

# 高分辨差分比热测量方法 及在高温超导体研究中的应用\*

雒建林<sup>†</sup> 郑萍

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

**摘要** 差分比热实验方法是测量两个样品的比热差,具有高达万分之一的比热测量分辨率,适合测量相变时微小的比热变化及宽温区的电子比热.文章介绍了高分辨连续升温差分比热实验的测量原理和测量方法,并以铜氧化物高温超导体  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6+x}$  为例,介绍了差分比热实验手段在宽温区电子比热的获得、正常态赝能隙及超导凝聚能研究等方面的应用.

**关键词** 高分辨差分比热测量,电子比热,高温超导体

## High-resolution differential specific heat measurement and its application to high $T_c$ cuprates

LUO Jian-Lin<sup>†</sup> ZHENG Ping

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract** Differential specific heat measurement detects the difference in specific heat between two samples. The system has an extremely high resolution greater than  $10^{-4}$ , and is suitable for measuring a tiny change in specific heat when a material experiences a phase transition, or for measuring electronic specific heat over a wide temperature range. In this paper, we describe the principle and method of high-resolution continuous heating differential specific heat measurement. In addition, we introduce its application in the studies of electronic specific heat, normal state pseudo-gaps, and superconducting condensed energy in high  $T_c$  cuprates.

**Keywords** high resolution differential specific heat measurement, electronic specific heat, high  $T_c$  cuprates

### 1 引言

比热是最重要的热力学量之一.低温比热的测量可以确定固体的 Debye 温度、电子态密度、热激发谱和超导体的能隙等.历史上,低温比热的测量和研究对热力学第三定律、固体量子理论和超导 BCS 等理论的建立起到了积极的推动作用.同时,比热的测量是研究相变和临界行为的重要实验手段,例如液 He 的  $\lambda$  相变,磁性相变,晶体结构相变和超导相变等,它们重要的特征之一是相变温度伴随着比热的跃变<sup>[1]</sup>.对有些材料,相变出现的温度很高,如高温超导体超导转变温度高达 90K 或更高,在这么高的温度下,声子比热占主导地位,电子比热

只是总体比热的 2—3%,用常规比热测量方法(其分辨率为 1%左右)要准确得到电子比热是不可能的<sup>[2]</sup>.

差分比热测量方法用于测量两个样品微小的热容差别,通常可以分辨小于样品总热容的千分之一的热容变化.剑桥大学的 Loram 等人在普通的差分测量技术的基础上发展了连续升温高分辨差分比热测量技术<sup>[3]</sup>.利用此技术研制的测量系统不但极大地把分辨率由  $10^{-3}$  提高了一个量级到  $10^{-4}$ ,同时可以连续测量,极大地提高了测量效率.利用该系统并

\* 国家自然科学基金(批准号:11025422)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2011CB921700)资助项目

2010-07-30 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人, Email: jlluo@aphy.iphy.ac.cn

选择合适的参考样品,就能够准确测量高温下铜氧化物高温超导体超导相变细节和全温区的电子比热,从而能对正常态能隙、超导凝聚能等重要超导机理问题进行深入研究.中国科学院物理研究所也研制了这一系统,同时由于采用更小热容和高热导材料做样品架,可以测量 30mg 左右的小单晶样品,分辨率达到  $10^{-4}$  或更高<sup>[4]</sup>.下面具体介绍高分辨连续升温差分比热测量方法及在高温超导体研究中的应用.

## 2 高分辨连续升温差分比热测量原理和方法

连续升温差分比热测量的原理图如图 1 所示.两个样品装在两个样品架上,其中一个为待测样品,另一个为参考样品.两个样品架通过非常灵敏的热电偶组连起来,称为  $T_{c1}$ ,  $T_{c1}$  热电偶是由 40 多对铍铜-镍铬热电偶对组成.在每一个样品架上,都装有一个贴片加热器,是由应变片制成的,两个加热器成为惠斯通电桥的两臂.电桥的另外两臂是两个电阻,一个是固定电阻,阻值为  $2300\Omega$ ,另一个为可变电阻,阻值可在  $0-9999\Omega$  之间变化.测量过程中,总电流  $I_0$  随时间线性增加,加热样品.这样,可以通过改变可变电阻上的阻值  $Z$ ,改变两个样品上的加热电流的分配.通过热电偶  $T_{c1}$  可以测量两个样品间的温度差,如果两个样品的比热不同,而要保证他们有相同或相近的温度,也就是  $T_{c1}$  的输出为 0 或接近于 0,这样就需要两个样品具有不同的加热功率.在实际的测量中,我们测量很短一段时间(例如此时间温度上升  $0.1K$ )内  $T_{c1}$  的输出随时间的变化,我们把  $T_{c1}$  的测量值的大小和随时间变化的快慢通过纳伏表测量下来.计算机通过分析和运算,得到相应的电桥的可变电阻  $Z$  的大小,然后通过 IEEE488 接口,程控可变电阻箱的电阻值,以保证下一阶段测量开始时两个样品的温度差  $\Delta T$  接近于零,这样通过这一负反馈测量过程,就完成差分比热的测量.

在测量过程中,两个样品温度相等,它们以相同的速率升温.为了保证它们和环境绝热,我们在样品和防辐射屏之间安装了 20 多对热电偶  $T_{c2}$  用于监视样品和环境的温度差,然后通过 PID 控温,控制屏的温度和样品相等,也就是  $T_{c2}$  的热电势为零.这样做的另一个好处是,我们不需要在样品架上再装温度计,而直接把温度计装在屏上,这样就可以减少

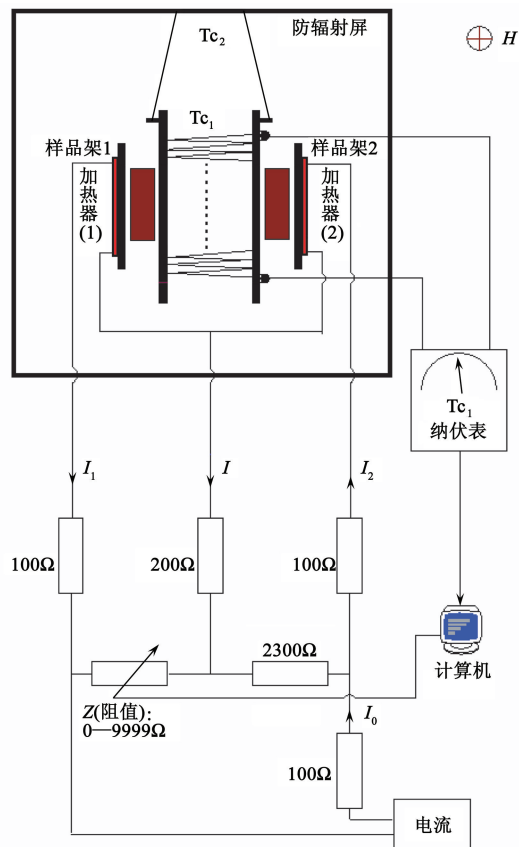


图 1 连续升温差分比热测量的原理图(详细说明见文字部分)

样品架的质量,从而能测量更小的样品.在测量过程中,为了尽量减小样品的辐射漏热,两个样品均用高纯金箔包裹着.

根据热容的定义,考虑两个样品间的热传导,我们很容易就能得到两个样品的热容差  $\delta C$  和参考样品热容  $C_2$  的比:

$$\frac{\delta C}{C_2} = \frac{\delta W}{W_2} - \frac{C_1}{W_2} \frac{d(\Delta T)}{dt} - \frac{C_1}{W_2} \frac{K(\Delta T)}{\bar{C}}, \quad (1)$$

上式中  $C_1, C_2$  为两个样品的总热容,  $\bar{C} = C_1 C_2 / (C_1 + C_2)$ ,  $W_2, \delta W$  为参考样品的加热功率及两个样品加热功率之差,  $K$  为热电偶  $T_{c1}$  的热导.上式第一项为主要项,如果在测量过程中两个样品的温度完全一致,则热容差完全由加热量的差异决定.但在实际测量过程中,两个样品的温度会有微小的差异,后两项是这一温差对测量的修正,当比热有突变时,第二项有较大的贡献.

有了测量系统,另一个重要的工作是标定.由测量原理可以看出,在差分比热测量系统中,有两部分是至关重要的:一是热电偶  $T_{c1}$ , 它的灵敏度和热导率的值直接影响了测量结果;另一个是惠斯通电桥,它直接影响到加热功率的分配.因此,在整个系统完成之前,对这两个关键部分的有关参数进行标定是

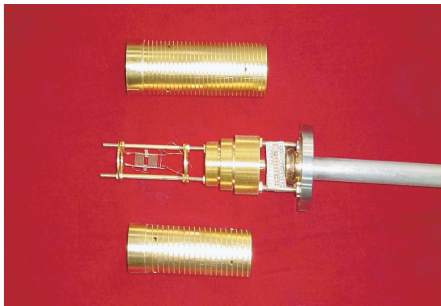


图2 差分比热系统的探测器部分和防辐射屏的图片

必须的. 除此以外, 对样品架热容的精确扣除也会影响比热的测量结果, 因此必须对这些部分进行细致标定. 图2是中国科学院物理研究所差分比热系统的探测器部分和防辐射屏的图片.

和普通的差分比热设备相比, 连续加热差分比热装置具有以下两个优点: (1) 在测量中保证待测样品和参考样品的温度一致, 代替了加热功率一致, 同时用几十对热电偶作为测温元件来监测两个样品温度的一致性, 这一方面提高了测量的灵敏度, 同时使得样品的连续升温容易实现, 提高了测量效率; (2) 采用惠斯通电桥来控制两个样品间加热功率的比例, 这样能够更准确地控制和测量两个样品加热的功率差异, 从而提高了测量的灵敏度. 同时, 高分辨连续升温差分比热测量系统具有高复现性, 一般两次测量的差异在  $2 \times 10^{-4}$  之内.

### 3 差分比热实验方法在高温超导体研究中的应用

#### 3.1 电子比热和正常态费能隙

对高温超导体而言, 我们可以选择不超导的样品作为参考样品. 例如, 对  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (Y-123) 系列样品, 可以选 7% 的 Zn 替代 Cu 的 Y-123 作为参考样品, Zn 的掺入, 彻底抑制了超导电性, 同时 Zn 和 Cu 具有相近的原子量, 保证了它们有着基本相同的声子比热. 这样绝大部分的声子比热就被抵消掉, 从而能够测量电子比热如何变化<sup>[5-9]</sup>.

图3(a)是比较  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$  的总比热  $(C/T)$  随温度的变化和利用差分比热测量方法测到的电子比热  $\Delta\gamma$  随温度的变化. 可以看出, 高温下总比热中大部分是声子比热的贡献, 而电子比热占很少一部分. 插图是差分比热测量的扣除声子和正常态电子比热的结果. 图3(b)是不同氧含量的  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  样品利用差分比热测量方法得到的原始数据, 可以看出, 利用差分比热的测量方法

测得的数据大部分是电子比热的贡献, 而声子比热只占很少部分, 从而可以用多个爱因斯坦模拟和的方法把它们分离出去<sup>[10]</sup>. 选择掺 20% Ca 的  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  作为研究对象的原因是, Ca 的掺入将最佳掺杂时的氧含量  $x$  由 YBCO 的 0.93 移至 0.67, 从而在 Y-123 中实现由欠掺杂到过掺杂的全掺杂浓度的研究.

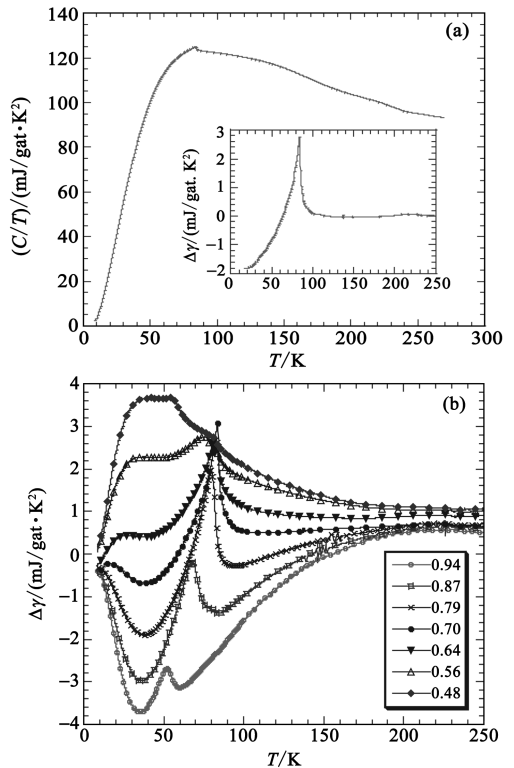


图3 (a)  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$  的总比热随温度的变化, 在  $T_c$  ( $\sim 80\text{K}$ ) 处比热的跳跃只占总比热的 2%—3%. 插图是利用差分比热测量方法得到  $\Delta\gamma$  (超导态的比热减去正常态的电子比热) 随温度的变化; (b) 利用差分比热测量方法得到的  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  样品  $\Delta\gamma$  随温度变化的原始数据 (图中纵坐标中的 gat 为克原子, 代表每摩尔 (mol) 的原子数)

我们利用差分比热的实验手段系统研究了多个体系电子比热随掺杂浓度、磁场和温度的变化规律<sup>[5-9]</sup>, 包括  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  和 Bi-2212 系统. 图4是不同掺杂浓度的  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  的电子比热系数 ( $\gamma \equiv C/T$ )、嫡  $S$  随温度的变化关系. 对  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  来讲,  $x=0.7$  时为最佳掺杂 (对应载流子浓度  $p=0.15$ ), 小于 0.7 是欠掺杂, 而大于 0.7 是过掺杂. 可以观察到在过掺杂区域, 它和常规超导体区别不大. 在  $T_c$  以上, 电子比热不随温度变化, 表现出费米液体行为. 在  $T_c$  附近有很大的比热跳跃. 只是在非常低的温度下, 其低能激发是呈幂指数变化, 这是 d 波配对的行为. 但是在欠掺杂区, 可以发现其行为有两点和过掺杂完全不同: 第

一,正常态电子比热系数在很高温下就随温度的下降而下降;第二,尽管  $T_c$  依然很高,但  $T_c$  处的比热跳跃幅度下降非常快.同样的行为在 Bi-2212 系统中也存在<sup>[9]</sup>.

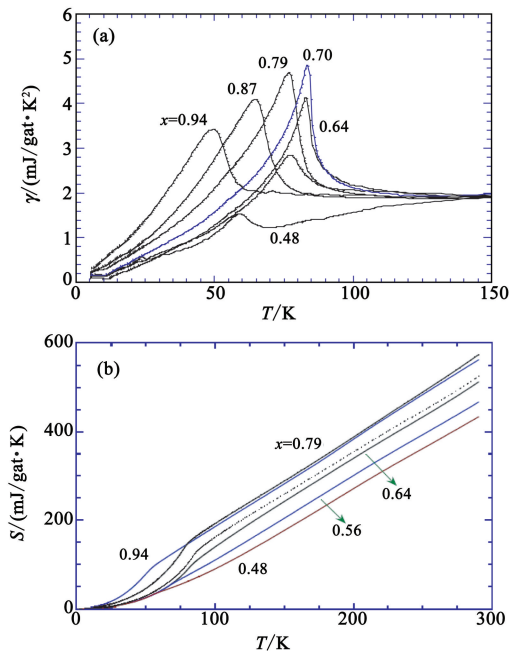


图 4 (a)不同掺杂浓度的  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6+x}$  的电子比热系数 ( $\gamma=C/T$ ) 随温度的变化;(b)熵  $S$  随温度的变化关系(其中虚线为最佳掺杂  $x=0.7$  的样品)

如果研究体系的电子熵  $S$  的变化规律,可以看到过掺杂区和普通超导体一样,没有反常.但是在欠掺杂区,熵一直可以线性延伸到负值.熵是测量热激发的态的数量,  $S=k_B \ln \Omega$ , 其中  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $\Omega$  为微观状态的数量.熵出现负值,说明正常态有一些态被丢失了,即在正常态里出现了一个隙.欠掺杂区比热跳跃的大幅降低正是正常态熵的丢失和存在隙的原因.

除  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6+x}$  之外的其他体系(比如 Bi-2212 体系)的比热的行为和前面所得的结论是一样的<sup>[9]</sup>.可以看出,在载流子浓度  $p$  为 0.19(对应  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6+x}$  样品  $x=0.78$ ) 以上时,比热基本上不变,可是在 0.19 以下,在  $T_c$  处的比热下降非常快.这表明微过掺杂的载流子浓度 0.19 的确是一个临界点,在 0.19 以下存在隙,而在 0.19 以上则不存在隙.如果我们将不同体系中的结果综合起来,观察正常态的能隙和掺杂浓度的变化关系,可以看到曲线一直延伸到 0.19 附近,基本上是一个很好的规律;并且可以知道,隙  $E_g$  和掺杂浓度  $p$  有如下关系:  $E_g \sim J(1 - (p/p_{crit}))$  (其中  $J$  为自旋交换能,  $p_{crit}$  为隙消失时的临界掺杂浓度),

并且得到  $J \sim 1200-1800K$ , 和反铁磁的关联常数相近,表明隙和反铁磁关联有关.

### 3.2 超导凝聚能

自然界的物体总趋于能量最低的状态.超导凝聚能是指零温下正常态和超导态的自由能密度之差,它是一个反映超导凝聚时能量能降多低的物理量.在铜氧化物高温超导体的研究中,不同的理论模型得到的凝聚能有很大差别,因此凝聚能的准确测量成为超导机理研究中重要的问题.对常规超导体来说,可以通过两类实验来测量凝聚能:一种是测量远低于  $T_c$  的低温下抗磁磁化强度随磁场的变化关系,然后从零场积分到上临界场而得到凝聚能;另一种方法是测量零场下超导相变时的电子比热随温度的变化关系,然后由零温积分到  $T_c$  而得到凝聚能.对于  $T_c$  很高的铜氧化物高温超导体而言,前一种方法显然是不可行的,这是因为其上临界场很高(100T 以上),远高于实验室所能达到的最高值.和常规超导体不同,高温超导体的  $T_c$  很高,在这么高的温度下,声子比热占主要贡献,要想用普通方法测量高温区的电子比热也是不可能的.因此差分比热的实验方法几乎成为确定高温超导体凝聚能唯一可行的方法.

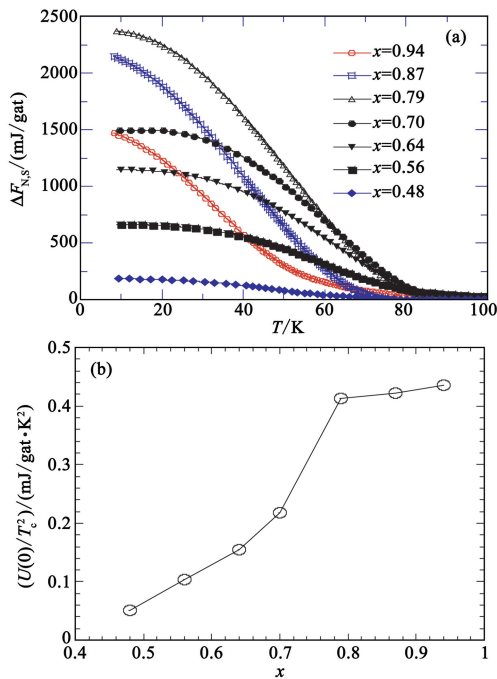


图 5 (a)不同氧含量的  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6+x}$  样品零场下的正常态自由能密度和超导态自由能密度之差  $\Delta F_{N,S}(T)$ ;(b)  $U(0)/T_c^2$  随氧含量  $x$  的变化关系,  $U(0)$  为凝聚能

图 5 (a) 是不同氧化量的  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6+x}$  体系的正常态和超导态的自由能密度之差  $\Delta F_{N,S}(T)$



随温度的变化关系,其中  $\Delta F_{N,S}(T) = F_N(0,T) - F_S(0,T) = \frac{H_c^2(T)}{8\pi}$ , 可以通过积分零场下正常态和超导态之间的熵差来得到,  $H_c$  为热力学临界场. 过掺杂和欠掺杂的  $\Delta F_{N,S}(T)$  表现出不同的行为, 随着温度的降低, 过掺杂样品的  $\Delta F_{N,S}(T)$  的增加要比欠掺杂的快. 如果把它们延长至零温, 我们就可以得到凝聚能  $U(0)$ ,  $x=0.79$  的样品的凝聚能  $U(0) \sim 2500 \text{ mJ/gat}$ , 是  $x=0.48$  样品的 6 倍. 图 5(b) 是  $U(0)/T_c^2$  和氧含量的关系图. 对过掺杂区 ( $x > 0.79$ ),  $U(0)/T_c^2$  基本不随氧含量的变化而变化, 但是随  $x$  的减小,  $U(0)/T_c^2$  迅速减小, 最佳掺杂时的  $U(0)/T_c^2$  为过掺杂时的一半.  $U(0)$  随  $x$  的突然减小是由于在这些样品中存在正常态的赝能隙, 而开始出现赝能隙的氧含量正是 0.79 附近, 即临界载流子浓度  $p_{\text{crit}} = 0.19$ .

#### 4 结束语

比热是重要的热力学量, 它的测量可以确定固体的 Debye 温度、电子态密度、热激发谱和超导体的能隙等. 但要测量微小的比热变化以及宽温区的

电子比热, 普通的测量方法遇到了困难. 差分比热实验方法是测量两个样品的比热差, 具有高达  $10^{-4}$  的比热测量分辨率, 比普通的测量方法高近两个量级, 使得测量相变时微小的比热变化及宽温区的电子比热成为可能. 本文介绍了高分辨连续升温差分比热实验的测量原理和测量方法及其在高温超导体研究中的应用.

#### 参考文献

- [1] Gopal E S R. Specific heat at low temperatures. New York : Plenum Press, 1966
- [2] 雒建林. 铜氧化物高温超导体的电子态相图. 见: 韩汝珊主编. 铜氧化物高温超导电性实验与理论研究(第一章). 北京: 科学出版社, 2009. 1—20
- [3] Loram J W. J. Phys. E, 1983, 16: 367
- [4] 许杰. 绝热连续升温差分比热测量装置与聚苯胺低温比热研究. 重庆大学硕士学位论文, 2004
- [5] Luo J L *et al.* Physica C, 2000, 341: 1837
- [6] Loram J W, Luo J L *et al.* J. Phys. Chem. Solid, 2001, 62: 59
- [7] Luo J L *et al.* Physica B, 2000, 284: 1045
- [8] Loram J W, Luo J L *et al.* Physica C, 2000, 341: 831
- [9] Luo J L *et al.* arXiv: 0112065
- [10] Loram J W *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1993, 71: 1740