



刘彩彩, 王宇. 2018. 如何确定居里温度. 地球物理学进展, 33(3): 0934-0940, doi:10.6038/pg2018BB0182.

LIU Cai-cai, WANG Yu. 2018. Measuring the Curie temperature. Progress in Geophysics (in Chinese), 33(3): 0934-0940, doi:10.6038/pg2018BB0182.

如何确定居里温度

Measuring the Curie temperature

刘彩彩¹, 王宇²LIU Cai-cai¹, WANG Yu²

1. 中国地震局地质研究所地震动力学国家重点实验室, 北京 100029

2. 中铁资源集团有限公司, 北京 100039

1. State Key Laboratory of Earthquake Dynamics, Institute of Geology, Chinese Earthquake Administration, Beijing 100029, China

2. China Railway Resources Group Company Limited, Beijing 100039, China

摘要 居里温度是磁性矿物的特征温度, 通常我们利用实验室测量的居里温度(T_c)来鉴别岩石中的磁性矿物种类. 由于磁性矿物的粒径以及其他金属的取代等都会对 T_c 产生影响, 因而准确确定 T_c 对于判断磁性矿物的粒径分布和其他金属的取代程度等具有重要的意义. 目前实验室中主要通过测量热磁曲线获取矿物的居里温度, 包括磁化强度随温度的变化曲线(M_s - T 曲线)和磁化率随温度的变化曲线(χ - T 曲线)两种传统测量方法. 对于 M_s - T 曲线, 通常确定 T_c 的方法有图解法, 求导法和外推法(extrapolation); 而对于 χ - T 曲线, 确定 T_c 的方法除了图解法, 求导法之外, 还主要包括Hopkinson峰值法、 $1/\chi$ 法. 近期随着仪器的更新, 可以测量不同温度下 $1/4$ 段磁滞回线, 该方法不仅可获得传统的 M_s - T 和 χ - T 曲线, 还可以获得不同磁场强度下磁化强度随温度的变化曲线以及高场磁化率随温度(χ_h - T)的变化曲线和Arrott图(磁化强度的立方 M^3 与磁场 h 的相关性图), 进而获取多种参数来计算 T_c , 是确定 T_c 的一种新的方法. 本文简要综述了这些方法的原理及应用实例.

关键词 居里温度; 热磁分析

中图分类号 P318

文献标识码 A

doi:10.6038/pg2018BB0182

Abstract The Curie temperature (T_c) is the characteristic of magnetic minerals. It is useful to determine magnetic mineralogy. Correct determination of the Curie point is also important for investigating the grain size distribution and the degree of substitution of magnetic minerals due to the great effect of these characteristics on T_c . Thermomagnetic analyses are the main way in lab to determine T_c . High-temperature magnetization (M_s - T) and magnetic initial susceptibility (χ - T) curves are common evaluation routines of T_c . There are several analytical methods to determine T_c on M_s - T curves, such as the two-tangent method, the derivative method and extrapolation approach. For χ - T curves, the determination ways include Hopkinson peak method and $1/\chi$ method, except the two-tangent method and the derivative method. Recently, as the development of magnetic instrument, a new procedure is proposed to determine T_c by measuring quarter-hysteresis loops during a single heating cycle. Except traditional M_s - T and χ - T curves, M - T curves under different external magnetic field, χ - T curve under high magnetic field (χ_h - T) and "Arrott" plot (the correlation plot of cubic magnetization (M^3) and magnetic field (h)) can be obtained in this method. More data available in this measurement can correctly determine T_c . This paper will summarize these methods for determining T_c .

Keywords the Curie temperature; thermomagnetic analyses

0 引言

磁性矿物广泛存在于地球的每个角落, 无论是地核铁流体还是地表岩石和沉积物中都可以发现其踪影, 对磁性矿物的鉴别和分析是揭示地球磁场演化、古气候变迁及古环境演化等的重要手段和方法, 而其中磁性矿物种类的鉴别尤为重要. 居里温度(T_c)是热扰动能量完全破坏了磁性矿物自发磁化的磁相转变的临界温度, 即在 $T < T_c$ 时, 磁性矿物具有

自发磁化, 呈铁磁性; $T > T_c$ 时, 磁性矿物转变为原子磁矩紊乱分布的顺磁性物质(朱岗昆, 2005). 居里温度点由物质的化学成分和晶体结构决定, 每种磁性矿物均具有其各自特征的居里温度, 因此, 我们可以利用测量矿物的居里温度来鉴别磁性矿物的种类. 热磁分析是测量居里温度的主要方法, 相较于X射线衍射分析等传统的矿物分析方法, 热磁分析具有高灵敏性和高精度.

最常用的热磁分析曲线主要包括磁化强度随温度的变

化曲线 (M_s - T 曲线) 和磁化率随温度的变化曲线 (χ - T 曲线)。随着科技的发展, 这两种曲线的测量技术已经很成熟, 一些专用测量仪器也应用而生, 目前使用最广泛的是可变场磁天平 (VFTB, 或称为居里称) 和捷克 Agico 公司生产的 MFK1-FA (早期为 KLY-3, KLY-4 系列) 卡帕桥磁力仪。前者可以测量磁化强度随温度的变化曲线, 居里温度测量范围: $0^\circ \sim 800^\circ \text{C}$; 温控灵敏度为 0.1°C ; 可施加磁场范围为 $0.11 \sim 1.2 \text{ T}$, 不仅可用于测量 M_s - T 曲线还可以测量磁滞回线, 饱和等温剩磁获得曲线等; 后者主要用于测量磁化率随温度的变化曲线, 加热温度为室温至 700°C ; 低温测量范围为 $-192^\circ \text{C} \sim$ 室温; 温度传感器精度为 $\pm 2^\circ \text{C}$; 灵敏度为 10^{-8} SI ; 最大量程为 0.9 SI ; 除了用于测量 χ - T 曲线外还可以测量磁组构、频率磁化率等。

近期随着新的仪器应用于岩石磁学的研究, 新的测量曲线被应用到居里温度的测量中。例如我们可以通过 MicroMag 3900 振动样品磁力仪 (VSM) 测量不同温度下磁化强度随磁场从零场到饱和场的变化曲线, 进而通过剩磁随温度的变化曲线 (M_r - T) 以及高场磁化率随温度的变化曲线 (χ_h - T) 等来确定 T_c 。VSM 的具体仪器参数如下: 量程为 $50 \mu\text{emu} \sim 10 \text{ emu}$; 灵敏度为 $0.5 \mu\text{emu}$ (室温, 平均测量时间为 1 s); 测量温度范围: 低温 $10 \sim 473 \text{ K}$; 高温 $100 \sim 800^\circ \text{C}$; 温度精度 $\pm 2.2^\circ \text{C}$; 最大外加场 2.5 T 。

在实际测量中, 由于天然样品的复杂性, M_s - T 和 χ - T 等曲线不仅在居里温度点附近会出现转折, 往往在矿物转化、晶型变化等温度段也会发生变化, 这就给居里温度的确定、磁性矿物的鉴别带来了很大的困扰。此外, 颗粒粒径分布特征、氧化度和其他金属矿物的取代等也会带来 T_c 的变化, 因此准确确定居里温度点对研究矿物的粒径分布、氧化程度和取代程度等也具有重要意义。为了准确确定居里温度, 前人提出了多种居里温度的确定方法, 本文将对这些方法进行简要综述。

1 M_s - T 曲线居里温度点的确定

1.1 图解法或称双切线法

该方法是目前岩石磁学中使用较广的一种简单直接的

确定居里温度点的方法。此方法最早由 Grommé 等 (1969) 提出, 其理论依据为, 在居里温度附近, 布里渊函数 (brillouin function, 量子力学中描述磁化强度随温度变化的函数) 在斜率上体现为不连续, 这种不连续引起 M_s - T 曲线上的转折变化。具体确定方法如图 1 所示, 首先在 M_s - T 曲线上取两条切线, 一条低于居里温度代表亚铁磁性的贡献, 一条高于居里温度代表顺磁性的贡献。这两条切线的交点在温度轴上的投影值即为 T_c 。

1.2 求导法

求导数的方法主要用于识别测量曲线的最大挠曲点, 即变化最剧烈的点, 这个最大挠曲往往出现在居里温度附近。根据 M_s - T 曲线求取 M_s 一阶导数 (M'_s) 或二阶导数 (M''_s) 随温度的变化曲线, 这两个导数的最大绝对值所对应的温度值即为 T_c 。Leonhardt (2006) 在其所编写的处理 VFTB 居里称测量数据的 RockMagAnalyzer 1.0 软件中将求取二阶导方法作为确定 T_c 的方法之一。在该软件中, 为了消除噪声水平的影响, 对原数据、一阶导数及二阶导数都进行了三次样条函数 (cubic splines) 平滑。图 2 为图 1 中磁化强度数据的二阶导数经平滑后随温度的变化曲线, 其最大值所对应的 T_c 也为 575°C , 与双切线法所得 T_c 一致。

1.3 外推法 (Extrapolation method)

外推法由 Moskowitz (1981) 提出, 基于量子力学和热动力学原理, 对 T_c 附近磁化强度依赖于温度变化的真实过程进行描述。在居里温度附近, 磁性矿物由铁磁状态 (或亚铁磁或反铁磁性状态) 向顺磁状态转变, 是一个二级相变, 我们用热力学函数描述这一相变过程。居里温度附近, 热力学势能 (ϕ) 可以扩展为饱和磁化强度 (M_s) 的偶次幂之和 (Belov, 1959), 公式为

$$\phi = \phi_0 + a(T, P)M_s^2 + b(T, P)M_s^4 + \dots, \quad (1)$$

这里 ϕ_0 为常数, $a(T, P)$ 和 $b(T, P)$ 是温度和压力的函数。 $a(T, P)$ 和 $b(T, P)$ 这两个热力学系数在 T_c 附近有不同的表现。临近 T_c 时, $a(T, P)$ 比较小 ($a(T, P) < 0$), 可以扩展为 $(T-T_c)$ 的函数。而相反 $b(T, P) > 0$ (Belov, 1959)。

将扩展后的 $a(T, P)$ 代入方程 (1) 可得:

$$\phi = \phi_0 + a'(T-T_c)M_s^2 + bM_s^4 + \dots, \quad (2)$$

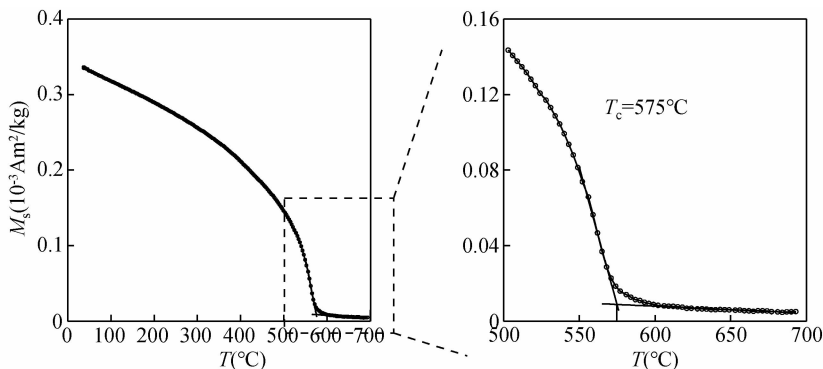


图 1 玄武岩样品饱和磁化强度随温度的变化曲线 (加热曲线)

图中两条实线分别为居里温度上下两条切线。

Fig. 1 M_s - T heating curve of a basalt sample

Two solid lines in right figure are the tangent lines above and below T_c .

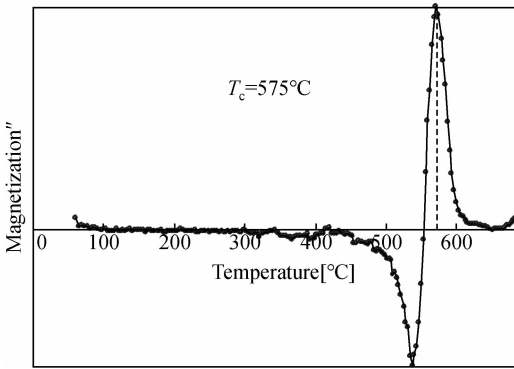


图2 饱和磁化强度(数据源自图1)的二阶导数随温度的变化曲线
虚线所对应的温度为 T_c .

Fig. 2 Plot of second derivatives of saturated magnetization versus T
Dashed vertical line marks the position of T_c .

忽略四次幂以上的项,由于 $d\phi/dM_s = 0$ (Belov, 1959), 有关 M (低于 T_c) 的等式被找到, 公式为

$$d\phi/dM_s = 2a'(T-T_c)M_s + 4bM_s^3 = 0, \quad (3)$$

T_c 附近 M_s 和温度存在相关性为

$$M_s \propto (T_c - T)^{1/2}, \quad (4)$$

实际测量发现方程(4)中的指数是变化的, 对于金属和铁磁体大约在 0.3 ~ 0.6 之间变化. 在岩石磁学中, 以钛磁铁矿为例, 这个指数大约在 0.32 ~ 0.52 之间变化.

方程(4)很好地描述了在 $T/T_c > 0.8$ (Belov, 1959) 时, M_s 临近 T_c 时随温度的变化状态. 这就意味着方程(4)只对 T_c 之下约 100 °C 温度之内的数据有效. 因此在使用该方法求取 T_c 时, 我们需要选取一个起始温度, 该起始温度应低于估计的 T_c , 但不超过其下 100 °C. 方程(4)又可描述为:

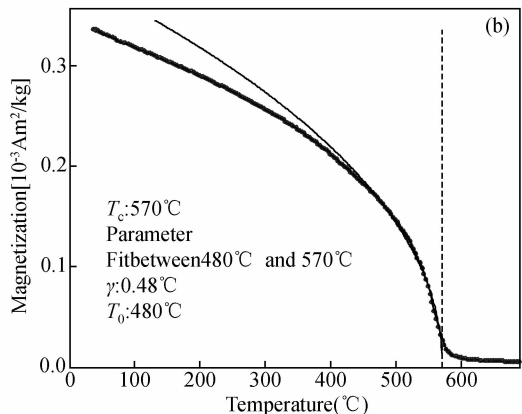
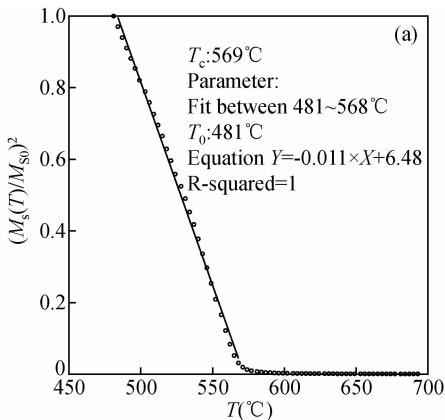


图3 (a) T_0 取 481 °C 时 $[M_s(T)/M_{s0}]^2$ 随温度的变化; (b) RockMagAnalyzer 1.0 软件中利用 Moskowitz(1981) 外推法拟合求取 T_c , 图中虚线所对应的温度为 T_c .

Fig. 3 (a) Temperature dependence of $[M_s(T)/M_{s0}]^2$ when T_0 is 481 °C;
(b) T_c determined by the extrapolation method according to Moskowitz (1981) in RockMagAnalyzer 1.0 software. Dashed vertical line marks the position of T_c .

$[M_s(T)/M_{s0}]^2 = T_c/(T_c - T_0) - T/(T_c - T_0)$, (5)
 M_{s0} 是温度在 T_0 时的饱和磁化强度. 以 T_0 为起始温度, 以固定间隔(比如 5 °C)增加 T , 计算 $[M_s(T)/M_{s0}]^2$, 直到 T 接近转变温度, 即 $M_s - T$ 曲线开始变平斜率改变所对应的温度. 用线性二乘法对 $[M_s(T)/M_{s0}]^2 - T$ 数据进行拟合, 通过方程(5)的最佳拟合线的斜率可以计算 T_c . 当方程(5)中所用的指数低于 2 时, 将会造成 T_c 的低估.

以图 1 中 $M_s - T$ 曲线的数据为例, 使用外推法计算其 T_c (图 3). 图 3 中 (a) 图是利用方程(5)的最佳拟合线的斜率计算 T_c , 根据双切线法和求导法所估算的 $T_c = 575$ °C, 我们选取 $T_0 = 481$ °C, 并对 481 ~ 568 °C 温度段的 $[M_s(T)/M_{s0}]^2$ 数据进行拟合, 并通过拟合线的斜率计算 T_c 为 569 °C. 图 3b 是利用 Leonhardt (2006) 编写的 RockMagAnalyzer 1.0 软件中利用 Moskowitz (1981) 外推法拟合计算 T_c , 其利用公式为

$$M_s(T)/M_{s0} = [T_c/(T_c - T_0) - T/(T_c - T_0)]^\gamma, \quad (6)$$

具体参数如图所示, 得到的 T_c 为 570 °C. 两种计算方法获得的 T_c 相近, 进一步证实了 Moskowitz (1981) 外推法的可靠性.

2 $\chi - T$ 曲线居里温度点的确定

2.1 双切线法

$\chi - T$ 曲线双切线法求取 T_c 与 $M_s - T$ 曲线的图解法一致, 也是通过拟合居里温度上下的两条切线, 两切线的交点所对应的温度即为 T_c . 这里我们不做详述.

2.2 求导法

与 $M_s - T$ 曲线的求导法类似, 该方法也是对 $\chi - T$ 曲线原始数据平滑后对温度求取一阶导数和二阶导数, 导数的最大值所对应的温度即为 T_c . 具体方法与 1.2 节相同.

2.3 峰值法

峰值法又称为“Hopkinson peak”法. 一些磁性矿物的磁化率在接近居里温度点时呈增长趋势, 一旦达到居里温度点

则迅速降低, 于是 $\chi-T$ 曲线在居里点附近出现一个峰值, 该现象最早由 Hopkinson (1889) 发现, 因此定名为“Hopkinson”峰. 该现象主要出现在单畴 (SD) 磁性矿物颗粒的 $\chi-T$ 曲线中. 对于单轴任意排列的单畴颗粒组合, 初始磁化率与 J_s/B_c 成比例, J_s 为瞬时磁化强度, B_c 为剩磁矫顽力, 随着温度的升高, B_c 的降低较之 J_s 的升高更快, 因此磁化率逐渐增大, 在接近居里温度时, 磁化率达到最大, 单畴颗粒转化为超顺磁颗粒. 由于磁化率的峰值往往出现在居里温度附近, 因此不少研究者将“Hopkinson”峰值所对应的温度作为 T_c (例如 Wehland *et al.*, 2005; Lattard *et al.*, 2006). 图 4 为实测“Hopkinson”峰. 对于多畴矿物, “Hopkinson”效应不一定出现, 主要取决于磁化率对颗粒自发退磁场的依赖程度 (Collinson, 1993).

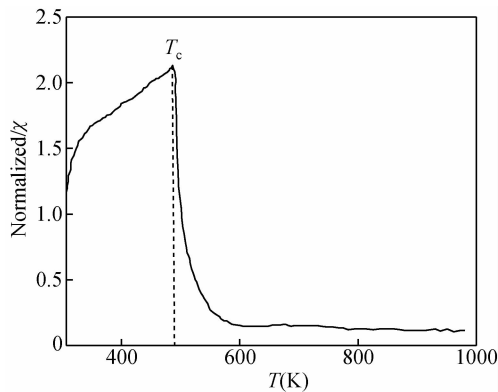


图 4 $\chi-T$ 加热曲线实例 (数据来自 Lattard *et al.*, 2006)
图中虚线所对应的温度为 T_c .

Fig. 4 $\chi-T$ heating curve (data from Lattard *et al.*, 2006)
Dashed vertical line marks the position of T_c .

2.4 $1/\chi$ 法

该方法由 Petrovsky 和 Kapička (2006) 提出, 其总结了铁磁体、亚铁磁体以及反铁磁体的磁化率在居里温度附近随温度的变化特征及其物理原理. 并依据这些原理来准确确定 $\chi-T$ 曲线上的居里温度. 首先我们了解一下不同磁性矿物在居里点附近的磁性行为.

铁磁体在居里温度之上主要表现为原子磁矩紊乱分布的顺磁性, 此时其磁化率符合居里外斯定律, 公式为

$$\chi = C / (T - T_p), \tag{7}$$

式中 T_p 为顺磁居里温度. 根据外斯分子场理论得出 T_c 等于 T_p , 然而实际测量数据却显示顺磁居里点高于铁磁居里点 ($T_p > T_c$), 主要是因为实际的铁磁物质在温度高于 T_c 之后并不是立刻紊乱无序, 而是有一段短程有序. 如图 5 所示, T_c 附近, $1/\chi$ 与 T 的关系失去线性而发生弯曲, 沿直线外推到与横轴相交于 T_p , 显然 $T_p > T_c$. 尽管如此, 实验数据显示 T_p 和 T_c 只有微弱的差别, 通常这点差别可以忽略, T_c 约等于 T_p (如 Lichtenstein *et al.*, 2001), 即可将 $1/\chi$ 与 T 相关性图中线性拟合直线外推与横轴的交点近似为 T_c .

对于亚铁磁体和反铁磁体, 由于这些磁性物质不仅存在两种次晶格, 且存在两种次晶格内及晶格之间的相互作用, 因此 $1/\chi$ 与 T 在温度高于居里温度点时的关系更为复杂. 理

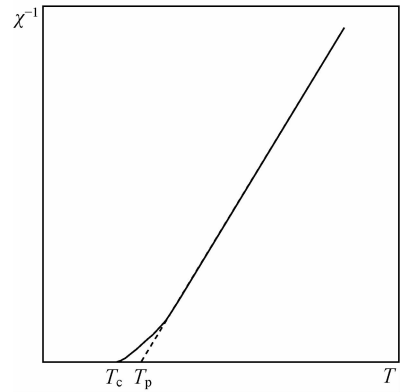


图 5 铁磁性物质居里温度之上 $1/\chi$ 与温度的相关性图

Fig. 5 Temperature dependence of inverse susceptibility of ferromagnets above the Curie temperature

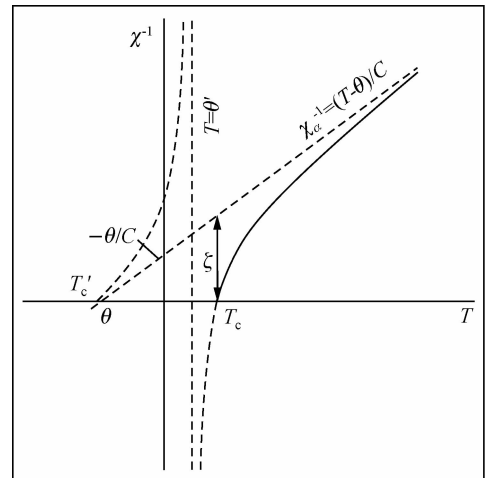


图 6 亚铁磁性的 $1/\chi$ 与 T 的理论相关性曲线 (Krupička, 1969)

Fig. 6 Temperature dependence of inverse susceptibility for ferrimagnets, with symbols according to equation (8) (Krupička, 1969)

论推导 $1/\chi$ 与 T 在居里温度之上的关系可以简化为一近似双曲方程式 (Krupička, 1969), 公式为

$$1/\chi = (T - \theta) / C - \zeta / (T - \theta'), \tag{8}$$

方程式中具体参数的物理意义如图 6 所示. 当温度从高温向居里温度或尼尔温度 (T_N , 反铁磁性物质相变为顺磁性时的温度) 点减少时, 方程 (8) 的第二项迅速增加, 在温度达到 T_c 时, $1/\chi$ 值下降为零. 可见 T_c 是 $1/\chi$ 变为零而自发磁化强度即刻出现的一个温度, 也称为亚铁磁居里温度. 图 6 中 T'_c 是双曲线的另一支与温度坐标的交点, 称为虚居里温度. θ 为渐近线外推交于横轴的点, 称为顺磁居里温度, 该温度在绝对温度坐标轴上可能是负值, 没有实际的物理意义. 但是, 却可以用来识别顺磁体 (理想状态下 $\theta = 0$)、铁磁体和亚铁磁体 ($\theta > 0$) 以及反铁磁体 ($\theta < 0$) (Petrovsky and

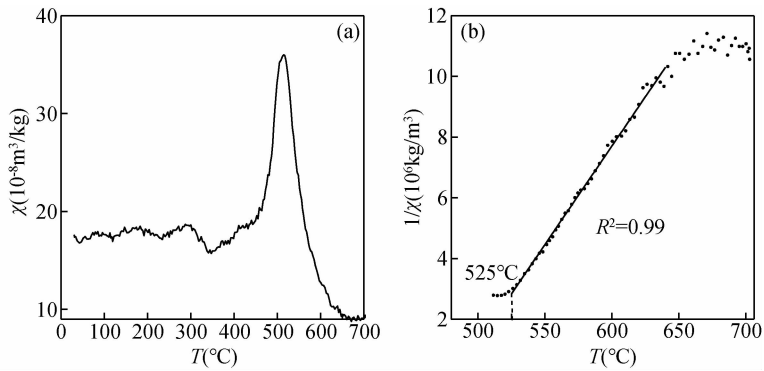


图7 (a) χ - T 加热曲线 (数据来自 Liu *et al.*, 2010); (b) 根据图 7a 中的数据计算获得 $1/\chi$ 与 T 的相关性图中实线为最佳拟合直线, 线性相关性系数 $R^2=1$, 最佳线性拟合的起始温度为 525 °C (图中虚线对应的温度)。

Fig. 7 (a) χ - T heating curve (data from Liu *et al.*, 2010); (b) Temperature dependence of inverse susceptibility for data from (a)

The solid line is the best fit line. The coefficient of determination is 1. The starting temperature of the best fit line is 525 °C marked by the dashed vertical line.

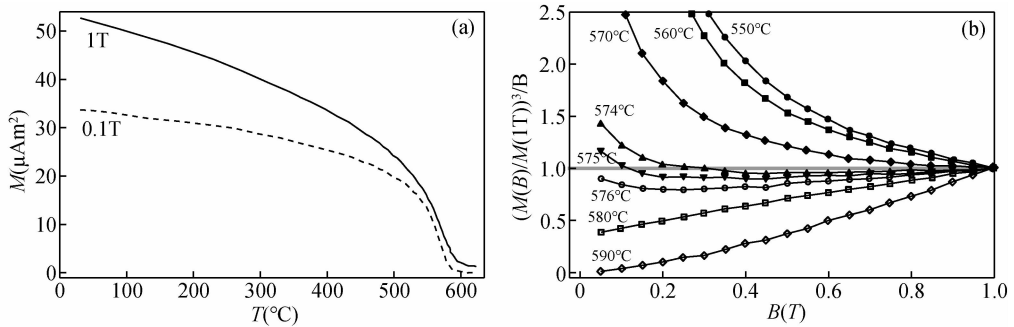


图8 (a) 不同外加场下磁化强度 $M(B, T)$ 随温度的变化曲线; (b) $(M(B)/M(1T))^3/B$ 在不同温度下随外加场 B 的变化曲线或称 Arrott 图, 图中数据均来自 Fabian 等(2013)

Fig. 8 (a) Induced magnetization $M(B, T)$ for different values of the inducing field B ; (b) Plots of $(M(B, T)/M(1, T))^3/B$ versus B for different temperatures or called Arrott plot.

All the data is from Fabian *et al.* (2013)

Kapička, 2006).

基于铁磁性、亚铁磁性以及反铁磁性物质在温度高于居里温度点时 $1/\chi$ 与 T 的理论关系, Petrovsky 和 Kapička (2006) 提出了一种新的求取 T_c 的方法, 即对原始的 χ - T 曲线高温段的磁化率数据计算 $1/\chi$, 并绘制 $1/\chi$ 与 T 相关性图, 若图中数据与横轴有交点, 则该交点对应的温度为 T_c . 然而, 多数情况下很难找到这么理想的数据, 因此我们需要选取 $1/\chi$ - T 图中数据线性拟合最佳的温度段的起始温度 (开始呈现顺磁性的温度) 来估计居里温度. 由于存在双曲线特性该起始温度高于实际居里温度, 但应该临近 T_c . 以图 7a 中实际测量数据为例, 该样品的 $1/\chi$ 与 T 的最佳线性拟合 (图 7b) 的起始温度为 525 °C, 指示 525 °C 之上样品呈顺磁性, 其居里温度点应低于该温度, 但通常这两个温度之间的差值不会很大, 因此我们可以用这个起始温度来估计该样品的居里温度点, 至少可以限制居里点的上限.

3 通过测量不同温度下 1/4 段磁滞回线来确定 T_c

该测量方法是由 Fabian 等(2013)提出, 此方法的理论依据同 Moskowitz(1981)的外推法的类似, 是通过 Landau 理论对居里温度点附近的磁相转变进行描述, 所不同的是 Fabian 认为在广义 Landau 理论(Landau and Lifshitz, 1980) 中外加场对自由势能的贡献不能忽视, 具体方程描述为

$$\phi = \phi_0 + bM^4 + a\tau M^2 - MH, \quad (9)$$

式中 $\tau = (T - T_c)/T_c$, M 为磁化强度, H 为外加场. 在 $d\phi/dM = 0$ 的条件下, 式(9)可转换为

$$4bM^3 + 2a\tau M = H, \quad (10)$$

重新调节 M 和 H 的比例尺为: $M_{\text{scaled}} = \sigma M$, 而 $\sigma^2 = 2b/a$, $h = H \times \sigma / (2a)$, 于是式(10)变为

$$M^3 + \tau M = h. \quad (11)$$

在温度达到居里点时, $\tau = 0$, 代入方程式(11)得到:

$$M = h^{1/3}, \quad (12)$$

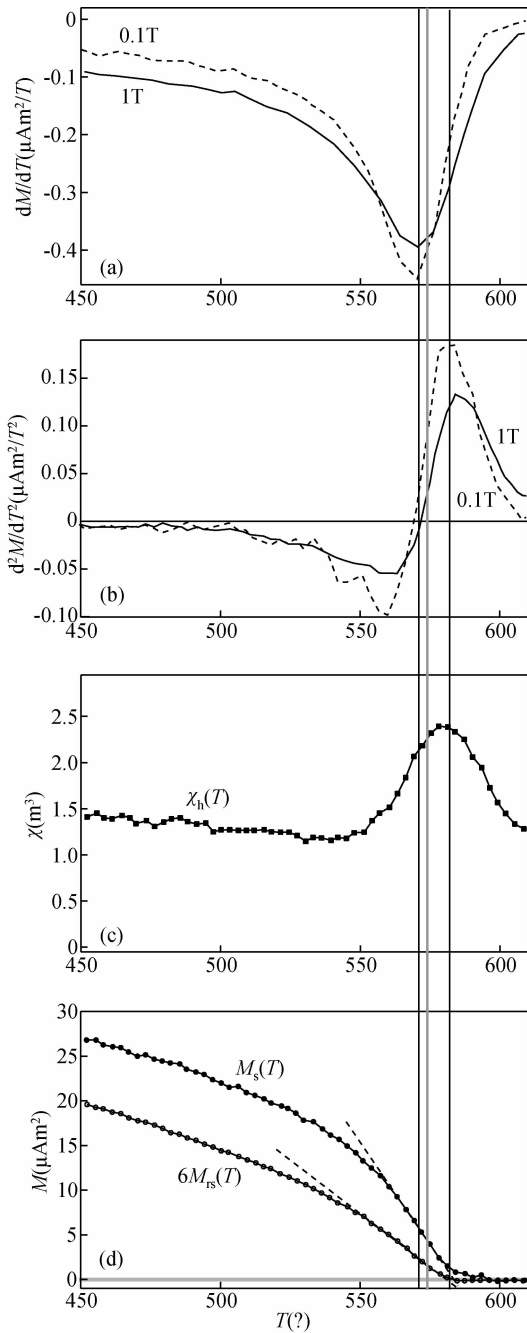


图9 不同外加场下磁化强度(图8a)对温度的一阶导数(a)、二阶导数(b)以及高场磁化率($\chi_h(T)$)(c)、饱和磁化强度($M_s(T)$)和饱和剩磁($M_{rs}(T)$)(d)随温度的变化曲线(Fabian *et al.*, 2013)

黑色竖实线是一阶导数最小值和二阶导数最大值对应的温度,灰色竖线代表图8(b)所获得的居里温度574℃.

Fig. 9 Temperature dependence of first derivative (a), second derivative (b), high-field susceptibility $\chi_h(T)$, $M_s(T)$, and $M_{rs}(T)$

The black solid vertical lines define the temperature interval between zero of the first derivative and maximum of the second derivative, while the gray vertical line indicates $T_c = 574^\circ\text{C}$ as derived from Figure 8b.

根据该关系式,我们可以通过绘制 M^3 与 h 在Arrott图(Arrott, 1957)中的相关性来确定 T_c ,这也是在物理学中一种被广泛应用的一种确定纯矿物 T_c 的方法.或是绘制 M^3/h 在不同温度下随 h 变化的相关性图,当在高的 h 值领域 M^3/h 值随 h 的增加不再变化,而是接近一个常数,这时曲线所对应的温度即为 T_c .如图8b所示, $(M(B)/M(1T))^3/B$ 值在高场段接近于常数1时所对应的温度574℃为该样品的居里点.但是该方法的缺点是当受其他磁性矿物影响时,方程(12)中的指数则会变化.

可见,要获取 M^3/h 在不同温度下随 h 变化的相关性图,就得同时测量 M 、 h 和 T 这三个变量.具体测量方法为,当温度从 T_i 加热到 T_{i+1} 时,样品首先在零场下加热到 T_{i+1} ,然后增加场到最大场(例如1.5 T)(为了缩减测量时间,可以增大测量磁场间隔(例如 $\Delta H = 50$ mT)),程序测量温度为 T_{i+1} 时的 $M_{si}(H, T_{i+1})$ (值得注意的是,这里外场为零时测得的初始饱和磁化强度是在温度 T_i 时获得的),接着撤掉外加场继续加热到下一个温度点.该方法在测量传统 M_s-T 曲线的基础上,在每个温度点测量 $M-H$ 曲线,即测量每个温度点的1/4段磁滞回线,最后获得一个二维的数据库,而不是一条单纯的曲线.目前配备有高温装置的MicroMag 3900振动样品磁力仪(VSM)可以实现这种测量.

依据以上测量方法获得的数据可以绘制不同外加场下磁化强度随温度($M-T$)的变化曲线(图8a)、饱和剩磁随温度($M_{rs}-T$)的变化曲线(图9d)以及高场磁化率随温度(χ_h-T)的变化曲线(图9c),当然还可以获得饱和磁化强度随温度(M_s-T)的变化曲线(图9d)以及Arrott图(图8b).这些曲线都可以用来确定 T_c .图9中对这几种曲线所获得的 T_c 进行对比.我们发现磁化强度对温度的一阶导数 M' (图9a)的最小值以及二阶导数 M'' (图9b)的零值在测量误差范围内几乎不随外加场的强度变化,但是他们对应的温度571℃略低于Arrott图(图8b)所确定的 $T_c = 574^\circ\text{C}$.而 M'' 的最大值却受外加场强度的影响比较大(图9b),通常会比Arrott(图8b)图的 T_c 高出大约10~15℃.但是 M'' 的最大值(图9b)却与传统双切线法所获得的居里点(图9d)较一致,表明双切线法容易高估 T_c .同时我们也发现 M_{rs} 在温度达到574℃时并未消失为零(图9d),这个残留剩磁可能是由于天然样品的物质不均一性引起的,该不均一性导致 T_c 的分布很可能是一个温度范围.我们把 M_{rs} 消失时对应的温度作为 T_c 的上限. χ_h 的峰值对应的温度(图9c)仅仅比Arrott(图8b)图的 T_c 高出约5℃,可见 χ_h 的峰值与Landau理论得出的 T_c 几乎是一致的.

Fabian等(2013)认为由于饱和磁化强度的变化、超顺磁行为、磁旋转以及磁畴壁移动等都会对 T_c 的位置产生影响,初始磁化率以及高场曲线对 T_c 的估计都会有偏差,导致传统方法测量的 T_c 都与实际有偏差.而Fabian等(2013)新提出的测量方法仅仅通过在传统的测量步骤中添加1/4段磁滞回线的测量,却可以获得Arrott图等多种曲线来准确确定 T_c .

4 讨论与结论

4.1 本文简要叙述了获取 T_c 的几种热磁测量技术.其中,

饱和和磁化强度及磁化率随温度的变化曲线测量简单、方便且易分析是目前使用最广泛的两种曲线。但是由于磁化率同时也受颗粒粒度、超顺磁行为等影响,因此 χ - T 曲线往往比 M_s - T 曲线更复杂,更难以确定 T_c 。测量不同温度下1/4段磁滞回线,尽管测量相对复杂,但是从测量时间上是利用升温的间隙测量磁滞回线,因此整个测量时间并没有增加。但是却可以同时获得多个测量参数,进而绘制Arrott图(图8b)等多个曲线图,并综合多种方法获得准确的 T_c 。在仪器便利的条件下测量不同温度下1/4段磁滞回线是一种很有应用前景的测量方法。

4.2 对基于热磁曲线获取 T_c 的分析方法本文作了简要综述。双切线法(Grommé *et al.*, 1969)是最简单、直接、方便的方法,也是应用最广的方法。但是该方法无法分辨矿物转化和居里转换,且当转换范围较宽时该方法容易高估 T_c 。求导法是对曲线转折点的进一步确定,同样无法区分矿物转变和居里转变。Moskowitz(1981)的外推法是基于物理原理,使用实测数据计算 T_c ,比双切线法更客观。此外,外推法的另一个优点是使用的数据低于 T_c ,不受居里转换宽度的影响,但缺点是只能获得居里点最高的那个矿物的 T_c 。 χ - T 曲线峰值法只针对单畴磁性矿物颗粒。1/ χ 法(Petrovsky and Kapička, 2006)基于磁性矿物在 T_c 之上呈现顺磁性的特征求取 T_c ,但是该方法只能给出居里温度的上限,因为磁性矿物在温度达到居里点时并不是立刻变为顺磁性,而是经历一个短程有序的过程,该过程与顺磁居里温度的间隔由几度到几十度不等。Fabian等(2013)提出的新的测量方法可以同时获得 M^3/h - T 、 M_s - T 、 M_{rs} - T 、 χ_h - T 、 M_s - T 等曲线。Fabian认为 M^3/h - T 图中 M^3/h 接近常数时对应的温度为 T_c , χ_h - T 的峰值以及 M_s - T 曲线的最小值所对应的温度与该 T_c 较接近。此外,该方法还可以有效地分辨出多种磁性矿物混合的样品中居里转化温度低于最大居里温度的磁性矿物的 T_c 。总之,由于天然样品的复杂性,通常我们需要综合多种分析方法来确定样品的 T_c 。

致 谢 感谢审稿专家和编辑部的大力支持。

References

Arrott A. 1957. Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms[J]. *Physical Review*, 108(6): 1394-1396.
 Belov K P. 1959. *Magnetic Transitions*[M]. New York: Consultants Bureau.

Collinson D W. 1993. *Methods in Rock Magnetism and Palaeomagnetism: Techniques and Instrumentation*[M]. London: Chapman and Hall.
 Fabian K, Shcherbakov V P, Mcenroe S A. 2013. Measuring the Curie temperature[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 14(4): 947-961.
 Grommé C S, Wright T L, Peck D L. 1969. Magnetic properties and oxidation of iron-titanium oxide minerals in Alae and Makaopuhi Lava Lakes, Hawaii [J]. *Journal of Geophysical Research*, 74(22): 5277-5293.
 Hopkinson J. 1889. Magnetic and other physical properties of iron at a high temperature [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, A180: 443-465.
 Krupička S. 1969. *Physics of Ferrites and Related Magnetic Oxides* [M]. Prague: Academia.
 Landau L D, Lifshitz E M. 1980. *Statistical Physics* [M]. 3rd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann.
 Lattard D, Engelmann R, Kontny A, *et al.* 2006. Curie temperatures of synthetic titanomagnetites in the Fe-Ti-O system: effects of composition, crystal chemistry, and thermomagnetic methods [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111(B12): B12S28, doi: 10.1029/2006JB004591.
 Leonhardt R. 2006. Analyzing rock magnetic measurements: the RockMagAnalyzer 1.0 software [J]. *Computers & Geosciences*, 32(9): 1420-1431.
 Lichtenstein A I, Katsnelson M I, Kotliar G. 2001. Finite-temperature magnetism of transition metals: an Ab initio dynamical mean-field theory [J]. *Physical Review Letters*, 87(6): 067205, doi: 10.1103/PhysRevLett.87.067205.
 Liu C C, Deng C L, Liu Q S, *et al.* 2010. Mineral magnetism to probe into the nature of palaeomagnetic signals of subtropical red soil sequences in southern China [J]. *Geophysical Journal International*, 181(3): 1395-1410.
 Moskowitz B M. 1981. Methods for estimating Curie temperatures of titanomagnhemites from experimental J_s - T data [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 53(1): 84-88.
 Petrovsky E, Kapička A. 2006. On determination of the Curie point from thermomagnetic curves [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 111(B12): B12S27, doi: 10.1029/2006JB004507.
 Wehland F, Alt-Epping U, Braun S, *et al.* 2005. Quality of pTRM acquisition in pyrrhotite bearing contact-metamorphic limestones: possibility of a continuous record of Earth magnetic field variations [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 148(2-4): 157-173.
 Zhu G K. 2005. *Paleomagnetism—Foundation, Theory, Method, Achievement and Application* (in Chinese) [M]. Beijing: Science Press.

附中文参考文献

朱岗昆. 2005. 古地磁学—基础、原理、方法、成果与应用 [M]. 北京: 科学出版社.