

新型的氧化物磁制冷工质与隧道磁电阻材料

——2004 年度国家自然科学基金二等奖获奖项目介绍*

都 有 为[†]

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 江苏省纳米技术实验室 南京 210093)

摘 要 文章介绍了 2004 年度国家自然科学基金二等奖获奖成果¹⁾。类钙钛矿型材料是一类物理内涵极其丰富的化合物,它是著名的高温超导材料、铁电材料、压电材料,又是庞磁电阻效应材料,目前又显示出具有大磁熵变效应与隧道磁电阻效应。文章作者系统地研究了锰钙钛矿磁性化合物的磁熵变与组成、微结构以及颗粒尺寸的关系,研究结果表明,磁性钙钛矿化合物具有显著的磁熵变,居里温度易调,并且化学稳定性佳,从而成为一类新型的磁制冷工质候选材料。此外,文章作者还研究了钙钛矿化合物纳米颗粒体系的磁电阻效应,发现除人们发现的居里温度附近的本征的庞磁电阻效应外,在很宽的低温区,存在与温度不甚敏感的隧道磁电阻效应。

关键词 钙钛矿型化合物,磁熵变,磁制冷工质,隧道磁电阻效应

Novel magnetic oxides for refrigerants and tunneling magnetoresistance materials

DU You-Wei[†]

(National Laboratory of Solid State Microstructures and Jiangsu Provincial Laboratory for Nano - Technology ,
Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

Abstract Perovskite-type compounds are a very interesting kind of material that may exhibit high- T_c superconductivity, ferroelectricity, piezoelectricity or colossal magnetoresistance (CMR). In recent years, large magnetic entropy change and tunneling magnetoresistance effects in magnetic perovskite-type compounds have been observed. Through investigations of the dependence of these effects on particle size and structure we have discovered that the significant entropy change, easily tuned Curie temperature and good chemical stability of perovskite-type compounds make them suitable candidates for magnetic refrigerants. Except for their intrinsic magnetoresistance near the Curie temperature, we find that the tunneling magnetoresistance is insensitive to temperature changes over a very wide low temperature range.

Keywords perovskite-type compound, magnetic entropy change, magnetic refrigerant, tunneling magnetoresistance

1 立项背景

形形色色的空调已进入千家万户,成为人们冬热夏凉难以取舍的好帮手;气体的液化,如液氢、液氧、液氮以及液氦等都离不开制冷技术;冷冻、冷藏、冰箱、冰柜等更是制冷的杰作。常规的制冷技术主要是利用气体的膨胀与压缩的原理:当气体压缩时

(甚至由气体转变成成为液体时),熵减小;当气体膨胀时,熵增加。熵是描述混乱程度的物理量,混乱程

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:G1999064508)、国家攀登计划(批准号:85-06,95-07)、国家自然科学基金(批准号:19174022,19774032,50072007,59671021)资助项目
2005-06-03 收到

[†] Email: dyw@nju.edu.cn

1) 主要完成人:都有为、郭戟兵、张宁、钟伟、冯端

度高,对应的熵大,反之,越是有序,熵越小.从热力学角度考虑,熵的变化对应于热量的变化,因此当气体压缩时,熵由大变小,该系统便会向环境排出热量,反之气体膨胀时,熵由小变大,系统会从外界吸收热量,对环境呈现制冷效果,这就是气体制冷的基本原理.为了提高制冷效率,制冷工质常采用氟里昂等易液化与气化的物质,但由于氟里昂气体对大气中的臭氧层有破坏作用,现已为国际禁用,因此制冷的出路之一是在气体制冷方式中采用氟里昂制冷工质的无公害的代用品,之二是采用其他的制冷方式.除气体膨胀外,尚有利用温差电效应以及相变制冷的等方式,如:融化、液化、升华与磁相变等.磁制冷是其中一种重要的制冷方式,其实,磁制冷的原理与气体制冷是相通的:含有磁矩的体系,在磁场作用下磁矩将会沿磁场的方向有序地整齐排列,导致磁熵减小,相当于气体被压缩的情况,排出热量,退去磁场后,磁矩又将混乱排列,导致磁熵增加,相当于气体膨胀,从外界吸收热量而制冷.追溯制冷的发展历史,最早得到应用的是气体制冷方式.1932年,Kseeom采用液氦膨胀的方法获得0.7K,被认为是气体制冷的极限温度.1933年,Giangue利用顺磁盐作制冷工质,采用绝热去磁的方法获得0.53K,目前已达到0.1mK的超低温,如利用核磁矩绝热去磁的方式现已获得 2×10^{-9} K的极低温^[1].1993年,Shull等人^[2]将铁掺入到顺磁性的石榴石型化合物 $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG)中,产生超顺磁性的铁的纳米团簇,利用超顺磁性可获得更大的磁制冷效应,从而成为20—30K最佳的磁制冷工质,因此在低于20K的温区已成功地利用顺磁物质进行卡诺循环的磁制冷,长期以来,已成为低温、超低温制冷的主要方式.而在高于20K的温区,由于随温度升高,热扰动增强,晶格熵和电子熵增大,再用顺磁物质作制冷工质需要很高的超导磁场克服热扰动才可能进行制冷,显然这是不现实的.目前主要采用气体制冷方式.1976年,Brown^[3]在实验室中以铁磁材料Gd为制冷工质,利用居里温度附近的磁相变,在7T磁场下实现了室温磁制冷,为磁制冷在高温区($T > 20$ K)的应用研究拉开了序幕,显然7T超导工作磁场是无法实用化的,并且稀土金属Gd价贵,易氧化,更为应用雪上加霜,但从理论上推断,利用磁性材料磁相变的制冷效率可达气体制冷的10倍,因磁制冷使用的是固体工质,其熵密度高于气体,又不需要压缩机,无污染,高效率,低能耗,从而吸引着无数科技工作者为实现高温甚至室温磁制冷目标而奋斗.实现高

温磁制冷的关键是研制在低磁场下具有大磁熵变的磁性材料,近30年来在这方面取得重要的进展.磁制冷工质大致上分为两类:其一是利用一级相变进行磁制冷,代表性的磁性材料如: $Gd_5(Si_{1-x}Ge_x)_4$ ^[4], $MnFeP_{1-x}As_x$ ^[5], $LaFe_{1-x}Si_x$ ^[6]等,其磁熵变远大于Gd,称为巨磁熵变,于是当时十分乐观地认为磁制冷很快会实现,然而至今一级相变的材料尚未应用在永磁磁制冷原型机中,其原因是一级相变的过程是不可逆的,存在热滞与磁滞现象,其实际的磁熵变并不比Gd高,需要在较高的磁场下才呈现大磁熵变^[7],例如, Gd_5Si_2Ge 合金由于磁滞而使有效制冷容量减少约20%.其二是利用二级相变进行磁制冷,如金属Gd,RCO₂等合金,以及部分钙钛矿型磁性氧化物等,其磁熵变较一级相变小,但是可逆的.尽管至今尚未找到可进入实用化阶段的理想的磁制冷工质,上述这二方面的研究工作均为探索新材料作出了贡献,起了阶段性的推动作用,为未来的研究奠定基础.一级与二级相变的主要区别在于前者在相变点呈现结构变化,后者无.我们的成果之一是最早报道钙钛矿化合物的磁熵变可与金属Gd相当^[8],并继而开展了系统的研究工作,在当时,研究工作主要集中于金属与合金体系,我们的工作为开拓新型磁制冷工质的研究作出了贡献.

锰钙钛矿化合物的庞磁电阻效应是继钙钛矿型高温超导化合物发现之后最引人注目的研究热点.1988年,法国巴黎大学物理系Fert教授的科研组报道了(Fe/Cr)多层膜巨磁电阻效应^[9],揭开了磁电子学研究与应用的序幕,1994年,Jin等人^[10]在 $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ 薄膜中观察到6T磁场下99.9%的磁电阻效应,因其值远大于多层膜、颗粒膜的巨磁电阻效应(giant magnetoresistance),故冠名为庞磁电阻效应(colossal magnetoresistance).该效应呈现在居里温度附近金属-绝缘体的相变温度处,其峰值位置强烈地依赖于温度,属于化合物的本征性能.当时我们开展钙钛矿化合物居里温度附近的磁熵变研究,自然会同时关注与开展磁电阻效应的研究.由于我们承担国家攀登计划项目“纳米材料科学”,因而更多地从晶粒纳米化的角度来思考.我们重点研究了钙钛矿化合物纳米颗粒体系中的磁电阻效应,发现除居里温度附近本征的庞磁电阻效应外,在低于居里温度的温区内呈现出新的宽温磁电阻效应.该效应来源于颗粒体系中的与自旋相关的隧穿效应,我们给予了解释与解析公式^[11],该效应主要取决于材料的微结构,对温度的依赖性低,为应用开拓了新

的可能性。

2 研究成果

2.1 钙钛矿型化合物的磁熵变

金属钆(Gd)是最早作为室温磁制冷用的典型材料。2001年美国爱荷华州立大学 Ames 实验室联合美国宇航公司研制成世界上第一台室温永磁制冷机,如图1所示^[12],所采用的磁制冷工质依然是金属Gd。其主要工作部分只有光盘大小的尺寸,在1.5T磁场下可获得200W的制冷量,制冷效率是卡诺机的30%,而一般气体压缩制冷机仅为5—10%。

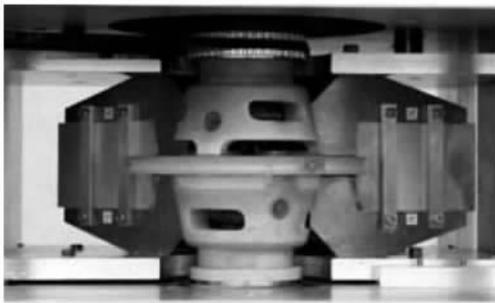


图1 永磁式磁制冷原型机

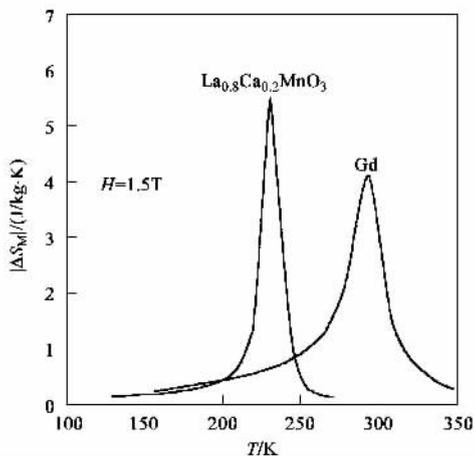


图2 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ 化合物的磁熵变与Gd之对比

鉴于20世纪90年代研究磁制冷工质的主要对象是金属与合金,为了探索新型的磁制冷工质,我们从1992年开始就研究磁性氧化物的磁熵变,曾研究过尖晶石型、石榴石型,以及磁铅石型磁性化合物的磁熵变与组成的关系,但其结果并不理想。1994年,钙钛矿化合物庞磁电阻效应的发现,给了我们启迪,由于该化合物居里温度在室温附近,并且通过离子的代换可以在很大的范围内调节居里温度,于是我

们转而研究钙钛矿型化合物的磁熵变,没有想到运气极佳,首轮研制的样品显示出与金属Gd相当的磁熵变,其峰值更高,如图2所示^[8],我们申报了国家发明专利,国际著名的一流物理刊物 Phys. Rev. Lett. 很快地发表了我们的论文。继后,我们对钙钛矿型化合物的磁熵变进行了系统的研究工作,发表了一系列的论文。我们研究了晶粒尺寸对磁熵变的影响,发现在纳米尺寸的情况下,磁熵变的峰值下降,但峰变宽,有利于埃里克森磁制冷循环,我们较系统地对 ABO_3 型锰钙钛矿化合物进行离子代换,研究其磁熵变与离子代换的关系,例如:用一价的Na、K等离子部分取代稀土离子,发现有更大的磁熵变,如图3所示^[13]。我们研究了 $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 钙钛矿化合物在电荷有序化温度,与居里温度处的磁熵变,在电荷有序化温度呈现反铁磁到铁磁的相变,同时伴随着结构的变化,属典型的一级相变,在相变温度显示出很大的正的磁熵变,其峰值为Gd的2.3倍,此外,在更高的居里温度下,从铁磁态向顺磁态的转变,为二级相变,呈现出较小的负磁熵变,对于其他组成的 PrSrMnO 化合物因不存在电荷有序化温度,因此仅在居里温度呈现负的磁熵变曲线,见图4^[14]。

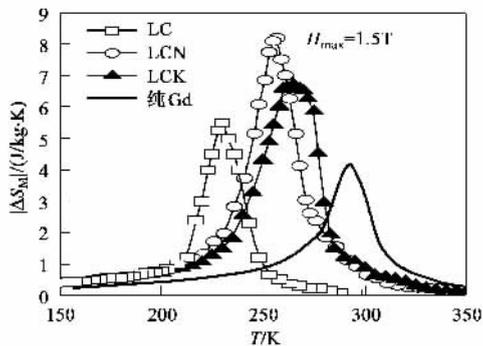


图3 Na、K等离子部分取代稀土离子的磁熵变

除 ABO_3 型钙钛矿化合物外,我们又对双钙钛矿型化合物 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ 、层状钙钛矿化合物 $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_7$ 的磁熵变进行了研究,并对离子代换、微结构以及氧含量等对磁熵变的影响进行了研究。

2.2 钙钛矿型化合物颗粒体系中的隧道磁电阻效应

人们最初发现并大量研究了磁性锰钙钛矿化合物在居里温度附近呈现的庞磁电阻效应,我们采用溶胶-凝胶(sol-gel)的工艺制备 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系列化合物颗粒,颗粒尺寸可从纳米尺度到微米尺度。

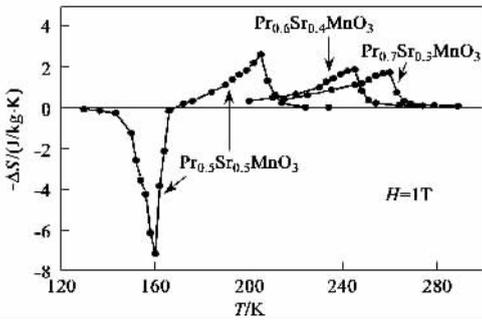


图4 $\text{Pr}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{MnO}_3$ 在电荷有序化温度的磁熵变

在纳米颗粒体系中发现,除本征庞磁电阻外,尚存在晶界隧道型的磁电阻效应,不同颗粒尺寸的 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ 化合物体系的电阻率、磁电阻效应与颗粒尺寸的依赖性见图5^[11].由图5显见,对大晶粒的块体样品仅在居里温度附近呈现出本征磁电阻效应,该磁电阻效应取决于金属-绝缘体的转变,而对低于50nm颗粒体系,仅呈现低于居里温度的温区内与温度依赖性较为平坦的磁电阻效应,对颗粒尺寸大于100nm的颗粒体系,二者并存.对于小颗粒体系,随着晶粒尺寸减少,表面积增大,晶界效应显著,不容忽略.晶界不同于晶粒内,原子排列的无序度与自旋取向的无序度均为增加,电阻率高于体内,在电子输运过程中形成位垒,颗粒间界面形成的位垒示意图见图6^[11].

基于双交换型界面隧穿的理论模型,我们推导出磁电阻效应与颗粒尺寸的解析公式,实验曲线与理论曲线符合得相当好.钙钛矿化合物颗粒体系的界面隧穿型磁电阻效应对温度的依赖性显著地低于本征庞磁电阻效应,从而为应用开拓了可能的新天地.

科研的灵魂在于创新,我们所取得一点新颖的成果是源于不步他人的后尘,在研究的热潮中有自己的冷静的思考.充分吸收国内外研究的成果,作为创新的源泉与营养,但决不成为文献的奴隶,确定研究方向后,要有科学的执着、积累,锲而不舍地进行系统的研究,这是我们一点肤浅的体会,愿与年轻学者共探讨、共勉之.

3 意义与国际反响

虽然磁制冷尚未进入实用化阶段,但其巨大的应用前景,以及低能耗、高效率、低噪音、小体积等优点,却使其成为科学家孜孜以求、难以割舍的研究

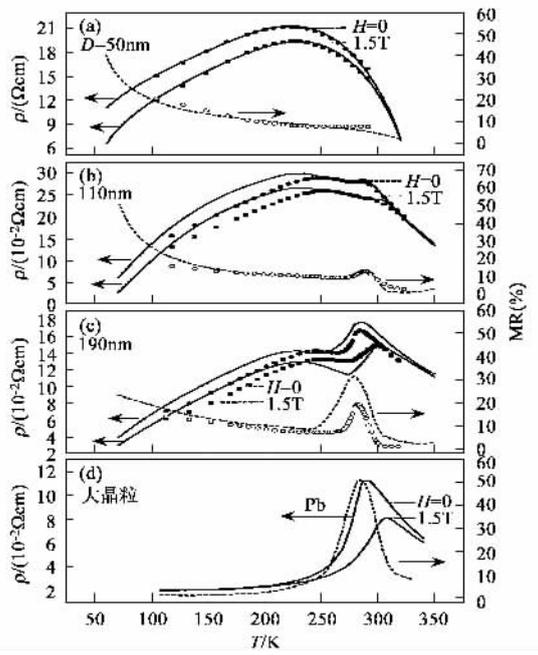


图5 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ 钙钛矿化合物磁电阻效应与颗粒尺寸的关系

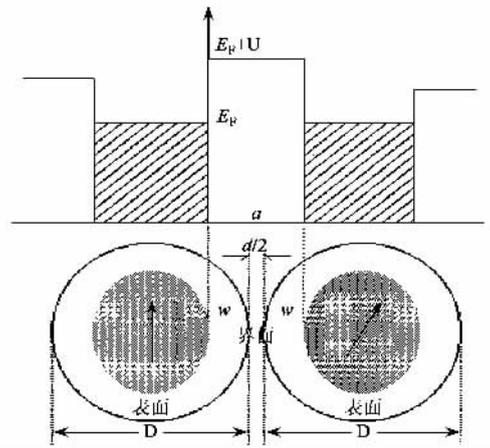


图6 颗粒体系界面位垒示意图

对象.目前磁制冷走向实用化的关键是探索在低磁场(2T)下具有大磁熵变的磁制冷工质,因永磁体在一定空间可能产生的磁场通常低于2T.如此目标无法实现,磁制冷的应用可能要推迟到室温超导体的发现.

钙钛矿型化合物作为磁制冷工质的优点是在低磁场下具有高的磁熵变,价廉,化学稳定性佳,居里温度可在很宽的温区内调控.其缺点是单位体积的磁熵变较低,热传导率低于合金,但至今仍为研究的热点之一,1997年我们发表在 Phys. Rev. Lett. 上的

