

10⁻⁹K 温度下的核磁有序

电子可以发生自发磁有序,导致铁磁等现象的产生。同样地,原子核也可以自发地有序排列。由于核磁矩比电子磁矩小得多,自发的核磁有序只能在极低温下发生。在研究核有序的过程中,我们所得到的自旋温度在铜中低达25nK,在银中达到了2nK。

电子的磁性所产生的有序现象,温区从几个mK到高于室温,而在核中,只有当原子核的磁偶极矩的热运动能 kT 比它们的相互作用能小的时候,才会发生自发的磁有序。由于核磁矩比电子磁矩小三个数量级,而偶极相互作用正比于磁矩的平方,所以核自旋系统的有序要低于 μK 的温度。固体³He是个例外,它的强的零点运动造成的电子波函数的交叠导致了强的量子力学交换力。PrNi₅之类的van Vleck顺磁体也是这样。在上述例外的系统中,转变温度相当高,可达1mK。

本文讨论的实验工作是在赫尔辛基技术大学十七年的工作和最近四年在丹麦哥本哈根的Risø国立实验室中工作的成果。赫尔辛基的实验主要是对铜单晶磁化率的测量。从所得的磁场-熵相图可见,存在着三个反铁磁相。在Risø的工作是用中子散射观察核有序样品的(100)布拉格反射,揭示出了两个反铁磁相。赫尔辛基小组很可能在银中也达到了有序态,但结果还不很确定。不管怎么说,一个新的低温纪录——2nK,已经创造出来了。

在简单金属中,进行自发核磁有序实验的最重要的原因是理论上的要求。因为在固体中,原子核是最容易计算的磁系统:核自旋很局域,其磁自由度与晶格形变不相互耦合,而且自旋相互作用是已知的。在简单金属中,取向力主要来源于直接的偶极-偶极相互作用和Ruderman-Kittel间接交换力。有外磁场时还会出现Zeeman相互作用,但由于立方对称性,四极力为零。这样,哈密顿量可以写作

$$H = H_D + H_{RK} + H_Z.$$

各向异性的磁偶极项和Zeeman项准确已知。各向同性的Ruderman-Kittel相互作用是以传导电子为媒介,它们通过和原子核的散射而传递能量。在铜中,偶极相互作用和电子交换力是同一量级的,而在银中这种相互作用要弱得多,其中主要是电子交换力。在这两种金属中,由于晶格里原子核间特定的距离,预计有序相都将是反铁磁性的。

一、实验工作

1956年Nicholas Kurti和他的同事们在牛津所做的开拓性的关于铜的实验,证实了核去磁致冷的可行性。虽然那时的低温技术有种种限制,牛津小组仍成功地达到了1 μK 。在赫尔辛基,我们于1973年开始了铜的研究工作。首先在低的预冷温度 T_i 下加高场 H_i 使核自旋极化,然后绝热去磁到小磁场 H_f ,核即被冷到一很低的温度 T_f 。当自旋相互作用为主时, T_f 由公式

$$T_f = T_i(H_i^2 + h^2)^{1/2}/H_i$$

给出。在铜中,内偶极场 h 是0.36mT,在银中是0.04mT。可以预期,如果 $H_i < h$,且熵足够低,则Ruderman-Kittel作用和偶极相互作用在极低温下将导致核自旋系统的自发有序化。

必须注意到,在接近绝对零度时,同一样品同时具有两个不同的平衡温度——核自旋温度 T 和晶格及传导电子的温度 T_e 。在核有序实验中,这两个温度可以相差好几个数量级。

核系统达到热平衡的时间由自旋-自旋弛豫时间 τ_2 来标志。 τ_2 为ms数量级。而核自旋与传导电子间达到热平衡的过程则由自旋-晶格弛豫时间 τ_1 来决定。在低温下, τ_2 比 τ_1 小得多,这就使单独确定核自旋温度成为有意义的和现实的事情。自旋-晶格弛豫时间反比于

传导电子的温度，例如当铜中的 T_e 为 $50 \mu\text{K}$ 时， τ_1 为 3h 。

为达到所需的极低温度并维持足够长的时间，必须有一台特殊的级联制冷机。典型的作法如下：首先，将上部核磁级（第一级）磁化至 8T ，下部的第二级磁化至 7T ，然后用稀释致冷机把它们都冷到 $15-20\text{mK}$ 。这时断开稀释制冷机的混合室和第一级之间的超导热开关， 8T 的磁场分两步降到 20mT 。在铜样品中，这导致两级中传导电子和晶格温度都达到 $50 \mu\text{K}$ 。之后，第二级的样品再用 20min 左右的时间从 7T 的磁场退磁至零磁场，这就足以使核自旋进入 nK 温区了。由于处于 $50 \mu\text{K}$ 温度的传导电子系统的漏热，样品立刻开始缓慢升温。样品中的核自旋由低频交流磁化率测量监视，用 SQUIDS 作为敏感元件。

在这些实验中，定出核自旋系统的绝对热力学温度并不容易。我们必须直接应用热力学第二定律： $T = dQ/dS$ 。在顺磁区过程如下：开始时，磁场是 1mT ，核自旋熵是 S_1 ，这可以从磁化率测量中得知，因为这时样品还处于顺磁态方程适用的区域。然后，样品绝热去磁至零磁场，保持熵不变。这时自旋系统达到了很低的温度，但无法从磁化率测量结果直接推导这温度。接着给样品一已知的热量 dQ ，导致它的熵由 S_1 变到 S_2 ，再把自旋绝热磁化回至 1mT 。现在熵 S_2 可测，仍是利用磁化率测量结果，通过把磁化率 χ 与极化相联系及极化与熵联系而得到。这样，未知的零场低温即可得到

$$T = dQ/(S_2 - S_1).$$

在有序化的区域里测量更为复杂。磁化率是作为一个测温参数出现的，测温方式是

$$T = (dQ/d\chi)/(dS/d\chi).$$

二、对铜的磁化率测量

从 1973 年到 1986 年，我们在赫尔辛基对铜的磁化率进行了测量。在这一过程中，我们把铜原子核冷到了创纪录的 25nK 的低温。

我们以铜单晶为样品，在直角坐标的三个方向上测量了磁化率。晶体是一块平板， x 方

向厚 0.5mm ， y 方向长 5mm ， z 方向（也就是外磁场方向）长 20mm 。 z 轴大约是沿晶体 $[001]$ 方向的。

我们在几个终场下进行了实验。例如，当场为零时，磁化率 χ_x 和 χ_y 在最初 5min 里几乎是常数，而 χ_z 的变化很明显，有一个清晰的最大值。当场为 0.15mT 时，横向分量 χ_x 和 χ_y 和低场时表现相同，但纵向磁化率 χ_z 则在升温的开始阶段明显上升并达到一个最大值。当场为 0.20mT 时， χ_x 一直下降，而 χ_y 有一个低的极大， χ_z 则是平的。

从理论上来看，在奈耳 (Néel) 点以下，在垂直于子格子磁化强度的方向上，反铁磁磁化率应为常数，而平行于这一方向的磁化率则随温度趋于零而趋于零。这样，当场是零时，铜中的核磁化强度主要是沿着 y 方向，因为磁化率的变化在这个方向上最大；当场是 0.15mT 时，子格子的磁化强度在 y, z 方向的分量都不为零；当场达到 0.20mT 时， χ_x 的“顺磁”式的行为说明这时自旋倾向于沿外场排列， χ_y 的微小增加则表明磁化强度的反铁磁成分是平行于 y 轴的。

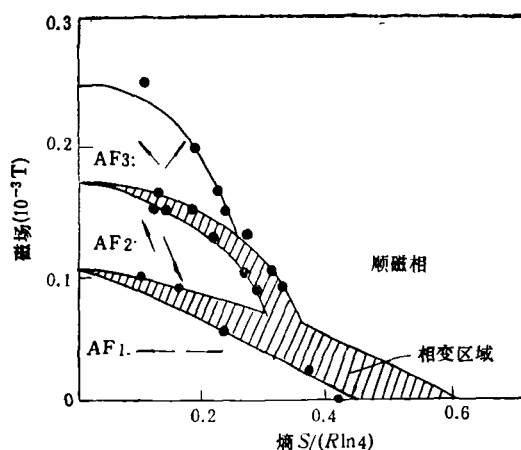


图 1 铜的磁场-熵相图

箭头表示三个反铁磁相的自旋相对于外场的方向，外场沿 z 方向，图中横轴为 y ，纵轴为 z ，而 x 垂直纸面向外

图 1 给出了铜的磁场-熵图。上述不同的自旋排列分别用 $\text{AF1}, \text{AF2}, \text{AF3}$ 标志，其中阴影区域是一级相变发生的地方。

三、铜的中子衍射测量

难度很高的中子衍射实验是在 Risø 的 DR-3 反应堆中进行的。由于磁化率测量无法给出有序结构的细节,合适的办法是利用中子衍射,因为原子核与中子的强相互作用的散射截面是与自旋相关的。反铁磁态中核自旋的长程序会引起附加的布拉格反射,从而直接揭示了有序态的平移对称性。对铜来说,自旋有序导致了(100)布拉格反射的出现。

在实验中,我们用 Cu^{65} 作为样品,其中子散射强度是自然铜的七倍。样品放置时,使其平行于[011]晶向的最长边沿外磁场方向。

用 10^7 中子/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 的通量照射样品,可使其自旋-晶格弛豫时间减至约 20min,这主要是由于迅发 γ 射线和中子俘获过程中的 β 衰变引起的 10^{-9}W 的加热的原因。样品冷却到低于有序温度后,我们监测了(100)布拉格反射强度,同时测量了纵向磁化率 χ_z 。

场降至零后,中子强度和纵向磁化率随时间的变化是这样的:在最初一分钟,中子信号略有上升,之后中子计数迅速减小,说明当核在自旋-晶格弛豫过程中被加热时,其反铁磁性的子格子极化迅速减弱。用线性的位置相关探测器所做的测量,证实了前面观察到的散射强度确有一个布拉格峰。这个峰的大小是随时间衰减的。

为了得到更多的具有有序核的铜的信息,我们测量了几个低场下的中子强度。场强 0.04 mT 时,中子计数定性地与零场时相似,但强度减小。0.08mT 时,中子信号继续下降,而在 0.12mT 时,则发生了一个大的变化:当磁场达到最终场强并且不再增加时,中子强度非常高;但在实验的开始阶段,信号下降很快,2.5min 后就观察不到信号了。这说明发生了相变。0.16mT 时又有新的变化:开始时中子强度非常高,但以后下降慢得多。在 0.20mT 和 0.24 mT 的磁场下,中子信号与 0.16mT 时定性相同,但强度较小,尤其是在 0.24mT 时。

场强 0.16 mT 以上时的中子数据表明,当场增大,核自旋倾向于沿外场方向,从而削弱了反铁磁峰。外推到中子强度消失的场强可得临界场 0.25mT,这个值与从磁化率实验中推出的相同(见图 1)。中子强度在 0.08mT 到 0.12 mT 场强间发生的剧变,可能意味着这个区域中发生的一个转变。那么根据在 Risø 得到的数据,铜的场-熵图就只含有两个反铁磁相。在中间场 0.10mT 附近,反铁磁有序消失了,因为达到平衡后没有中子信号。

根据在赫尔辛基得到的磁化率数据和在 Risø 得到的中子衍射结果,可以得出这样的结论:当外场沿晶向 [001] 时,铜有三个反铁磁相;而外场沿晶向 [011] 时,铜只有两个反铁磁相。

四、银的磁化率测量

在赫尔辛基所作的测量银的磁化率的实验设备与研究铜时的设备很相似。样品仍是作为第二核磁级,共有 28 块银箔,长方形,长宽为 $5 \times 30 \text{mm}^2$,厚 $25 \mu\text{m}$ 。

由于银的原子核相互作用比铜的小得多,估计其有序温度在 10^{-12}K 范围。为了达到这一温度,必须把银样品在 7T 场强下降温至 $200 \mu\text{K}$ 。但是由于银的自旋-晶格弛豫时间比铜的长得多,达 14h,这意味着预冷样品是一个很长的过程。由于第一级制冷能力的限制和不可避免的外部漏热,不可能等待足够长的时间使样品冷到 $T_c = 200 \mu\text{K}$ 。

但是我们仍然可以得到银的自旋有序态。Annala 等人做测量磁化率的实验时,观察到 χ 近似保持常数约 1h。有几次实验中我们也观察到了类似情况,还观察到了 χ 初始上升的微弱迹象。把这些结果与铜实验的结果对比一下,即可说明我们已经逼近银的有序转变了。但由于信噪比太低,所以数据发散较严重。不管怎么说,最近 Hakonen 和 Yin 已在他们的样品中观察到银的 2nK 自旋低温,这是已知最低的核自旋温度。

通过迅速反转外磁场,有可能使自旋在高能态和低能态的占据数反转,从而得到玻耳兹曼因数 $e^{-H/KT}$ 中的 T 为负绝对温度。我们在银的核自旋系统中做了这一工作,同时保持传导电子温度为 $200\mu\text{K}$ 。但是,在非绝热的快速过程中极化难以维持。预计在负绝对温度下,银的有序结构是铁磁性的。

五、核有序原理

关于铜的核磁有序结构,已做了不少理论工作,对银也有了一些结果。例如,铜的核自旋相互作用已由第一性原理算出。总的来说,开始时实验与理论符合很差。对铜的平均场计算,预言只有一个反铁磁相,且转变温度为 230nK ,是实验值的四倍。很多早期的理论工作试图解释为什么观测到的临界温度 (58nK) 比平均场理论预计的低得多。后来知道这是由于涨落的原因。

在过去三年中,理论上有了显著的进展。例如,在赫尔辛基, Oja 和 Hanna Viertiö 用无相互作用自旋波理论研究了 $T = 0$ 时具有面心立方结构的金属的核自旋基态。他们发现零点能提高平均场解的简并度;他们还计算了相图。这些相图依赖于外磁场以及 Ruderman-Kittel 相互作用的相对强度。有的系统,如金,交换作用占统治地位;另一类系统,如铜,交换作用和偶极相互作用强度相仿。这两种系统的基态很不一样。银则是它们中间的过渡类型。

在 Risø, Per-Anker Lindgård 用一种四自旋集团模型和二级微扰理论,计算了各向同性的偶极最近邻相互作用对平均场基态的简并度的提高。当外磁场沿 $[001]$ 方向时,他得到了有三个自旋有序结构的相图;而沿 $[011]$ 方向时,得到了只有两个有序结构的相图。这与在赫尔辛基以及 Risø 所做的实验的结果吻合。

$T = 0$ 时的基态是由量子效应决定的,因为热涨落消失了。但是自旋波的分析表明,当温度高于 30nK ,自由能主要由热涨落而不是由量子涨落决定。因此温度高于 30nK 时,可

以用经典的蒙特卡罗计算来描述铜自旋系统的行为。澳大利亚新南威尔士大学的 Steven Frisken 等人首先对铜原子核做了这样的计算。他们假设磁场沿 $[001]$ 方向,并把相互作用算到第八最近邻,得到了四个有序态。

Viertiö 和 Oja 也做了蒙特卡罗计算,但相互作用只算到第二最近邻。对铜,外场沿 $[001]$ 方向时,他们算得有三个依赖于外场的反铁磁相,各相之间的转变是一级相变。在 $[011]$ 方向他们算得了两个相。相的数目是与实验符合的,零场下他们得到的临界温度是 65nK ,与实验测定值 58nK 符合得很好。

六、未来的趋势

本文讨论的实验再次证明了独立的核自旋温度的存在。在铜和银中,核与传导电子间的弛豫过程非常慢,所以可以把自旋系统分出来用平衡态热力学单独处理。

在 Risø 的实验表明,可以用中子衍射来研究 nK 温区的核磁有序。样品的漏热是严重的,但尚可容许。这样,中子散射实验进入了一个新的温区。

对铜的工作仍在继续。必须首先研究外磁场在 $[001]$ 方向时的 (100) 布拉格反射。这时应用不同的三个反铁磁相。还应尝试在其他布拉格方向探测中子,例如 (011) 和 $(\frac{1}{2}00)$ 。用极化中子做实验将很有益。

可以用核磁体来研究从有序态到无序态的过渡。用磁性的 Pt^{195} 取代无磁性的 Pt 同位素,即可得到一种系统,用这种系统可以在纯度为零到 100% 的区间中不受干扰地研究无规磁性和自旋玻璃。由于 Pt 中自旋-晶格弛豫时间很短,传导电子和核在整个实验中总在同一温度。 Pt 的有序温度比铱低大约 $1-2$ 个数量级,因此可能需要一台三级核磁制冷机。 Pd 中也可进行类似实验,因为它也有一种磁性的和几种非磁性的同位素。

(杜晓群根据 Phys. Today 1989 年第 10 期第 26—33 页编译)