

钙钛矿锰氧化物居里温度的测定 实验报告

张楚珩 121120173

南京大学物理学院2012级本科，南京，210093

邮箱: zhangchuheng123@live.com

2015年12月16日

摘要

在本实验中，我们完成了对于钙钛矿锰氧化物居里温度的测定。在实验过程中，我们进一步了解了磁性材料居里温度的物理意义以及相关测量方法。本实验采用电感法：温度改变引起磁性材料磁化率 χ 的变化，从而影响缠绕材料外面电感的大小，通过测量若交变磁场通过线圈后的电压，从而间接测定了样品的磁导率。与此同时，我们还利用补偿线圈消除了温度对于电感本身的影响。

关键词：居里温度 测定 钙钛矿锰氧化物 电感法 温度补偿

1 实验目的

1. 了解磁性材料居里温度的物理意义；
2. 测定钙钛矿锰氧化物样品的居里温度；

2 引言

2.1 居里温度

众所周知，磁性材料的自发磁化来自磁性电子间的交换作用。在磁性材料内部，交换作用总是力图使原子磁矩呈有序排列：平行取向（铁磁性材料）或反平行取向（铁氧体等亚铁磁性材料）。但是，随着温度 T 的升高，原子热运动能 kT 增大，逐步破坏磁性材料内部的原子（离子）磁矩的有序排列。当材料达到一定温度时，热运动能和交换作用能相等，原子（离子）磁矩的有序排列不复存在，强磁性消失，材料呈顺磁性，这时温度就是居里温度。因此，居里温度是指铁磁性或亚铁磁性材料由铁磁状态或亚磁性状态转变为顺磁性状态的临界温度。但是，由于铁磁性或亚铁磁性材料的磁化率 $\chi > 0$ ，且数值很大（ $10 \sim 10^5$ ），而顺磁物质的 χ 只有 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ ，所以在转变点附近，材料磁性很弱，因此，在要求不太严格的情况下，常常把强磁性材料的磁化强度随着温度的升高降为零的温度看成是居里温度。

不同材料的居里温度是不同的，如纯铁

为 $1043K$ ，纯镍为 $631K$ ，铁氧体为 $373 \sim 933K$ ，钙钛矿锰氧化物的居里温度则较低（ $< 370K$ ）。材料居里温度的高低，反映了材料内部磁性原子之间的直接交换作用（ $3d$ 过渡族金属及其合金）、超交换作用（铁氧体磁性材料）或双交换作用的强弱。因此，深入研究和测定材料的居里温度有着重要的意义。

为了测量材料的居里温度，可以采用许多方法。常用的测量方法有：

1. 通过测定材料的饱和磁化强度和磁化强度的温度依赖性得到 $M_S - T$ 曲线，从而得到 M_S 降为零时所对应的居里温度。这种方法适用于那些可以用来在变温条件下直接测量样品饱和磁化强度的装置，例如磁天平、振动样品磁强计以及SQUID等。图1为纯镍的饱和磁化强度的温度依赖性，由图可以确定Ni的居里温度为 $631K$ 。
2. 通过测定材料在弱磁场下的初始磁导率 μ_i 的温度依赖性，利用霍普金森效应，确定居里温度。霍普金森效应指的是一些软磁材料的初始磁导率在居里温度附近，由于磁晶各向异性常数 K_1 随温度升高而趋于零的速度远快于饱和磁化强度随温度的变化，而初始磁导率 $\mu_i \propto \frac{M_S^2}{K_1}$ ，因此在居里温度附近， μ_i 会显示一最大值，随后快速趋于零的现象。图2表示出了不同成分的镍锌铁氧体的初始磁导率随温度的变化，

这些材料的霍普金森效应十分明显。由该图也可以分别确定各个样品的居里温度。

3. 通过测量其他磁学量（如磁致伸缩系数）的温度依赖性求得居里温度。
4. 通过测定一些非磁学量比如比热、电阻温度系数、热电势等随温度的变化，随后根据这些非磁学量在居里温度附近的反常转折点来确定居里温度。

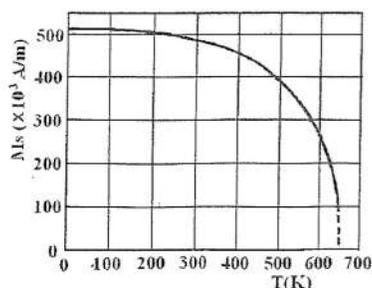


图 1: 纯镍的 $M_S - T$ 曲线

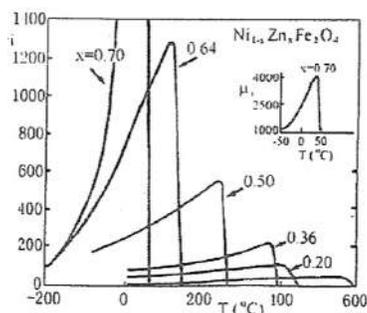


图 2: 镍锌铁氧体的 $\mu_i - T$ 曲线

2.2 钙钛矿锰氧化物

钙钛矿锰氧化物指的是成分为 $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R 是三价稀土金属离子, A 为二价碱土金属离子) 的一大类具有 ABO_3 型钙钛矿结构的锰氧化物。理想的 ABO_3 型 (A 为系图或碱土金属离子、B 为 Mn 离子) 钙钛矿具有空间群为 $Pm\bar{3}m$ 的立方结构, 如以稀土离子 A 作为立方晶格的顶点, 则 Mn 离子和 O 离子分别处在体心和面心的位置, 同时, Mn 离子又位于六个氧离子组成的 MnO_6 八面体的重心, 如图 3(a) 所示。如 3(b) 则是以 Mn 离子为立方晶格顶点的结构图。

一般, 把稀土离子和碱土离子占据的晶位称为 A 位, 而 Mn 离子占据的晶位称为 B 位。

这些钙钛矿锰氧化物的母本氧化物是 $LaMnO_3$, Mn 离子为正二价, 是一种显示反磁性的绝缘体, 呈理想的钙钛矿结构。早在 20 世纪 50-60 年代, 人们已经发现, 如果用二价碱土金属离子 (Sr, Ca, Pb 等) 部分取代二价稀土离子, Mn 离子将处于 Mn^{3+}/Mn^{2+} 混合价状态, 于是, 通过 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 离子之间的双交换作用, 在一定温度下 (T_P) 下, 将同时出现绝缘体-金属转变和顺磁性-铁磁性转变, 图 4 示出了随着含 Sr 量的增加, 锰氧化物 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 的 R-T 曲线形状发生明显变化。例如, 对于 $x = 0.55$ 样品, 电阻率随着温度下降而增大, 这是典型的绝缘体 (或者半导体) 的导电行为; 而对于 $x \geq 0.175$ 的样品, 电阻率却是随着温度下降而减小, 这是典型的金属导电行为。1970-1990 年间, 人们陆续观察到一些不同成分的钙钛矿锰氧化物块体和薄膜, 具有较大的负磁电阻效应, 即在磁场中测得的电阻 (电阻率) 明显低于零场电阻 (电阻率)。1994 年 Jin 等人在 $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ 薄膜中于 6T 的磁场下观测到磁电阻 $MR = [R(H) - R(0)]/R(0)$ 竟高达 99.9%, 相当于 $\Delta R/R(H) = 127000\%$ 。这里的 $R(0)$ 和 $R(H)$ 分别是在零场合磁场强度 H 时测得的电阻值。由于这一磁电阻值远远超过当时磁性多层膜、磁性颗粒膜等材料所报道的巨磁电阻 (GMR, Giant magnetoresistance), 因此, 为了区别起见, 讲锰氧化物这类材料所具有的磁电阻命名为 CMR (Colossal magnetoresistance), 中文译名为庞磁电阻。同时, 人们也将钙钛矿锰氧化物统称为 CMR 材料。

图 4 是 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 磁性相图。从图中可以了解材料在不同成分和温度区间中显示的磁性本质。FM、AFM 和 PM 分别表示铁磁金属相、反铁磁金属相和顺磁金属相, FI、CI 和 PI 则表示铁磁绝缘体相、磁矩成角分布的绝缘体相和顺磁绝缘体相。由此看出, 这类材料在 $x = 0.2$ 和 0.5 之间时, 呈铁磁性, 显示金属导电行为。在这一成分范围内, 居里温度 T_C 较高。过去的十多年间, 人们对钙钛矿氧化物的磁性研究倾注了极大的兴趣, 就是因为这一系统的磁性显示出强烈的电子相关性, 研究内涵十分丰富。样品呈现铁磁性的宏观标志可以从磁滞回线、居里温度以及顺磁温区的 $1/\chi - T$ 曲线 (χ 是磁化率) 得到证实。

影响钙钛矿氧化物居里温度的因素很多, 其中 A 位平均离子半径 $\langle r_A \rangle$ 是一个重要因素。许多实验结果已经证实, T_C 随着 $\langle r_A \rangle$ 的增大而增大。

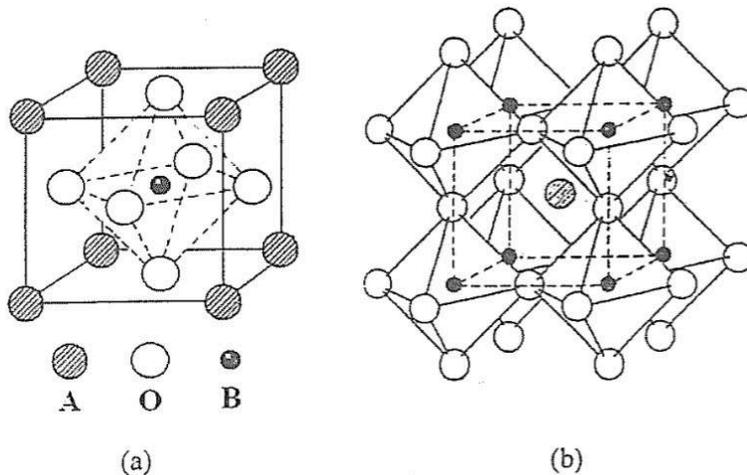


图 3: 理想的 ABO_3 钙钛矿结构

3 实验原理

图6示出了样品和测试线圈支架示意图。测试线圈由匝数和形状相同的探测线圈组A和补偿线圈组B组成。在两根细石英管上用高强度漆包线分别绕制初级（磁化）线圈各400匝和次级（感应）线圈各4000匝，每个线圈长度约为30mm。样品和热电偶置于其中一个石英管A中，另一个线圈组是作为补偿线圈引入的，以消除变温过程中因线圈阻抗发生的变化而造成测试误差。注意，两个线圈组的初级线圈应串联相接（线圈首尾端按照1-2-1'-2'连接）。由于两个线圈组的次级是反串联相接的，因此其感生电动势是相互抵消的。在温度低于 T_C 时，位于探测线圈A中的钙钛矿样品呈铁磁性，而补偿线圈B中无样品，反串联的次级线圈感应输出信号强度正比于铁磁样品的磁化强度；当温度升到 T_C 以上时，探测线圈A中的钙钛矿样品呈顺磁性，和补偿线圈中空气的磁性相差无几，反串联的次级线圈感应输出信号强度几乎变为零。因此，在样品温度从77K逐渐升高时，在 T_C 附近随着磁性的突然变化锁定放大器的输出信号强度应有一个比较陡峭的下降过程，由此可测定 T_C 。将这两个线圈固定在铜罐的盖板上，线圈引线和热电偶引线从焊接在盖板上的薄壁不锈钢管中引出，并焊接在管口的接线板上。

测试方框图如图7所示。测试仪器由信号源、锁定放大器和数字电压表组成。测试信号频率为1.5kHz。在细石英管中产生的磁场约为 $160 - 400 A/m$ ($2 - 5 Oe$)。热电偶采用铜-康铜热电偶。

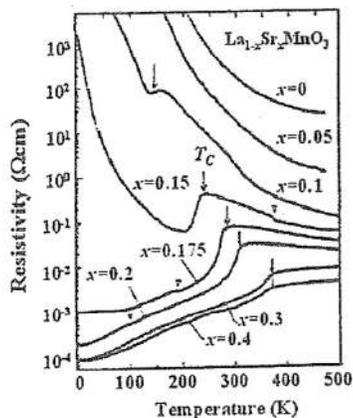


图 4: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 的电阻率随温度变化关系曲线

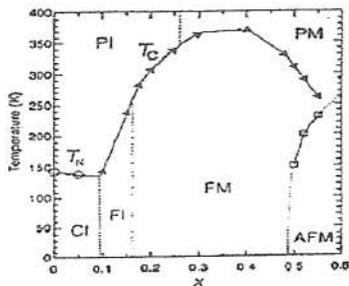


图 5: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 的相图

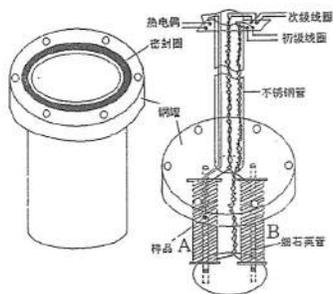


图 6: 样品和测试线圈支架示意图

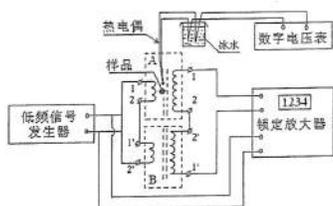


图 7: 居里温度测量方框图

本实验通过测定弱交变磁场下磁化强度随温度变化来测定样品的居里温度。由于所测样品的居里温度位于77K和300K之间，因此我们设计了特有的样品和测试线圈支架。测量居里温度之前，将包含这一支架（和样品）的铜罐放入液氮杜瓦中，使样品温度降至77K。随后于磁化强度的输出信号电压和热电偶的热电势值。以磁化强度为纵坐标、温度（从热电势值查表得到）为横坐标作图。图??是对一个钙钛矿锰氧化物样品的实测结果。按照惯例，锰氧化物的居里温度被定义为 $M - T$ 曲线上斜率最大点所对应的温度，该样品的 $T_C = 332K$ 。

4 实验内容

1. 将铜罐密封螺丝拧开，将所测样品放入探测线圈A所在的（放置有热电偶）细石英管的中间位置，再拧紧螺丝。将整个铜罐放入液氮杜瓦瓶中几分钟，到铜-康铜热电偶的热电势毫伏数（从直流数字电压表指示值看出）达到大约77K后，再从杜瓦中取出。（本实验中使用材料居里温度在常温范围，采用水浴加热的方法，因此不需要先将材料放入液氮中冷却；对于材料的处理方法，应根据材料自身居里温度的大致范围确定）。
2. 开启测试仪器开关。

3. 调节低频信号发生器的“频率选择”为“ $\times 1k$ ”挡，调节频率到1.5kHz。用“衰减调节”旋钮调节幅度，一般定在“20”即可。
4. 设定放大器设置参数。按面板右侧的“MENU”进入参数设置。“AUTO FUNCTIONS” \rightarrow “AUTO DEFAULT”，画面返回显示状态：继续按“MENU”进入设置，“REFERENCE CHANNEL” \rightarrow “REFERENCE=”，按左侧相应键选择“EXT”，返回主画面。按右侧最上面的按钮调节参量，选择“R+，0.00mV”。在本次实验中，我们选定锁定放大器的参数为放大倍数 $P = 10$ ，放大倍数 $A = 6$ ，模式选择“模值”。
5. 将低频信号发生器的频率选择挡开关打开，开始逐点测量温度和所对应的信号电压。温度所对应的热电势值由直流数字电压表读出（在本实验中，可以直接读出温度值），正比于样品磁化强度的信号电压从锁定放大器的显示屏记录。
6. 开启搅拌器，同时开始对样品加热，不断调节水槽的加热温度。同时，注意控制搅拌器的速率，搅拌器的速率不能太低也不能太高。以约0.25度为计量间隔，开始逐点测量温度和所对应的信号电压。
7. 以磁化强度为纵坐标、温度为横坐标作图。从图中求出 $M - T$ 曲线上斜率（ dM/dT ）最大点所对应的温度，即为该样品的居里温度。

5 实验结果与分析

5.1 实验结果

放大倍数 P	10
放大倍数 A	6
扫描周期 T	10ms
扫描频率 f	1kHz

表 1: 试验参数列表

实验测试的参数如表1所示。我们实验中测量了样品从温度约 $T = 25^\circ C$ 升温到约 $T = 40^\circ C$ 过程中铜-康铜热电偶的热电势毫伏值，

以及样品在相同温度区间降温过程中铜-康铜热电偶的热电势的毫伏值。相应的原始实验数据在表2中列出。相应地，我们可以分别画出升温 and 降温过程中，磁化强度 M 随温度的变化 $M - T$ 曲线，由于 M 和我们测得的电压值 V 成正比关系，因此在作图的过程中，我们用 $V - T$ 曲线代替 $M - T$ 曲线，用以找到相应的居里温度。如图8和9所示，分别画出了升温 and 降温过程中， $V - T$ 曲线（蓝色星号数据点）及其相应的拟合曲线（红色实线）和拟合曲线的导数（绿色双点虚线）。其中我们采用如下公式（Boltzmann曲线）对于曲线拟合

$$y = A + \frac{B}{1 + e^{\Delta x / (x - x_0)}}$$

其中 $A, B, x_0, \Delta x$ 均为拟合参数，而参数 x_0 正是我们要求得的居里温度。拟合得到的曲线已经在图中显示出来，再求导并取导数极小值点处对应的温度值为居里温度。我们可以看到，通过拟合方法和求导方法得到的居里温度值相近，相应的结果如下所示。

通过升温过程求得的：

$$T_C = 29.31^\circ C \quad \text{拟合方法}$$

$$T_C = 29.32^\circ C \quad \text{求导方法}$$

通过降温过程求得的：

$$T_C = 27.50^\circ C \quad \text{拟合方法}$$

$$T_C = 27.50^\circ C \quad \text{求导方法}$$

5.2 实验分析

本实验中温度变化为准静态过程，因此，在实验操作过程要求我们的温度变化应该尽可能慢。我们实际实验过程中，降温过程明显慢与升温过程，这可能是导致升温 and 降温过程中所测得数据差异的原因。

从实验结果中我们看到，我们测得的电压在居里温度附近变化并不是非常剧烈，在我们现有的实验条件下，我认为，可以通过增大交变电场的频率来增大我们测到电压的绝对值，从而能让我们更准确地找出居里温度。

实验中，我们使用了补偿线圈的方法来消除温度对于电感线圈本身的影响，同样地，我们还可以使用电桥的方法来消除这一系列的影响（见文献[2]）。

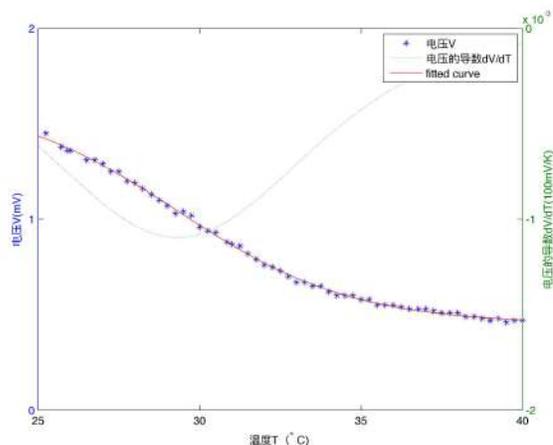


图 8: 升温过程中， $V - T$ 曲线（蓝色星号数据点）及其相应的拟合曲线（红色实线）和拟合曲线的导数（绿色双点虚线）

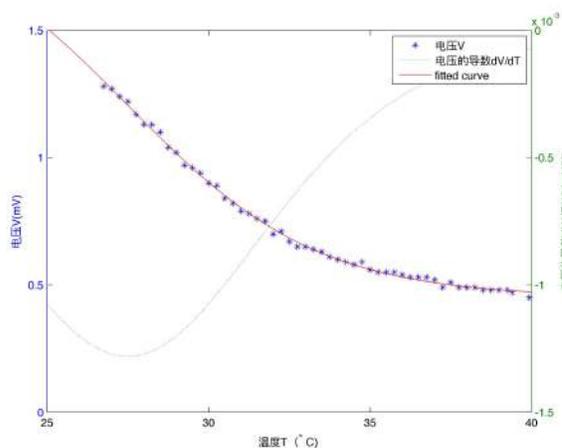


图 9: 降温过程中， $V - T$ 曲线（蓝色星号数据点）及其相应的拟合曲线（红色实线）和拟合曲线的导数（绿色双点虚线）

升温		降温		升温		降温	
$T(^{\circ}C)$	$V(mV)$	$T(^{\circ}C)$	$V(mV)$	$T(^{\circ}C)$	$V(mV)$	$T(^{\circ}C)$	$V(mV)$
25.24	1.45	39.93	0.45	33.00	0.67	32.25	0.71
25.72	1.38	39.40	0.47	33.25	0.67	32.00	0.70
25.90	1.36	39.25	0.48	33.50	0.65	31.75	0.75
26.00	1.36	39.00	0.48	33.75	0.65	31.50	0.76
26.50	1.31	38.75	0.48	34.00	0.62	31.25	0.78
26.75	1.31	38.50	0.48	34.25	0.60	31.00	0.79
27.00	1.29	38.25	0.49	34.50	0.60	30.75	0.82
27.25	1.25	38.00	0.49	34.75	0.60	30.50	0.84
27.50	1.25	37.75	0.49	35.00	0.58	30.25	0.89
27.75	1.20	37.50	0.51	35.25	0.58	30.00	0.90
28.00	1.19	37.25	0.49	35.50	0.55	29.75	0.94
28.25	1.16	37.00	0.52	35.75	0.55	29.50	0.96
28.50	1.13	36.75	0.53	36.00	0.55	29.25	0.97
28.75	1.10	36.50	0.53	36.25	0.54	29.00	1.02
29.00	1.07	36.25	0.53	36.50	0.53	28.75	1.04
29.25	1.03	36.00	0.54	36.78	0.53	28.50	1.10
29.50	1.04	35.75	0.55	37.00	0.53	28.25	1.13
29.75	1.02	35.50	0.55	37.25	0.52	28.00	1.13
30.00	0.96	35.25	0.55	37.50	0.51	27.75	1.17
30.25	0.94	35.00	0.56	37.75	0.51	27.50	1.22
30.50	0.93	34.75	0.59	38.00	0.51	27.25	1.24
30.86	0.88	34.50	0.58	38.25	0.49	27.00	1.27
31.00	0.87	34.25	0.59	38.50	0.49	26.75	1.28
31.25	0.86	34.00	0.60	38.75	0.48		
31.50	0.82	33.75	0.61	39.00	0.47		
31.75	0.79	33.50	0.63	39.25	0.48		
32.00	0.76	33.25	0.64	39.50	0.46		
32.25	0.75	33.00	0.65	39.75	0.47		
32.50	0.73	32.75	0.65	40.00	0.47		
32.75	0.70	32.50	0.67				

表 2: 实验数据记录表

6 思考题

如果探测线圈A和补偿线圈B在绕制时不完全相同，会对测到的M-T曲线以及 T_C 产生什么影响？

首先，我们应该明确我们使用该方法测量居里温度的原理。

我们测量的是电压，它和电感的关系为

$$V = \epsilon = -L \frac{di}{dt} \quad (1)$$

即， $V \propto L$ 。

而对于一个总匝数为 N ，平均周长为 l ，截面积为 S ，环内充满磁导率为 μ_r 磁介质的环形螺线管来说，其电感为

$$\begin{aligned} L &= \mu \frac{N^2}{l} S = \mu_r \mu_0 \frac{N^2}{l} S = (1 + \chi) \mu_0 \frac{N^2}{l} S \\ &= \mu_0 \frac{N^2}{l} S + \chi \mu_0 \frac{N^2}{l} S = L_0 + L_\mu \end{aligned} \quad (2)$$

由此可以知道 $V \propto (1 + \chi)$ ，而磁化率 χ 在居里点附近发生突变，因此我们测出电压突变位置对应的温度即为居里温度。

粗略来讲，我们认为 L_0 部分是一个常量，是否反串补偿线圈都可以通过电压的突变测得居里温度。但是更为精确的来说， L_0 通常会随温度的变化而改变，因此，在同样的温度下，反串一个同样的补偿线圈可以补偿温度对于 L_0 的影响。即在温度低于 T_C 时，位于探测线圈A中的钙钛矿样品呈铁磁性，而补偿线圈B中无样品，反串联的次级线圈感应输出信号强度正比于铁磁样品的磁化强度；当温度升到 T_C 以上时，探测线圈A中的钙钛矿样品呈顺磁性，和补偿线圈中空气的磁性相差无几，反串联的次级线圈感应输出信号强度几乎变为零。这样，我们就补偿了温度对于 L_0 带来的影响，使结果更加精确，不过我们确定居里温度的方法仍然是观察电压值突变处温度的值。

如果探测线圈A和补偿线圈B绕制不完全相同，则对于温度的补偿会出现“欠补偿”或者“过补偿”。具体地，如果补偿线圈缠绕匝数更多（或者缠绕截面更大），则会出现“过补偿”，这时候测得的电感会更小，磁化率也会更小， $M - T$ 曲线会向下平移。反之，出现“欠补偿”， $M - T$ 曲线上移。除了平移之外，温度的影响还会显现在曲线上，使得实验结果变得不准确，即 T_C 的测量变得不准确。

参考文献

- [1] 宝峰, 陈刚, & 李文润. (2005). 由电感测量铁氧体材料的居里温度. 物理实验, 25(7), 9-11.
- [2] 黄学东, 杨文明, 夏樟根, 陈民溥, 王锦辉, & 赵铁松. (2005). 利用 RL 交流电桥测量磁性材料的居里温度. 物理实验, 25(3), 31-32.
- [3] 宜华, 张连生, & 陈京祥. (1998). 高 B_s 锰锌铁氧体居里温度的确定. 磁性材料及器件, 4.
- [4] 东培, 黄涛, & 应启明. (1990). 交流磁场下居里温度的测量. 稀有金属, 2, 014.