

近代物理实验报告 10.6：居里温度测量

林杨 211840092 物理学院

2024 年 10 月 10 日

摘要

磁性材料在一定温度下会发生相变。温度逐渐升高时，磁性材料微观结构的有序性逐渐降低，直到某一温度材料表现为顺磁性，这个温度就称为该材料的居里温度 (Curie Temperature)。本实验通过缓慢升温下测量材料的饱和磁化强度，得到 $M_s - T$ 曲线，来确定测量的居里温度 T_c 。

关键词：居里温度，磁化强度

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

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。

2.1 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。
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 $\mu_i \propto \frac{M_{s2}}{K_1}$ ，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。

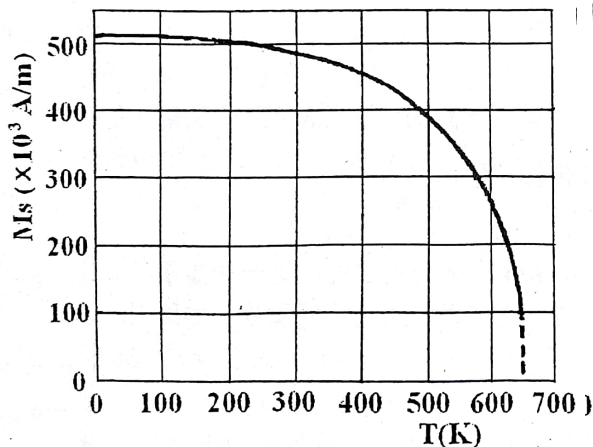


图 1: 纯镍的 $M_s - T$ 曲线

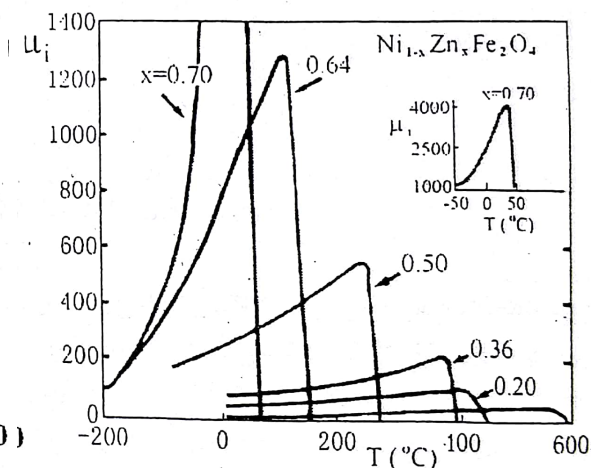


图 2: 镍锌铁氧体的 $\mu_i - T$ 曲线

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。

2.2 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 (3-a) 所示。图 (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。

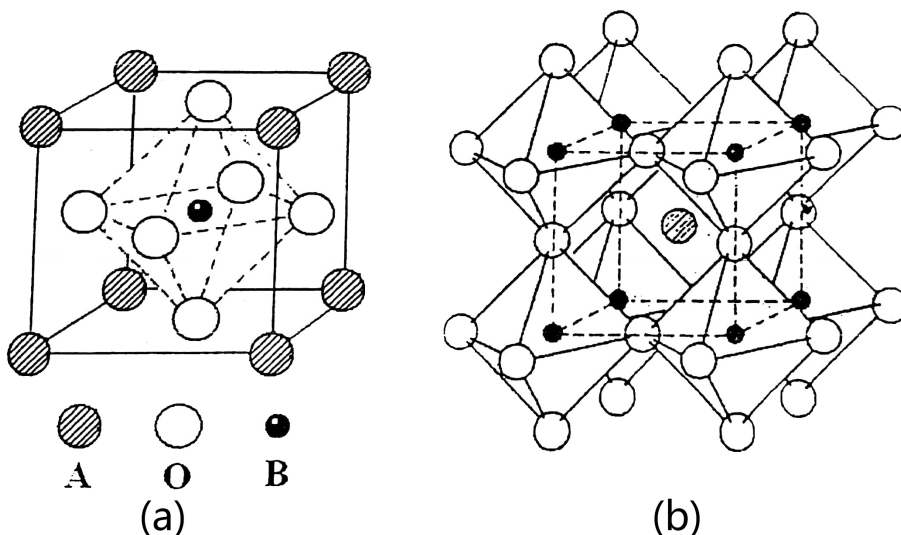


图 3: 理想的 ABO_3 钙钛矿结构

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 [1][2]，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 [3][4]。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。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。1994 年 Jin 等人在 $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ 薄膜中于 6 T 的磁场下观测到磁电阻 MR 高达 99.9% [5][6][7]。这类材料具有的磁电阻被命名为庞磁电阻 (CMR)。

这类材料在一定成分范围内，呈铁磁性，居里温度较高，吸引了人们极大的研究兴趣。

3 实验仪器

信号源、锁定放大器、数字电压表、石英管、热电偶。

4 实验原理

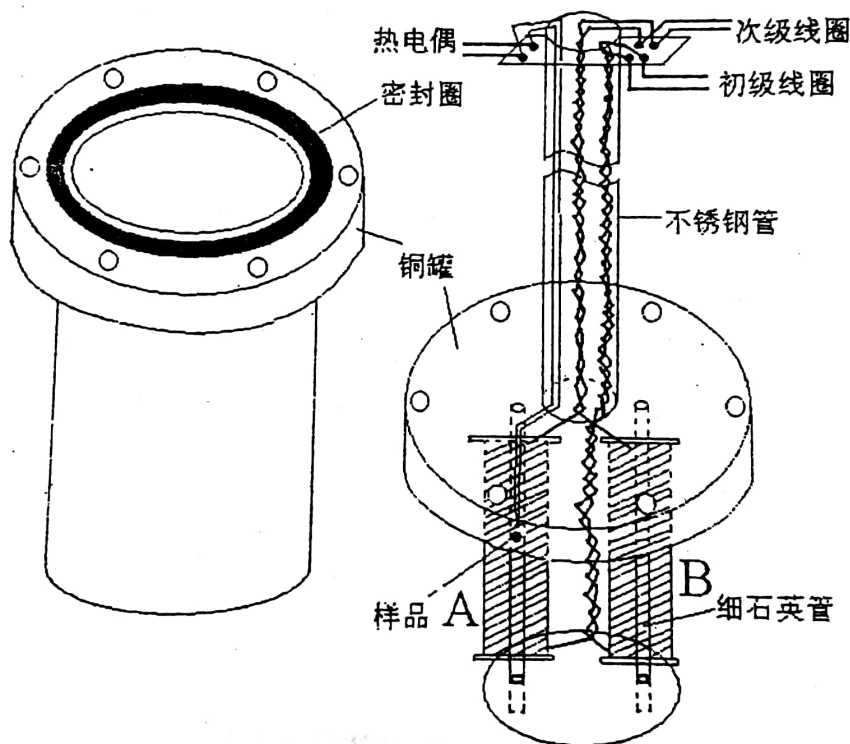


图 4: 样品和测试线圈支架示意图

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 。

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-康铜热电偶。

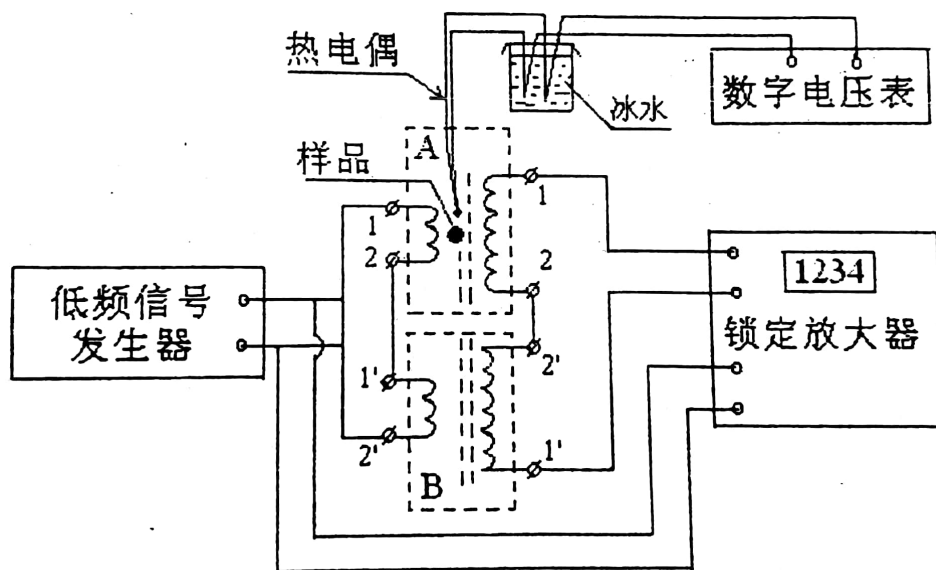


图 5: 居里温度测量方框图

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 $M_s - T$ 曲线上斜率最大点所对应的温度。

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

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

分别对线圈 A 和线圈 B 有

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

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

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

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。

5 实验内容

1. 开启各测试仪器开关

2. 调节低频信号器的“频率选择”为“ $\times 1\text{k}$ ”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 $P=10$, $A=6$, $t_s = 10\text{ms}$, $f_c = 1\text{kHz}$, 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。

6 实验数据

实验测得的数据记录在表 1 中。将表 1 用电脑画图,得到图 6,计算斜率得到图 7。

| 摄氏度 | 振幅 | 摄氏度 | 振幅 |
|------|------|------|------|
| 22.5 | 1.49 | 31.0 | 0.63 |
| 23.0 | 1.48 | 31.5 | 0.57 |
| 23.5 | 1.48 | 32.0 | 0.50 |
| 24.0 | 1.45 | 32.5 | 0.44 |
| 24.5 | 1.40 | 33.0 | 0.40 |
| 25.0 | 1.38 | 33.5 | 0.35 |
| 25.5 | 1.32 | 34.0 | 0.32 |
| 26.0 | 1.30 | 34.5 | 0.28 |
| 26.5 | 1.24 | 35.0 | 0.26 |
| 27.0 | 1.17 | 35.5 | 0.23 |
| 27.5 | 1.12 | 36.0 | 0.21 |
| 28.0 | 1.06 | 36.5 | 0.20 |
| 28.5 | 1.00 | 37.0 | 0.18 |
| 29.0 | 0.92 | 37.5 | 0.16 |
| 29.5 | 0.87 | 38.0 | 0.15 |
| 30.0 | 0.79 | 38.5 | 0.14 |
| 30.5 | 0.71 | 39.0 | 0.12 |
| 31.0 | 0.63 | 39.5 | 0.11 |
| 31.5 | 0.57 | 40.0 | 0.10 |

表 1: 温度与振幅数据

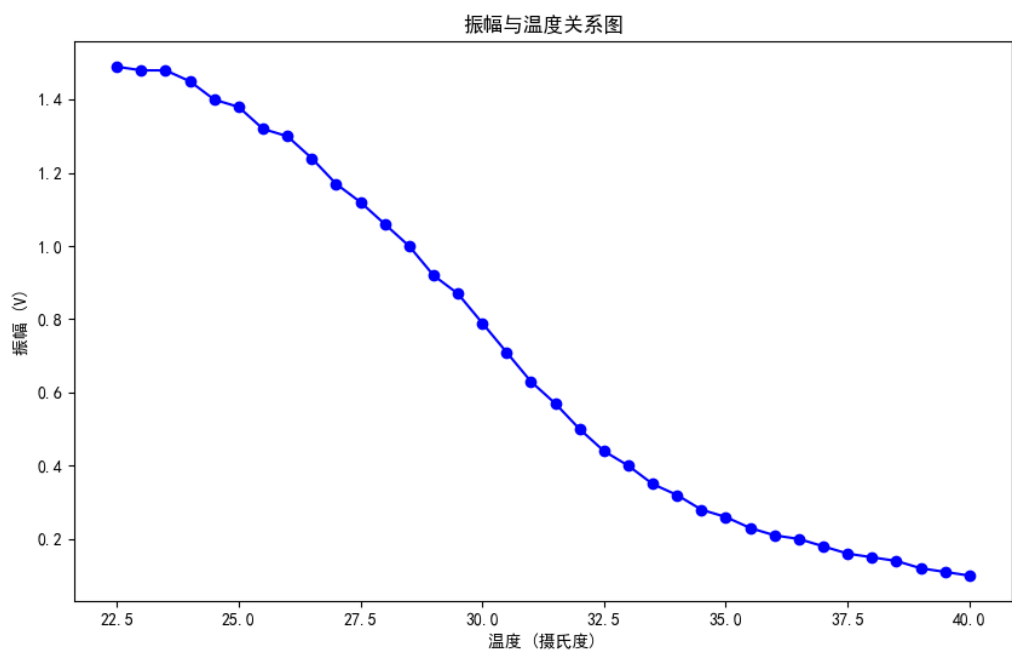


图 6: 振幅与温度关系图

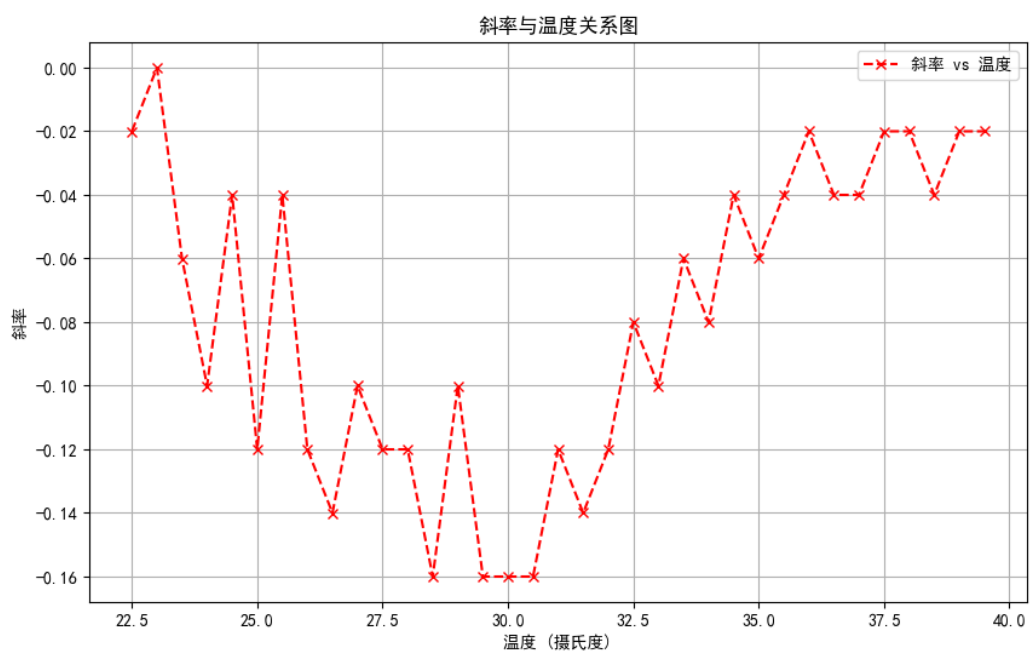


图 7: 斜率与温度关系图

从图 (7) 可以得知，实验测得的该物质的居里温度 $T_C \doteq 30.00^{\circ}\text{C}$ 。

7 误差分析

1. 系统误差：实验设备和方法比较传统，测量精确度有限。
2. 系统误差：实验时应缓慢升温，使系统处于稳定平衡态。实际操作中为了简化，升温速度不够缓慢。
3. 系统误差：计算斜率时选用不同的方法，得到的斜率最大的位置不同。

8 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，会对测得得 $M_s - T$ 曲线以及 T_c 产生什么影响？

如果两个线圈不完全相同，那么探测线圈中的感应电动势将不仅由材料内部磁化强度的变化产生，而包括了由外加磁场的变化而产生的感应电动势。由于测量时，已经对余弦变化的电动势取了平均，而 H 和 M 的振动频率是一致的。因此，所测得的振幅相对于线圈相同时的振幅，加上了一个常数，这对于斜率的计算没有影响。

即，得到的曲线会整体向上平移，而 T_c 不受影响

参考文献

- [1] GH Jonker and JH Van Santen. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *physica*, 16(3):337–349, 1950.
- [2] JH Van Santen and GH Jonker. Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, 16:599–600, 1950.
- [3] Patric W Anderson and H Hasegawa. Considerations on double exchange. *Physical Review*, 100(2):675, 1955.
- [4] Clarence Zener. Interaction between the d-shells in the transition metals. ii. ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review*, 82(3):403, 1951.
- [5] S Jin, M McCormack, TH Tiefel, and R Ramesh. Colossal magnetoresistance in la-ca-mn-o ferromagnetic thin films. *Journal of Applied Physics*, 76(10):6929–6933, 1994.
- [6] S Jin, Th H Tiefel, M McCormack, RA Fastnacht, R_ Ramesh, and LH Chen. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive la-ca-mn-o films. *Science*, 264(5157):413–415, 1994.
- [7] M McCormack, S Jin, TH Tiefel, RM Fleming, Julia M Phillips, and R Ramesh. Very large magnetoresistance in perovskite-like la-ca-mn-o thin films. *Applied physics letters*, 64(22):3045–3047, 1994.
- [8] 黄润生. 近代物理实验. 南京大学出版社, 2 edition, 2008.