

南 京 大 学
近代物理实验报告

12.6 钙钛矿锰氧化合物居里温度的测量

学 号: 111120230

姓 名: 朱瑛莹

2014年 5月 9日

摘 要

钙钛矿锰氧化合物在温度处于或高于居里温度时，原子的热运动能大于自旋交换作用能，原子磁矩有序排列不复存在，呈现顺磁性。本实验通过测量样品磁化强度随温度的变化并绘制 $M-T$ 曲线，得到材料的居里温度。

关键词：居里温度 钙钛矿锰氧化物 磁化强度 补偿线圈

1 引言

1、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：平行取向或反平行取向。但是随着温度升高，原子热运动能量增大，逐步破坏磁性材料内部的原子磁矩的有序排列，当升高到一定温度时，热运动能和交换作用能量相等，原子磁矩的有序排列不复存在，强磁性消失，材料呈现顺磁性，此即居里温度。

不同材料的居里温度是不同的。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、超交换作用、双交换作用。因此，深入研究和测定材料的居里温度有着重要意义。

居里温度的测量方法

(1) 通过测定材料的饱和磁化强度和温度依赖性得到 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 示出了纯 Ni 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。

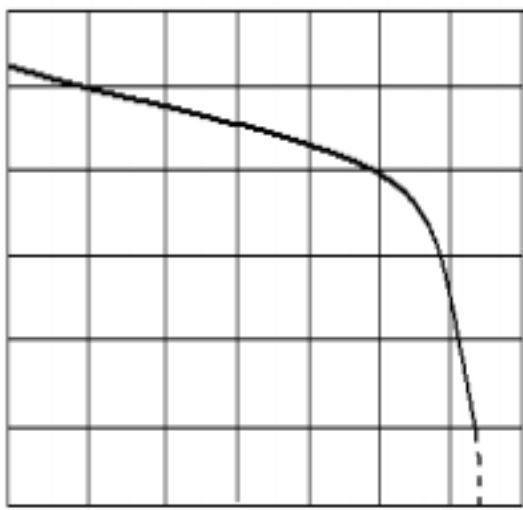


图 1 Ni 的 M_s-T 曲线

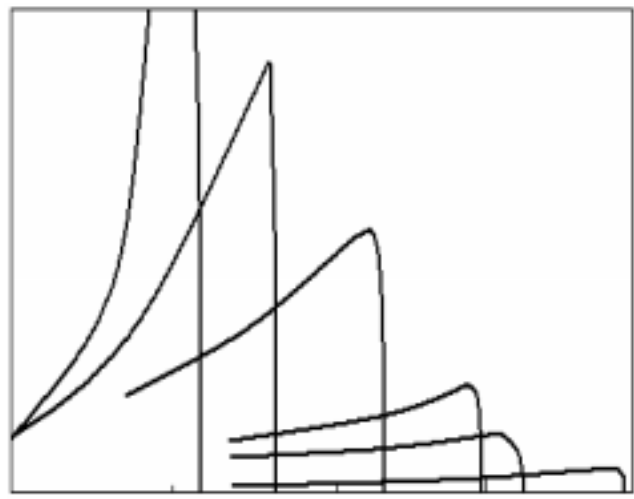


图 2 镍锌铁氧体的 μ_i-T 曲线

(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某些软磁材料的初始磁导率在居里点附近，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 $\mu_i \propto M_s^2/K_1$ ，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 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。由图也可以确定各样品的居里温度。

(3) 通过测量其他磁学量（如磁致伸缩系数等）的温度依赖性求得居里温度。

(4) 通过测定一些非磁学量如比热、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。

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 是二价稀土金属离子， A 为一价碱土金属离子) 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 为稀土或碱土金属离子， B 为 Mn 离子)。钙钛矿具有空间群为立方结构，如以稀土离子 A 作为立方晶格的顶点，则 Mn 离子和 B 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 1(a) 所示。图 1(b) 则是以 Mn 离子为立方晶格顶点的结构图。一般，把稀土离子和碱土金属离子占据的晶位称为 A 位，而 Mn 离子占据的晶位称为 B 位。

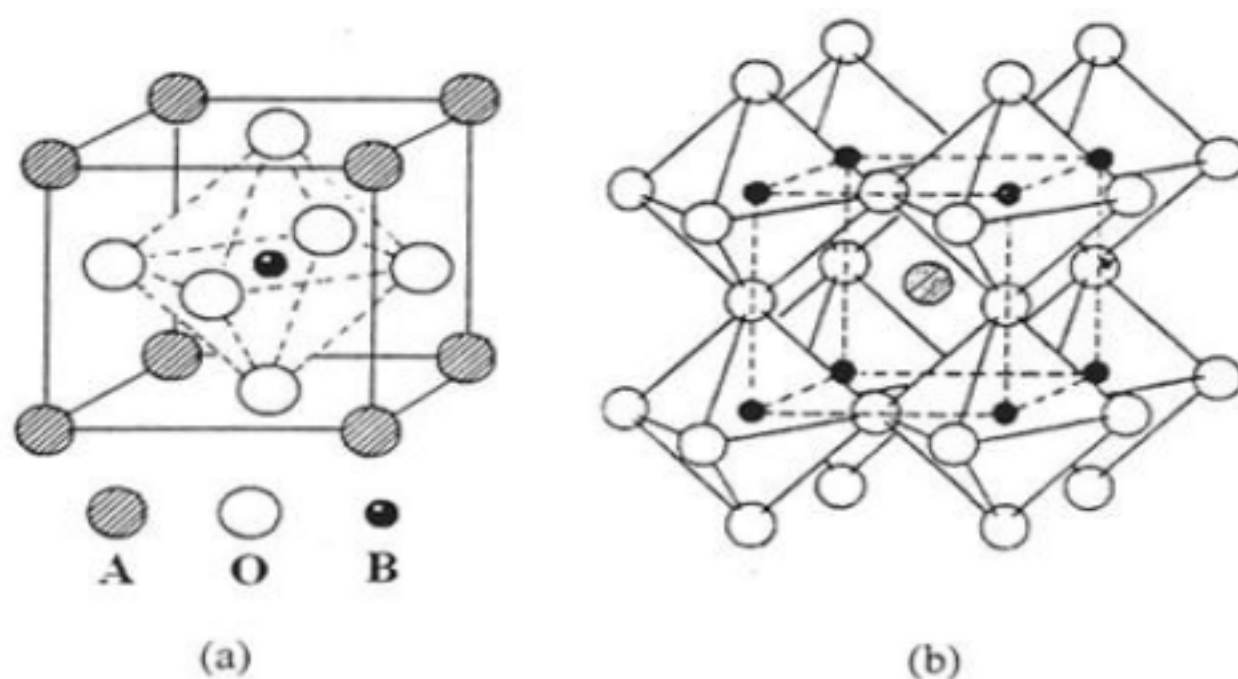


图 3 ABQ 钙钛矿结构

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，这是一种显示反铁磁性的绝缘体，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）部分取代三价稀土离子，Mn 离子将处于 / 混合价状态，于是，通过和离子之间的双交换作用，在一定温度（ T_p ）以下、将同时出现绝缘体—金属转变和顺磁性—铁磁性转变。随着含 Sr 量的增加，锰氧化物的 R—T 曲线形状发生明显变化。

2 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

3 实验原理

如图 4 给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。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。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，由此可以测定居里温度 T_c 。

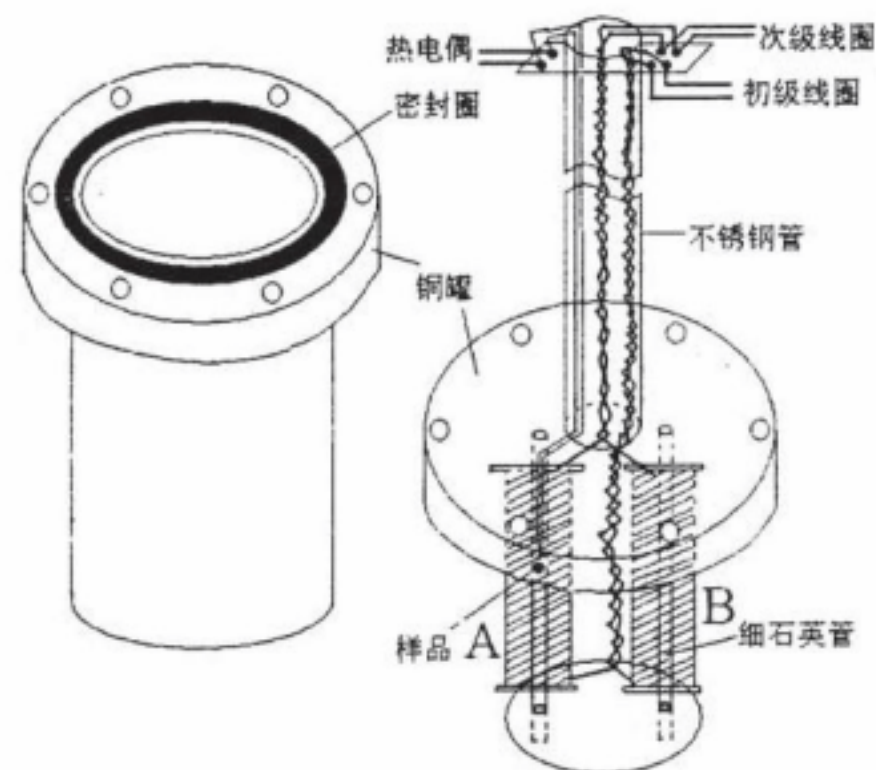


图 4 试验仪器示意

实验测量方框如下图所示，测试仪由信号源，锁定放大器，和数字电压表组成，测试信号频率为 1.5KHz，在石英管产生的磁场约为 160—400A/m,热电偶采用铜—康热铜电偶。

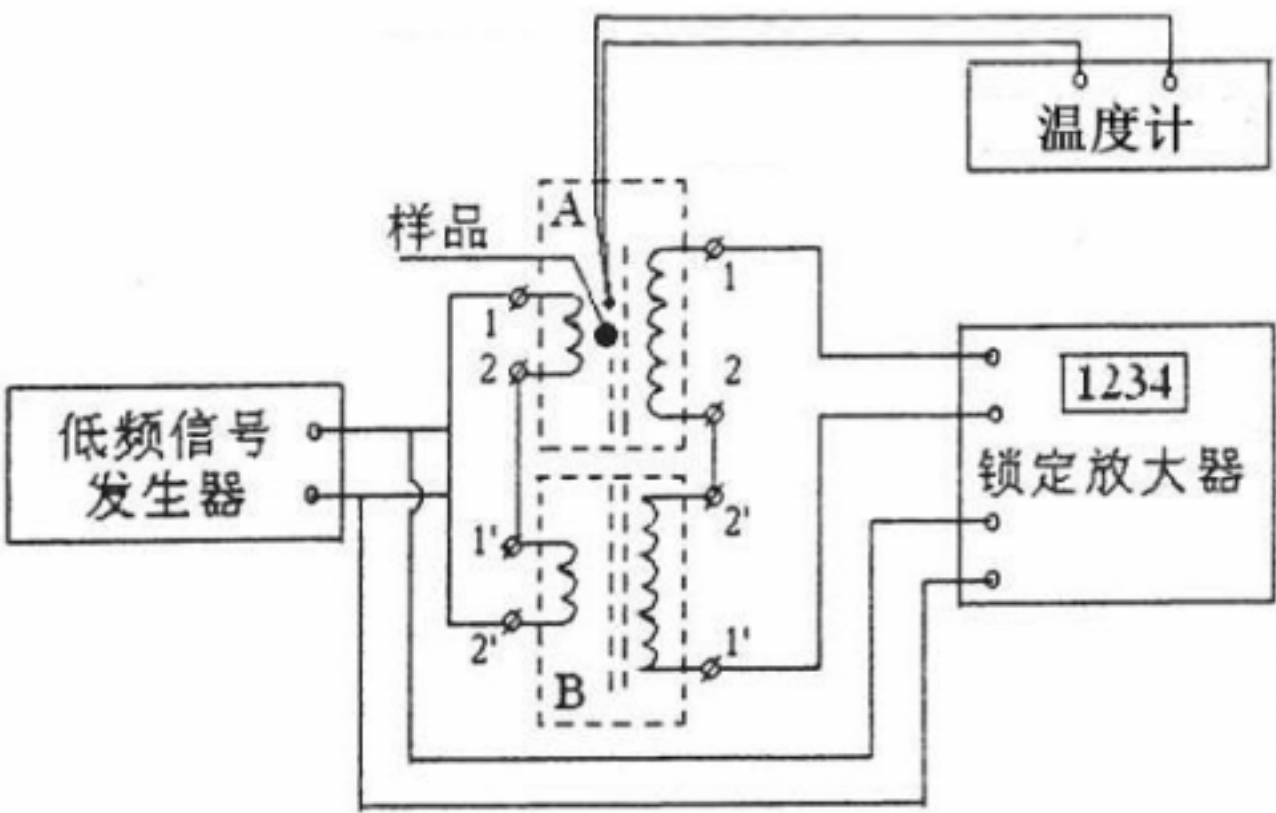


图 5 居里温度测量方框图

本实验通过测定弱交变磁场下磁化强度随温度的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 到 300K 之间，因此我们设计了特有的样品和测量线圈支架。测量居里温度前，将包含这一支架的铜罐放入水中，依靠对水的加热，铜罐和样品温度逐渐升高，同时测量并记录相应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、温度为横坐标作图。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。

测试系统如上图所示。通过测定 1、1' 两点间电动势的平均值，即可求出样品的磁化强度，理由如下：

对于线圈 A 有

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$$

对于线圈 B 有

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$$

根据法拉第电磁感应定律

$$\varepsilon = - \frac{d\Phi}{dt}$$

分别对线圈 A 和线圈 B 有

$$\varepsilon_A = -\mu_0 A \left(\frac{dH}{dt} + \frac{dM}{dt} \right)$$

其中 A 是次级螺线管的横截面积，于是可得在 1 与 1' 两端的电势差。
在测量时会对 1 与 1' 两端的电压求平均，即

$$\overline{U} = \frac{1}{T} \int_T U dt = - \frac{\mu_0 A M}{T}$$

因此对 1 与 1' 两端电压平均值的测量值，即可反映所测样品中磁化强度 M 的值。

4 实验步骤

- (1) 开启测试仪器开关
- (2) 调节低频信号器的频率选择为 “*1k 档，用衰减调节旋钮调节幅度，调节频率到 1.5KHZ 左右稳定。
- (3) 设置锁定放大器的参数：放大倍数 P=10，A=6，模式为“模值”。
- (4) 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，保持水与样品室温差为 5 摄氏度左右。搅拌器的速率不能太低也不能太高。
- (5) 以 0.5 度为计量间隔，开始逐点测量温度和所对应的信号电压。
- (6) 以磁化强度为纵坐标，温度为横坐标作图

5 实验数据处理与结论

5.1 实验参数

放大倍数 P	放大倍数 A	扫描周期 T (ms)	扫描频率 f (Hz)	初始温度 T ()
10	6	10	1000	21.14

5.2 M-T 曲线的绘制

要求的 M-T 曲线，实际上用 U-T 曲线替代。因为相关参数我们并不清楚， 因此本实验不将电压转化为磁化强度， 而直接以输出信号电压为纵坐标、 温度为横坐标作图。因为磁化强度和输出信号电压成正比，因此这样并不影响居里温度的测定。

输入实验数据，用软件 origin 绘制出 U-T 曲线如图 6：

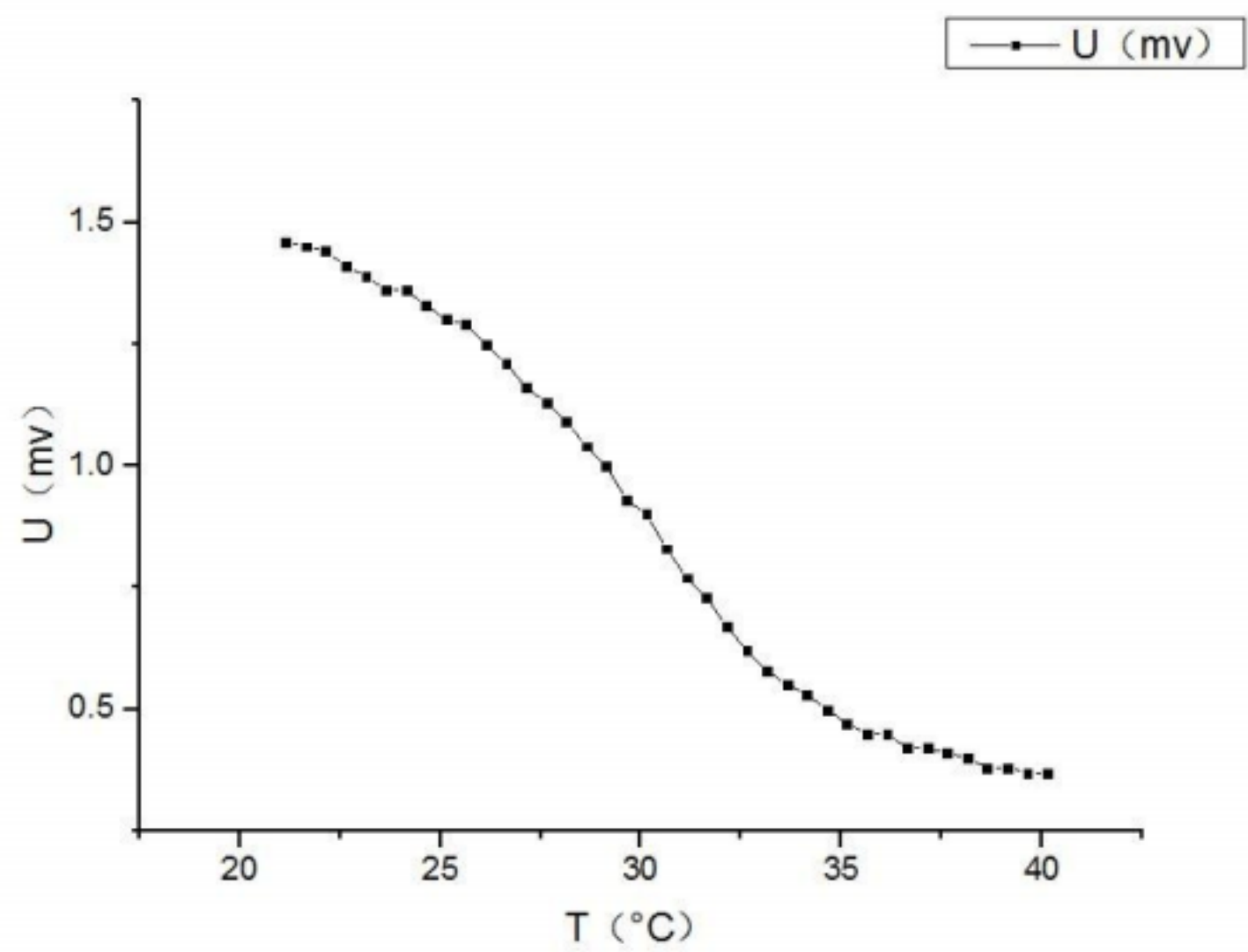


图 6 U-T 曲线

5.3 曲线拟合

用 Boltzmann 曲线拟合，得到结果如图 7：

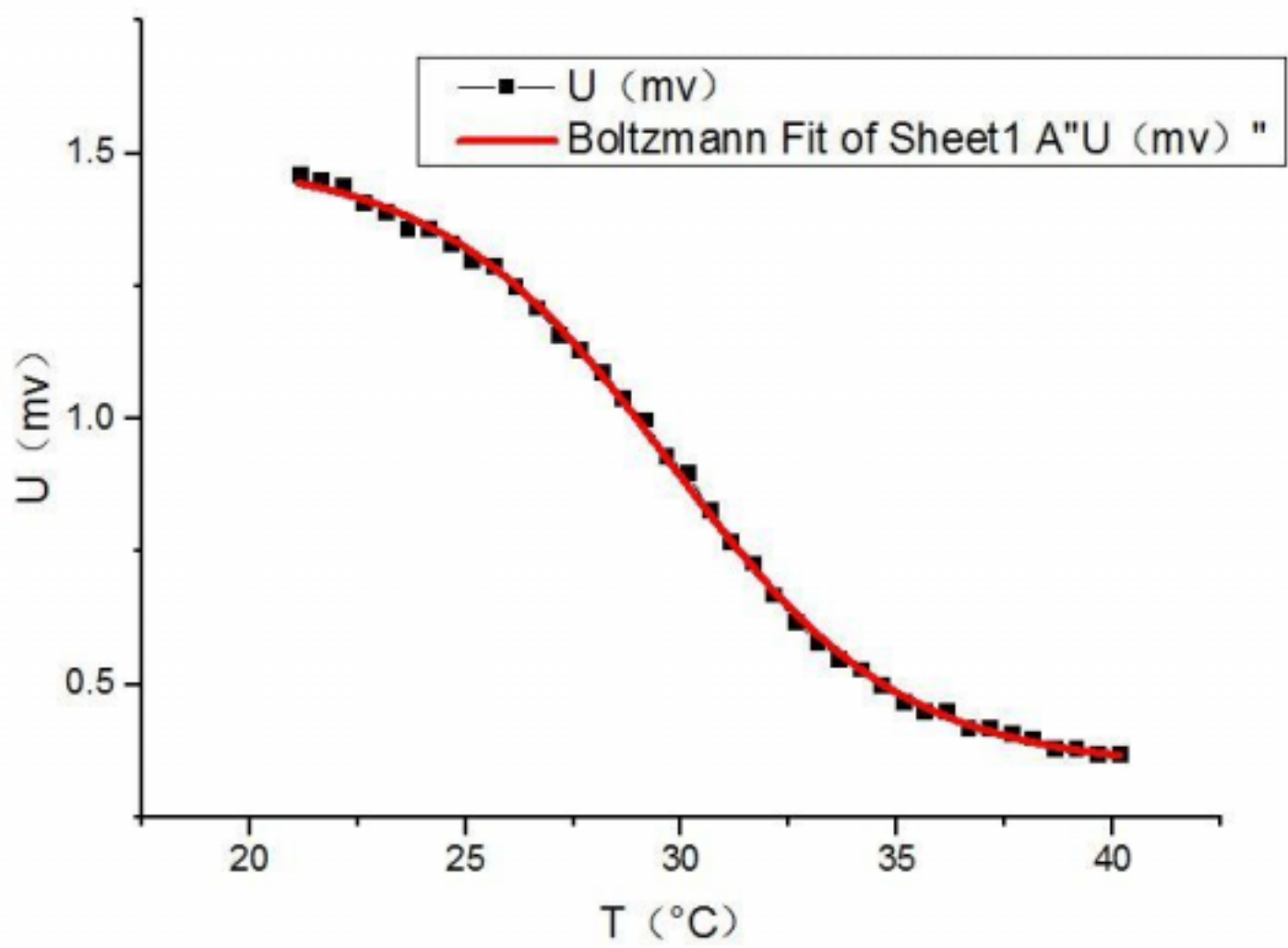


图 7 M-T 曲线拟合

拟合曲线的数据如表 1：

Model	Boltzmann		
Equation	$y = A2 + (A1-A2)/(1 + \exp((x-x0)/dx))$		
Reduced Chi-Sqr	1.20792E-4		
Adj. R-Square	0.99924		
		Value	Standard Erro
U (mv)	A1	1.4869	0.0082
	A2	0.3437	0.00621
	x0	29.76534	0.0556
	dx	2.674	0.06002
	span	1.1432	0.01257
	EC50	8.45129E1	4.69908E11

表 1 拟合曲线数据

由表 1 可知，拟合曲线的形式为：

$$y=A2+\frac{(A1-A2)}{1+e^{\frac{(x-x_0)}{dx}}}$$

带入具体拟合数据，为：

$$U=0.3437+\frac{0.8032}{1+e^{\frac{(T-29.76534)}{2.674}}}$$

5.4 曲线斜率图像

用软件作出拟合曲线的一次导数图像如图 8：

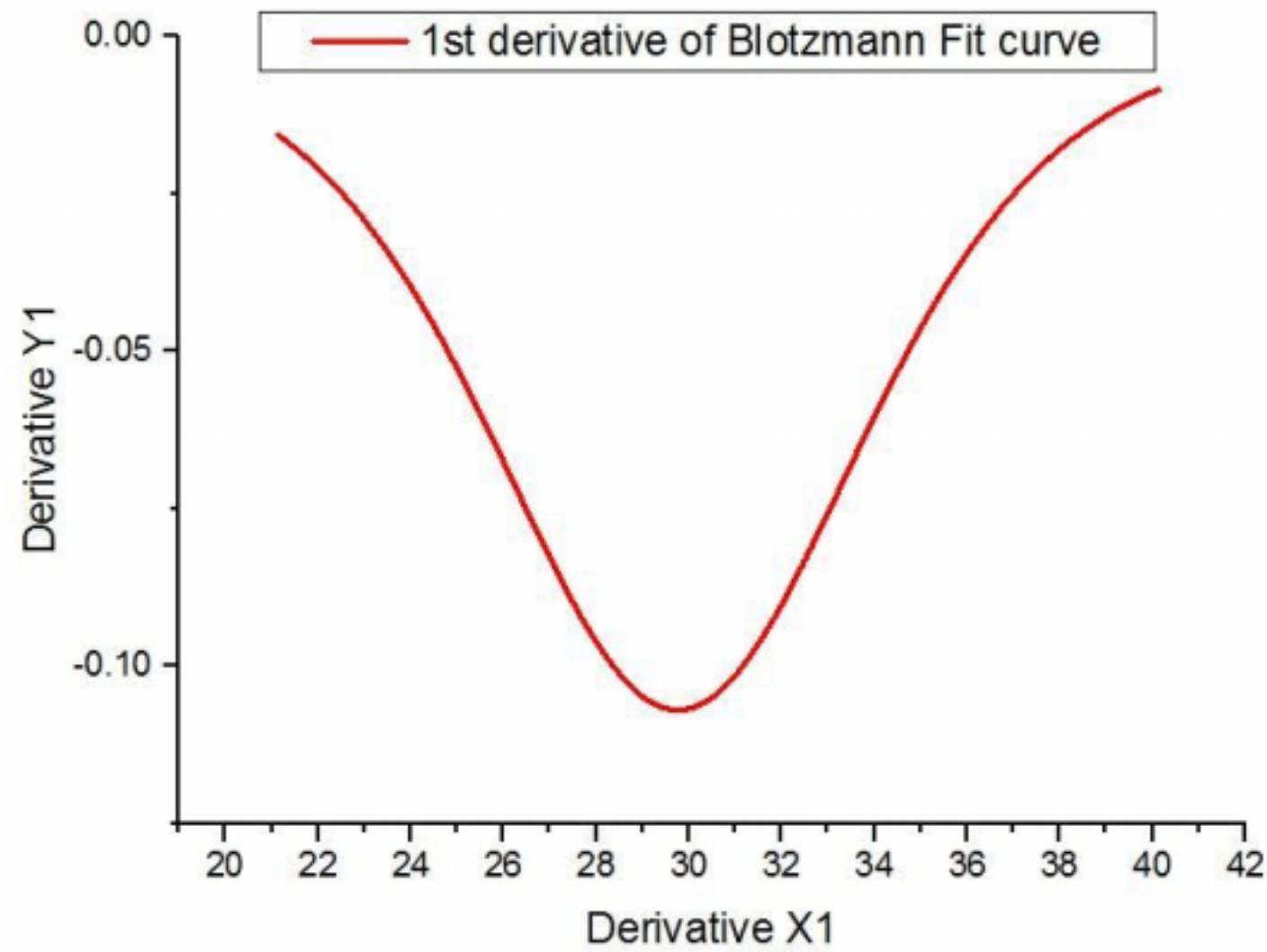


图 8 拟合曲线一次导数函数

5.5 斜率函数极值点

观察导数曲线，可见在 30 附近，导数取最小值。实验中需要得到斜率曲线的最

大点，这里因为绘制曲线斜率为负，取其绝对值进行比较。图 8 中最小值点在 30 附近，查询斜率曲线的表格，取 30 附近的一段，如表 2：

温度	斜率
29.67954	-0.10685
29.69856	-0.10686
29.71758	-0.10687
29.7366	-0.10688
29.7556	-0.1069
29.77463	-0.10688
29.79365	-0.10688
29.81267	-0.10687
29.83169	-0.10686
29.85071	-0.10685
29.86973	-0.10684

表 2 斜率曲线表格

可以从表格中看出，在 $T=29.8$ 的时候，斜率曲线取极值。即材料的居里温度为 29.8。

5.6 结论

实验所用钙钛矿锰氧化物的居里温度为 29.8。

5 实验讨论

对于铁磁转变为顺磁性的物质在顺磁时应满足如下的居里定律：

$$\chi_m = C / (T - T_c)$$

$$M = (1 + \chi_m)H$$

结合两个式子，有：

$$M = (1 + \frac{C}{T - T_c})H$$

化简式子，因为 M 与 U 成比例，将常数表示为 A 、 B ，得到：

$$U = A + \frac{B}{T - T_c}$$

用所得数据中 $T > T_c$ 的部分作出 U 与 $\frac{1}{T - T_c}$ 的函数图像，如图 9：

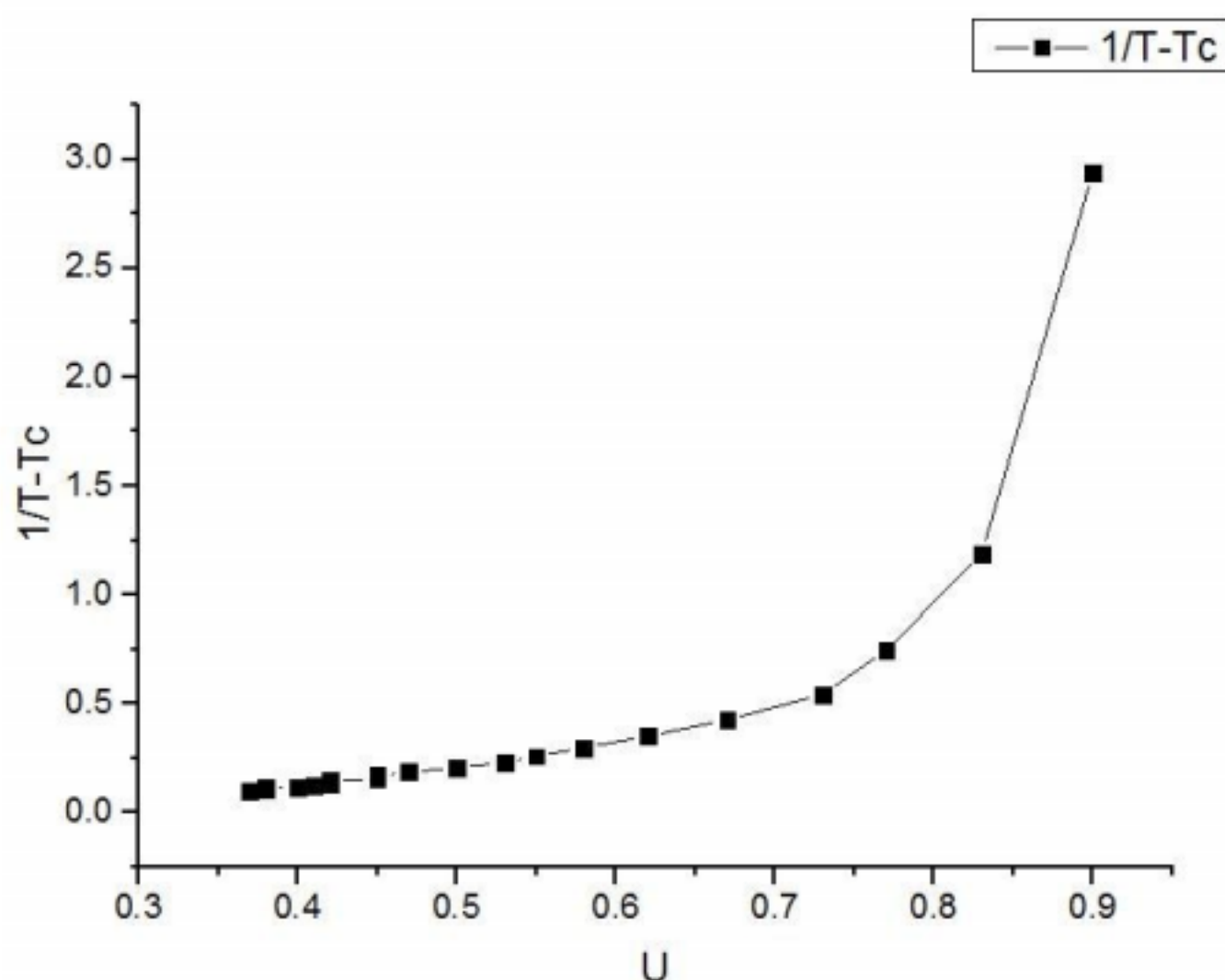


图 9 U 与 $\frac{1}{T-T_c}$ 关系图

从图中可以看出，当 U 较小时， U 与 $\frac{1}{T-T_c}$ 成线性关系， H 不为零。当 U 较大时，线

性关系发生变化。猜测有两个原因，其一是 U 变大时，补偿线圈和探测线圈的差值逐渐变大，到时 H 发生变化从而改变线性关系。其二是当材料越过所标定的居里温度点时，材料并没有完全转变为顺磁材料，还保有一定的铁磁性。

6 误差分析

- 1、实验仪器的系统误差，由于实验仪器的精确度有所限制，所以会对实验结果产生一定的误差；
- 2、探测线圈和补偿线圈实际上并不能完全抵消；
- 3、实验中为了消除流体边界层的影响加入了搅拌，但实验中观察到搅拌棒会引起大量气泡，实际上影响了样品表面温度；
- 4、拟合曲线时的误差。

7 实验小结

本次实验锻炼了我们的动手能力和分析能力，增强了我们队钙钛矿锰氧化合物的认

识和对居里温度测定的了解。 利用补偿线圈的方式简化实验， 代换不易测量的 M 值为易测量的 U 值，是值得我们借鉴的实验方法。

8 思考题

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

由实验原理描述中的叙述可知，如果探测线圈 A 和补偿线圈 B 在绕制时不完全相同，则激励磁场 H 产生的电动势不能完全抵消，会反映在 $11'$ 端测量的电压中，即：

$$U = \varepsilon_A - \varepsilon_B = -\mu_0 A \left(\frac{d(H_A - H_B)}{dt} + \frac{dM}{dt} \right)$$

$$\bar{U} = \frac{1}{T} \int_T U dt = -\frac{\mu_0 A (M + (H_A - H_B))}{T}$$

在测量的结果中叠加上一个常量 $(H_A - H_B)$ ，理论上对求导获得居里温度没有影响，但是由于激励磁场远大于 M ，结果会使 M 导致的电压变化被淹没在激励磁场 H 的变化中，使得结果精确度大大降低。

本实验由于用水来使样品升温， 利用搅拌棒消除边界层影响， 但实际上温度不均匀的现象并未完全消除。因而，在实际实验中， M - T 对应值并不是严格的平滑曲线，而是有些许的波动， 个别点出现反常的升高现象， 这应该就是属于水中温度不均匀导致的结果。

参考文献

- [1] 黄润生，沙振舜，唐涛等，近代物理实验（第二版），南京大学出版社， 2008.
- [2] G.H.Jonker and J.H. Van Stanten, Physica.16,337(1950)
- [3] J.H.van Santen, G.H.Jonker . Physica(Amsterdam, 16, 559(1950)
- [4] C.zenner,Phys.Rev.82,403
- [5] P.W.Anderson,H. Hasegawa,Phys.Rev.100,657.

附 录 1 原始数据

U(mv)	T (° C)	U(mv)	T (° C)
1.46	21.14	0.9	30.14
1.45	21.64	0.83	30.64
1.44	22.14	0.77	31.14
1.41	22.64	0.73	31.64
1.39	23.14	0.67	32.14
1.36	23.64	0.62	32.64
1.36	24.14	0.58	33.14
1.33	24.64	0.55	33.64
1.3	25.14	0.53	34.14
1.29	25.64	0.5	34.64
1.25	26.14	0.47	35.14
1.21	26.64	0.45	35.64
1.16	27.14	0.45	36.14
1.13	27.64	0.42	36.64
1.09	28.14	0.42	37.14
1.04	28.64	0.41	37.64
1	29.14	0.4	38.14
0.93	29.64	0.38	38.64
0.9	30.14	0.38	39.14
0.83	30.64	0.37	39.64
0.77	31.14	0.37	40.14