

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: 141242003

姓 名: 吕光鑫

2017年 5月 2日

摘 要

当钙钛矿锰氧化物温度处于或高于居里温度时，化合物原子的热运动能大于自旋交换作用能，原子磁矩有序排列将不复存在，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 $M-T$ 曲线并进行进一步分析，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

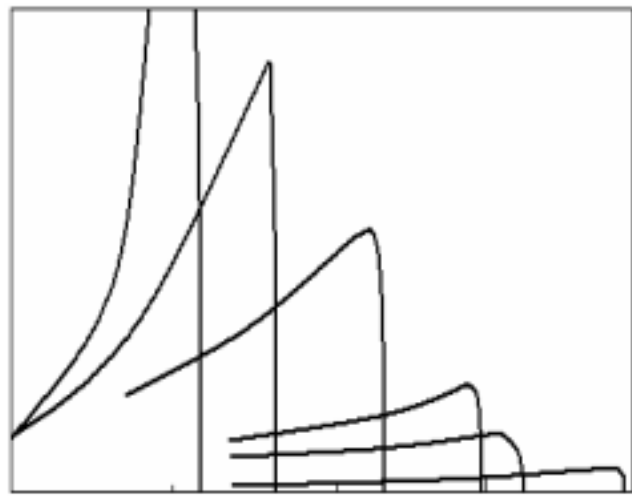
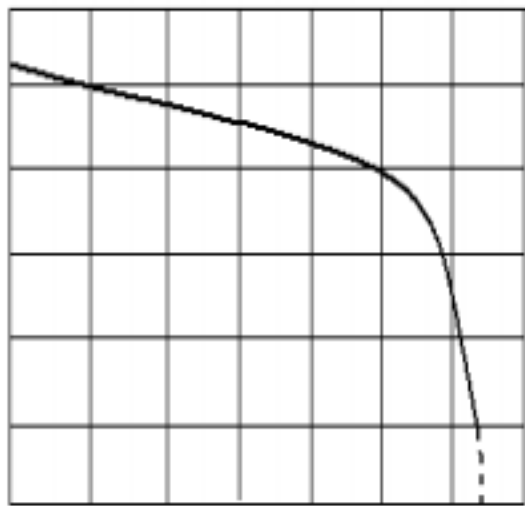
一、引言

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，从而得打 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 的饱和磁化强度的度依赖性。由图可以确定 Ni 的居里温度。



Ni 的 M_s-T 曲线镍锌铁氧体的 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一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 $\mu_i = M_s^2/K_1$ ，因此在局里温度附近， 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。

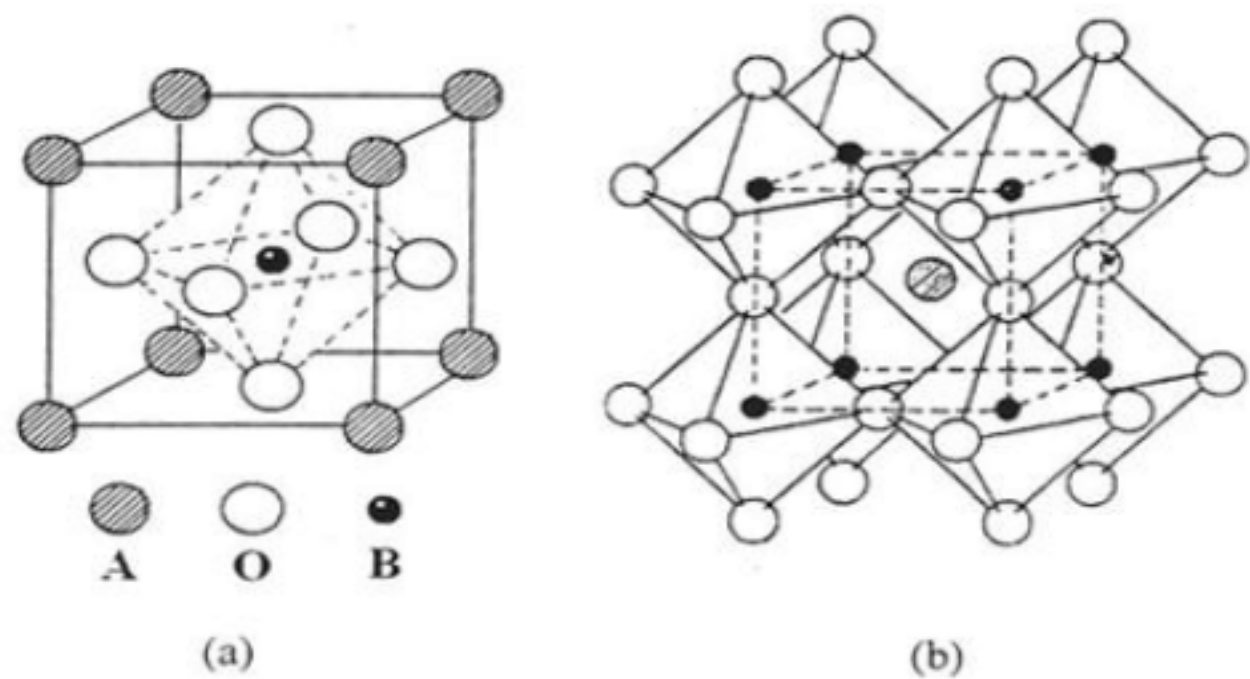
(3) 通过测量其他磁学量（如磁致伸缩系数等）的温度依赖性求得居里温度。

(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 离子和离 B 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。



ABO₃钙钛矿结构

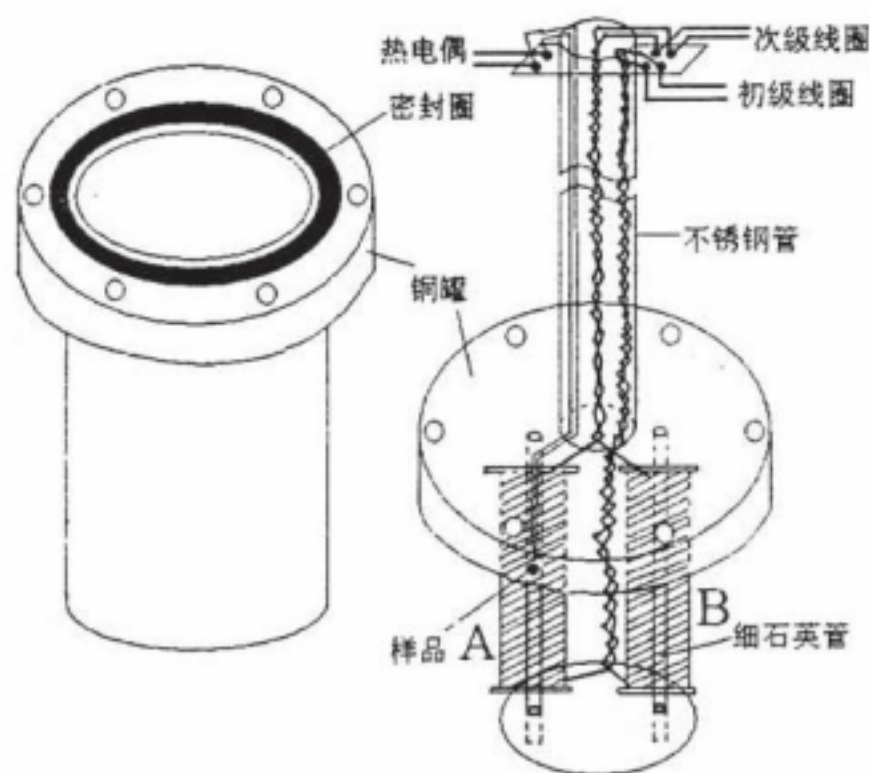
这些钙钛矿锰氧化物的母本氧化物是 LaMnO_3 ，Mn 离子为正二价，这是一种显示反铁磁性的绝缘体，呈理想的钙钛矿结构。早在 20 世纪 50—60 年代，人们已经发现，如果用二价碱土金属离子（Sr、Ca、Pb 等）部分取代三价稀土离子，Mn 离子将处于混合价状态，于是，通过和离子之间的双交换作用，在一定温度（ T_p ）以下、将同时出现绝缘体—金属转变和顺磁性—铁磁性转变。随着含 Sr 量的增加，锰氧化物的 R—T 曲线形状发生明显变化。

二、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

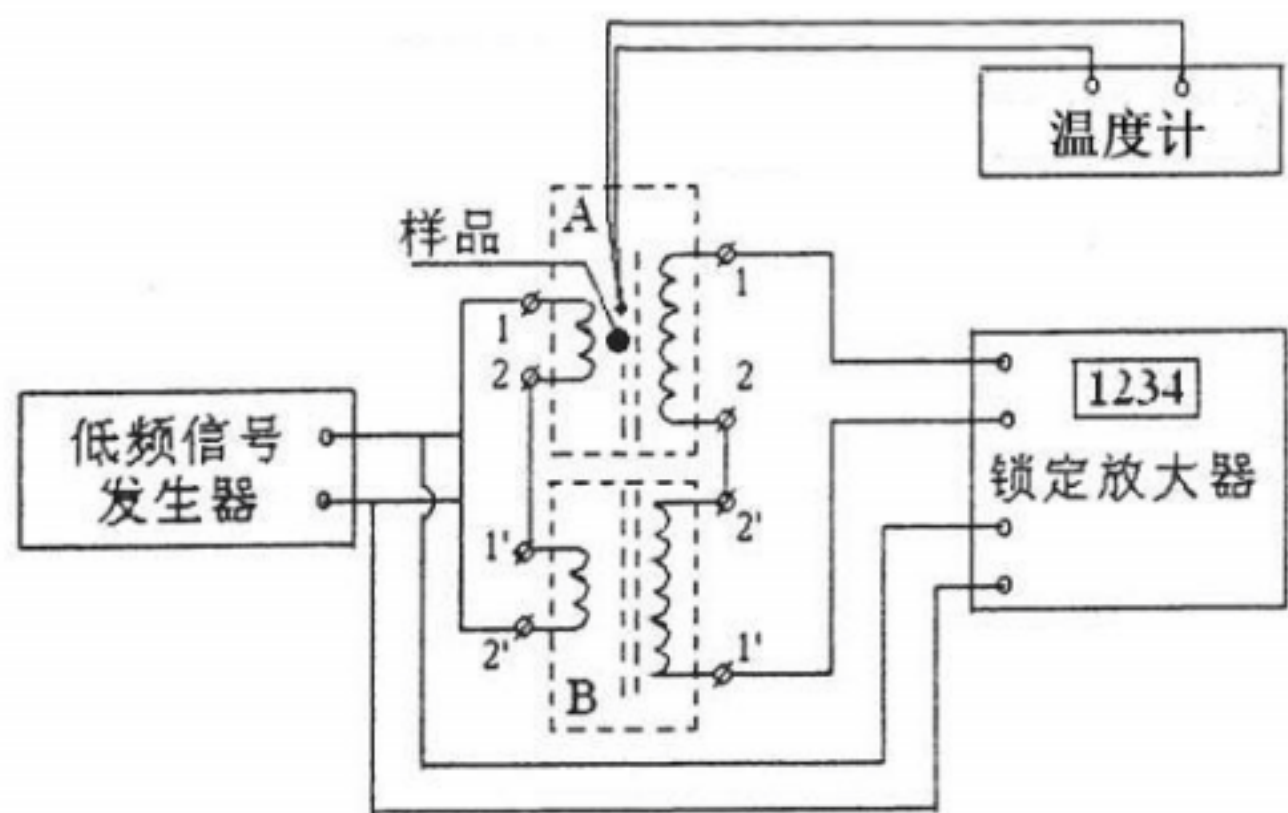
三、实验原理

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 。



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。



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

$$\bar{U} = \frac{1}{T} \int_0^T U dt = - \frac{\mu_0 A M}{T}$$

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。

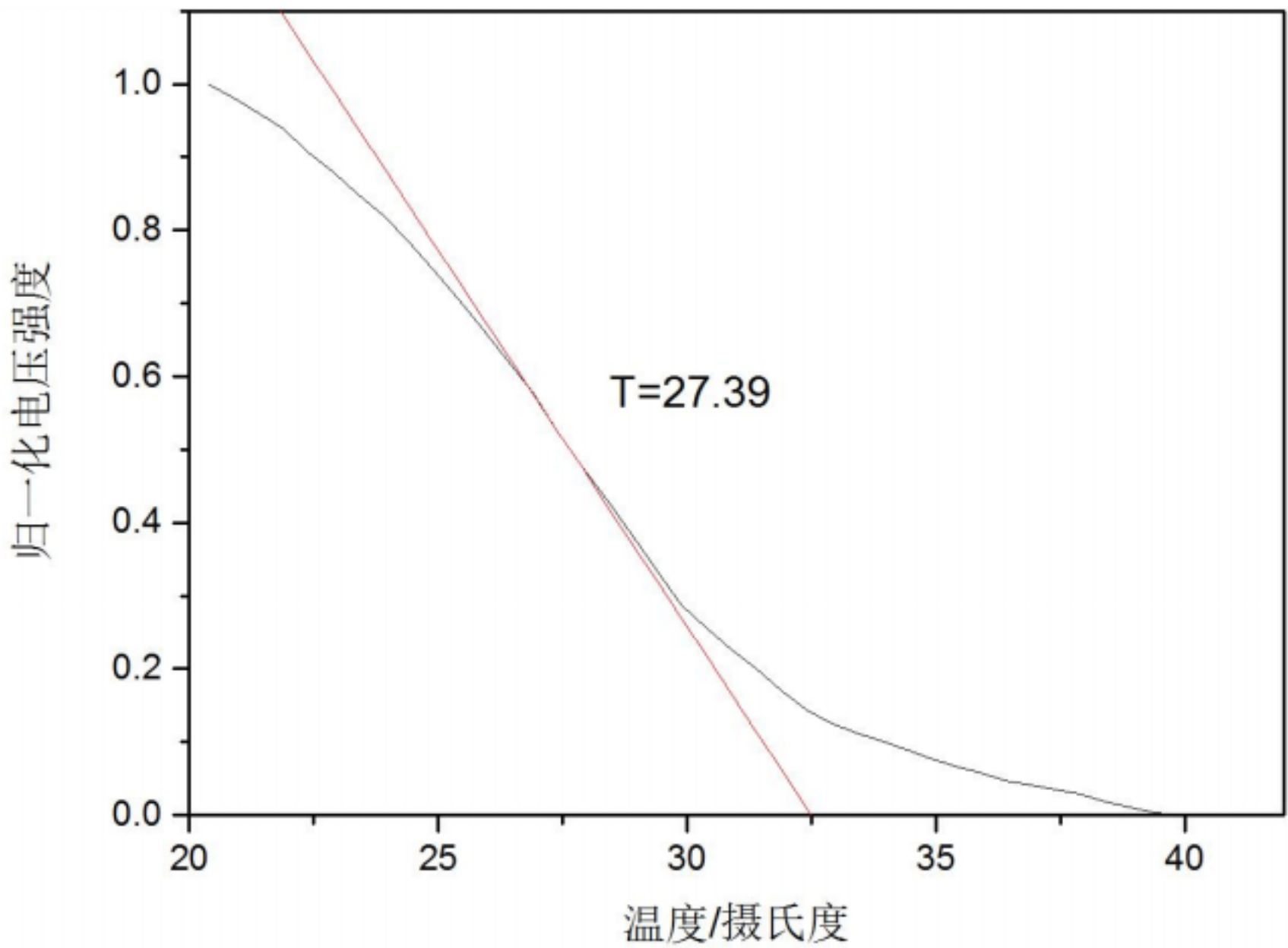
四、实验步骤

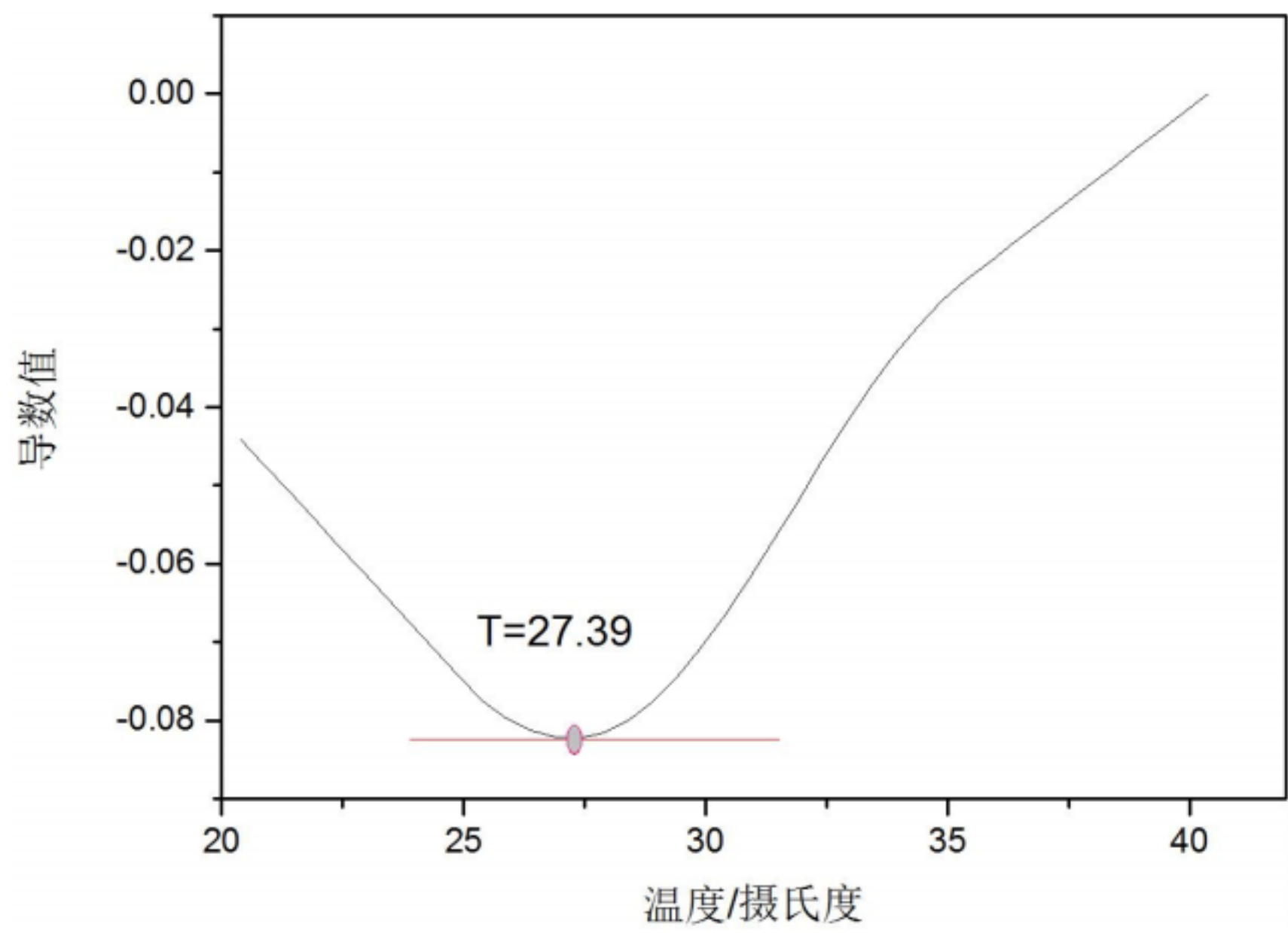
- (1) 开启各测试仪器开关
- (2) 调节低频信号器的“频率选择”为“*1k档，用“衰减调节”旋钮调节幅度，调节频率到 1.5KHZ 左右稳定。
- (3) 设置锁定放大器的参数：放大倍数 P=10，A=6，模式为“模值”。
- (4) 开启搅拌器，同时开始对样品加热，不断调节水槽的加热温度，保持水与样品室温差为 5 摄氏度左右。搅拌器的速率不能太低也不能太高。
- (5) 以 0.5 度为计量间隔，开始逐点测量温度和所对应的信号电压。
- (6) 以归一化电压强度为纵坐标，温度为横坐标作图，并求曲线导数，最终求得居里温度

五、实验数据记录与处理

我们通过“四”部分的实验步骤得到实验的原始数据（见附录 1），因为电压仅与磁化强度成正比且电压的绝对值在本实验中是没有意义的，这是因为按照“惯例”，锰氧化物的居里温度定义为 $M-T$ （即 $U-T$ ）曲线上斜率最大点所对应的温度。也就是说归一化处理电压并不影响我们对居里温度的选取。

我们利用 originlab 9.0 作出“归一化电压强度 - 温度”曲线并进行平滑处理，为寻得“曲线上斜率绝对值最大点”，我们利用 originlab 9.0 对曲线进行 1 阶微分处理，现作出以下两图。





我们从“导数值 - 温度”图线中可以发现，导数值都小于零，这意味着锰氧化物的磁化强度会随着温度的提高而降低，“斜率绝对值最大点”对应着“导数值 - 温度”的最小值出，总图中可以看出，这个温度为 27.39 °C，即为居里温度，而此时的磁化强度为起始温度下磁化强度的 1/2。

六、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：

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

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

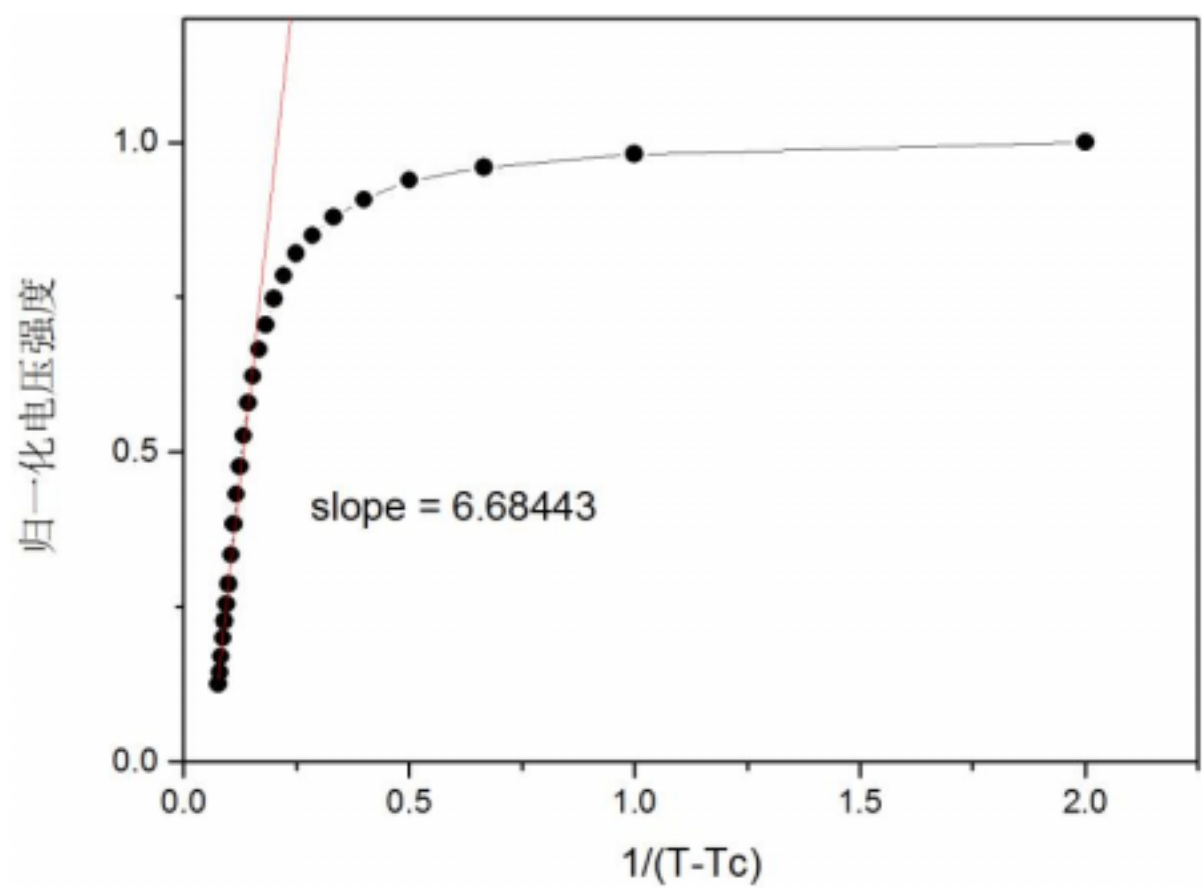
结合两个式子，有：

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

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，如下图：



$\frac{1}{T-T_c}$ 与 “归一化电压强度” 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。

七、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；

八、实验小结与展望

本文提供了一个测量居里温度的一个方法，钙钛矿作为一个新兴的太阳能电池材料，在工作条件（光照）下，晶体的温度会提高，钙钛矿的磁化强度的提升或者降低会不会对新一代太阳能电池产生影响，或者产生何种程度的影响，应该被钙钛矿的研究者所关注。

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，会对测得的 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：

$$U = \mathcal{E}_A - \mathcal{E}_B = -\mu_0 A \left(\frac{d(H_A - H_B)}{dt} + \frac{dM}{dt} \right)$$

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

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 录原始数据

U/V	T/(° C)	U/V	T/(° C)
1.49	20.39	0.38	30.89
1.45	20.89	0.34	31.39
1.44	21.39	0.29	31.89
1.39	21.89	0.26	32.39
1.36	22.39	0.23	32.89
1.31	22.89	0.21	33.39
1.27	23.39	0.2	33.89
1.23	23.89	0.18	34.39
1.18	24.39	0.16	34.89
1.12	24.89	0.15	35.39
1.07	25.39	0.13	35.89
1	25.89	0.12	36.39
0.95	26.39	0.11	36.89
0.88	26.89	0.1	37.39
0.81	27.39	0.09	37.89
0.73	27.89	0.08	38.39
0.67	28.39	0.06	38.89
0.61	28.89	0.06	39.39
0.52	29.39	0.05	39.89
0.47	29.89	0.05	40.39
0.41	30.39		