



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0054637
(43) 공개일자 2012년05월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01F 1/01 (2006.01) C22C 19/07 (2006.01)
C22C 22/00 (2006.01) C22C 30/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7006821

(22) 출원일자(국제) 2010년08월17일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2012년03월15일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/061962

(87) 국제공개번호 WO 2011/020826

국제공개일자 2011년02월24일

(30) 우선권주장

09168051.2 2009년08월18일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

테크놀로지 파운데이션 (테크놀로지스틱스 에스티더블유)

네덜란드 유트레히트 반 볼렌호벤란 661 (우편번호:3527 제이피)

(72) 발명자

리싱크 베니에

네덜란드 엔엘-7107 아데 빈터스빅-코텐 보세벨트세베그 25

(74) 대리인

김진희, 강승욱

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 다결정 자기열 물질

(57) 요약

하기 일반 식의 다결정 자기열 물질로서:



여기서 A는 B 또는 C이고,

$$0 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.9 \leq a \leq 1.1,$$

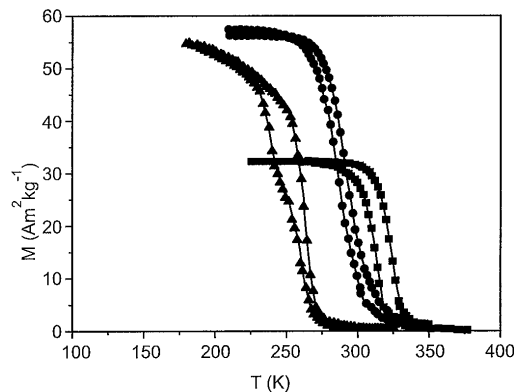
$$0.9 \leq b \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq c \leq 1.0,$$

30 몰% 이하의 Mn 또는 Co는 Fe, Ni, Cr, V 또는 Cu에 의해 치환될 수 있거나 30 몰% 이하의 Mn, Co 또는 Ge는 공공(vacancies)에 의해 치환될 수 있으며,

-40℃ 이하의 온도에서 사방정계 TiNiSi 구조형과 육방정계 Ni₂In 구조형의 상(phases)이 존재하는, 다결정 자기열 물질이 기재된다.

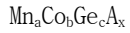
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반 식의 다결정 자기열 물질로서:



여기서 A는 B 또는 C이고,

$$0 \leq x \leq 0.5,$$

$$0.9 \leq a \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq b \leq 1.1,$$

$$0.9 \leq c \leq 1.0,$$

30 몰% 이하의 Mn 또는 Co는 Fe, Ni, Cr, V 또는 Cu에 의해 치환될 수 있거나 30 몰% 이하의 Mn, Co 또는 Ge는 공공(vacancies)에 의해 치환될 수 있으며,

-40℃ 이하의 온도에서 사방정계 TiNiSi 구조형의 상(phases)과 육방정계 Ni₂In 구조형의 상이 존재하는, 다결정 자기열 물질.

청구항 2

제1항에 있어서, $0.001 < x < 0.1$ 인 것인 자기열 물질.

청구항 3

제2항에 있어서, x는 0.01 내지 0.05의 값을 가지는 것인 자기열 물질.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 25 몰% 이하의 Mn 또는 Co가 명시된 바와 같이 치환될 수 있는 것인 자기열 물질.

청구항 5

제4항에 있어서, 1 내지 20 몰%, 바람직하게는 3 내지 10 몰%의 Mn 또는 Co가 명시된 바와 같이 치환되는 것인 자기열 물질.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 자기열 물질의 제조방법으로서, 상기 물질을 위한 출발 원소 또는 출발 합금의 고상 전환 또는 액상 전환, 임의적으로 냉각, 이후 압착(pressing), 소결 및 불활성 가스 대기하에 열처리, 및 이어서 실온으로의 냉각에 의하거나, 출발 원소 또는 출발 합금의 용융물의 용융 방사(melt spinning)에 의한 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

- 금속계 물질에 상응하는 화학양론의 화학 원소 및/또는 합금을 고상 및/또는 액상으로 전환하는 단계,
- 임의적으로 단계 a)의 반응 생성물을 고체로 전환하는 단계,
- 단계 a) 또는 b)의 고체를 소결하고/하거나 열처리하는 단계,
- 단계 c)의 소결되고/되거나 열처리된 고체를 100 K/s 이상의 냉각 속도로 급랭시키는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

냉각기, 열 교환기 또는 생성기에서 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 자기열 물질의 용도.

청구항 9

제8항에 있어서, 냉장고에서의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다결정 자기열 물질, 이의 제조방법 및 냉각기, 열 교환기 또는 생성기, 특히 냉장고에서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 자기열(magnetocaloric) 물질로도 불리는 열자기(thermomagnetic) 물질은 냉각, 예를 들어 냉장고 또는 에어컨 컨디셔닝 장치에서의 냉각을 위해, 열 펌프에서, 또는 기계 에너지로의 전환의 중간 연결없이 열로부터 에너지(power)의 직접적인 생성을 위해 사용될 수 있다.

[0003] 이러한 물질은 기본적으로 알려져 있으며 예를 들어 국제특허공개 제2004/068512호에 기재되어 있다. 자기 냉각 기술은 자기열 효과(MCE)에 기초하며 공지의 증기 순환 냉각법에 대한 대안을 구성할 수 있다. 자기열 효과를 나타내는 물질에서, 랜덤하게 배열된 자기 모멘트의 외부 자기장에 의한 배열은 이러한 물질의 가열을 유도한다. 이러한 열은 열 전달에 의해 MCE 물질로부터 주변 대기 중으로 제거될 수 있다. 이후 자기장을 끄거나 제거하면, 자기 모멘트가 랜덤 배열로 되돌아 가고, 이에 따라 물질이 주위 온도 이하로 냉각된다. 이러한 효과는 냉각을 위해 이용될 수 있다 (문헌[참조: Nature, Vol. 415, January 10, 2002, pages 150 - 152]). 일반적으로, 물과 같은 열 전달 매체는 자기열 물질로부터 열 제거에 이용된다.

[0004] 열자기 생성기에 사용되는 물질 또한 자기열 효과에 기초한다. 자기열 효과를 나타내는 물질에서, 랜덤하게 배열된 자기 모멘트의 외부 자기장에 의한 배열은 이러한 물질의 가열을 유도한다. 이러한 열은 열 전달에 의해 MCE 물질로부터 주변 대기 중으로 방출될 수 있다. 이후 자기장을 끄거나 제거하면, 자기 모멘트가 랜덤 배열로 되돌아 가고, 이에 따라 물질이 주위 온도 이하로 냉각된다. 이러한 효과는 우선적으로 냉각을 위해 이용될 수 있으며, 부차적으로 전기 에너지로의 열 전환에 이용될 수 있다.

[0005] 전기 에너지의 자기열 생성은 자기 가열 및 냉각과 관련된다. 초창기 개념에서, 에너지 생성 공정은 열자기(pyromagnetic) 에너지 생성으로 기술되었다. 펠티에(Peltier) 또는 제베크(Seebeck) 형 장치와 비교했을 때, 이러한 자기열 장치는 상당히 높은 에너지 효율을 가질 수 있다. 이러한 물리적 현상에 대한 연구는 두 명의 과학자, 테슬라(Tesla)와 에디슨(Edison)이 열자기 생성기에 대해 특허출원을 하면서 19세기 후반에 시작되었다. 1984 년에, 키롤(Kirol)은 다수의 가능한 적용에 관해 기재하였고 이의 열역학 분석을 수행하였다. 그 당시, 가돌리늄이 실온에 가까운 적용을 위한 잠재성 물질인 것으로 여겨졌다.

[0006] 열자기전기(pyromagnetoelectric) 생성기가 예를 들어 니콜라 테슬라(N. Tesla)에 의해 미국특허 제428,057호에 기재되어 있다. 여기서는 철 또는 다른 자기 물질의 자기적 성질이 특정 온도로의 가열로 인해 부분적으로 또는 전체적으로 파괴되거나 사라질 수 있음을 언급하고 있다. 냉각 과정 동안, 자기적 성질은 회복되어 출발 상태로 되돌아간다. 이러한 효과는 전력 생성에 이용될 수 있다. 도전체를 가변(varying) 자기장에 노출시키면, 자기장의 변화가 도전체에서 전류를 유도한다. 예를 들어, 자기 물질을 코일에 의해 둘러싼 다음 영구 자기장에서 가열한 후 냉각하면, 가열 및 냉각 각각의 과정 동안 코일에서 전류가 유도된다. 이로 인해 기계적인 작업으로의 중간 전환없이 열에너지가 전기 에너지로 전환될 수 있다. 테슬라에 의해 기재된 공정에서는, 자기 물질로서 철이 오븐 또는 밀폐된 벽난로에 의해 가열된 다음 냉각된다.

[0007] 열자기 또는 자기열 적용을 위해, 물질은 고 효율을 달성할 수 있도록 효과적인 열 교환을 가능하게 해야 한다. 냉각 과정과 에너지 생성 과정 모두에서, 열자기 물질이 열 교환기에 사용된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 큰 자기열 효과를 가진 자기열 물질을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 상기 목적은 하기 일반 식의 다결정 자기열 물질에 의해 달성된다:

[0010] $Mn_aCo_bGe_cA_x$

[0011] A는 B 또는 C, 즉 붕소 또는 탄소이고,

[0012] $0 \leq x \leq 0.5$,

[0013] $0.9 \leq a \leq 1.1$,

[0014] $0.9 \leq b \leq 1.1$,

[0015] $0.9 \leq c \leq 1.0$,

[0016] 30 몰% 이하의 Mn 또는 Co는 Fe, Ni, Cr, V 또는 Cu에 의해 치환될 수 있거나 30 몰% 이하의 Mn, Co 또는 Ge는 공공(vacancies)에 의해 치환될 수 있으며,

[0017] -40°C 이하의 온도에서 사방정계 TiNiSi 구조형의 상(phases)과 육방정계 Ni₂In 구조형의 상이 존재한다.

[0018] 본 발명의 일 실시양태에서, $2.8 < a + b + c < 3.2$ 또는 $a + b + c = 3$ 이다. A는 붕소 또는 탄소일 수 있다.

[0019] 본 발명에 따르면 사방정계 TiNiSi 구조형의 상(phase)과 육방정계 Ni₂In 구조형의 상이 모두 존재하는 다결정 자기열 물질이 뜻밖에도 높은 자기열 효과를 나타내는 것을 발견하였다. 이러한 물질은 효과적인 고유의 이상(biphasic) 자기열 물질이다. 바람직하게는, 5 중량% 이상, 좀더 바람직하게는 10 중량% 이상, 특히 15 중량% 이상의 언급한 상기 두 상이 다결정 자기열 물질에 존재한다.

[0020] 본 발명의 물질과 비교했을 때, 명시된 상들 중 오직 하나만을 포함하는 물질은 단지 작은 자기열 효과를 나타낸다. 이는, 단일상 물질이 좀더 선호적인 사용 성질을 가진다고 일반적으로 인식되고 있는 점에서 볼때 더욱 놀랍다.

[0021] 두 가지 형태의 자기열 물질이 이러한 효과를 나타낸다: 비화학양론적이면서 Ge 하부격자(sublattice)에서 공공(vacancies)을 나타내거나 Co 하부격자에서 Fe, Ni, Cr, V 또는 Cu 치환을 나타내는 MnCoGe 형의 물질.

[0022] 이외에, 틸새(interstitial) 원자로서 붕소에 의해 형성된 MnCoGe 구조 (소량의 붕소를 화학양론적 MnCoGe에 부가하여 얻어짐)는 큰 자기열 효과를 나타낸다. 틸새 합금의 경우 최대 자기열 효과가 관찰된다.

[0023] 비(ratios) 조절은 상 전이를 조절할 수 있고, 그 결과 자기 모멘트 및 자기열 효과가 조절될 수 있다. 퀴리(Curie) 온도 이상에서, 물질은 일반적으로 단일상 형태로 존재하지만, 퀴리 온도 이하에서는 이상(biphasic) 형태로 존재한다. 금속간 화합물 MnCoGe는 345 K의 퀴리 온도에서 사방정계 TiNiSi 구조형으로 결정화한다. MnCoGe는 전형적인 2차 자기 상 전이를 나타낸다. 5 T의 자기장 변화에서, MnCoGe의 등온 자기 엔트로피 변화는 약 $5 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 이다. Co를 다른 원소로의 치환은 자기 모멘트와 퀴리 온도 모두를 낮출 것으로 예상된다. 그러나, 본 발명에 따르면 사방정계 TiNiSi 구조형에서 육방정계 Ni₂In 구조형으로의 가능한 구조적 전이가 화합물에서 큰 자기열 효과를 나타내는 것으로 나타났다.

[0024] 본 발명의 자기열 물질에서, 바람직하게는 $0.001 < x < 0.1$ 이다. 좀더 바람직하게는, x는 0.01 내지 0.05의 값을 가진다.

[0025] 바람직하게는, 25 몰% 이하, 좀더 바람직하게는 1 내지 20 몰%, 특히 3 내지 10 몰%의 Mn 또는 Co가 명시된 바와 같이 치환된다.

[0026] 본 발명에 따라 사용되는 열자기 물질은 임의의 적합한 방식으로 제조될 수 있다.

[0027] 본 발명의 자기열 물질은 이러한 물질을 위한 출발 원소 또는 출발 합금의 고상 전환 또는 액상 전환, 후속적으로 냉각, 압착(pressing), 소결 및 불활성 가스 대기하에 열처리, 및 이어서 실온으로의 냉각에 의하거나, 출발 원소 또는 출발 합금의 용융물(melt)의 용융 방사(melt spinning)에 의해 제조될 수 있다.

- [0028] 열자기 물질은 예를 들면 불밀에서 이러한 물질을 위한 출발 원소 또는 출발 합금을 고상 반응시킨 다음, 압착하고, 소결하며 불활성 대기하에 열처리하고, 이후 실온으로 냉각, 예를 들어 느린 냉각에 의해 제조된다. 이러한 공정은 예를 들면 문헌[참조: J. Appl. Phys. 99, 2006, 08Q107]에 기재되어 있다.
- [0029] 용융 방사에 의한 공정 또한 가능하다. 이는 좀더 균일한 원소 분포를 가능하게 하고 이에 따라 개선된 자기열 효과를 유도한다 (문헌[참조: Rare Metals, Vol. 25, October 2006, pages 544 - 549]). 여기에 기재된 공정에서는, 출발 원소가 아르곤 가스 대기에서 우선적으로 유도-용융된 다음 노즐을 통해 용융 상태로 회전식 구리 롤러상에 분무된다. 1000℃에서의 소결 및 실온으로의 느린 냉각이 뒤따른다. 이외에도, 제조를 위해 국제공개특허 제2004/068512호가 참조될 수 있다.
- [0030] a) 금속계 물질에 상응하는 화학양론의 화학 원소 및/또는 합금을 고상 및/또는 액상으로 전환하는 단계,
- [0031] b) 임의적으로 단계 a)의 반응 생성물을 고체로 전환하는 단계,
- [0032] c) 단계 a) 또는 b)의 고체를 소결하고/하거나 열처리하는 단계,
- [0033] d) 단계 c)의 소결되고/되거나 열처리된 고체를 100 K/s 이상의 냉각 속도로 급랭시키는 단계
- [0034] 를 포함하는 열자기 물질의 제조방법이 바람직하다.
- [0035] 금속계 물질이 소결 및/또는 열처리 후 주위 온도로 서서히 냉각되는 대신에 높은 냉각 속도로 급랭되면 열이력(thermal hysteresis)이 크게 감소될 수 있고 큰 자기열 효과가 달성될 수 있다. 이러한 냉각 속도는 100 K/s 이상이다. 냉각 속도는 바람직하게는 100 내지 10000 K/s이고, 좀더 바람직하게는 200 내지 1300 K/s이다. 특히 바람직한 냉각 속도는 300 내지 1000 K/s 이다.
- [0036] 급랭은 임의의 적합한 냉각 공정, 예를 들어 고체를 물 또는 수성 액체, 예를 들어 냉각수 또는 얼음/물 혼합물을 이용하여 급랭시킴으로써 달성될 수 있다. 고체는 예를 들면 얼음-냉각수에 낙하될 수 있다. 고체를 과냉각(subcooled) 가스, 예를 들어 액체 질소를 이용하여 급랭시킬 수도 있다. 급랭을 위한 추가 공정이 업계의 숙련인에게 알려져 있다. 유리한 점은 제어 및 빠른 냉각이다.
- [0037] 마지막 단계가 소결되고/되거나 열처리된 고체를 본 발명의 냉각 속도로 급랭시키는 것을 포함한다면 열자기 물질의 제조를 위한 나머지 단계는 덜 중요하다. 이러한 공정은 상술한 바와 같이 자기 냉각을 위한 임의의 적합한 열자기 물질의 제조에 적용될 수 있다.
- [0038] 공정의 단계 (a)에서, 열자기 물질에 상응하는 이후(later) 열자기 물질에 존재하는 화학양론의 원소 및/또는 합금은 고상 또는 액상으로 전환된다.
- [0039] 단계 a)에서의 반응은 폐쇄 용기 또는 압출기에서 원소 및/또는 합금의 조합 가열에 의하거나 불밀에서 고상 반응에 의해 수행되는 것이 바람직하다. 고상 반응, 특히 불밀에서 고상 반응을 수행하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 반응은 기본적으로 앞서 인용된 문헌에 공지되어 있다. 일반적으로, 이후 열자기 물질에 존재하는 개개 원소의 분말 또는 개개 원소 중 2종 이상의 합금의 분말이 가루 형태(pulverulent form)로 적합한 중량비로 혼합된다. 필요하다면, 혼합물은 부가적으로 분쇄되어 미세결정 분말 혼합물을 얻을 수 있다. 이러한 분말 혼합물은 바람직하게는 불밀에서 가열되며 이에 따라 추가 세분화(comminution) 및 우수한 혼합을 유도하고 분말 혼합물에서 고상 반응을 유도한다. 이와 달리, 개개 원소는 선택된 화학양론으로 분말 형태로 혼합된 다음 용융된다.
- [0040] 밀폐 용기에서의 조합 가열은 휘발성 원소의 고정화 및 화학양론의 제어를 가능하게 한다. 구체적으로, 인(phosphorus)을 사용하는 경우, 이는 개방형 시스템에서 쉽게 증발할 수 있다.
- [0041] 상기 반응 후 고체의 소결 및/또는 열처리가 수행되며, 이를 위해 하나 이상의 중간 단계가 제공될 수 있다. 예를 들어, 단계 a)에서 얻은 고체는 소결 및/또는 열처리 이전에 성형(shaping)될 수 있다.
- [0042] 이와 달리, 불밀에서 얻은 고체를 용융 방사 공정으로 보낼 수 있다. 용융 방사 공정은 그 자체로 알려져 있으며 예를 들면 문헌[참조: Rare Metals, Vol. 25, October 2006, pages 544 - 549] 및 국제특허공개 제 2004/068512호에 기재되어 있다.
- [0043] 이러한 공정에서, 단계 a)에서 얻어진 조성물은 용융되고 회전식의 차가운 금속 롤러상에 분무된다. 이러한 분무는 분무 노즐의 승압 상류(elevated pressure upstream) 또는 분무 노즐의 감압 하류(reduced pressure downstream)에 의해 달성될 수 있다. 일반적으로, 적절하다면 부가적으로 냉각될 수 있는 회전식 구리 드럼 또는 롤러가 사용된다. 구리 드럼은 바람직하게는 10 내지 40 m/s, 특히 20 내지 30 m/s의 표면 속도로 회전

한다. 구리 드럼상에서, 액체 조성물은 바람직하게는 10^2 내지 10^7 K/s, 좀더 바람직하게는 10^4 K/s 이상, 특히 0.5 내지 2×10^6 K/s의 속도로 냉각된다.

[0044] 용융 방사는 단계 a)에서의 반응과 같이 감압 또는 불활성 가스 대기하에 수행될 수 있다.

[0045] 후속의 소결 및 열처리가 단축될 수 있기 때문에 용융 방사는 높은 가공 속도로 이루어진다. 구체적으로, 산업적 규모에서, 열자기 물질의 제조는 경제적으로 좀더 크게 실용적이도록 해준다. 분무 건조 또한 높은 가공 속도를 유도한다. 용융 방사를 수행하는 것이 특히 바람직하다.

[0046] 이와 달리, 단계 b)에서는, 단계 a)에서 나온 조성물의 용융물을 분무 타워에 분무하는 분무 냉각이 수행될 수 있다. 분무 타워는 예를 들면 부가적으로 냉각될 수 있다. 분무 타워에서는, 10^3 내지 10^5 K/s 범위, 특히 약 10^4 K/s의 냉각 속도가 주로 이루어진다.

[0047] 고체의 소결 및/또는 열처리하는 단계 c)에서 바람직하게는 우선 소결을 위해 800 내지 1400°C 범위의 온도에서 이후 열처리를 위해 500 내지 750°C 범위의 온도에서 수행된다. 예를 들어, 소결은 500 내지 800°C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 성형된 체(bodies)/고체의 경우, 소결은 좀더 바람직하게는 1000 내지 1300°C , 특히 1100 내지 1300°C 범위의 온도에서 수행된다. 열처리는 예를 들면 600 내지 700°C 에서 수행될 수 있다.

[0048] 소결은 바람직하게는 1 내지 50 시간, 좀더 바람직하게는 2 내지 20 시간, 특히 5 내지 15 시간 동안 수행된다. 열처리는 바람직하게는 10 내지 100 시간, 좀더 바람직하게는 10 내지 60 시간, 특히 30 내지 50 시간 동안 수행된다. 정확한 기간은 물질에 따른 실제 조건에 맞게 조절될 수 있다.

[0049] 용융 방사 공정을 사용하는 경우, 소결 또는 열처리를 위한 기간은 상당히, 예를 들어 5 분 내지 5 시간, 바람직하게는 10 분 내지 1 시간으로 단축될 수 있다. 소결을 위한 10 시간 및 열처리를 위한 50 시간의 통상적인 수치와 비교했을 때, 이는 상당한 시간적인 이점을 제공한다. 이러한 소결/열처리는 물질이 더욱 촘촘해지도록 입계(particle boundaries)의 부분 용융을 야기한다.

[0050] 단계 b)의 용융 및 빠른 냉각은 단계 c)의 기간을 상당한 정도로 단축시킨다. 이는 또한 열자기 물질의 연속 제조를 가능하게 한다.

[0051] 본 발명의 자기열 물질은 임의의 적합한 적용에 이용될 수 있다. 예를 들면, 이러한 물질은 냉각기, 열 교환기 또는 생성기에 이용된다. 냉장고에 사용하는 것이 특히 바람직하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 본 발명은 실시예에 의해 상세히 기술된다.

[0053] 실시예

[0054] MnCoGe 형의 다결정 샘플을 화학양론적 양의 순수한 원소로부터 광 아르 용융에 의해 제조하였다. 균질 상을 얻기 위해, 성형(cast) 샘플을 500°C 또는 800°C 에서 500 mbar의 아르곤 대기하에 5 일간 열처리한 다음 물에서 실온으로 급랭시켰다. 결정 구조를 실온에서 분말 샘플에 대한 X-선 산란에 의해 결정하였다. 5 T 이하의 자기장 및 5 내지 400 K의 온도 범위에서 작동하는 양자 디자인 MPMS2 스쿼드 자력측정기를 이용하여 DC 자화(magnetization)를 결정하였다.

[0055] 도 1은 0.1 T의 자기장에서 측정된, $\text{MnCoGe}_{0.98}$, $\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{CoGe}$ 및 $\text{MnCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Ge}$ (각각 정사각형, 원형 및 삼각형)의 자화의 온도 의존성을 보여준다. 중간 샘플만을 열처리하였다. $\text{MnCoGe}_{0.98}$, $\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{CoGe}$ 및 $\text{MnCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Ge}$ 에 대한 쿼리 온도 값은 325 K, 292 K 및 263 K이다. 1차 자기 전이에 상응하는, 강자성에서 상자성 상태로의 전이 시점에 열이력이 관찰된다.

[0056] 도 2는 실온에서 측정된, $\text{MnCoGe}_{0.98}$, $\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{CoGe}$ 및 $\text{MnCo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Ge}$ 의 X-선 구조 패턴을 보여준다. 임계 온도가 실온보다 상당히 낮은 샘플의 경우, Ni_2In 형의 단일상 크기 만이 관찰되는데, 그 이유는 측정 온도가 임계 온도보다 높기 때문이다. 세기(intensity)는 임의 단위로 플롯팅된다.

[0057] 비화학양론적 MnCoGe 화합물의 자기적 성질이 하기 표 1에 요약되어 있다. 단지 약하게 변화된 자기 모멘트에서 자기열 효과의 상당한 증가가 관찰된다.

표 1

	$T_c(K)$	$\Delta T_{\text{hys}}(K)$	$-\Delta S_m(JK^{-1}K^{-1})$ $\Delta B = 0 - 5 T$	$M_S(\mu_B/f.u.)$ $T = 5 K$
MnCoGe	345	0	5.0	4.0
MnCo _{0.9} Cu _{0.1} Ge	264	-	9.6	3.5
MnCo _{0.9} Ni _{0.1} Ge	302	-	9.2	3.8
MnCo _{0.95} Fe _{0.05} Ge	282	-	11.3	4.0
Mn _{0.97} Cr _{0.03} CoGe	304	-	11.0	3.8
Mn _{0.95} V _{0.05} CoGe	318	-	12.6	3.6
Mn _{0.90} Fe _{0.10} CoGe	291	-	12.6	3.7
MnCo _{0.97} Ge	289	-	11.0	3.9
MnCoGe _{0.98}	324	-	16.0	3.8
MnCo _{0.98} Cu _{0.02} Ge	322	1	6.5	4.10
MnCo _{0.96} Cu _{0.04} Ge	315	4	10.6	3.93
Mn _{0.96} Cr _{0.04} CoGe	317	10	28.5	3.65
Mn _{0.93} Cr _{0.07} CoGe	296	11	22.8	3.46
Mn _{0.91} Cr _{0.09} CoGe	278	10	20.7	3.38
MnCo _{0.92} Ni _{0.08} CoGe	321	11	21.8	3.76
MnCo _{0.88} Ni _{0.14} CoGe	327	10	24.7	3.72
MnCo _{0.83} Ni _{0.17} CoGe	308	6	21.7	3.58
MnFe _{0.03} Co _{0.97} Ge	306	7	18.8	3.00
Mn _{0.98} CoGe	302	11	30.2	3.96
MnCo _{0.97} Ge	327	5	21.3	4.06

[0058]

[0059]

MnCoGe 합금으로의 다수의 붕소 원자의 부가는 1차 상 전이를 유도한다. $x = 0.01, 0.02$ 및 0.03 인 MnCoGeB_x 화합물의 X-선 회절분석도는 500℃에 가까운 열처리의 경우 육방정계 및 사방정계 구조의 동시 존재를 보여준다.

[0060]

500℃에서 열처리된 MnCoGeB_{0.02}에 대한 자화 곡선은 선명한 열이력을 보여준다. 상기 샘플은 부가적으로 버진 효과(virgin effect)를 보여준다. 열이력은 최초 냉각 및 최초 가열의 경우 32 K이지만, 후속 냉각 및 가열의 경우 겨우 16 K이다.

[0061]

다양한 조성물에서 매우 큰 자기열 효과가 관찰된다. $x = 0.01$, 코발트 함량에서 3% 공공이 존재하고 850℃에서 열처리된 샘플의 경우 5 T의 자기장 변화에 대해 $67.3 J kg^{-1} K^{-1}$ 의 최대 값이 관찰된다.

[0062]

표 2는 850℃에서 열처리된 MnCoGeB_x 화합물에 대한 정렬 온도 (T_c), 열이력 (ΔT_{hys}), 자기 엔트로피($-\Delta S_m$) 및 자기 모멘트에 있어서의 변화를 보여준다.

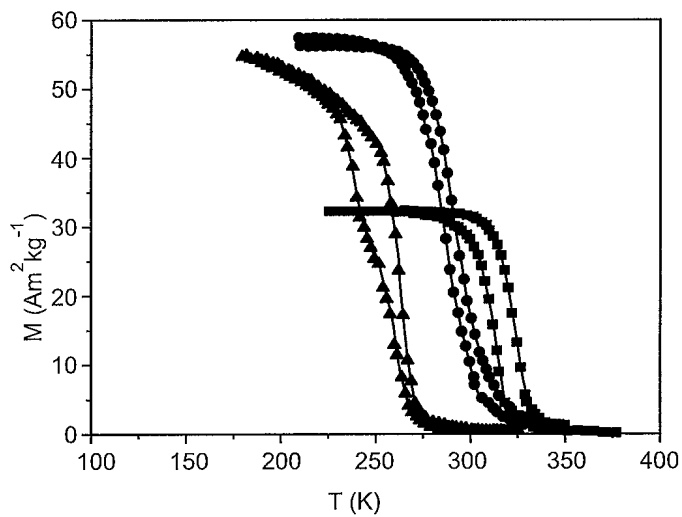
표 2

	$T_c(K)$	$-\Delta T_{hys}(K)$	$-\Delta S_m(JKg^{-1}K^{-1})$ $\Delta B = 0 - 5 T$	$M_S(\mu_B/f.u.)$ $T = 5 K$
MnCoGe (850°C)	345	0	5.6	4.13
MnCoGeB _{0.01} (850°C)	344	2	12	3.80
MnCoGeB _{0.02} (500°C)	304	16	20.2	3.86
MnCoGeB _{0.02} (850°C)	286	14	47.3	3.86
MnCoGeB _{0.03} (850°C)	270	9	37.7	3.86
MnCo _{0.98} Cu _{0.02} GeB _{0.02}	316	10	43.9	4.13
MnCo _{0.98} Cu _{0.02} GeB _{0.03}	279	9	62.1	4.02
MnCo _{0.96} Cu _{0.04} GeB _{0.02}	308	12	48.6	3.96
Mn _{0.96} Cr _{0.04} CoGeB _{0.02}	303	11	46.9	3.89
Mn _{0.96} Cr _{0.04} CoGeB _{0.03}	287	12	41.5	3.84
Mn _{0.93} Cr _{0.07} CoGeB _{0.02}	297	12	50.0	3.73
MnCo _{0.92} Ni _{0.08} GeB _{0.03}	290	11	34.3	3.86
MnCo _{0.92} Ni _{0.08} GeB _{0.02}	329	11	44.3	4.09
MnCo _{0.85} Ni _{0.14} GeB _{0.02}	311	10	45.8	3.70
MnCo _{0.83} Ni _{0.17} GeB _{0.02}	304	11	46.4	3.84
MnFe _{0.03} Co _{0.97} GeB _{0.02}	327	11	44.3	4.05
Mn _{0.98} CoGeB _{0.01}	285	10	64.2	4.09
MnCo _{0.97} GeB _{0.01}	291	14	67.3	4.02
Mn _{0.96} Co _{1.04} GeB _{0.01}	328	5	28.7	3.64

[0063]

도면

도면1



도면2

