

低温量热的应用

戴 闻

(中国科学院低温技术实验中心)

摘 要

本文概述了低温量热的发展历史和基本原理。按照绝热、非绝热和半绝热的分类,介绍了低温量热技术近年来的发展。又较为系统地介绍了低温量热在固态研究中的应用。以最近的实验结果为例,讨论如何从测量数据进行各种模式比热贡献的分解,如何通过比热研究抽取物质内部相互作用的信息。其中较为详细地介绍了对钷石榴石的比热研究,利用能级图将比热和磁化强度测量所获得的似为矛盾的结果统一起来。

所谓量热是指物质在温度升高的过程中对其所需热量的测量,由测量结果从而可以决定该物质的比热和各种形式的相变能。本文所涉及的低温量热是针对量子现象明显可见的温度区。

固态物质的能量包括晶格振动、传导电子以及磁系统的能量等等,它们各自的分布都是量子化的。在极低温下,物质处于能量的基态。随着温度的升高,能级从低到高逐步被占据,比热作为温度的函数恰恰描述了这一热的历史过程。因此说,比热反映了物质内部的能态分布。

相变是量热研究的另一个侧面。只要物质的状态越过相界,都将在量热实验中被探测到。

在获得了比热和相变能的数据之后,其他热力学量,例如内能、焓、熵和自由能等等,可以进一步导出。

一、低温量热学的发展

1819年,杜隆和珀替发现,固体材料的比热在室温下都近似等于 $25\text{J/mol}\cdot\text{K}$ 。后来认识到, $C = 3Nk_B = 3R$ 可以用经典的能均分定理解释。本世纪初比热研究扩展到了低温领域。1907年,爱因斯坦将普朗克量子论用于晶

格振动的研究,进而计算比热,不仅在室温得到了杜隆-珀替关系,而且还解释了低温下比热随温度下降而急剧减小的现象。1909年,欧根根据能斯脱的提议,制作了第一台绝热量热计,从而逐步形成了实验物理的低温量热学分支。能斯脱所提出的绝热脉冲量热法至今仍然是最精密的量热方法。目前,文献中所提出的量热方法已多达十余种,但可以归纳为三大类:绝热的、非绝热的和半绝热的。

七十年代微型计算机的出现,使能斯脱量热法“告别了”繁复和冗长,使实验者有可能把精力集中到直接获得的实验结果上^[1]。

非绝热量热主要包括弛豫方法和交流方

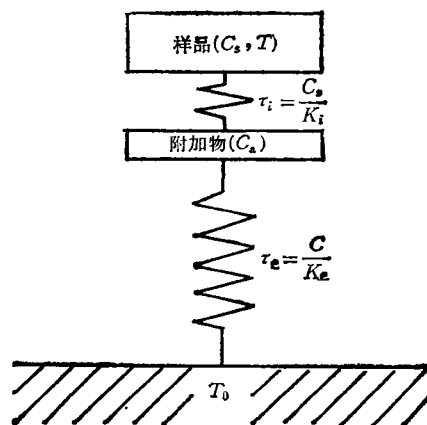


图1 测量比热的弛豫方法和交流方法

法。弛豫方法最先由 Giaugue 提出, 1972 年以来^[2], 它被广泛地用于决定液氮温区小样品的比热, 其基本原理如图 1 所示。从温度 T_0 开始, 样品(热容为 C_s)和附加物(热容为 C_a)被一恒定的功率 P 加热, 使之与恒温块(温度为 T_0)之间建立起一个稳态温差 ΔT 。此时, 通过热导 K_c 漏入恒温块的热流等于加热功率 P , 于是可以求得热导 $K_c = P/\Delta T$ 。然后切断加热电源, 样品的温度作为时间的函数将指数地衰减,

$$T(t) = T_0 + \Delta T \exp(-t/\tau_c), \quad (1)$$

$\tau_c = \frac{C}{K_c} = \frac{C_s + C_a}{K_c}$ 。作 $T-t$ 关系的曲线拟合, 求出 τ_c , 再利用先前求得的 K_c , 即可得到热容 C 。这个实验要求样品和附加物之间的内部热平衡时间常数 τ_i 远小于外部时间常数 τ_c 。

在交流方法中^[3], 使用频率为 $\omega/2$ 的交流电 ($I = I_0 \sin(\omega t/2)$, $P = I^2 R$) 加热图 1 中的样品, 结果在样品和恒温块之间的温差包括直流成分和交流成分

$$\Delta T(t) = 1/2 I_0^2 R \left\{ \frac{1}{K_c} - \frac{1}{\omega_c} \cos(\omega t + \alpha) \right\}.$$

用锁定放大器测量频率为 ω 的交流温度差 $\tilde{\Delta T}$, 在 $\tau_c \gg \tau_i$ 的条件下, 即可用

$$\tilde{\Delta T} = \frac{I_0^2 R}{2\omega_c} \quad (2)$$

算出热容 C , $C = C_s + C_a$ 。

所谓半绝热量热法是指差分扫描量热。被测样品(热容为 C_s)和参考样品(热容为 C_R)分别置于两个条件完全相同的样品包中, 它们有各自的加热器和温度计。两个样品包被同时以程序规定的速率 dT/dt 加热。于是对被测样品包, 有

$$P_s + P_a = (C_s + C_a)dT/dt; \quad (3)$$

对参考样品包, 有

$$P_R + P_a = (C_R + C_a)dT/dt, \quad (4)$$

其中 P_s , P_R 和 P_a 分别是用于加热被测样品、参考样品和样品包本身的加热功率。(3), (4)两式相减, 可得

$$\Delta P = P_s - P_R = (C_s - C_R)dT/dt. \quad (5)$$

在已知 C_R 的条件下, 测量功率差 ΔP , 即可求

得被测样品的热容 C_s 。特别是如果令参考样品包空着, 即 $C_R = 0$, 则

$$\Delta P = C_s dT/dt. \quad (6)$$

在实验中两个样品包与环境不一定要绝热。为了对挥发性样品进行研究, 甚至可以允许惰性气体流通过样品包。由于两个样品包的外部条件完全相同, 气流的冷却作用和外部环境炉子的加热作用在(3), (4)式的左端引入的附加项是一样的, 它将不影响功率差 ΔP 的测量结果, 自然也不影响热容 C_s 的测量结果。因此, 我们把差分扫描量热 (DSC) 法归于半绝热量热法。

差分扫描量热装置已有商品出售, 可用于 $120\text{K} < T < 700\text{K}$ 温区的比热和相变能的测量。对于 $T < 120\text{K}$, 需要实验者自己组建测量装置。有关内容请参考文献[4]。

二、低温量热在固态研究中的应用

1. 晶格比热

图 2 是金属 Cu 的频谱, 它是由中子非弹

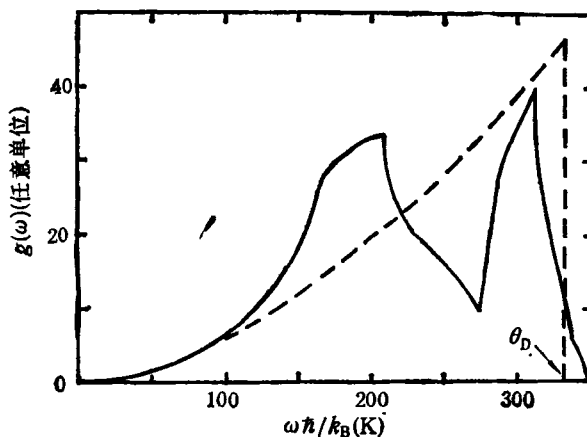


图 2 金属 Cu 的频谱(虚线是德拜近似)

性散射实验得到的。我们看到, 在低频段 $g(\omega)$ 的行为很接近抛物线。假定声速不随频率改变, 则上述 $g(\omega) \propto \omega^3$ 关系将适用于整个能区。1912 年德拜正是采取了这个近似, 计算晶格比热, 得到了比爱因斯坦更符合实际的结果。

在很低温度下 ($X = \frac{\theta_D}{T} > 15$), 德拜近似

给出 T^3 定律,即

$$C_L = 234R(T/\theta_D)^3, \quad (7)$$

这里 θ_D 称为德拜温度,它相应于德拜频谱中的截止频率,见图 2。在扩展的温区,德拜近似得到的 $C_L(T)$ 关系比较复杂。为了在计算机上运算方便,我们给出如下解析表达式:

对于 $2 < X < 15$,

$$C_L(T) = 3R \left\{ \frac{4\pi^4}{5x^3} - \sum_{n=1}^{\infty} \left[3(nx) + 12 + \frac{36}{nx} + \frac{72}{(nx)^2} + \frac{72}{(nx)^3} \right] \frac{e^{-nx}}{n} \right\}; \quad (8)$$

对于 $X < 2$,

$$C_L(T) = 3R \left(1 - \frac{X^2}{20} + \frac{X^4}{560} - \frac{X^6}{18144} \dots \right), \quad (9)$$

其中 $x \equiv \frac{\theta_D}{T}$ 。

德拜近似采用固定的 θ_D , 利用(7)–(9)式在不同的温区计算 $C_L(T)$ 。这仅仅适用于 $g(\omega) \propto \omega^2$ 的情况。而一般说来,这个条件并不满足。例如对于铜,从图 2 可以清楚地看到,在中温区由于热占据的模式多于德拜近似,实际的比热将大于根据低温 θ_D 计算的 $C_L(T)$ 值。对于实际晶体,如果我们仍然使用(7)–(9)式从实测的 $c_L(T)$ 计算德拜温度,则导出的德拜温度将随温度改变。此时,函数 $\theta_D(T)$ 可以描述真实频谱相对于 $g(\omega) \propto \omega^2$ 的偏离。

2. 传导电子比热

传导电子的热容问题在历史上促进了泡利不相容原理和费米分布的发现。现在知道,传导电子的比热正比于温度, $c_e = \gamma T$ 。

对于金属,其热容至少是晶格项和电子项二项之和。在超导材料的研究中,为了考虑德拜温度随温度的改变,通常将正常态的总比热 c_n 拟合一个级数,即令

$$c_n = \gamma T + \beta_1 T^3 + \beta_2 T^5 + \beta_3 T^7. \quad (10)$$

这里用三项表示晶格比热,在晶格比热不存在 T 线性项的假定下,我们有可能从实验数据导出正常态电子比热系数 γ 。图 3 是超导材料 $V_2Zr_{0.5}Hf_{0.3}Ta_{0.2}$ 的比热曲线^[2]。我们看到,如果仅仅采用 $T > 10K$ 的正常态曲线段来拟合

(10)式,误差将很大。为此我们采用熵限制,使零场下测得的超导态曲线段也参加拟合。根据二级相变无潜热,可得

$$\int_0^{T_0(T_0 \gg T_c)} \frac{c_s}{T} dT = \int_0^{T_0} \frac{c_n}{T} dT = \gamma T_0 + \frac{1}{3} \beta_1 T_0^3 + \frac{1}{5} \beta_2 T_0^5 + \frac{1}{7} \beta_3 T_0^7. \quad (11)$$

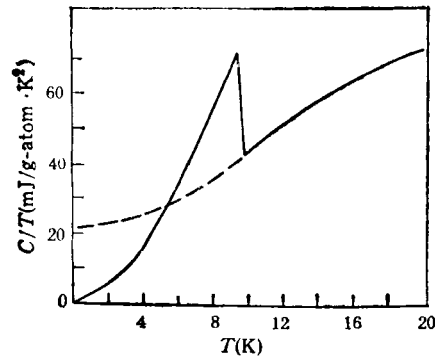


图 3 $V_2Zr_{0.5}Hf_{0.3}Ta_{0.2}$ 的比热(虚线是导出的 T_c 以下的正常态比热)

图 3 中的虚线就是用上述办法导出的 T_c 以下的正常态比热。它在 c/T 轴上的截距

$$\gamma = 21.5 \text{ mJ/g-atom} \cdot \text{K}^2,$$

即是我们要求的正常态电子比热系数。

通过量热决定的 $\gamma \propto m_{th} = (1 + \lambda)m_0$, m_{th} 叫作热有效质量, m_0 是自由电子质量,而 λ 称为有效质量增强因子。这种增强来源于电子同环境的相互作用。金属 Ag 中的传导电子可以认为是自由的, $\lambda_{Ag} = 0$, $\gamma_{Ag} = 0.65 \text{ mJ/g-atom} \cdot \text{K}^2$ 。巡游电子的有效质量非常大,例如在重费米子材料 UCd_{11} 中,电子比热系数 γ 高达 $70 \text{ mJ/g-atom} \cdot \text{K}^{261}$ 。

3. 磁比热(非合作过程)

量热研究不断向低温方向发展的原因,可以从磁比热的多样性得到说明。在对数尺度上的每一个温度段都包含着同样丰富的物质内部相互作用的有趣现象。这是因为不同形式的能量量子化的能级间隔差别极大。具体地说,具有永久磁矩的离子和原子核在不同的环境中产生种种附加能量。这包括局域电子的自旋轨道耦合;配位负离子的电场对电荷非对称分布的磁离子的相互作用——晶体场效应(对于稀土

离子是 1—100K 量级); 离子磁矩之间的相互作用——偶极和交换(对于稀土离子是 1—10K 量级); 由于原子核上非零的电子云密度所产生的费米接触相互作用 ($\sim 0.1\text{K}$); 核四极矩与非均匀电场的相互作用 ($\sim 10^{-2}\text{K}$) 以及离子磁矩和核磁矩在外磁场中的塞曼能。

新型高 T_c 超导材料 La-Sr-Cu-O 的低温比热在 30—300mK 的范围内具有明显的 T^{-2} 依赖关系^[7]。这被认为是 La^{139} , Cu^{63} 和 Cu^{65} 的核四极矩与梯度电场相互作用而引起的。这种相互作用给出一组能级 $\epsilon_i, i = -l, -l+1, \dots, l$ (对于 $\text{La}^{139}, l = 7/2$, 而对于 Cu^{63} 和 $\text{Cu}^{65}, l = 3/2$)。它在比热中表现为多能级系统的肖脱基圆峰, 而所观察到的 T^{-2} 行为正是肖脱基峰的高温尾。

稀土离子在晶体场中的能级数目从理论上可由其 J 量子数和所处晶格的对称性导出, 而

能级之间的距离则通常由光谱和量热实验决定。在钷石榴石 ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, 简称 GGG) 中, Gd^{3+} 离子的基态是 $^8S_{7/2}$, 由于激发态的微扰, 4f 电子云产生了非对称畸变, 结果在准立方对称的局域环境中发生能级劈裂。由于技术上的原因, 光谱实验未能测出其中 Gd^{3+} 离子的能级图。然而通过模型拟合比热在不同磁场下的肖脱基峰, 则可以导出 Gd^{3+} 离子诸能级的间隔以及它们在磁场中进一步劈裂的方式, 见图 4^[8]。

对于 GGG 的磁化率测量, 曾有人预言, 这种材料在 $T \sim 1.5\text{K}$ 时将发生反铁磁有序(因为在液氢温区测得的磁化率满足居里-外斯定律, 并且 $\theta = -2.3\text{K}$)。然而, 低到 0.3K 的比热测量却未发现比热反常尖峰。这个问题长期以来一直令人不解。现在利用 GGG 中 Gd^{3+} 离子的能级图(见图 4), 便可以把磁化率测量

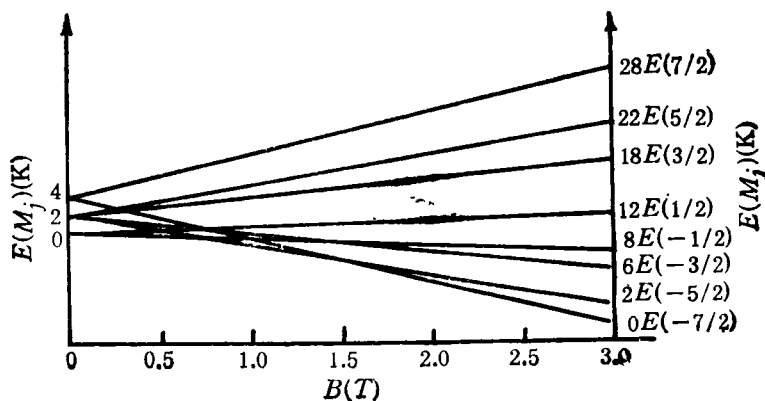


图 4 GGG 中 Gd^{3+} 离子的能级

和比热测量的结果统一起来。图 5 是利用能级图和玻耳兹曼分布计算的磁化强度 M 对温度和磁场的依赖关系, 并与实验值对照, 两者符合很好。根据图 4, 在低温强场的条件下, Gd^{3+} 离子将全部处于 $M_j = -7/2$ 的最低能态, 系统成为有序磁矩饱和。这种有序属于非合作过程, 因此在比热曲线上不表现为尖峰。上述方法原则上也可以用于计算其它 Gd^{3+} 离子化合物。

4. 相变

在一些系统中, 组元之间的相互作用是如

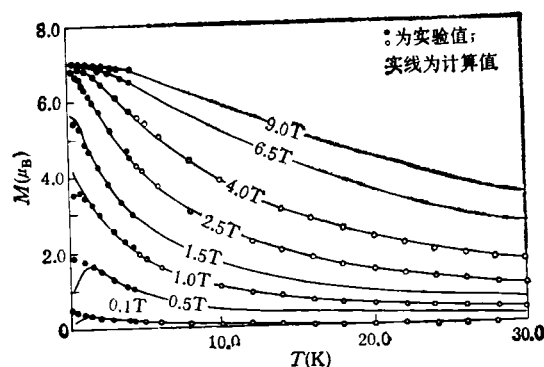


图 5 GGG 的磁化强度对温度和磁场的依赖关系

此之强,以至于一个组元的能态与它近邻组元的能态紧密相关,于是有序态可能由于相互合作的行动产生,这种现象称为相变。在相变温度附近比热表现为有限或无限的 λ 型尖峰。相变可分为三类:粗略地说,可以把伴随体积和熵的不连续改变的相变(具有相变潜热)称为第一类相变,把比热和热膨胀率发生不连续变化的相变(没有相变潜热)称为第二类相变,而把磁有序相变称为第三类相变,它涉及到更高级的自由能微商的不连续^[9]。在第一类相变中,比热在临界温度趋于无穷,而 $\Delta H = \int cdT$ 仍然是有限的。对于有序-无序相变,配位熵 $\Delta S = R \ln 2$,对于铁电相变, $\Delta S \sim \frac{R}{2} \ln 2$ ^[10]。对于其他第一类相变,相变能因材料而异,通常高温结构比低温结构具有较高的对称性和较高的无序度。在临界温度时比热呈现有限跳变的第二类相变,目前仅仅在超导转变中被观察到。

在铁磁系统中,当温度足够低时,热激发能 $k_B T$ 小于自旋间的相互作用时,自旋便以合作的方式规则地排列起来,系统成为铁磁有序。铁磁有序分为核自旋有序(例如,硝酸铈镁在 $T = 1.6\text{mK}$ 时出现的有序)和磁性离子的有序(铁磁、反铁磁和自旋玻璃等)。

对于有序相,在绝对零度时,所有的自旋被冻结在固定的方向;在有限温度时,某些格点上自旋的翻转将导致自旋波在晶体中传播。对于铁磁和亚铁磁,自旋波比热贡献正比于 $T^{3/2}$,对于反铁磁,这个贡献正比于 T^3 。必须指出,这两个关系仅仅适用于 $T \sim 0.5T_c$ 的中等温区,当温度很低或接近临界温度,自旋波理论的模型不再适用。

在临界温度附近,比热以不同的方式趋于无穷,对此许多的统计物理理论已作出。昂萨格于1944年得出二维伊辛模型的严格解。他指出:平方伊辛系统的比热在临界温度附近依对数关系对称地趋于无穷。早年这个结果只具有理论意义,最近的实验表明,确有一些材料,他们的磁有序出现在层状平面内,并且比热行为符合昂萨格的结果。具有三金红石结构的

NiTa_2O_6 就是这样一个例子。它的比热磁贡献尖峰以转变温度 $T_c = 10.5\text{K}$ 为对称。在磁有序相中的 Ni^{2+} 离子被认为很有可能在 ab 平面内实现某种反铁磁有序^[11]。

如果用 J 表示海森堡相互作用能,则它和临界温度之间的关系是

$$T_c = \frac{ZJ}{2k_B} \times \text{常数}, \quad (12)$$

这里 Z 表示近邻数,而常数因结构而异^[10]。公式的应用依赖于计算模型的选择,然而对于总磁熵,却可以给出一个普遍结果,即

$$S_M = R \ln(2s + 1),$$

s 代表自旋量子数。

5. 热力学函数

关于从比热导出热力学函数^[12],我们仅举一个超导研究的例子。超导态和正常态自由能密度之差正比于热力学临界场的平方,即

$$\Delta G(T) = G_n(T) - G_s(T) = \frac{H_c(T)^2}{8\pi}. \quad (13)$$

另外,

$$\Delta G(T) = - \int_T^{T_c} \Delta S(T) dT, \quad (14)$$

$$\Delta S(T) = \int_T^{T_c} \frac{c_n(T) - c_s(T)}{T} dT. \quad (15)$$

按照(10)式求出 $C_n(T)$,我们就可以利用(13)–(15)式求得热力学临界场 $H_c(T)$ ^[9]。进而可以求出比热在 T_c 的跳变 $\Delta C = (C_s - C_n)_{T=T_c} = \frac{T_c}{4\pi} \left[\frac{dH_c(T)}{dT} \right]_{T=T_c}^2$ 。这将有助于我们核对实验数据。

- [1] E. Gmelin et al., *J. Phys. E*, **14**(1981), 223.
- [2] R. Bachmann et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **43**(1972), 205.
- [3] P. F. Sullivan et al., *Phys. Rev.*, **173**(1968), 679.
- [4] R. Lagnier et al., *Cryogenics*, **17**(1977), 349.
- [5] 戴闻,陆果,阎守胜,低温物理, **4**(1982), 189.
- [6] Z. Fisk et al., *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 6360.
- [7] K. Andres et al., Preprinted by Walther-Meissner-Institut, FRG, (1987).
- [8] Dai Wen, E. Gmelin and R. Kremer, *J. Appl. Phys.*, to be published.
- [9] C. N. R. Rao et al., *Phase Transitions in Solids*, McGraw-Hill Inc., (1978), 20.
- [10] E. S. R. Gopal, *Specific Heats of Low Temperature*, Plenum Press, (1966), 167.
- [11] S. M. Eicher, Thesis, McMaster University, (1984).
- [12] 戴闻,物理, **14**(1985), 330.