하고 이 양으로 시료의 MCE 특성을 평가하는 경우가 많다.

실제 MCE를 측정할 때는 많은 경우 직접 ΔT_{ad}를 측정하지 않고 $M(T, H)$를 측정하게 된다. ΔT_{ad}를 측정하는 것을 직접-MCE 측정법이라고 하는데, 시료의 열질량이 작은 경우 오차가 크게 발생할 뿐 아니라 자기장이 시간에 따라 변화함에 따라 열전쌍(Thermocouple)을 포함한 온도측정회로에 기전력이 발생하여 철저하게 정확한 실험셋업에서 측정되지 못한다면 섣부른 희망과 잘못된 판단을 불러일으킬 수 있는 기묘한 신호가 측정될 수 있다. 물론, 러시아의 일부 연구그룹과 같은 몇몇 그룹에서는 현재도 직접-MCE 측정법을 써서 상당히 신뢰할만한 측정 데이터를 얻긴 하지만[7,8], 이를 위해 지불해야 하는 노력과 정성이 만만한 것은 아니다. 일반적으로 가장 많이 사용되는 MCE 측정법은 온도를 직접 재지 않고 온도 및 자기장에 따른 자화량을 측정하는 간접-MCE 측정법이다.

상대적으로 큰 MCE가 관찰되는 물질군은 대부분 희토류(RE: Rare earth) 물질을 포함하고 있다. 예를 들어, AB_2 Laves 상 결정구조를 갖는 물질군에서는 A-site에 RE를 두고 B-site에 자성물질을 둔다. 예를 들어 $RECo_2$와 같은 화합물은 RE의 자성과 전이금속인 Co 자성이 모두 작용하여 재미있는 MCE 현상이 나타날 수 있는데[9], 전이금속을 적절히 선택함으로서 Ferro- 및 Ferrimagnetic 특성을 조절할 수 있다. 이 외에도 $LaFe_{13-x}Si_x$ 구조(구조 안정성을 위해 $LaFe_{13}$에 Si을 첨가)[10], RE_5X_4 구조(X=Si, Ge 등)[11], La-Manganites[4]

등 다양한 물질들에 대한 연구가 진행되어 왔다. 한편, 최근 희토류물질을 구하기가 점점 어려워지고 그 가격도 상승함에 따라 희토류물질을 사용하지 않는 물질군에 대한 MCE 연구도 활발히 진행되었다. 그 중 Heusler 합금[12], Mn-전이금속-X 합금[13], Mn_5X_3 합금[14], MnAs 합금[15] 등과 같은 다양한 물질군에 대한 연구가 진행되어 왔다.

이러한 기본적인 결정구조를 기반으로 다양한 원소를 첨가하여 시료의 구조 및 자성을 조절하여 MCE를 극대화 시키려는 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 예를 들어, Heusler 구조를 갖는 NiMnIn 물질의 2차 상전이 부근에서 Mn-In 조성을 정밀하게 조절함으로서 매우 큰 MCE를 가질 수 있음이 보고되기도 하였고[16], La-Manganites 군 물질에서도 도핑물질과 조성을 조절함으로서 MCE 특성을 최적화 시킬 수 있음이 상전이 특성과 함께 보고되기도 하였다[17,18]. 최근에는 물질의 결정상의 제한을 받지 않고 인위적으로 엔트로피가 높도록 합금을 제작하여 고엔트로피합금(HEA: High-Entropy Alloy)을 얻어내려는 방향으로도 연구가 진행 중이다[19]. 결정상을 유지하면서 자화정렬상의 고 엔트로피를 유도하는 방법도 연구 중이다. 예를 들어 스핀정렬에 frustration이 존재하는 Kagome 격자 등에서 MCE 효과가 증가됨이 보고되기도 하였다[20]. 한편, MCE의 자기 및 구조 상전이에 밀접하게 관련이 있으므로, 자기 형상기억합금 물질이 큰 MCE를 보이는 경우가 많다. Heusler 합금인 Ni-Mn-X(X=In, Sn, Sb, Ga 등) 경우 Ti와 같은 물질을 도핑하면 거대 MCE가 상온에서 구현된다는 것이 알려져 있다[21,22].

MCE 효율을 나타내는 RCP에서 이야기된 바와 같이 MCE 응용을 위해서는 상기한 바와 같이 높은 엔트로피 차이도 중요하지만 특정 값 이상의 넓은 온도영역도 필수적이다. 특히 넓은 온도영역에 걸쳐 ΔS_M이 일정한 값으로 유지되는 “tabletop” MCE 특성이 최근 각광받고 있다[23,24]. Tabletop 형태의 MCE 현상은 B-site에 여러 물질군을 주입한 페로브스카이트 구조물에서도 일부 보고되고 있으나[24], $A_2BB'O_6$ 구조의 더블페로브스카이트 구조에서 발현하는 것이 상대적으로 수월하다. 그 이유는 B와 B′ 물질을 적절히 조합함으로서 순서(ordered) 강자성 상을 얻을 수 있고 상온에 가까운 높은 전이온도를 가질 수 있다. 이 경우 A-site의 이온 반지름으로 B-O-B′ 결합에 영향을 줄 수 있을 뿐 아니라 시료 제작조건을 변화시켜 사이(interstitial) 산소 및 양이온 결핍 등을 조절하여 전체적인 자성을 제어할 수 있게 된다. 이 경우 전이과정이 단일하지 않고 2개 이상을 가질 수 있게 되고 시료제작조건을 적절히 제어하여 매우 넓은 영역에 걸쳐 전이가 일어나고 이에 따라 넓은 영역에서 tabletop MCE 현상이 관찰될 수 있게 된다[23].

한편, MCE는 구조와 깊게 연관되어 있으므로 시료에 응력을 가하여 변형을 유발할 때도 역시 양상이 변화할 수 있다. 페로브스카이트 구조는 전자-포논 결합을 가질 수 있으므로 응력 및 변형에 의한 MCE 연구를 하기에 적합한 시료 시스템이다. 특히 기판과 시료 사이에 응력 및 변형이 존재하며 M(T)가 변화하게 되면 이에 따라 MCE도 변화하여야 한다. 예를 들어, $BaTiO_3$ 기판위에 증착된 $La_{0.66}Ca_{0.34}MnO_3$와 $La_{0.66}Sr_{0.34}MnO_3$ 박막은 기판인 $BaTiO_3$가 183 K에서 rhombohedral-orthorhombic 전이를 하고 278 K에서 다시 tetragonal 구조로 1차 상전이를 하게 되면서 박막에 응력이 유도되어 MCE 특성이 변화할 수 있다[25-27]. 일반적으로 시료가 기판 및 이종접합 물질과 갖는 계면에서는 이러한 응력뿐 아니라 유도 자화, 결정장 변화, Mn-O 결합각 변화, 전하분포 변화 등 다양한 양상이 발생할 수 있어 정확한 메커니즘 이해를 위해서는 매우 정확하고 정교한 실험환경에서 실험을 진행해야 한다. 계면효과에 의한 자화특성 특히 MCE 특성은 자성/구조가 복합적으로 상호작용한 결과를 포함하기 때문에 매우 중요한 연구주제가 될 수 있다.

이처럼 MCE는 시료 구조와 밀접하게 연관되어 있기 때문에, MCE 물질을 탐색하려면 무한에 가까운 경우의 수를 다뤄야 한다. 또한 MCE가 큰 대부분 물질들이 희토류 또는 독성을 갖는 경우가 많아 모든 가능한 물질군 조합에 대해 실험을 해보는 것보다 최근에는 제일원리 계산에 기반하여 물질군을 탐색하려는 접근법이 시도되고 있다. 예를 들어, 제일원리로부터 예측된 새로운 MCE 화합물 후보로서 $Mn_{0.5}Fe_{0.5}NiSi_{1-x}Al_x$ 물질이 제안되어 상온 부근에서 거대 MCE가 나타날 수 있음이 확인되었다[28]. 이 물질의 MCE는 상자성 hexagonal Ni_2In-구조 상에서 강자성 orthorombic TiNiSi-구조 상으로 자기-구조적 전이를 보이면서 나타나고, 외부 자기장 또는 외부 압력에 민감하다. 즉, 이 물질에서는 자기열량효과 뿐 아니라 압력열량효과도 나타나게 된다. 이와 함께 MCE의 열역학적 분석에 있어서도 기존의 고전적인 상전이 이론이 여전히 주로 사용되고 있긴 하지만 1차 및 2차 상전이 특성을 MCE를 분석함으로서 보다 정량적으로 결정할 수 있다는 것도 최근 보고되었다[29]. 이에 따르면 일반적으로 MCE는 자기장에 비례하여 증대되는데, 임계지수 n이 2보다 큰 경우 1차 상전이 특성을 갖는다는 것이 보고되었다. 이러한 이론은 Heusler 합금이나 페로브스카이트 합금에 대해 적용되긴 했으나 좀 더 다양한 물질군에 대해 확인이 필요하다고 생각된다.

많은 MCE 연구가 주로 벌크 물질에 대해서 수행되어 왔으나 최근 나노입자 및 나노박막 등의 나노시스템에 대한 연구도 활발히 진행 중이다. 나노입자 중에서도 분자수준의 한계스케일에서도 MCE가 나타나고 있는데, 예를 들어 $[Dy(OAc)_3(H_2O)_{22}]\cdot 4H_2O$ 다이머 분자의 경우 분자가 갖는 비등방성으로 인해 자기장 방향에 따라 다른 MCE 양상이

나타나게 된다[30]. 분자수준의 나노입자가 갖는 다양한 응용성을 생각할 때 이와 같이 비등방성 분자자석에 대해 외부자기장의 세기와 방향으로 분자자석의 운동성 및 MCE 특성을 제어하게 됨으로서 상당히 큰 기능적 가능성을 갖는다고 볼 수 있다. 일반적으로 분자자석들은 대개 매우 낮은 온도에서 자성을 띠기 때문에 극저온 MCE 물질로 활용될 수 있다. $[Gd(OAc)_3(H_2O)_{22}]\cdot 4H_2O$ 분자자석의 경우 상당히 큰 극저온 MCE를 가질 수 있다는 것이 이론적 및 실험적으로 보고되었다[31].

극저온 MCE 물질의 탐색은 최근 더욱 큰 관심을 받고 있는데, 그 이유는 천연가스 액화, 극저온 냉각장치, 우주 공간 응용 등에서 극저온 냉각이 필요하기 때문이다. 또한 수소기반 산업의 활성화와 함께 수소의 끓는점 부근에서 작동하는 MCE 물질을 탐색하여 수소의 저장과 운송에 필요한 액화의 방법으로 활용하려는 시도가 증대되고 있다. 극저온 MCE 물질 중 하나인 RE-Oxides 는 극저온에서 충분히 좋은 MCE 특성을 발현하고 있어 연구가 진행되고 있으나 시료의 불안정성이 상당하여 MCE 물질로서의 활용이 제한되고 있다. 본 연구진은 Ho_2O_3, Tb_2O_3, Dy_2O_3 나노입자를 Plasma Arc Discharge로 먼저 질소와 결합시켜 RE-Nitrates를 만든 이후 산화시켜 안정적으로 RE-Oxides를 제조할 수 있음을 보고하였다[32,33]. 이러한 안정적 구조의 산화물에 대해 M(T,H)를 측정한 결과는 Fig. 1[33]과 같다.

Fig. 2는 Ho_2O_3 나노입자의 비정질상 및 결정상 모두에서 극저온 MCE가 발현되고 있음을 보여준다. 두 경우 모두 자기장이 증가함에 따라 MCE 효과가 커지고, 2 T 이상의 자기장 하에서는 결정상에서의 MCE가 더 증대됨을 확인할 수 있다.

본론 초반에서 상기한 바와 같이 MCE는 자성물질 내부의 자기모멘트들이 외부자기장에 자기장 방향으로 정렬함에 따라 엔트로피가 감소하고 자기모멘트들로 이루어진 스핀-하위시스템과 격자-하위시스템이 상호작용하면서 열에너지 교환이 일어나는 현상이 핵심이다. 일반적으로 자기장을 가하고 제거하는 과정에서 스핀-격자간 열평형 상태를 가정하고 열역학적 분석을 하지만, 스핀-격자간 상호작용 시간스케일에서 MCE가 어떻게 발현되는지는 그동안 연구된 적이 없었다. 최근 펨토초 초고속 시간스케일에서 MCE가 존재한다는 것이 실험적으로 보고되었다[34]. Co/Pt 다층박막에 펨토초 레이저 펄스를 조사하면 스핀 이외에도 포논[35] 및 비평형 전자[36] 등이 여기될 수 있다. 이러한 복잡한 현상을 이론적으로 이해하기 위해서는 일반적인 제일원리 계산이 아닌 Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT)와 같은 특별한 이론이 필요하며 이마저도 완전한 설명을 주지 못하는 경우가 많다.

초고속 실험은 대부분 시간분해 자기광 Kerr 효과(TR-

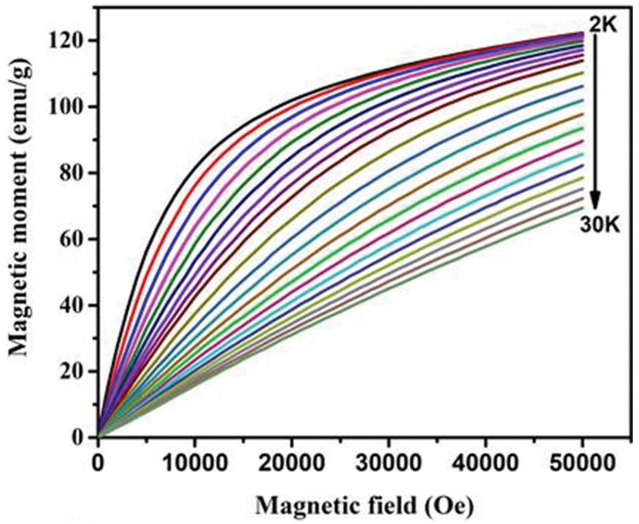

Fig. 1. (Color online) Isothermal magnetization curves for Ho_2O_3 nanoparticle (Ref. [33]).

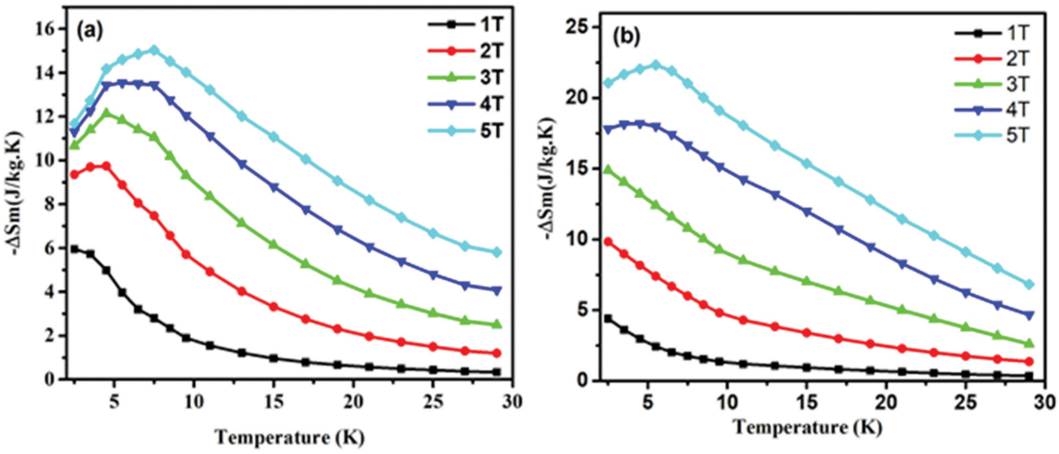

Fig. 2. (Color online) MCE for (a) amorphous and (b) crystalline Ho_2O_3 nanoparticle (Ref. [33]).

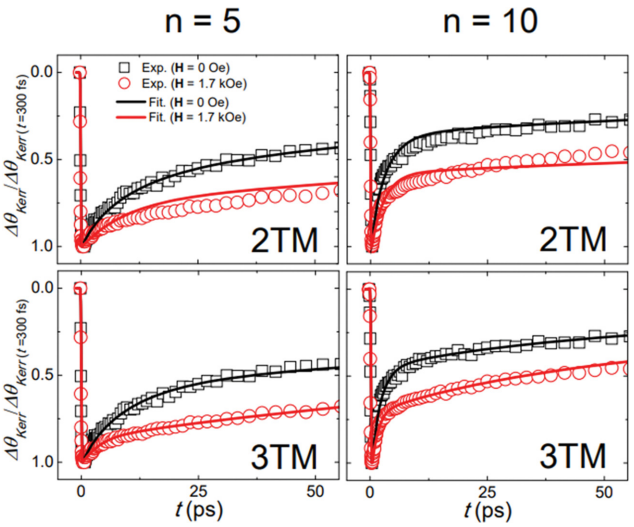

Fig. 3. (Color online) TR-MOKE experimental data for $(Co/Pt)_5$ and $(Co/Pt)_{10}$ and fittings by 2TM and 3TM (Ref. [34]).

MOKE: Time-Resolved Magnetooptical Kerr Effect)를 측정하여 스핀 시스템의 거동을 분석하는데, 초고속 실험결과를 현상론적으로 해석할 때 대부분 제일원리 계산에 근거하기보다는 결과의 현상론적인 설명에 그치고 있다. 현상론적 설명 중 가장 널리 이용되는 것은 3-온도모델(3TM: 3-Temperature Model)이지만 피팅의 어려움과 데이터양의 부족함으로 실제 적용될 때는 스핀과 전자온도를 평형상태로 가정하여 동일하게 두는 2-온도모델(2TM: 2-Temperature Model)이 대부분 사용되고 있다. 2TM 모델은 비자성체에 대해서는 활용도가 높은 근사이지만 자성체의 경우 초고속 시간스케일에서는 스핀과 전자가 평형상태에 있지 못하게 되므로 보다 정확한 실험분석을 위해서는 아래 Fig. 3[33]에서 보여지듯이 2TM 보다는 3TM이 사용되어야 한다.

Fig. 3은 펨토초 펄스로 시료를 여기시킨 후 나타나는 TR-MOKE 신호를 그래프로 그린 것으로 광에 의한 초고속 탈자화(demagnetization)후 수십 ps 및 그 이상 시간에 걸친 재자화(remagnetization)을 보여주고 있다. 다층박막의 반복수 n에 따라 시간스케일은 변화하지만 전체적인 탈자화-재자화의 개략적인 모양은 유지되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 TR-MOKE 신호를 3TM으로 피팅하는 과정에서 스핀, 전자, 격자 온도를 선별하여 결정할 수 있으며, 이러한 초고속 시간스케일에서도 자기장이 가해질 때 여전히 MCE가 존재함을 세계최초로 확인할 수 있었다. 재미있는 것은 초고속 시간스케일에서 나타나는 MCE의 크기가 상당히 크다는 것인데, 일반적으로 큐리온도와 같은 전이온도가 아니라면 3d 강자성 금속의 MCE로 인한 온도냉각 효과는 1 K 미만으로 매우 작은 편이다. 그러나 초고속 시간스케일에서는 100 K 이상의 거대한 자기냉각효과가 발생한다. 이는 이 시간스케일에서는 스핀-전자-격자가 평형상태에 있지 못하여 스핀, 전자, 격자의 비열에 대한 기여도가 각각 작용하게 된다. 즉, 식(1)에서 스핀 하위시스템이 외부자기장에 의해 정렬될 때 나타나는 MCE를 나타낼 때 비열 C_p는 더 이상 전체 시스템의 비열(스핀, 전자, 격자 비열 기여도의 합)이 아니라 스핀 하위시스템만의 비열로 작동하게 되어 결과적으로 스핀시스템에 매우 큰 온도강하가 발생하게 된다. 이와 같이 피코초 및 펨토초 초고속 시간스케일에서도 MCE가 발생할 수 있다는 것이 확인되고 초고속 비평형 상태에서는 오히려 MCE 효과가 증대되는 현상이 있어 향후 초고속 MCE가 응용될 수 있는 새로운 가능성을 보여주고 있다.

III. 결 론

본 논문에서는 MCE 현상의 기본적인 개념과 최신 연구동향에 대해서 소개하였다. MCE의 열역학적 특성 및 상전이와의 관계, 직접 및 간접 측정법, 다양한 MCE 물질군과 구조 및 조성 변화에 따른 MCE 특성 제어에 대한 연구내용들을 간략히 소개하였다. 이 외에도 분자자석에서 발현되는 MCE 및 극저온 MCE, 그리고 초고속 시간스케일에서 나타나는 MCE 특성에 대해 간략히 소개하였다.

감사의 글

이 논문은 2018학년도 충북대학교 연구년제 사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

[1] E. Warburg, Ann. Phys. (Leipzig) **13**, 141 (1881).
[2] https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1949/summary.
[3] V. Franco, J. S. Blázquez, B. Ingale, and A. Conde, Ann. Rev. Mater. Res. **42**, 305 (2012).
[4] M.-H. Phan and S.-C.Yu, J. Magn. Magn. Mater. **308**, 325 (2007).
[5] V. Franco, J. S. Blázquez, J. J. Ipus, J. Y. Law, L. M. Moreno-Ramírez, and A. Conde, Prog. Mater. Sci. **93**, 112 (2018).
[6] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, Jr., Y. Mudryk, and D. Paudyal, J. Magn. Magn. Mater. **321**, 3541 (2009).
[7] I. K. Kamilov, A. G. Gamzatov, A. M. Aliev, A. B. Batdalov, A. A. Aliverdiev, Sh. B. Abdulvagidov, O. V. Melnikov, O. Yu Gorbenko, and A. R. Kaul, J. Phys. D **40**, 4413 (2007).
[8] P. Amirzadeh, H. Ahmadvand, P. Kameli, B. Aslibeiki, H. Salamati, A. G. Gamzatov, A. M. Aliev, and I. K. Kamilov, J. Appl. Phys. **113**, 123904 (2013).
[9] N. K. Singh, K. G. Suresh, A. K. Nigam, S. K. Malik, A. A. Coelho, and S. Gama, J. Magn. Magn. Mater. **317**, 68 (2007).

[10] B. G. Shen, J. R. Sun, F. X. Hu, H. W. Zhang, and Z. H. Cheng, Adv. Mater. **21**, 4545 (2009).
[11] R. D. Shull, V. Provenzano, A. J. Shapiro, and A. Fu, J. Appl. Phys. **99**, 08K908 (2006).
[12] V. V. Khovaylo, K. P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, T. Takagi, T. Kanomata, V. V. Koledov, V. G. Shavrov, G. Wang, E. Palacios, J. Bartolomé, and R. Burriel, Phys. Rev. B **81**, 214406 (2010).
[13] S. Lin, O. Tegus, E. Bruck, W. Dagula, T. J. Gortenmulder, and K. H. Buschow, IEEE Trans. Magn. **42**, 3776 (2006).
[14] D. Songlin, O. Tegus, E. Brück, F. R. de Boer, and K. H. J. Buschow, J. Alloys Compd. **337**, 269 (2002).
[15] H. Wada, S. Matsuo, and A. Mitsuda, Phys. Rev. B **79**, 092407 (2009).
[16] S. Singh, L. Caron, S. W. D'Souza, T. Fichtner, G. Porcari, S. Fabbrici, C. Shekhar, S. Chadov, M. Solzi, and C. Felser, Adv. Mater. **28**, 3321 (2016).
[17] J. S. Hwang, D. M. Jang, K. S. Kim, J. S. Lee, and S.-C. Yu, J. Magn. **18**, 30 (2013).
[18] T. D. Thanh, N. T. Dung, N. V. Dang, L. V. Bau, H.-G. Piao, T. L. Phan, P. D. H. Yen, K. X. Hau, D.-H. Kim, and S.-C. Yu, AIP Adv. **8**, 056419 (2018).
[19] Y. Yuan, Y. Wu, X. Tong, H. Zhang, H. Wang, X. J. Liu, L. Ma, H. L. Suo, and Z. P. Lu, Acta Mater. **125**, 481 (2017).
[20] M. E. Zhitomirsky, Phys. Rev. B **67**, 104421 (2003).
[21] Y. H. Qu, D. Y. Cong, X. M. Sun, Z. H. Nie, W. Y. Gui, R. G. Li, Y. Ren, and Y. D. Wang, Acta Mater. **134**, 236 (2017).
[22] A. Planes, L. Mañosa, and M. Acet, J. Phys. Cond. Mat. **21**, 233201 (2009).
[23] D. Matte, M. de Lafontaine, A. Ouellet, M. Balli, and P. Fournier, Phys. Rev. Appl. **9**, 054042 (2018).
[24] Y. Pham, T. V. Manh, T. D. Thanh, D.-S. Yang, S.-C. Yu, and D.-H. Kim, J. Elec. Mater. **48**, 6583 (2018).
[25] X. Moya, L. E. Hueso, F. Maccherozzi, A. I. Tovstolytkin, D. I. Podyalovskii, C. Ducati, L. C. Phillips, M. Ghidini, O. Hovorka, A. Berger, M. E. Vickers, E. Defay, S. S. Dhesi, and N. D. Mathur, Nat. Mater. **12**, 52 (2013).
[26] W. Eerenstein, M. Wiora, J. L. Prieto, J. F. Scott, and N. D. Mathur, Nat. Mater. **6**, 348 (2007).
[27] N. S. Bingham, A. K. Suszka, C. A. F. Vaz, H. Kim, and L. J. Heyderman, Phys. Rev. B **96**, 024419 (2017).
[28] A. Biswas, A. K. Pathak, N. A. Zarkevich, X. Liu, Y. Mudryk, V. Balema, D. D. Johnson, and V. K. Pecharsky, Acta Mater. **180**, 341 (2019).
[29] J. Y. Law, V. Franco, L. M. Moreno-Ramírez, A. Conde, D. Y. Karpenkov, I. Radulov, K. P. Skokov, and O. Gutfleisch, Nat. Commun. **9**, 2680 (2018).
[30] G. Lorusso, O. Roubeau, and M. Evangelisti, Angew. Chem. Int. Ed. **55**, 3360 (2016).
[31] M. Evangelisti, O. Roubeau, E. Palacios, A. Camón, T. N. Hooper, E. K. Brechin, and J. J. Alonso, Angew. Chem. Int. Ed. **50**, 6606 (2011).
[32] K. P. Shinde, V. M. Tien, L. Huang, H.-R. Park, S.-C. Yu, K. C. Chung, and D.-H. Kim, J. Appl. Phys. **127**, 054903 (2020).
[33] K. P. Shinde, W. Z. Nan, M. V. Tien, H. Lin, H.-R. Park, S.-C. Yu, K. C. Chung, and D.-H.Kim, J. Magn. Magn. Mater. **500**, 166391 (2020).
[34] J.-H. Shim, A. A. Syed, C.-H. Kim, K. M. Lee, S.-Y. Park, J.-R. Jeong, D.-H. Kim, and D. E. Kim, Nat. Commun. **8**, 796 (2017).
[35] C. H. Kim, J.-H. Shim, K. M. Lee, J.-R. Jeong, D.-H. Kim, and D. E. Kim, Sci. Rep. **6**, 22054 (2016).
[36] J.-H. Shim, A. A. Syed, J.-I. Kim, H.-G. Piao, S.-H. Lee, S.-Y. Park, Y. S. Choi, K. M. Lee, H.-J. Kim, J.-R. Jeong, J.-I. Hong, D. E. Kim, and D.-H. Kim, Sci. Rep. **10**, 6355 (2020).