

钙钛矿锰氧化物居里温度的测定

杨峻 物理学院 111120174

摘要

阐述了居里温度的物理意义及测量方法。测定了钙钛矿锰氧化物样品在一定实验条件下的居里温度。测定材料的饱和磁化强度的温度依赖性得到 $M_s - T$ 曲线。

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 $M_s - T$ 曲线

§ 1 引言

1.1 简述

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。

1.2 钙钛锰氧化物

钙钛矿锰氧化物指的是成分为 $R_{1-x}A_xMnO_3$ 的一类具有 ABO_3 型钙钛矿结构的锰氧化物, R为三价稀土金属离子, A为二价碱土金属离子。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(1) 所示, 图(2)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。

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, 呈现理性钙钛结构。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, 通过 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的双交换作用[1][2], 在一定的温度(T_p)下, 将同时出现绝缘体金属-金属的转变和顺磁性-铁磁性的转变[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。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)。后来, 将锰氧化物这类材料所具有的磁电阻命名为CMR, 即庞磁电阻。同时, 也称钙钛矿锰氧化物为CMR材料。影响钙钛矿锰氧化物居里温度

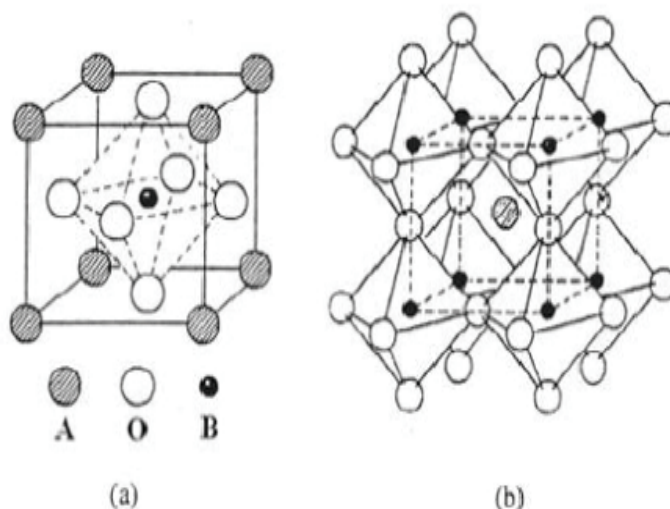


图 1: 钙钛锰氧化合物的结构

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。许多实验结果已证实， T_c 随着 $\langle r_A \rangle$ 的增大而增大。

1.3 居里温度的测量方法

1. 通过测量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。
2. 通过测定样品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。
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 实验原理

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。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线圈各400匝和次级线圈各4000匝，长度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变化而造成的测试误差。两个线圈组的初级线圈串连连接，而次级线圈应

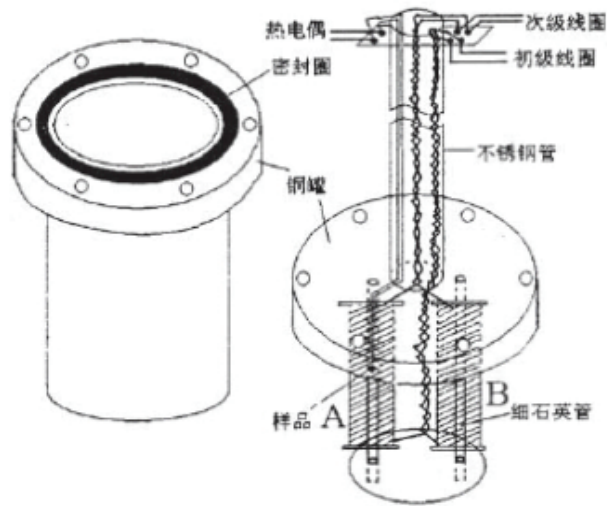


图 2: 实验装置

反串连接。由于两个线圈组的次级是反串连的，因此其感生电动势是相互抵消的。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，反串连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；当温度升高至 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，反串连的次级线圈感应输出信号几乎为零。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，由此可以测定 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。

对于线圈A

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

对于线圈B

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

根据法拉第电磁感应定律：

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

对线圈A有

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

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：

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

§ 3 实验步骤

1. 依次开启所有实验仪器的开关。
2. 设置锁定放大器各参数：“模值”约为1.5，一级放大P：010，二级放大A：006，则放大倍数为60。周期 $t_s=10\text{ms}$ 。fc=1KHZ。

3. 开启搅拌器，不断调节水槽的加热温度，保持水比样品的温度高 5°C 左右。
4. 以每 0.5°C 为步长，记录相应时刻样品的温度和对应的电压（锁定放大器上的模值）。
5. 注意观察锁定放大器的模的值的变化的。
6. 依次关闭所有实验器械的开关。

§ 4 实验数据与实验处理

U(V)	1.50	1.44	1.40	1.36	1.31	1.22	1.17	1.07	0.99	0.92	0.82
T(K)	297.63	298.13	298.63	299.13	299.63	300.13	300.63	301.13	301.63	302.13	302.63
U(V)	0.75	0.66	0.62	0.55	0.49	0.44	0.40	0.36	0.32	0.30	0.28
T(K)	303.13	303.63	304.13	304.63	305.13	305.63	306.13	306.63	307.13	307.63	308.13
U(V)	0.25	0.23	0.22	0.21	0.20	0.18	0.17	0.15	0.14	0.13	
T(K)	308.63	309.13	309.63	310.13	310.63	311.13	311.63	312.13	312.63	313.13	

由于磁化强度正比于电压，所以可以用电压来表征磁化强度。从而作出 $M_S - T$ 曲线。

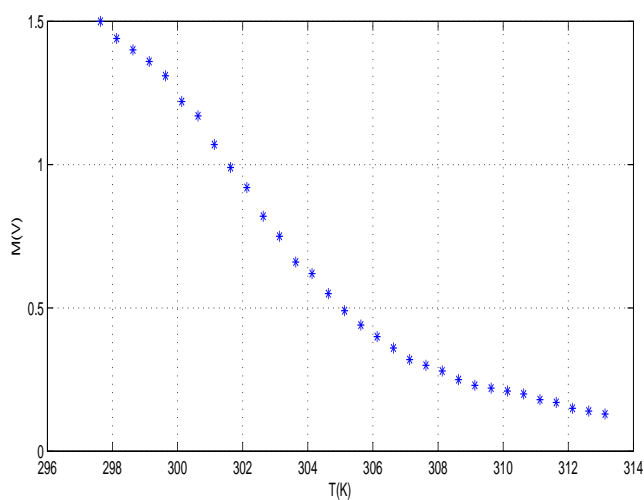


图 3: 钙钛矿锰氧化物样品 $M - T$ 曲线

通过对曲线求导数算出变化最大的点就是该样品的居里温度。

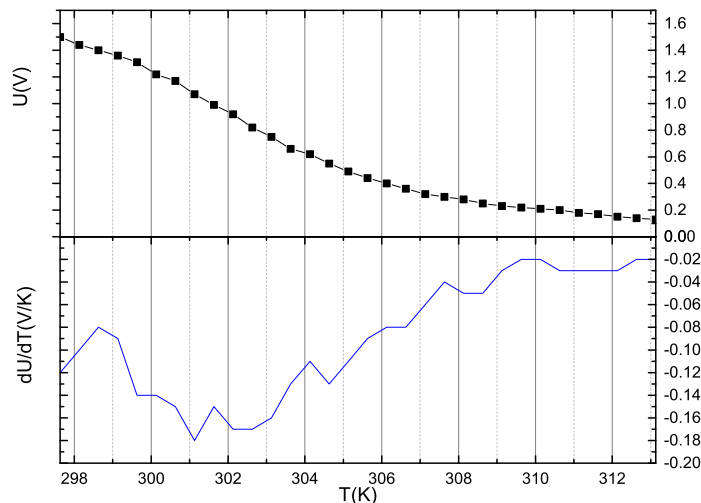


图 4: 钙钛矿锰氧化物样品 $dM/dT - T$ 曲线

从图中可以看出导数的最小值点为 301.13K , 也就是磁化强度下降最快的点。可以认为该点就是所求的居里温度为 301.13K (27.98°C)。

§ 5 实验思考题

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。

§ 6 实验结论

本实验测定了钙钛矿锰氧化物在一定条件下的居里温度, 所得到的结果是该样品的居里温度为 27.98°C , 同时测定了钙钛矿锰氧化物的 $M - T$ 曲线。本实验测量结果的误差一方面来自探测线圈A和补偿线圈B的差异, 另一方面取决于系统的弛豫时间。必须保证升温过程是准静态过程。

参考文献

- [1] G.H.Jonker and J.H.Van Stanten , physica.16,337(1950)
- [2] J.H.VanStanten 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)