

实验 01 高温超导体基本特性的测量

引言

人们在 1877 年液化了氧, 获得 -183°C 的低温后就发展低温技术。随后, 氮、氢等气体相继液化成功。1908 年, 荷兰莱顿(Leiden)大学的卡麦林·翁纳斯(Kamerlingh Onnes)教授成功地使氦气液化, 达到了 4.2K 的低温, 三年后即在 1911 年翁纳斯发现, 将水银冷却到 4.15K 时, 其电阻急剧地下降到零。他认为, 这种电阻突然消失的现象, 是由于物质转变到了一种新的状态, 并将此以零电阻为特征的金属态, 命名为超导态。1933 年迈斯纳(Meissner)和奥森菲尔德(Ochsenfeld)发现超导电性的另一特性: 超导态时磁通密度为零或叫完全抗磁性, 即 Meissner 效应。电阻为零及完全抗磁性是超导电性的两个最基本的特性。超导体从具有一定电阻的正常态, 转变为电阻为零的超导态时, 所处的温度叫做临界温度, 常用 T_c 表示。直 1986 年以前, 人们经过 70 多年的努力才获得了最高临界温度为 23K 的 Nb_3Ge 超导材料。1986 年 4 月, 贝德诺兹(Bednorz)和缪勒(Muller)创造性地提出了在 Ba-La-Cu-O 系化合物中存在高 T_c 超导的可能性。1987 年初, 中国科学院物理研究所赵忠贤等在这类氧化物中发现了 $T_c=48\text{K}$ 的超导电性。同年 2 月份, 美籍华裔科学家朱经武在 YBaCuO 系中发现了 $T_c=90\text{K}$ 的超导电性。这些发现使人们梦寐以求的高温超导体变成了现实的材料, 可以说这是科学史上又一次重大的突破。其后, 在 1988 年 1 月, 日本科学家 Hirashi Maeda 报导研制出临界温度为 106K 的 BiSrCaCuO 系新型高温超导体。同年 2 月, 美国阿肯萨斯大学的 Allen HermAnn 和 Z.Z..Sheng 等发现了临界温度为 106K 的 TlBaCaCuO 系超导体。一个月后, IBM 的 Almaden 又将这种体系超导体的临界温度提高到了 125K。1989 年 5 月, 中国科技大学的刘宏宝等通过用 Pb 和 Sb 对 Bi 的部分取代, 使 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超导材料的临界温度提高到了 130K。这些 T_c 高于液氮温度的氧化物超导体又称为高温超导体。

在物理工作及材料探索工作的同时, 应用方面也做了大量的工作, 如超导量子干涉仪(SQUID)、超导磁铁等低温超导材料已商品化, 而高温超导的发现, 为超导应用带来了新的希望, 而我国利用熔融织构法制备的 Bi 系银包套高 T_c 超导线材也已商品化。

实验目的

1. 利用动态法测量高临界温度氧化物超导材料的电阻随温度的变化关系
2. 通过实验掌握利用液氮容器内的低温空间改变氧化物超导材料温度、测温及控温的原理和方法
3. 学习利用四端子法测量超导材料电阻和热电势的消除等基本实验方法以及实验结果的分析与处理
4. 选用稳态法测量临界温度氧化物超导材料的电阻率随温度的变化关系并与动态进行比较

实验原理

同时具有完全导电性和完全抗磁性的物质称为超导体。完全导电性和完全抗磁性是超导电性的两个最基本的性质。

1 零电阻现象

当物质的温度下降到某一确定值 T_c (临界温度)时,物质的电阻率由有限值变为零的现象称为零电阻现象,也称为物质的完全导电性。临界温度 T_c 是一个由物质本身的内部性质确定的、局域的内禀参量。若样品很纯且结构完整,超导体在一定温度下,由正常的有阻状态(常导态)急剧地转变为零电阻状态(超导态),如图 1 的曲线 I。在样品不纯或不均匀等情况下,超导转变所跨越的温区会展宽,如图 1 的曲线 II,这时临界温度 T_c 有以下几种定义:

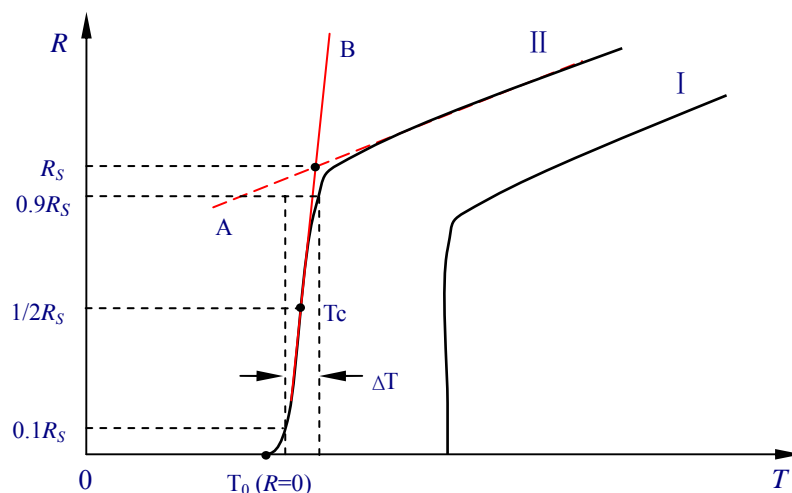


图 1 超导材料的电阻温度曲线

- 1) 临界温度 T_c 。理论上,超导临界温度的定义:当电流、磁场及其它外部条件(如应力、辐射等)保持为零或不影响转变温度测量的足够低值时,超导体呈现超导态的最高温度。实验上,可以根据测得的 R (或 ρ)— T 曲线,将远离电阻发生急剧变化的高温端的数值拟合合成直线 A,将电阻急剧变化部分的数据拟合合成直线 B,直线 A 和直线 B 的交点所对应的电阻为 R_S (称为正常态电阻),取 $R_C = R_S/2$ 所对应的温度就为 T_c ,见图 1。
- 2) 零电阻温度 T_C 。是指超导体保持直流电阻 $R=0$ (或电阻率 $\rho=0$)时的最高温度。
- 3) 转变宽度 ΔT 。超导体由正常态向超导态过渡的温度间隔。实验上常取 $0.1R_S - 0.9R_S$ 对应的温度区域宽度为转变宽度。 ΔT 的大小一般反映了材料品质的好坏,均匀单相的样品 ΔT 较窄,反之较宽。

2 迈斯纳效应

1937 年,迈斯纳(W.Meissner)和奥森菲尔德(R.Ochsefeld)发现,具有上述完全导电性的物质还具有另外一个基本特性——完全抗磁性:当物质由常导态进入超导态后其内部的磁感应强度总是为零,即不管超导体在常导态时的磁通状态如何,当样品进入超导态后,磁通一定不能穿透超导体。这一

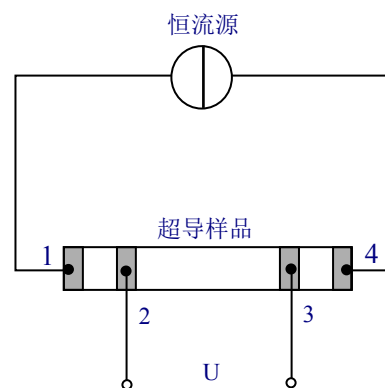


图 2 四端子引线

现象也称为迈斯纳效应。

3 样品电极的制作

目前所研制的高 T_C 氧化物超导材料多为质地松脆的陶瓷材料,即使是精心制作的电极,电极与材料间的接触电阻也常达零点几欧姆,这与零电阻的测量要求显然是不符合的。为消除接触电阻对测量的影响,常采用图2所示的四端子法。两根电流引线及与直流恒流电源相连,两根电压引线连至数字电压表或经数据放大器放大后接至X-Y记录仪,用来检测样品的电压。按此接法,电流引线电阻及电极1、4与样品的接触电阻与2、3端的电压测量无关。2、3两电极与样品间存在接触电阻,通向电压表的引线也存在电阻,但是由于电压测量回路的高输入阻抗特性,吸收电流极小,因此能避免引线和接触电阻给测量带来的影响。按此法测得电极2、3端的电压除以流过样品的电流,即为样品电极2、3端间的电阻。本实验所用超导样品为商品化的银包套铋锶钙铜氧高 T_C 超导样品,四个电极直接用焊锡焊接。

4 温度控制及测量

临界温度 T_C 的测量工作取决于合理的温度控制及正确的温度测量。目前高 T_C 氧化物超导材料的临界温度大多在60K以上,因而冷源多用液氮。纯净液氮在一个大气压下的沸点为77.348K,三相点为63.148K,但在实际使用中由于液氮的不纯,沸点稍高而三相点稍低(严格地说,不纯净的液氮不存在三相点)。对三相点和沸点之间的温度,只要把样品直接浸入液氮,并对密封的液氮容器抽气降温,一定的蒸汽压就对应于一定的温度。在77K以上直至300K,常采用如下两种基本方法。

- 1) 普通恒温器控温法。低温恒温器通常是指这样的实验装置。它利用低温流体或其他方法,使样品处在恒定的或按所需方式变化的低温温度下,并能对样品进行一种或多种物理量的测量。这里所称的普通恒温器控温法,指的是利用一般绝热的恒温器内的锰铜线或镍铬线等绕制的电加热器的加热功率来平衡液池冷量,从而控制恒温器的温度稳定在某个所需的中间温度上。改变加热功率,可使平衡温度升高或降低。由于样品及温度计都安置在恒温器内并保持良好的热接触,因而样品的温度可以严格控制并被测量。这样控温方式的优点是控温精度较高,温度的均匀性较好,温度的稳定时间长。用于电阻法测量时,可以同时测量多个样品。由于这种控温法是点控制的,因此普通恒温器控温法应用于测量时又称定点测量法。
- 2) 温度梯度法。这是指利用贮存液氮的杜瓦容器内液面以上空间存在的温度梯度来自然获取中间温度的一种简便易行的控温方法。样品在液面以上不同位置获得不同温度。为正确反映样品的温度,通常要设计一个紫铜均温块,将温度计和样品与紫铜均温块进行良好的热接触。紫铜块连结至一根不锈钢管,借助于不锈钢管进行提拉以改变温度。

本实验的恒温器设计综合上述两种基本方法,既能进行动态测量,也能进行定点的稳态测量,以便进行两种测量方法和测量结果的比较。

4 热电势及热电势的消除

用四端子法测量样品在低温下的电阻时常会发现,即使没有电流流过样品,电压端也常

能测量到几微伏至几十微伏的电压降。而对于高 T_C 超导样品，能检测到的电阻常在 $10^{-5} \sim 10^{-1} \Omega$ 之间，测量电流通常取1至100mA左右，取更大的电流将对测量结果有影响。据此换算，由于电流流过样品而在电压引线端产生的电压降只在 $10^{-2} \sim 10^3 \mu V$ 之间，因而热电势对测量的影响很大，若不采取有效的测量方法予以消除，有时会将良好的超导样品误作非超导材料，造成错误的判断。

测量中出现的热电势主要来源于样品上的温度梯度。为什么放在恒温器上的样品会出现温度的不均匀分布呢？这取决于样品与均温块热接触的状况。若样品简单地压在均温块上，样品与均温块之间的接触热阻较大。同时样品本身有一定的热阻也有一定的热容。当均温块温度变化时，样品温度的弛豫时间与上述热阻及热容有关，热阻及热容的乘积越大，弛豫时间越长。特别在动态测量情形，样品各处的温度弛豫造成的温度分布不均匀不能忽略。即使在稳态的情形，若样品与均温块之间只是局部热接触(如不平坦的样品面与平坦的均温块接触)，由引线的漏热等因素将造成样品内形成一定的温度梯度。样品上的温差 ΔT 会引起载流子的扩散，产生热电势 E 。

$$E = S \cdot \Delta T \quad (1)$$

S 是样品的微分热电势，其单位是 $\mu V \cdot K^{-1}$ 。

对高 T_C 超导样品热电势的讨论比较复杂，它与载流子的性质以及电导率在费密面上的分布有关，利用热电势的测量可以获知载流子性质的信息。对于同时存在两种载流子的情况，它们对热电势的贡献要乘一权重，满足所谓Nordheim-Gorter法则。

$$S = \frac{\sigma_A}{\sigma} S_A + \frac{\sigma_B}{\sigma} S_B \quad (2)$$

式中 S_A 、 S_B 是 A 、 B 两种载流子本身的热电势， σ_A 、 σ_B 分别为 A 、 B 两种载流子相应的电导率。 $\sigma = \sigma_A + \sigma_B$ 。材料处在超导态时， $S = 0$ 。

为消除热电势对测量电阻率的影响，通常采取下列措施：

- 1) 对于动态测量。应将样品制得薄而平坦。样品的电极引线尽量采用直径较细的导线，例如直径小于0.1mm的铜线。电极引线均与均温块之间要建立较好的热接触，以避免外界热量经电极引线流向样品。同时样品与均温块之间用导热良好的导电银浆粘接，以减少热弛豫带来的误差。另一方面，温度计的响应时间要尽可能小，与均温块的热接触要良好，测量中温度变化应该相对地较缓慢。对于动态测量中电阻不能下降到零的样品，不能轻易得出该样品不超导的结论，而应该在液氮温度附近，通过后面所述的电流换向法或通断法检查。
- 2) 对于稳态测量。当恒温器上的温度计达到平衡值时，应观察样品两侧电压电极间的电压降及叠加的热电势值是否趋向稳定，稳定后可以采用如下方法。

A. 电流换向法：将恒流电源的电流 I 反向，分别得到电压测量值 U_A 、 U_B ，则超导材料测电压电极间的电阻为

$$R = \frac{|U_A - U_B|}{2I} \quad (3)$$

B. 电流通断法：切断恒流电源的电流，此时测电压电极间量到的电压即是样品及引线的积分热电势，通电流后得到新的测量值，减去热电势即是真正的电压降。若通断电流时测量值无变化，表明样品已经进入超导态。

测量原理

如图 2 所示电阻的测量是利用四引线法。若恒流源的电流为 I ，测得待测样品的电压值 U_x ，则待测样品的电阻：

$$R = \frac{U_x}{I} \quad (4)$$

考虑到热电势对测量电阻率的影响，测量时将恒流电源的电流 I 反向，分别得到电压测量值 $+U_x$ 、 $-U_x$ ，则待测样品的电阻为：

$$R = \frac{|+U_x - (-U_x)|}{2I}$$

实验内容

- 1 利用动态法在电脑 $X-Y$ 记录仪上分别画出样品在升温 and 降温过程中的电阻—温度曲线。
- 2 利用稳态法，在样品的零电阻温度与 0°C 之间测出样品的 $R-T$ 分布。
- 3 对实验数据进行处理、分析。
- 4 对实验结果进行讨论。

仪器简介

1 低温恒温器

实验用的恒温器如图 3 所示，均温块 1 是一块经过加工的紫铜块，利用其良好的导热性能来取得较好的温度均匀区，使固定在均温块上的样品和温度计的温度趋于一致。铜套 2 的作用是使样品与外部环境隔离，减小样品温度波动。提拉杆 3 采用低热导的不锈钢管以减少对均温块的漏热，经过定标的铂电阻温度计 4 及加热器 5 与均温块之间既保持良好的热接触又保持可靠的电绝缘。测试用的液氮杜瓦瓶宜采用漏热小，损耗率低的产品，其温度梯度场的稳定性较好，有利于样品温度的稳定。为便于样品在液氮容器内的上下移动，附设相应的提拉装置。

2 测量仪器

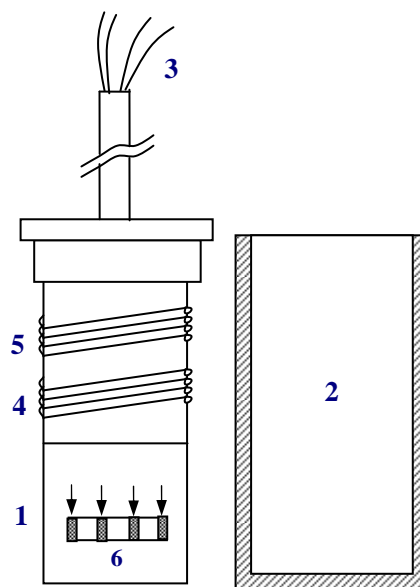


图 3 低温恒温器

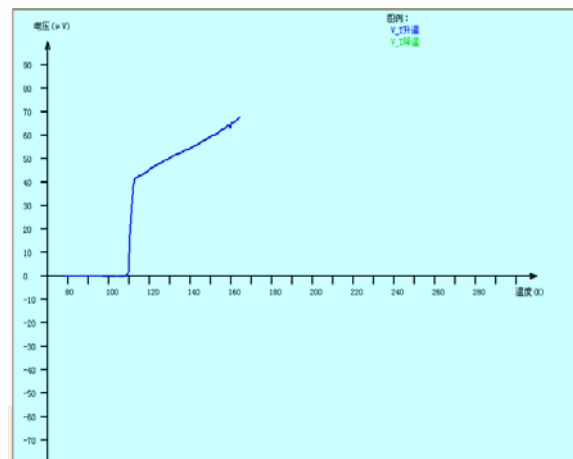
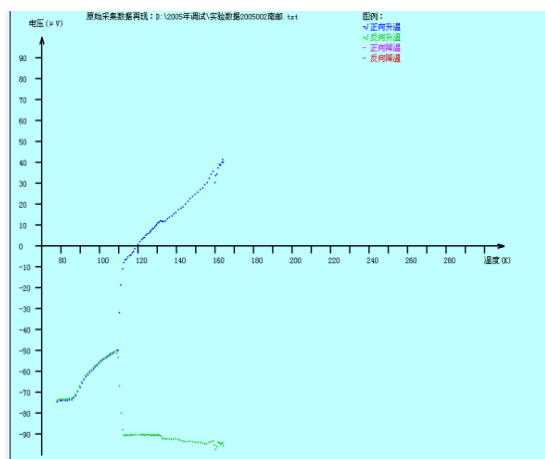
它由安装了样品的低温恒温器，测温、控温仪器，数据采集、传输和处理系统以及电脑组成，既可进行动态法实时测量，也可进行稳态法测量。动态法测量时可分别进行不同电流方向的升温和降温测量，以观察和检测因样品和温度计之间的动态温差造成的测量误差以及样品及测量回路热电势给测量带来的影响。动态测量数据经测量仪器处理后直接进入电脑 $X-Y$ 记录仪显示、处理或打印输出。

稳态法测量结果经由键盘输入计算机(如 Excel 软件)作出 $R-T$ 特性供分析处理或打印输出。

仪器使用方法

1 动态测量

- 1) 打开仪器和超导测量软件。
- 2) 仪器面板上《测量方式》选择“动态”，《样品电流换向方式》选择“自动”，分别测出正《温度设定》逆时针旋到底。
- 3) 在计算机界面启动“数据采集”。
- 4) 调节“样品电流”至 80mA。
- 5) 将恒温器放入装有液氮的杜瓦瓶内，降温速率由恒温器的位置决定。直至泡在液氮中。
- 6) 仪器自动采集数据，画出正反向电流所测电压随温度的变化曲线，最低温度到 77K。
- 7) 点击“停止采集”，点击“保存数据”，给出文件名保存，降温方式测量结束。
- 8) 重新点击“数据采集”将样品杆拿出杜瓦瓶，作升温测量，测出升温曲线。
- 9) 根据软件界面进行数据



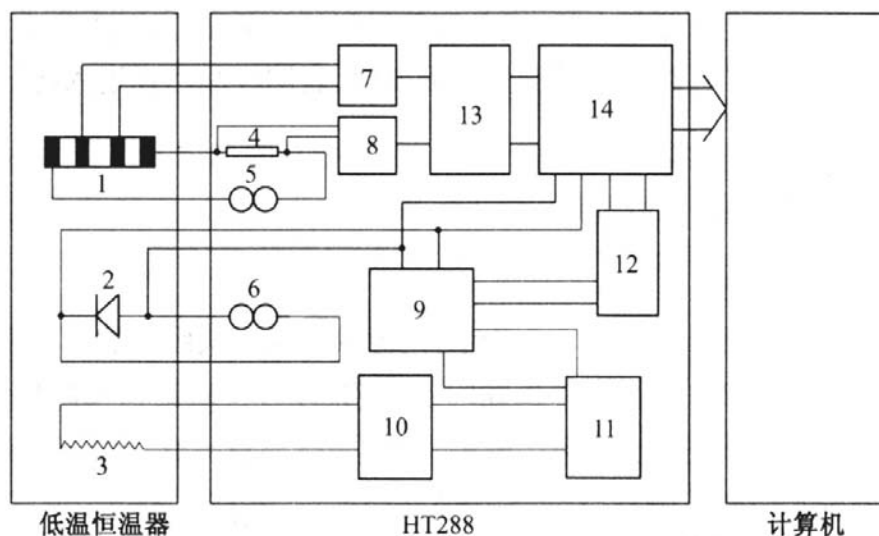


图 4.4-4 高 T_c 超导体电阻——温度特性测量仪工作原理示意图

1. 超导样品 2. PN 结温度传感器 3. 加热器 4. 参考电阻 5. 恒流源 6. 恒流源 7. 微伏放大器 8. 微伏放大器 9. 放大器 10. 功率放大器 11. PID
12. 温度设定 13. 比较器 14. 数据采集、处理、传输系统

2 稳态测量(选做)

- 1) 将样品杆放入装有液氮的杜瓦瓶中，当温度降为 77.4K 时，仪器面板上《测量方式》选择“稳态”，《样品电流换向方式》选择“手动”，分别测出正反向电流时的电压值。
- 2) 调节“温度设定”旋钮，设定温度为 80K，加热器对样品加热，温度控制器工作，加热指示灯亮，直到指示灯闪亮时，温度稳定在一数值，(此值与设定温度值不一定相等)记下实际温度值，测量正反向电流对应的电压值。
- 3) 将样品杠往上提一些，重复步骤 2，设定温度为 82K 进行测量。
- 4) 在 110K 以下每 2~3K 测一点，在 110K 以上每 5~10K 测一点，直至室温。
- 5) 算出不同温度对应的电阻值，画出电阻随温度的变化曲线。

注意事项

1 动态法测量时，热弛豫对测量的影响很大。它对热电势的影响随升降温速度变化以及相变点的出现可能产生不同程度的变化。应善于利用实验条件、观察热电势的影响。

2 动态法测量中样品温度与温度计温度难以一致，应观察不同的升降温速度对这种不一致的影响。

3 进行稳态法测量时可以选择样品在液面以上的合适高度作为温度的粗调，而以电脑给定值作为温度的细调。

思考题

1 超导样品的电极为什么一定要制作成如图 2 所示的四端子接法?假定每根引线的电阻为 0.1Ω , 电极与样品间的接触电阻为 0.2Ω , 数字电压表内阻为 $10M\Omega$, 试用等效电路分析当样品进入超导态时, 直接用万用表测量与采用图 2 接法测量有何不同?

2 本实验的动态法降温与升温过程获得的 $R-T$ 曲线有哪些具体差异? 为什么会出现这些差异?

3 给出实验所用样品的超导起始温度、临界温度和零电阻温度, 分析实验的精度。

4 设想一下, 本实验适宜先做动态法测量还是稳态法测量?为什么?

5 零电阻常规导体遵从欧姆定律, 它的磁性有什么特点? 超导体的磁性又有什么特点? 它是否是独立于零电阻性质的超导体的基本特性?