

极低温度的获得方法——波墨朗丘克制冷和核绝热去磁

钱永嘉 冉启泽

(中国科学院物理研究所)

很接近于绝对零度的1K以下的温区,一直受到物理学家的重视,很多领域的多种研究工作已被扩展到该温区^[1].自1908年获得液He⁴以来,已经有好几种方法被发展来获得1K以下的温度.降低液He⁴表面的蒸汽压可以方便地获得1K左右的温度,经过特别设计的He⁴恒温器甚至可以得到0.5—0.6K的温度^[2],但这并不非常方便而很少被人采用.

获得1K以下温度的方法主要有顺磁盐的绝热去磁、He³恒温器、稀释制冷机、波墨朗丘克(Pomeranchuk)制冷和核绝热去磁.顺磁盐绝热去磁制冷的方法发展最早,三十年代起就有成功的实验.关于它的原理和实例在相当多的教科书或低温实验技术书籍中都能找到.利用He³-He⁴混合液特性制冷的稀释制冷机是六十年代发展起来的新制冷技术.由于它的结构简单、操作方便、使用可靠等优点,几乎已成为现代各种低温、固体物理和基本粒子实验室的常规设备.它所能达到的最低温度也由于工艺的不断改进而越来越低,一般均能达到10mK左右,经过仔细设计的据称已达到2mK^[3].关于它的原理^[4]已有详细介绍.中国科学院物理研究所的一个小组也初步试制成功,最低温度可达34—40mK^[5].

利用液体和固体He³特性的制冷方法——波墨朗丘克制冷能获得较稀释制冷机更低的温度,国内尚无详细介绍.核去磁制冷的原理与顺磁盐去磁基本相同,提出并实现核去磁制冷也比较早.但是近年来该技术得到很大进展,并且已能作为一种制冷技术用于物理实验中,故本文仅对后两种方法的原理、实验实例等作一些稍为仔细的介绍.本文主要取材于文献[6].

一、波墨朗丘克制冷

图1是He³在极低温度下的溶解曲线,它的反常特性是很明显的.溶解压P在T=T_{min}=0.319K时经过一个极小值,然后随温度的降低而增加.在T=T_{min}时,dP/dT=0;在T<T_{min}时,dP/dT<0;在T>T_{min}时,dP/dT>0.按照克拉伯龙-克劳修斯方程

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_L - S_S}{V_L - V_S},$$

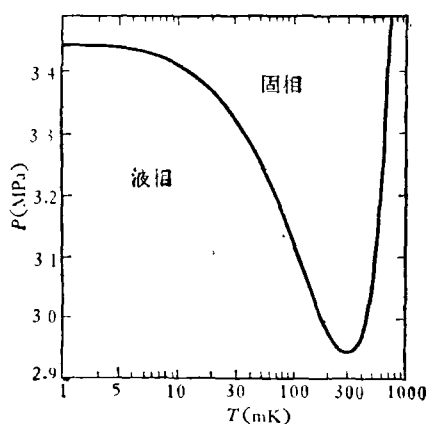


图1 He³在低温下的溶解曲线

其中S_L和S_S分别是液相和固相的熵,V_L和V_S为液相和固相的比容.实验证明在T<T_{min}时V_L比V_S大,由于dP/dT<0,可得S_L-S_S<0,即固相的熵大于液相的熵.因此,在T<T_{min}时将液体He³绝热压缩,使液体变为固体则有降温效应产生.这样一个降温过程原则上是单次的,当He³全部变成固体时降温过程即结束.此效应系波墨朗丘克首先于1950年提出故称波墨朗丘克制冷.

图2是He³的固相和液相的温熵图,图的上半部画有同一温区的溶解曲线.将液态He³绝热加压时在溶解曲线上由x移到y,而在温熵图上则相应于水平地从液相的温熵曲线上的x点移到固相温熵曲线上的y点,两点的熵值相等,但y点的温度较x点低很多.波墨朗丘克制冷功率可用下式表示:

$$\dot{Q} = T(S_S - S_L)\dot{n}_s,$$

式中 \dot{n}_s 是He³由液相变为固相的速率.

下面定性说明一下为什么He³固相较液相有较大的熵.这个现象似乎不好理解,因为液相中的He³比较自由,而固相中的He³则处在组成面心立方晶格的格点上,行动并不自由.但是如果考虑到He³核的自旋时,情况就不同了.He³的核由一个中子两个质子组成,服从费密-狄喇克统计,在液相中He³原子

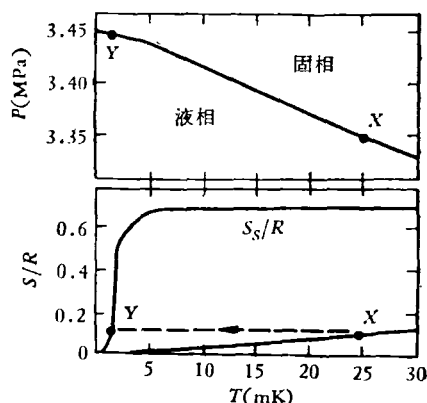


图2 说明波墨朗丘克制冷的 He³ 的熵图和相图

的行为与金属中的自由电子相似。由于泡利原理，在一个能级上能排列两个自旋相反的 He³ 原子，而 He³ 之间的交换作用又不足以使自旋平行排列，因为平行排列相当于增大费密球的直径，增加系统的总能量，这在内能上是不利的。因此，在液相中 He³ 原子的动能较小，在较高的温度下即有高度的配对有序，熵值下降很快。而固相中的 He³ 核虽处在格点上，在一级近似下其熵值为 $R \ln 2$ ，直到相当低的温度时自旋间的偶极作用能与 kT 相近时，才开始有序，而使熵有明显的下降。同时又由于 He³ 有较轻的质量，零级振动较大，在接近 1—2mK 时，交换作用已足够强而使 He³ 自旋自发取向，产生反铁磁性有序。因此，在一定的低温范围内固态 He³ 的熵要高于液态 He³ 的熵。由此可以看出，波墨朗丘克制冷能达到的极限温度约为 1—2mK。

如何对 He³ 室进行绝热压缩实现制冷是一个相当困难的问题。由图 1 可知，一根装有 He³ 液体与外部较高温度相连的管子，当管内压力超过 $P = P_{min}$ 时，在温度正好处于 T_{min} 的那段管内的液态 He³ 就已凝成固相，不可能再用连接管由外部加压的办法继续增加 He³ 室的压力，只能采用所谓“挤压” He³ 室的办法。“挤压” He³ 室的机械功由下式表示：

$$dW = P(V_S - V_L)dn_3$$

由于 $dQ = T(S_S - S_L)dn_3$ ，由此得出

$$\frac{dQ}{dW} = \frac{T(S_S - S_L)}{P(V_S - V_L)} = \frac{T}{P} \frac{dP}{dT}$$

将适当的数据代入上式后，可知当 $T = 8mK$ 时， $dQ/dW = 1\%$ ，即制冷量仅为机械功的 1%。如果有 1% 的机械功转变成热能，就不能得到制冷效果。就是这个原因，使得在波墨朗丘克提出该制冷效应后的若干年内没有被付诸实践。

已经在 He³ 室内形成的固体 He³ 在继续挤压时被压碎是波墨朗丘克制冷的另一个摩擦热的来源。例如，从起始温度 $T_i = 0.17K$ 开始挤压，按热力学关系

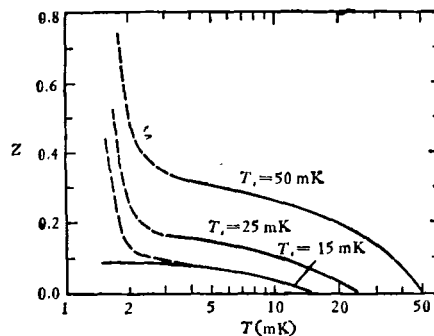


图3 不同起始温度时 He³ 室内的固相成份 Z 与温度的关系

推算最低温度可达 3mK，但由于在 50mK 时已有 70% 的固体形成，大大限制了最低温度的获得。图 3 是在不同的起始温度下，固体 He³ 成份与温度的关系，虚线部份表示尚不完全肯定的结果。由图 3 可见， T_i 越低则在相同的温度下固相的成份越少，因而能获得较低的最终温度，同时也有可能获得较长的制冷时间。例如，当 $T_i = 25mK$ 时， $T = 3mK$ 时的固相成份 $Z = 0.2$ ，即尚有 80% 的液体可供固化，此时慢慢地挤压 He³ 室，能够使 He³ 室在最低温度保持数天，制冷过程由单次操作型变成半连续操作型，这对实验来说是非常有利的。因此，一般都用稀释制冷机作 He³ 室的预冷级，使起始温度尽可能的低，以便获得良好的制冷效果。另外也有人在 He³ 室中加活性炭以抑制固态 He³ 的形成速度而达到较低的温度^[7]。

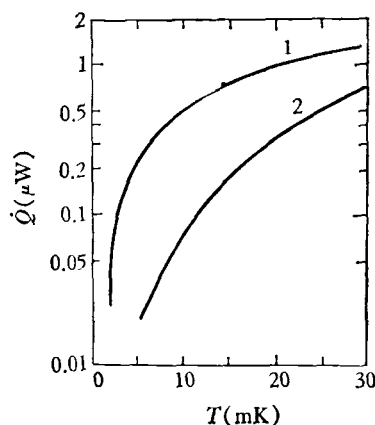


图4 波墨朗丘克制冷与稀释制冷的制冷功率比较 (He³ 的固化速率与稀释制冷的循环速率相同)
1 为波墨朗丘克制冷；2 为稀释制冷

图 4 是波墨朗丘克制冷与稀释制冷的制冷功率比较。在所示的温区内前者较后者有较大的制冷功率和能达到更低的温度。但是，目前波墨朗丘克制冷仍局

限于 He^3 本身性质的研究,作为冷却其它样品的冷源使用尚没有例子,其原因是它的操作及使用的复杂性所致。

由于挤压所造成的摩擦热的困难,直到 1965 年波墨朗丘克制冷效应才被实验所证实,非常成功的制冷装置则在 1969 年以后才相继出现。图 5 是 Johnson 等人制作的 He^3 室,用稀释制冷机的混合器作预冷级,

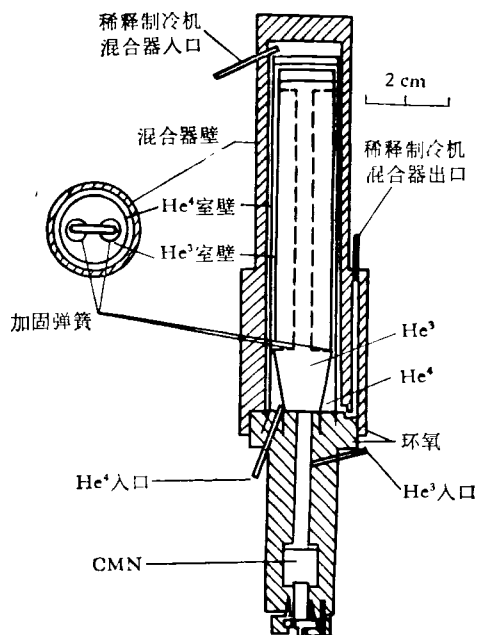


图 5 Johnson 等人的波墨朗丘克制冷 He^3 室结构

冷却至 29mK。 He^3 室用一根滚压成扁平的铜镍管制成。为增加强度,两边焊两根切开口的细铜镍管,扁平管的下端成喇叭口埋在环氧玻璃钢中密封。在输送 He^3 的管子内压力超过 P_{\min} 而发生堵塞后,依靠增加 He^4 部份的压力挤压 He^3 室。由于卡皮查热阻的原因,预冷时间需要 2—3 天,由于同样原因,预冷级与

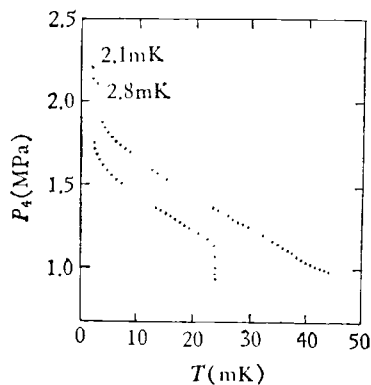


图 6 图 5 装置的冷却曲线 (P_4 为 He^4 室加的压力)

He^3 室之间不需要热开关作绝热。图 6 是图 5 所示的 He^3 室的降温曲线。图 7 是一个“静水压”型的波墨朗丘克空

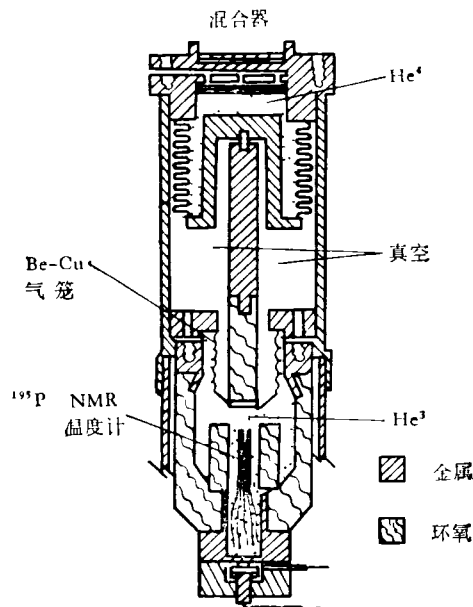


图 7 “静水压”型波墨朗丘克空

室。它的预冷级也是稀释制冷机的混合器,用两个气笼作压力放大器,使用较小的 He^4 压力(0—1MPa)即可使 He^3 固化,能达到的最低温度在 3mK 以下, He^3 超流相变就是在该装置上被首次发现的。

虽然波墨朗丘克制冷已经作为有效的制冷方法在实验室中使用,但其本身由于涉及到 He^3 液相和固相的性质,以及固相 He^3 在外磁场中的特性,还有一些需要研究清楚的问题,例如有人预计在 $B_c = 7.4\text{T}$ 的场强下, $T_i = 10\text{mK}$ 时,最低温度可达 0.8mK,而在零场下仅能达 1.3mK, $T_i = 3\text{mK}$ 时则分别能达到 0.4mK 和 0.9mK。并且可以用加磁场的办法来控制固化的位置等都值得进一步研究。

二、核绝热去磁

核去磁制冷的原理与顺磁盐相同,不同的是用核的自旋磁矩而不是电子磁矩作制冷剂。核磁矩较电子磁矩弱~2000倍,因此为了获得同样百分比的熵降,要求较顺磁盐大 2000 倍的起始磁场和起始温度的比值 B_i/T_i ,即核去磁要求更高磁场和更低的起始温度。一般 $T_i \leq 10\text{mK}$, $B_i \geq 3\text{T}$,核矩之间相互作用较顺磁盐低很多,因而由核去磁达到的最低温度也比顺磁盐的低很多。例如铜约为 0.1 μK 。而且核磁矩不需要附加结晶水之类增加间距,可以由金属直接作核制冷样品,因而磁矩密度大,磁比热亦高,可以获得长的保冷时间。核去磁能达到的温度由下式表示:

$$\frac{(B_i^2 + b^2)^{1/2}}{T_i} = \frac{(B_f^2 + b^2)^{1/2}}{T_f}$$

脚标 f 表示退磁的终值, b 表示核磁矩相互作用的等效内场。常用作核去磁样品铜的 $b = 0.3\text{mT}$ 。在有外部漏热的情况下, 实际能达到的温度较上式高。早期的核去磁均用顺磁盐去磁作为预冷级, 现在多采用稀释制冷机作为预冷级, 超导热开关作为核样品与预冷级之间的热阀。图 8 是核去磁的示意图。

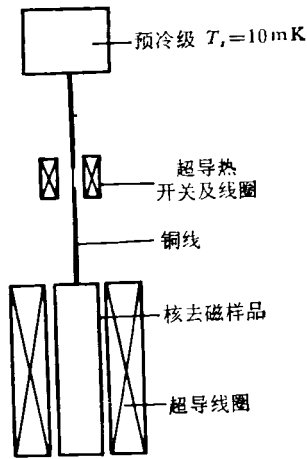


图 8 核去磁制冷的示意图

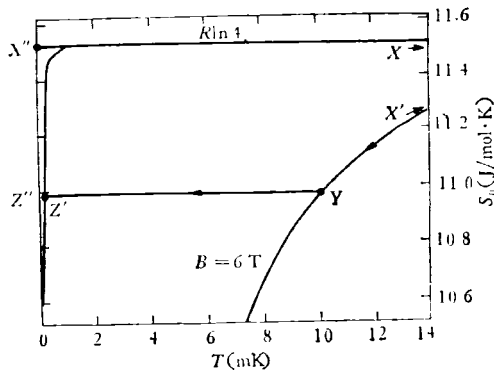


图 9 一克分子铜的核的温熵图
(用来说明核去磁的过程)

图 9 是铜核的温熵图。由此图可看出由 $X \rightarrow Y$ 的磁化过程不是在等温情况下进行的, 而是先在 1K 左

右加磁场磁化, 并将超导磁体转入持续电流工作状态, 然后再在恒定磁场下降温到核去磁的起始温度 T_i ($\sim 10\text{mK}$)。这样做可以避免因等温磁化而必须缓慢加场所造成的超导磁体电流引线的过多焦耳热的产生, 在降温过程中要从核样品移走的较多的热量, 这对稀释制冷机而言完全可以胜任。

核去磁降温是在核自旋系统取得的。它可以降低核的温度, 也可以用来冷却该样品本身的电子和晶格的温度或外部的样品。一般称前者为核冷却, 而后者为核制冷。核与核之间、核与电子或晶格之间的热平衡的快慢可用被称为弛豫时间的参量来表示。弛豫时间越长, 达到热平衡的时间就越长。用 τ_2 表示核-核弛豫时间, τ_1 表示核-电子弛豫时间。 $\tau_2 \ll \tau_1$ 是获得单独的核温度的必要条件。电子-晶格弛豫时间对于一般电阻较大即电子声子相互作用较强的金属来说是很短的。因此, 可以认为电子与晶格经常处于相同的温度 T_e 。 τ_1 也就可以代表核-晶格的弛豫时间。如果核样品与预冷级之间没有热阀, 则 $T_e \equiv T_i$ (起始退磁温度), 由于金属的 τ_1 较小, 所以退磁后核温度的回升很快, 例如 Kurti 等由 $T_i = 12\text{mK}$, 退磁后得 $1\mu\text{K}$ 后, 仅在 2 分钟内就由 $1\mu\text{K}$ 升温到 10mK 。降低起始温度 T_i , 可得到更低的温度和较长的升温时间。例如 Spohr 用 $T_i = 2\text{mK}$, 退磁得到 $0.2\mu\text{K}$ 。升温到 $10\mu\text{K}$ 的时间是 20 分钟。

在核样品与预冷级之间装置超导热开关, 预冷结束切断热阀, 去磁降温, 则可将核样品本身的电子与晶格冷却。在一个理想的退磁过程中 T_e 是紧随核温度 T_n 变化的, 但在有外部漏热时, T_e 和 T_n 有明显的差别, 漏热越大, 差别就越大。在一定的外部漏热条件下, 欲获得最低的电子温度 T_{fe} , 要求去磁到一个最佳的剩余场 B_f , 同时 $B_f \approx 0$ 可以维持较长时间低温和提高升温过程所吸收的热量。表 1 以铜为例, 说明不同的起始条件和去磁后的剩余场的影响。

虽然研究过几种适用于核去磁制冷的金属, 但至今只有铜和铟被实际用来作核制冷材料。理论上钒、铌等金属也是很合适的材料。为了防止退磁过程中涡流热的产生, 核样品要做成相互绝缘的细丝或颗粒, 例如 Berglund 等人用 70000 股相互绝缘的直径为 0.05mm 的铜丝作样品。同时, 还要求样品足够的坚硬, 以

表 1

B_i	T_i	B_f	T_{fn}	T_e	ΔQ	Δt	Q
起始磁场 (T)	起始温度 (mK)	剩余场 (mT)	核温度 (μK)	电子温度	升温吸热 $\mu\text{J/mol}$	$T_{fn} - T_i$ 升温时间	漏热 nW/mol
6	10	0	0.5	0.7(mK)	0.57	10min	1
6	10	19	32	62(μK)	36	10h	1
10	10	32	32	43(μK)	100	20h	1

防由于松散而引起细丝之间的摩擦热,用环氧树脂将铜丝粘在一起是常用的方法之一。

图 10 介绍的是一个使用超导磁体,又被用来冷却外部样品 He^3 的很有特色的核去磁制冷装置。按温度的获得共分四级:减压液 He^4 得 1.1K,减压液 He^3 得

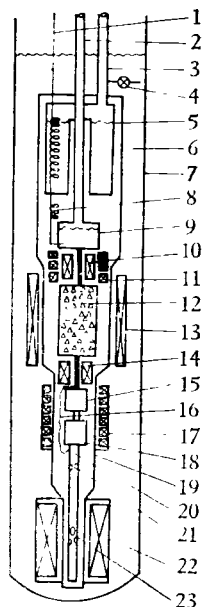


图 10 Stolta 的核去磁恒温器

1. He^3 进入管; 2. He^3 抽出管;
3. He^4 抽出管; 4. He^4 液阀;
5. 1.1K He^4 液池; 6. 液 He^4 ;
7. 杜瓦; 8. 流阻; 9. 0.3K He^3 池;
10. 上热开关和磁体; 11. 补偿磁体;
12. CMN 盐; 13. CMN 盐磁体;
14. 下热开关和磁体;
15. SQUID 装置; 16. 热线热敏;
17. 保护磁体; 18. 样品盒;
19. 真空夹具; 20. 铜丝束;
21. NMR Helmholtz 线圈; 22. 超导磁体;
23. NMR Helmholtz 线圈

0.35K, 顺磁盐绝热去磁达 10—15mK, 最后一级是用 12000 根直径为 $40\mu\text{m}$ 用环氧粘合的铜丝作成的核样品,去磁后达到 0.25mK 的整体温度。可将 He^3 样品冷却到 1mK 以下。在十个小时内温度维持在 5mK 以下。此例是核制冷用于实际使用的一个鲜明例子。核去磁制冷的其它装置可参阅文献[6]。

1966 年 Alshuler 提出一种称为超精细增殖核去磁的方法,即用较低的磁场使某些离子磁化,这些离子又在核位置产生很高的超精细磁场,这样使用一个较低的外磁场就能得到较高外场一样的制冷效果。Andres 等人用金属间化合物作样品实现了这样的制冷。表 2 列出了实验结果,其中单晶 PrPt_3 的数据说明利用 PrPt_3 单晶的磁化率的强烈各向异性,使一个较低的外场沿六角结构的 c 轴即可在较高的起始温度下去磁达到很低的温度。表 2 的数据还说明用超精细增殖核去磁方法可以达到与波墨朗丘克制冷相同数量级的低温。如果能找到更合适的金属间化合物,更低温度的获得也是可能的。

上面讨论的是核去磁制冷,有时为了研究核本身的行为,例如核自旋的自发磁化等问题,往往希望与晶格绝热,使能获得单独的核温度即核冷却。由于绝缘体没有自由电子作媒介,核与晶格之间的弛豫时间长达数日甚至几个星期,因此绝缘体是理想的核冷却样品。以 CaF_2 中的 F^{19} 核为例,其 $b = 0.2\text{mT}$ 。当

$B_i = 2.7\text{T}$ 时可得 $T_{fn}/T_{in} = 7 \times 10^{-5}$ ($B_f = 0$), 故 10mK 的起始温度即可获得 μK 级的核温度。但由于核-晶格弛豫时间过长,用普通预冷方法不能使核取得预冷级的温度。Chapellier 等人采用被称为“固态效应”的方法预冷 F^{19} 核,使它达到 4mK 的预冷温度。再

表 2

	B_i	T_i	B_f	T_f
PrPt_3	2T	60mK	0	3.5mK
Pr^{113}	2T	60mK	17mT	1.5mK
单晶 PrPt_3	3T	0.3K		3.3mK

采用旋转高频场的方法去磁降温,估计达到了 0.1—1 μK 的核温度,并在此温度下观察到了核自旋的反铁磁自发磁化。

核去磁的许多原理还可以用在高能物理实验的极化靶的获得中。一个非常有趣的实验是利用单晶硝酸铈钆的电子顺磁的各向异性,用旋转晶体或旋转磁场的方法从顺磁退磁到某个低磁场获得冷却,然后再将磁场退至零作核去磁,从而使核的自旋温度降至 0.1—0.6mK。由此,人们可采用所谓“核自旋制冷机”的方法来获得极化质子。例如在硫酸乙基钇 [$\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] 中用 Yb^{3+} 替代百分之几的 Y^{3+} , 则在 1—1.5T 磁场和 1K 温度下,以一定的频率旋转晶体可使 35% 的质子极化。

除了前面谈到的获得 1K 以下温度的几种方法外,还有人提出用超导体绝热加磁场制冷^[8]和 He^4 过冷^[9]等获得低温的方法,由于实用价值不大而不太受人注意,这里不作详细介绍了。

尽可能地减少外部漏热是所有获得极低温方法的共同问题,因此测量引线的安排,样品的支撑、悬挂以及防止振动等问题均是至关重要的问题,这里不作介绍,可参阅文献[10]的有关章节。

参 考 文 献

- [1] W. J. Huiskamp et al., *Rep. Prog. Phys.*, **36** (1973), 423.
- [2] J. M. Goldschvartz et al., *Cryogenics*, **16**(1976), 615.
- [3] G. Frossati, *Cryogenics*, **18**(1978), 490.
- [4] 阎守胜, *物理*, **4**(1975), 111.
- [5] 冉启泽等, *低温物理*, **1**(1979), 18.
- [6] O. V. Lounasmaa, *Experimental Principles and Methods Below 1K*, (1974).
- [7] I. Bukshpan et al., *Liquid and Solid Helium* (ed. C. G. Kuper et al.), (1975), 141.
- [8] M. Yaqub, *Cryogenics*, **1**(1960), 101.
- [9] F. A. Staas, et al., *Cryogenics*, **9**(1969), 422.
- [10] G. K. 怀特著,洪朝生等译, *低温物理实验技术*, 科学出版社, (1962).