

La_{0.67}Pb_{0.33}MnO₃ 的 Preisach 分析*

肖春涛 曹先胜

(兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室 兰州 730000)

(2003 年 10 月 17 日收到)

测量了居里点 $T_c = 360\text{K}$ 的钙钛矿 La_{0.67}Pb_{0.33}MnO₃ 在 $2\text{K} < T < 380\text{K}$ 温度范围内的零场冷却 (ZFC) 和磁场冷却 (FC) 曲线, 以及在温度 10K、最大磁场 160kA/m 时的磁滞回线. 使用包含了热扰动作用和自由能壁垒随温度变化的 Preisach 模型对实验数据进行模拟. 再现了测量结果的变化规律, 包括磁滞回线和 ZFC/FC 曲线, 以及 ZFC/FC 磁化率曲线等, 并对拟合出的 Barkhausen 跳跃谱进行了讨论.

关键词: Preisach 模型, 磁滞回线, 磁化强度, 磁化率

PACC: 7540M, 7530C, 7460E, 7500

1. 引 言

20 世纪 90 年代在掺杂钙钛石型锰氧化物 $A_xB_{1-x}MnO_3$ (其中 A 为镧系元素, B 为二价碱土金属元素) 中发现了庞磁电阻 (CMR) 效应, 从而引发了人们对该系列材料的研究热情^[1-3]. 从材料应用的角度出发, 希望材料在室温附近及较低磁场下就具有较大的 CMR 效应. 早在 20 世纪 70 年代初期, Searle 等人^[4]在研究 La_{1-x}Pb_xMnO₃ 单晶的输运特性时, 发现在室温附近及 1T 磁场中材料的磁电阻值达到 20%. 近年的研究也发现^[5], 在掺入元素 Pb 时, 材料在室温附近存在 CMR 效应, 因此 La_{1-x}Pb_xMnO₃ 材料与其他稀土锰氧化物材料一样, 具有良好的应用前景. 本文研究的多晶 La_{0.67}Pb_{0.33}MnO₃ 就是其中的一种, 其单晶具有菱面体结构. 它的基本微观磁性机理是由于 Pb²⁺ 的存在使得一部分 Mn³⁺ 转变成 Mn⁴⁺, Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 之间通过 O 的双交换作用使得材料具有铁磁性. 并且正是由于 Mn—O—Mn 共价键的有序化引起晶格的弹性形变, 导致材料由正交结构变成菱面体结构, 在温度高于 T_c 时, 由于 Mn⁴⁺ 的随机分布使得材料又恢复为正交结构. 本文使用 Preisach 模型分析了材料的磁滞回线和 ZFC/FC 曲线以及 ZFC/FC 的磁化率特性.

2. 实 验

将 La₂O₃, PbO, MnO₂ 粉末等按一定比例混合, 将混合物研磨后, 在 800℃ 温度下预烧 24h, 冷却至室温后再次研磨, 并压制成型, 然后在 1100℃ 温度下进行烧结 72h. 用 x 射线衍射确定样品的相结构. 用 MMPS 磁性测量系统测量不同温度下磁滞回线和 ZFC/FC. 最后用 Preisach 模型对实验测量数据进行了拟合分析.

3. Preisach 模型

描述磁化过程的 Preisach 模型^[6,7]的特点是物理上具有广泛的普适性及数学上的简明性, 因而被广泛应用. 能量壁垒的分布是决定 Barkhausen 跳跃的关键因素, 外场或热扰动导致的每一次跳跃都可以通过 Preisach 模型进行很好的描述. 由于磁有序温度 T_c 的影响, 自由能壁垒将随温度变化而变化, 于是将此能量壁垒的变化和热扰动能一起纳入 Preisach 模型中, 就可以模拟磁性材料中的大部分磁性规律, 如磁滞回线、ZFC/FC 的磁化强度随温度变化曲线. 本文研究材料的磁滞回线和 ZFC/FC 的磁化强度随温度的变化曲线, 以及 ZFC/FC 的磁化率特性.

Preisach 模型认为所有宏观磁性物质都是由许

* 甘肃省自然科学基金(批准号 ZS021-A25-023-C)资助的课题.

多单元组成的,每个单元都具有下面三个基本特征:(1)每个单元都是由两个基本的双稳态 $\phi = \pm \mu$ 所组成(2)两个基本状态之间被自由能能量壁垒 W_{\pm} 所间隔(3)每个单元的矫顽场为 $h_c = (W_+ + W_-)/2\mu$,内场为 $h_i = (W_+ - W_-)/2\mu$,矫顽场 h_c 是体系的内禀各向异性场,它表征的是发生 Barkhausen 跳跃时,体系以热量形式所散发的能量大小,而内场 h_i 是由于相邻的 Preisach 单元之间的相互作用所产生,它使两个基本状态间的间隔壁垒发生退化,它同时表征了发生 Barkhausen 跳跃时,体系所存储的能量的大小.与 h_i 和 h_c 相对的两开关场 α, β 分别为上开关场和下开关场,它们与 h_i 和 h_c 的关系为 $\alpha = h_i - h_c, \beta = h_i + h_c$.于是自由能壁垒 $W_- = \mu\alpha = \mu(h_c - h_i)$ 和 $W_+ = \mu\beta = \mu(h_i + h_c)$,它们在体系中分布概率可以用 $\rho(\alpha, \beta)$ 或 $\rho(h_i + h_c)$ 来表示. h_i 和 h_c 的分布可以用两个高斯分布表示,即

$$\rho(h_i, h_c) = (2\pi\sigma_c^2)^{-1/2} \exp[-(h_c - \bar{h}_c)^2/2\sigma_c^2] \times (2\pi\sigma_i^2)^{-1/2} \exp[-(h_i - kM)^2/2\sigma_i^2], \quad (1)$$

其中 $\bar{h}_i = kM$ 为平均长程内场作用,它与总磁化强度 M 成正比.于是总磁化强度

$$M = \int_0^{\infty} dh_c \int_{-\infty}^{+\infty} dh_i \rho(h_c, h_i, h_a, T) \rho(h_i, h_c). \quad (2)$$

当考虑热作用时,由于热作用不仅可以通过热滞场 $h_T^* = W^*(T)/\mu_0 = (k_B T/\mu_0) \ln(t_{\text{exp}}/\tau_0)$ 对体系产生影响,其中 t_{exp} 为实验时间, τ_0 为微观时间,还可以通过内禀自发磁矩 $\mu(T) = \mu_0(1 - T/T_c)^{\Gamma}$ 随温度变化对体系施加影响,其中对磁性物质, $\Gamma \approx 1/3$,由于自由能 W_{\pm} 也随温度变化,于是 Preisach 模型中的 $h_c(T) = \bar{h}_c(1 - T/T_c)^{\Gamma_c}, \sigma_c = \sigma_{c0}(1 - T/T_c)^{\Gamma_c}, \sigma_i = \sigma_{i0}(1 - T/T_c)^{\Gamma_i}$ 等参量也随温度变化.热扰动使每段 Barkhausen 跳跃都朝着它们的超顺磁态极限态 $\phi_{\text{eq}} = \mu(T) \tanh[\mu(T)(h_a + h_i)/k_B T]$ 方向运动.可逆部分如弹性畴壁的移动和磁矩的一致转动等,Preisach 模型认为它们对体系的总磁化强度的贡献都一样,表示为 $M_{\text{rev}} = \pm[1 - \exp(-\lambda|h_a|)]$,故总磁化强度 $M = M_{\text{sat}}[(1-f)M_{\text{Preisach}} + fM_{\text{rev}}]$ 其中 $0 \leq f \leq 1$.

4. ZFC/FC^[8]

在一个标准的实验方案中,FC 过程为首先在外

场 h_a 时加热体系到一个足够高的温度(高于居里温度),以确保所有的 Preisach 单元都达到热平衡态,即热能 $W_{\text{thermal}} = k_B T \ln(t_{\text{exp}}/\tau_0)$ 大于所有单元的自由能壁垒 W_{\pm} .于是在这种情况下,在 $(h_a < \alpha < \infty, -\infty < \beta < h_a)$ 区域内所有单元都有两个能量势垒 $W'_{\pm} = W_{\pm} \pm \mu h_a \geq 0$ 和两个稳定态 $\pm \mu$,它们的磁矩可以用平衡函数 $\phi_{\text{eq}} = \mu \tanh[\mu(h_a + h_i)/k_B T]$ 表示;在这个区间外仅有一个状态,磁矩为 $\phi = +\mu$ 或 $\phi = -\mu$.当在 $h_a \neq 0$ 作用下开始冷却,那些在双稳态区域的单元仍保持平衡态,直到热能 $W_{\text{thermal}}(T)$ 与两个能量壁垒中较大的一个 $W_L = \mu(h_c + |h_i + h_a|)$ 相当时才产生激发,此时的温度称为超顺磁的阻截温度,表示为: $T_B = \mu(h_c + |h_i + h_a|)/k_B \ln(t_{\text{exp}}/\tau_0)$,两个“非稳定”边界为 $h_c + |h_i + h_a| = h_T^*$.当 $T = T_B$ 时,较大的势垒变成热惰性,但较小的势垒仍受到热激发作用,在热扰动的作用下最终使在较高能量上的所有单元都被激发到能量较低的状态上. $T < T_B$ 时,单元被“冻结”在 $(1, 0)$ 或 $(0, 1)$ 状态上,我们称这些单元被截止,从而导致了不可逆特性.

ZFC 过程表示的是,首先在零外场作用下,从高于居里点的某一温度开始冷却到零,然后再加上一个 $h_a > 0$ 的外场,再逐渐升温.在开始的 ZFC 过程中,可以把它看成是 FC 过程的一种特殊情况,即开始的外场 $h_a = 0$ 而已.在加上外场之后,那些单元一开始仍然保持在初始的能量状态上,直到热扰动能与两个能量壁垒中较小 $W_s = \mu(h_c - |h_i + h_a|)$ 的相当时,才变为双稳态,此时也有一个特征温度,也叫超顺磁的阻截温度,我们用 $T_A = \mu(h_c - |h_i + h_a|)/k_B \ln(t_{\text{exp}}/\tau_0)$ 表示,双稳态的边界为 $h_c - |h_i + h_a| = h_T^*$.当 $T_A > T$ 时,所有的单元都被激发到能量较低的状态 $(1, 0)$ 或 $(0, 1)$ 上,或者是处于超顺磁态.显然 $T_A < T_B$.

5. 数据分析与讨论

由于各向异性能 $\bar{W}_A(0) \equiv \mu_0 \bar{h}_{c0} = 5.0 \times 10^{-13} \times 60 \times 10^{-7} = 3.0 \times 10^{-18} \text{ J}$,而在临界温度 T_c 时热扰动能 $W_C^* \equiv k_B T_c \ln(t_{\text{exp}}/\tau_0) = 1.24 \times 10^{-19} \text{ J}$,于是 $\eta = \bar{W}_A(0)/W_C^* = 24.2$,即零温时各向异性能壁垒远大于临界温度时的热扰动能,所以 $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ 体系可能是以各向异性为主的体系,在这种情况下

热扰动对体系的作用很小,主要是受到各向异性的作用所控制,故在确定磁化强度随温度变化时,可以忽略热扰动的作用.它们之间的关系如图 1(a)所示,各向异性对 $\bar{W}_A(0)$ 归一化为 $\bar{W}_A(T)/\bar{W}_A(0) = (1 - T/T_C)^{\Gamma_c} (1 - T/T_C)^{\Gamma}$, 热扰动场对 $\bar{W}_A(0)$ 归一化为 $W^*(T)/\bar{W}_A(0) = [k_B T/\bar{W}_A(0)] \ln(t_{\text{exp}}/\tau_0)$, 它们的交点称之为平均超顺磁阻截温度 T_f , 高于这个温度的为超顺磁区, 低于这个温度的为铁磁性的不可逆过程, 这与 ZFC/FC 结果一致. 图 1(b) 示出在 $T = 10\text{K}$, $-160\text{kA/m} < h_a < 160\text{kA/m}$ 时的磁滞回线, 实验曲线与模拟曲线符合很好, 并且表现出铁磁性. Preisach 模型拟合时的参数如表 1 所示. 当样品的温度逐渐上升时, 矫顽力将逐渐减小, 这是物质的内禀性质引起的, 由参数 Γ_c 来确定. 此指数反映了平均矫顽力 $\bar{h}_c(T)$ 对温度的作用.

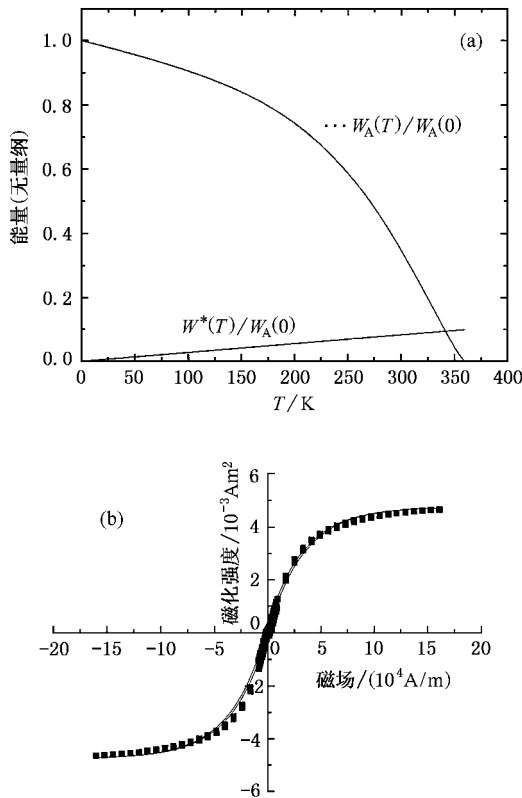


图 1 (a) 平均能量壁垒 $\bar{W}_A(T)/\bar{W}_A(0)$ 与热扰动能 $W^*(T)/\bar{W}_A(0)$ 的关系 (b) 在 $T = 10\text{K}$, $-160\text{kA/m} < h_a < 160\text{kA/m}$ 时的磁滞回线 ■ 为实验曲线, — 为 Preisach 模型模拟曲线

图 2(a) 为 $h_a = 3978.87\text{A/m}$ 时的 ZFC/FC 曲线. ZFC 曲线在 T_C 附近处有一个峰值, 此时的温度为 T_{max} . 低于 T_{max} 时表现出不可逆过程, 高于 T_{max} 时表现出超顺磁性. ZFC/FC 两条曲线在高于平均超顺磁

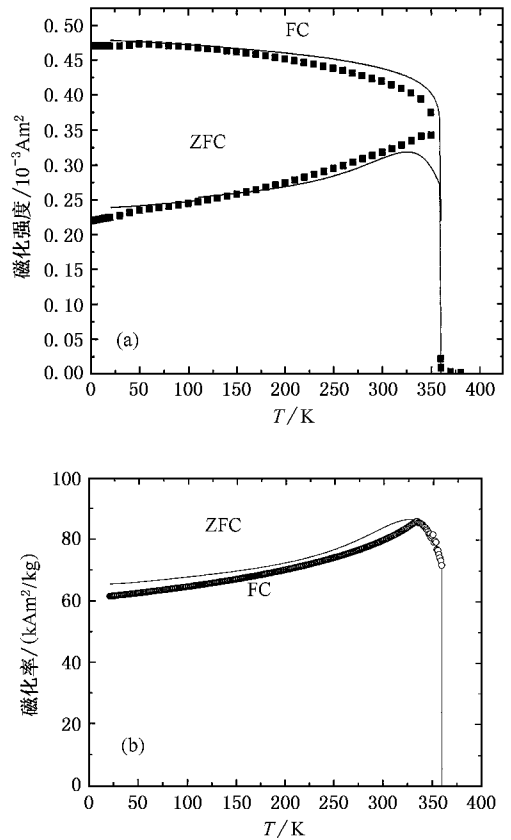


图 2 (a) $h_a = 3978.87\text{A/m}$ 时的 ZFC/FC 曲线(图注同图 1(b)), (b) 对图(a)中对应的数值模拟的 ZFC/FC 磁化率曲线

阻截温度 T_f 时合而为一. ZFC 曲线峰值是由于矫顽力 $h_c(T) = h_{c0}(1 - T/T_C)^{\Gamma_c}$ 随温度的上升而降低与出现超顺磁性磁矩 $\mu(T) = \mu_0(1 - T/T_C)^{\Gamma}$ 之间竞争的结果. 在低温一侧峰的形状由 $\Gamma_c, \Gamma, \Gamma'$ 两个指数所决定, 而峰的位置则由指数 $\Gamma_c, \Gamma, \Gamma'$ 和零温时自发磁矩 μ_0 等共同决定. 实际上, 可以利用热滞场 h_T^* 随温度变化来直接测定 Barkhausen 自发磁矩 μ_0 . FC 曲线对矫顽力分布的反映不是很灵敏, 它主要是受到相互作用场的影响, 即由 σ_0, Γ_i 和 Γ 所决定. 零温下 FC 磁矩的值主要由 h_a/σ_0 的比值所决定. 低场时 ZFC 磁矩和 FC 磁矩之间的差是由不等式 $\sigma_i \gg h_a \gg h_c$ 所决定^[9]. ZFC 曲线在 T_{max} 处有一个很宽的峰值, 而且 ZFC 磁矩在低于 T_{max} 时随温度上升而增大得很少, 到达峰值之后就很快减小到零; 而 FC 曲线在低于 T_f 时几乎保持一个常值, 在 $T > T_f$ 时 FC 也迅速减小到零. 图 2(b) 示出 ZFC/FC 在较低外场 $h_a = 3978.87\text{A/m}$ 作用时的磁化率. $\chi_{\text{ZFC}} = M_{\text{ZFC}}/h_a$, $\chi'_{\text{FC}} = M_{\text{FC}}/(h_a + h_c(T))$. 由于矫顽场在 Preisach 模型中

$h_c(T) = h_{c0}(1 - T/T_c)^c$ 是温度的函数, 于是 $\chi'_{FC} = M_{FC} [h_a + \bar{h}_{c0}(1 - T/T_c)^c]$ 也是温度的函数, 所以不可逆磁化行为主要反应在各向异性场上, 它决定着在低于居里温度时的 ZFC/FC 的形状. 在 ZFC 过程中, 当没有外场时从高于居里温度开始冷却, 自旋方向被限定在 $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品的某个特定晶轴方向上. 当从远低于居里点的温度处, 加上一个很小的外场时, M_{ZFC} 将依赖于各向异性的大小, 若体系具有较大的各向异性时, 较小外场不足以改变自旋方向, 而使自旋方向与外场方向一致, 故 M_{ZFC} 值较小; 若体系各向异性较小时, 则与上面情况相反. 而 FC 过程中, 样品是在一定的外场下, 从高于 T_c 温度处开始冷却, 为此, 自旋方向将取决于所加的外场值的大小^[10]. χ'_{FC} 在较小各向异性 $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ 样品中几乎保持一常值. χ'_{FC} 与 χ_{ZFC} 值之间的差可能是由于没有考虑热扰动作用所造成的. 从而进一步证明热扰动对体系作用是很小的, 可以忽略.

表 1 Preisach 模型拟合时的参数

μ_0/Am^2	$\bar{h}_{c0}(\text{A/m})$	σ_{c0}	$\sigma_{d0}(\text{A/m})$	Γ	Γ_c	Γ'_c	Γ_i
5×10^{-16}	4774.6	2.0	13130.2	0.35	0.8	18	0.8
$\lambda(\text{m/A})$	$m_{\text{sat}}(\text{A/m})$	f	T_c/K	$\ln(t_{\text{exp}}/\tau_0)$	k		
0.00026	5.0×10^{-3}	0.28	360	25	0		

6. 总 结

使用 Preisach 模型对 ZFC/FC 的磁化强度和磁化率进行了模拟, 结果与实测数据相符. M_{ZFC}/M_{FC} 和 χ_{ZFC}/χ'_{FC} 均拥有一个相同的峰值温度 T_{max} , 由于满足 $\sigma_i \gg h_a \gg h_c$, M_{ZFC} 和 χ_{ZFC} 都有一个很宽的峰值. 在低于 T_{max} 时, M_{ZFC} 随温度上升变化很小, 而 M_{FC} 在低于 T_f 时几乎保持一个常值. 在高于 T_f 时, M_{ZFC}/M_{FC} 和 χ_{ZFC}/χ'_{FC} 都融为一体, 表现为超顺磁态, 并且很快地减小到零, 而且 χ_{ZFC} 和 χ'_{FC} 的形状很相似, 并且值相差不大, 从而进一步说明体系的热扰动场可以忽略不计.

- [1] Jin S *et al* 1994 *Science* **264** 413
- [2] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W and Cheong S W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336
- [3] Zhang F X *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 112 [in Chinese] [张富祥等 1998 物理学报 **47** 112]
- [4] Searle C W and Wang S T 1970 *Can. J. Phys.* **48** 2023
- [5] Xiao C T *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1245 [in Chinese] [肖春涛等 2003 物理学报 **52** 1245]
- [6] Preisach F 1935 *Z. Phys.* **94** 227
- [7] Song T, Roshko R M and Dan Dahlberg E 2001 *J. Phys. : Condens. Matter* **13** 3443
- [8] Zhao J H, Song T, Kunkel H P, Zhou Z Z, Williams G and Roshko R M 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 7248
- [9] Roshko R M and Huo D L 2001 *Physica B* **306** 246
- [10] Joy P A, Anil Kumar P S and Date S K 1998 *J. Phys. : Condens. Matter* **10** 11049

Preisach analysis of $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ *

Xiao Chun-Tao Cao Xian-Sheng

(Key Laboratory for Magnetism and Magnetic Material, Ministry of Education, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 17 October 2003)

Abstract

The perovskite $\text{La}_{0.67}\text{Pb}_{0.33}\text{MnO}_3$ with a Curie temperature $T_C = 360\text{K}$ has been characterized by measuring the zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) moments over a wide range of temperature $2\text{K} < T < 380\text{K}$ in the applied field of $h_a = 3978.87\text{A/m}$, and also the major hysteresis loop over the field range $|h_a| \leq 160\text{kA/m}$ at $T = 10\text{K}$. The data have been analysed within the framework of a generalized version of the Preisach model of the hysteresis, which combines thermal fluctuations with the growth of the free energy barriers below T_C . Numerical simulations replicate all of the principal structural systematics of the data, including the hysteresis loop and the magnetization and the susceptibility under the ZFC/FC conditions. Finally, the details of the spectrum of Barkhausen instabilities are discussed in this material.

Keywords : Preisach model, hysteresis loop, magnetization, susceptibility

PACC : 7540M, 7530C, 7460E, 7500

* Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province, China (Grant No. ZS021-A25-023-C).