

# 居里温度测量

洪宇宸<sup>†</sup> 181840084

南京大学物理学院

**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，来测量样品的居里温度  $T_c$ 。

**关键词：** 居里温度 钙钛矿锰氧化物 磁化强度 铁磁性 顺磁性 磁化率 热电偶 热电势

## 1 引言

1、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，原子的热运动能  $kT$  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，这时的温度就是居里温度。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铁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  $\chi$  只有  $10^{-5} \sim 10^{-3}$  数量级，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 373–933K，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 示出了纯 Ni 的饱和磁化强度的温度依赖性，由图可以确定纯 Ni 的居里温度为 631K。

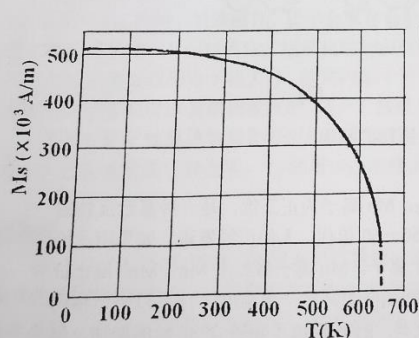


图 1 纯镍的  $M_s - T$  曲线

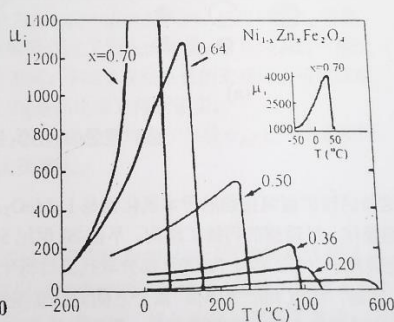


图 2 镍锌铁氧体的  $\mu_i - T$  曲线

(2) 通过测定材料在弱磁场下的初始磁导率  $\mu_i$  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在一些软磁材料的初始磁导率在居里温度附近，由于磁晶

<sup>†</sup> Email: 181840084@smail.nju.edu.cn

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， $\mu_i$  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 为稀土或碱土金属离子、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。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。

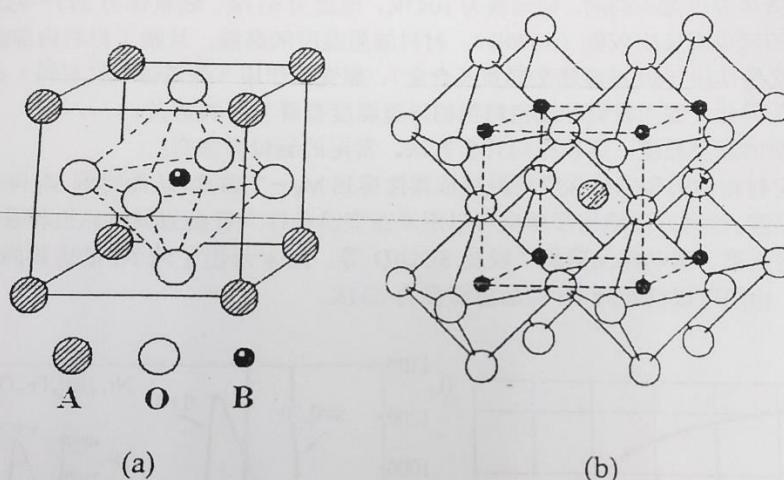


图 3 理想的  $ABO_3$  钙钛矿结构

这些钙钛矿锰氧化物的母本氧化物是  $LaMnO_3$ ，Mn 离子为正三价，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  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  混合价状态，于是，通过  $Mn^{3+}$  和  $Mn^{4+}$  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]。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  $x=0.05$  样品，电阻率随着温度下降而增大，这是典型的绝缘体（或半导体）的导电行为；而对于  $x \geq 0.175$  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  $La_{2/3}Ca_{2/3}MnO_3$  薄



膜中于 6 T 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  $\Delta R/R(H) = 127000\%$  [5]。这里的  $R(0)$  和  $R(H)$  分别是在零场和磁场强度  $H$  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，将锰氧化物这类材料所具有的磁电阻命名为 CMR (Colossal Magnetoresistance)，中译名称为庞磁电阻。同时，人们也将钙钛矿锰氧化物通称为 CMR 材料。

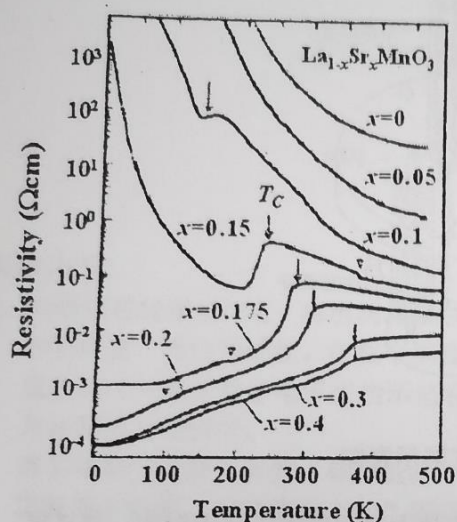


图 4  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的电阻率随温度变化关系曲线 [19]

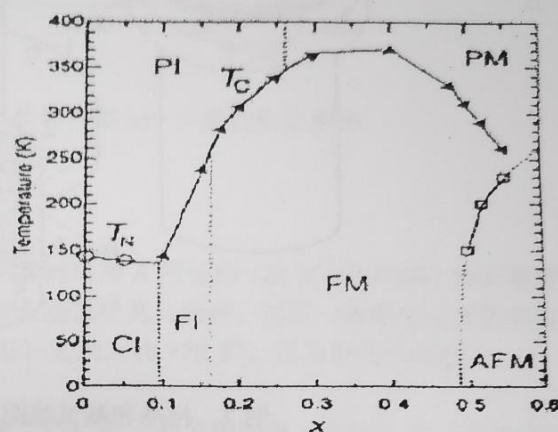


图 5  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  的相图

图 4 是  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  磁性相图。从图中可以了解材料在不同成分和温区中显示的磁性本质。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，人们对钙钛矿锰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 ( $\chi$  是磁化率) 得到证实。

影响钙钛矿锰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。

## 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

图 7 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 30 mm。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连相接（线圈首尾端按 1—2—1'—2' 连接），而次级线圈则应反串连相接（1—2—2'—1' 连接）。由于两个线圈组的次级是反串连相接的，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



图 7 样品和测试线圈支架示意图

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 8 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—400A/m (2—5 Oe)。热电偶采用铜—康铜热电偶。

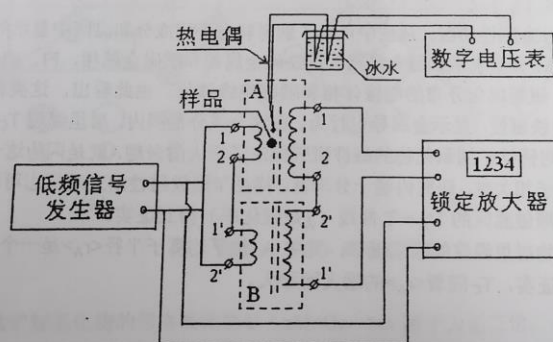
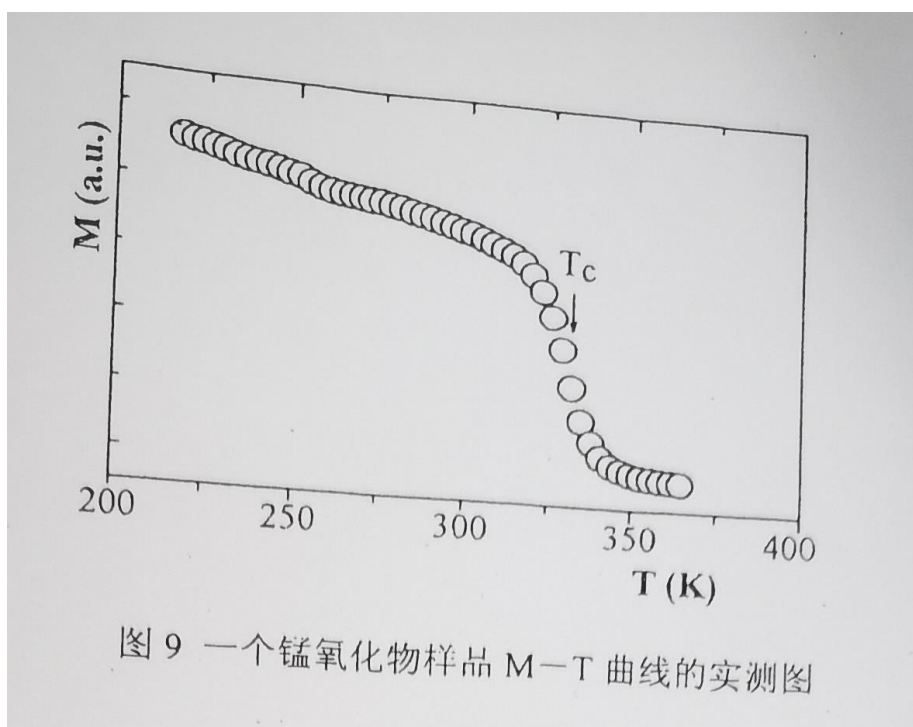


图 8 居里温度测量方框图

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。随后铜罐从杜瓦中取出，依靠液氮的逐步挥发，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（从热电势值查表得到）为横坐标作图。图 9 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 实验仪器

信号源、锁定放大器、数字电压表、石英管、热电偶。

#### 5 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。
- 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“ $\times 1k$ ”档，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、锁定放大器设置参数。按面板右侧的“MENU”进入参数设置。“AUTO FUNCTIONS” $\longrightarrow$ “AUTO DEFAULT”，画面返回显示状态；继续按“MENU”进入设置，“REFERENCE CHANNEL” $\longrightarrow$ “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<sup>+</sup>，0.00 mV”。
- 5、将低频信号发生器的频率选择档开关打开，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，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、从铜—康铜热电偶的热电势分度表，查出相应的温度值。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。

#### 6 数据记录与处理

P=10 A=6

ts=10mS

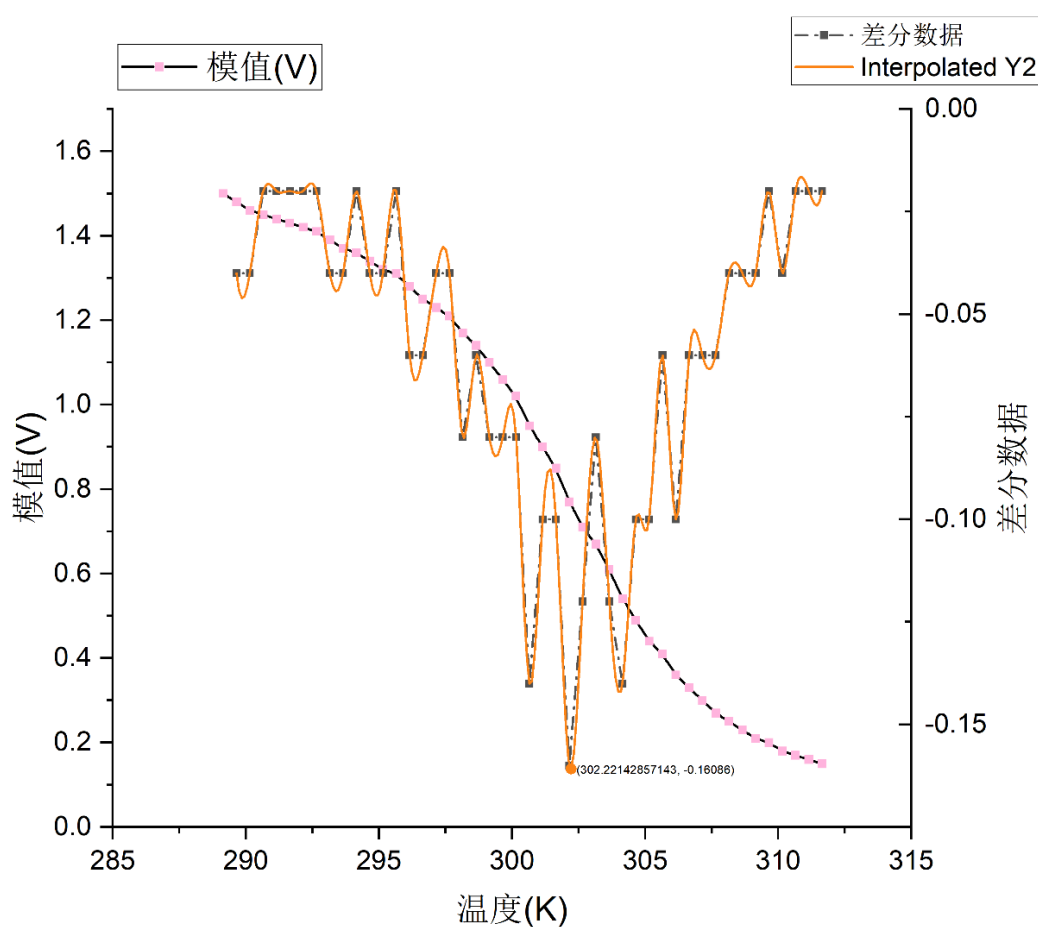
fc=1kHz



将实验记录的数据导入 origin 中：

	A	B(X1)	C(Y1)	D(Y1)	E(Y#)
Long Name		温度(K)	模值(V)	差分数据	Interpolated
Units					
Comments					Spline interp of "差分数据"
F(x)=		Col(A)+273.15			
1	16	289.15	1.5		-0.04
2	16.5	289.65	1.48	-0.04	-0.04432
3	17	290.15	1.46	-0.04	-0.04607
4	17.5	290.65	1.45	-0.02	-0.0457
5	18	291.15	1.44	-0.02	-0.04365
6	18.5	291.65	1.43	-0.02	-0.04035
7	19	292.15	1.42	-0.02	-0.03623
8	19.5	292.65	1.41	-0.02	-0.03174
9	20	293.15	1.39	-0.04	-0.02732
10	20.5	293.65	1.37	-0.04	-0.02339
11	21	294.15	1.36	-0.02	-0.02041
12	21.5	294.65	1.34	-0.04	-0.01872
13	22	295.15	1.32	-0.04	-0.01819
14	22.5	295.65	1.31	-0.02	-0.01845
15	23	296.15	1.28	-0.06	-0.01912

将表中数据和对数据的差分绘制在坐标轴中，采用三次样条插值的方式对差分数据进行拟合，寻找原始数据斜率绝对值最大、即差分极小值点（这里我使用一阶前向差分来计算）对应的温度，即为该材料的居里温度。



从拟合结果显然可以看出居里温度约为  $29.07^{\circ}\text{C}$ 。

## 7 实验分析和讨论

## 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, 会对测到的 M-T 曲线及  $T_c$  产生什么影响?

引入补偿线圈 B 是为了消除变温过程中因线圈阻抗发生的变化而造成的测试误差 (激励磁场产生的电动势完全抵消)。如果绕制不完全相同, 则激励磁场产生的电动势不能完全抵消, 由于实验中居里温度取决于 M - T 曲线的斜率, 所以加上一个常数理论上不影响结果, 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的变化中, 使结果精确度降低。

## 9 参考文献

- [1] G. H. Jonker and J. H. Van Stanten, *Physica*. **16**, 337 (1950).
- [2] J.H. van Santen and G. H. Jonker, *Physica* (Amsterdam) **16**, 559 (1950).
- [3] C. Zenner, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [4] P. W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955)
- [5] S. Jin, H. Tiefel, M. Mecormack, R. A. Fastnacht, J. M. Philips and L. H. Chen, *Science* **264** (1994) 413; *J. Appl. Phys.* **76**, 6929 (1994); M. Mecormack, S. Jin, H. Tiefel, *et.al.*, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3045 (1995).