

氧化物高温超导材料转变温度 T_c 的测量

华波

(复旦大学 光科学与工程系)

摘要: 用四引线法测量了 YBCO 块材的超导转变温度 T_c , 得到的结果为 91.4K; 用自行设计的实验装置测量了 Ag-Bi 线材的 T_c , 结果为 104.1K; 用电感法测量了 YBCO 块材的 T_c , 结果为 88.3K。

关键词: 高温超导 YBCO 块材 Ag—Bi 线材 四引线法 电感法

一、引言

超导体具有零电阻特性, 完全抗磁性等基本特性。即当材料进入超导态时, 其电阻为零 ($R=0$), 体内磁场亦为零 ($B=0$)。利用超导体的这些性质可测量其从正常态向超导态转变的临界温度 T_c 。

本实验室中已有的实验装置只能利用超导体的零电阻特性, 通过四引线法测量 YBCO 超导块材的的转变温度 T_c 。实验过程中, 我首先用这套实验装置测量了本实验室制备的 YBCO 块材的转变温度 T_c 。接着, 自己组合了一套仪器, 同样用四引线法测量了另一种超导材料——清华大学生产的 Ag—Bi 超导线材的 T_c 。最后, 我尝试利用超导体的完全抗磁性, 通过另一种方法——电感法测量 YBCO 块材的 T_c 。

二、实验基本原理与方法

1、零电阻现象

超导材料在温度下降到某一值以下时, 电阻会急剧下降为零, 这就是超导特性。发生超导转变的温度称为临界温度, 以 T_c 表示。超导转变过程如图 1 所示。

把降温过程中曲线从直线开始偏离处的温度称为起始转变温度, 电阻率刚刚降到零的温度称为完全转变温度。 T_c 定义为电阻率从起始转变处下降到一半时的对应温度。 ΔT_c 为转变宽度, 定义为电阻率变化从 10%到 90%所对应的温度间隔。

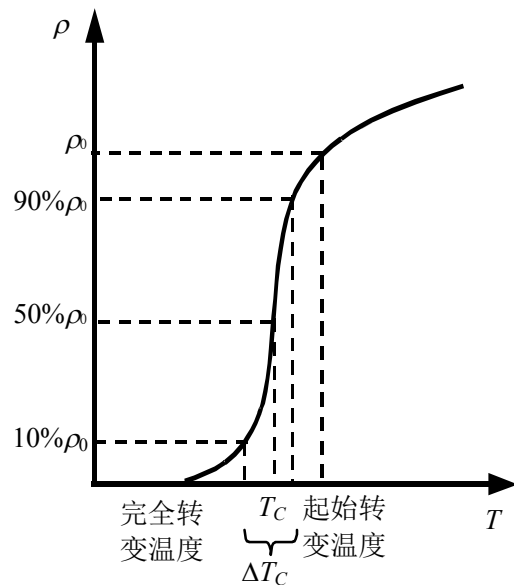


图 1 超导转变过程

2、完全抗磁性 (迈斯纳效应)

当把超导体置于外加磁场中时, 磁通不能穿透超导体, 超导体内部的磁感应强度始终保持为 0, 此特性称为瓦努全年抗磁性, 也称迈斯纳效应。

3、四引线法

四引线法如图 2 所示, 1、4 两根引线与恒流源相连, 2、3 两根引线与电压表相连, 根据欧姆定律即可得到样品电阻值。5、6 两根引线连接的是铂电阻温度计, 一个 1mA 的恒流源为其提供电流。

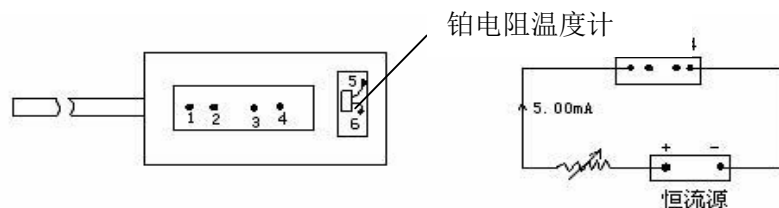


图 2 四引线法原理图

4、电感法

电感法的线圈绕制可有很多方法，实验中所用的方法是在样品上缠绕两组线圈。内部一组线圈为次级线圈，外部的一组线圈为初级线圈。高温超导体在超导转变温度前，可视作顺磁物质，磁导率 $\mu = 1$ ；而发生超导转变后，由于其完全抗磁性，磁导率 $\mu = 0$ 。两组线圈

产生互感时，次级信号 $U = -\frac{d\phi}{dt} = -M \frac{di}{dt} = -M\omega \cos \omega t = -\mu M_0 \omega \cos \omega t$ 。因此，通过测量次级信号大小变化可得到样品的超导转变温度。

5、实验中用到的两种氧化物超导体：YBCO 块材与 Ag—Bi 线材

YBCO 块材是实验室自制的，用 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ 、 CuO 三种化合物按 $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ 配比焙烧而成，其分子式为 $YBa_2Cu_3O_7$ ，理论的超导转变温度为 90K。

而且 Ag—Bi 线材是清华大学生产的，是用铋系超导氧化物（BSCCO）粉末按一定配比混合后，填充到银包套内经过多次挤压、拉轧后成型为多芯带材，再经过反复多次热处理，铋系氧化物形成超导相结构，而成为银包套铋系高温超导线材。Bi-2223 相的超导转变温度为 110K，Bi-2212 相的超导转变温度为 90K。

三、四引线法测量 YBCO 块材转变温度 T_c

利用实验室提供的实验装置，如图 3 所示。1、2 两根引线所接的恒流源输出电流设定为 5mA。通过控制超导样品所在铜管与液氮液面的距离以控制样品温度。尽量使得温度变化比较缓慢，尤其在正常态——超导态转变过程中。分别用数字电压表逐点测量以及用 X-Y 记录仪画出曲线。记录温度下降过程和温度上升过程超导转变的曲线。最终得到结果如表 1 所示。

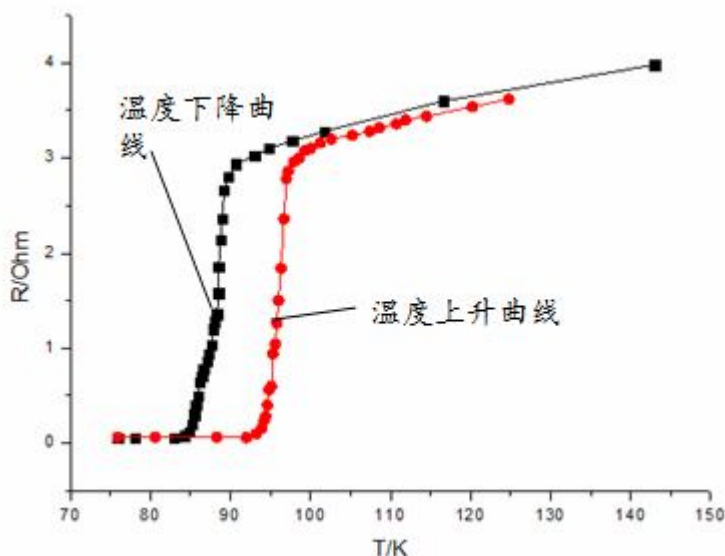


图3 测YBCO超导转变温度实验装置

表 1 四引线法测量 YBCO 块材的 T_c

序号	温度变化	起始转变温度 T1/K	完全转变温度 T2/K	T_c /K	ΔT_c /K	T_c 与理论差值/K	相对差值
1	下降	80.0	97.7	88.5	4.0	-1.5	-1.7%
2	下降	80.4	97.2	87.8	4.0	-2.2	-2.4%
3	上升	87.8	103.6	94.4	3.1	+4.4	+4.9%
4	下降	82.0	100.0	89.4	5.0	-0.6	-0.7%
5	上升	86.9	103.8	96.5	3.3	+6.5	+7.2%
6	下降	79.4	97.2	89.7	5.7	-0.3	-0.3%
7	上升	86.2	102.9	93.2	3.9	+3.2	+3.6%

从上表中可以很明显地看出，上升曲线的所有 T_c 值都比理论值 90K 要大，而下降曲线



所有 T_c 值都比理论值 90K 要小。这一特点可以直接从曲线上看出，如图 4 所示。原因在于铂电阻温度计无法非常精确地反应超导样品温度。前者对环境温度的响应非常灵敏，而超导样品由于其热容的存在，对于环境温度的响应需要一定时间。从而使得上升曲线铂电阻温度计测量得到 T_c 值比较大，下降曲线测量得到的 T_c 值比较小。

测量表中第 6 组和第 7 组数据时控制了超导转变

图 4 温度上升曲线和温度下降曲线 T_c 的不同

过程的温度变化速度。因此这两组数据相较其他组与理论值比较接近。最终的实验结果取这两组数据的平均值，即：

$$T_c = 91.4K \quad \Delta T_c = 4.8K$$

结果与理论值 90K 有一定偏差，一方面是因为铂电阻温度计测量温度时所用的电表示数与实际值存在一定偏差；另一方面在于铂电阻温度计本身温度与样品温度存在一定差异，这是由于测定曲线时每一点温度并不恒定所致；还有可能本次测量的样品由于掺有杂质以及制备过程中条件的影响，其超导转变温度并不为严格的 90K。

四、用自行设计的实验装置测量 Ag—Bi 线材的超导转变温度 T_c

用上述实验装置测量 Ag—Bi 线材的超导转变温度时，发现随着温度的改变，样品电流 V_s 值根本没有变化。这是由于 Ag—Bi 线材的电阻过小所致。上述实验装置所能提供的样品电流为毫安数量级，而测量的样品电压最小精度为 0.1mV，因此所能测得的样品电阻变化最低只能在 0.01 Ω 数量级。而实验中所用的 Ag—Bi 线材的电阻在 10^{-4} Ω 数量级，自然无法用上述实验装置测量超导样品的电阻变化了。

因此，一方面考虑提高样品电流，另一方面考虑提高所用数字电压表的精度，从而使所能测量的电阻变化尽可能小些。最后选用一台测量精度在 0.01mV 的电压表；同时，用一个输出电压范围在 0~20V 的电压源与一个电阻箱串联，组成一个恒流源。测量时电压源输出电压为 18.75V，电阻箱阻值打在 18 Ω ，此时电路中的电流为 1.00A。同样用四引线法进行测量，得到结果如表 2 所示：

表 2 四引线法测量 Ag—Bi 线材的 T_c

序号	温度变化	起始转变温度 T1/K	完全转变温度 T2/K	T_c /K	ΔT_c /K
1	下降	96.3	116.6	105.5	5.7
2	上升	96.5	117.1	104.0	4.4

3	下降	92.3	121.4	103.8	6.4
4	上升	90.2	112.6	103.1	3.3

其中序号 1、2 两组曲线是用电表读点记录的，3、4 两组曲线是用 X-Y 记录仪记录的。1、2 两组曲线如图 5 所示。虽然本套实验装置已经能够测量 $10^{-5} \Omega$ 数量级的电阻，但是精度还是略显不够。整个超导转变过程中数字电压表只能从 0.10mV 变化到 0.00mV，不仅精度不够，而且只能测量十个点。而且电阻箱的额定功率比较小，整个实验过程中发热严重，导致电流有大约 2% 的漂移，这也一定程度上影响了实验结果的精度。

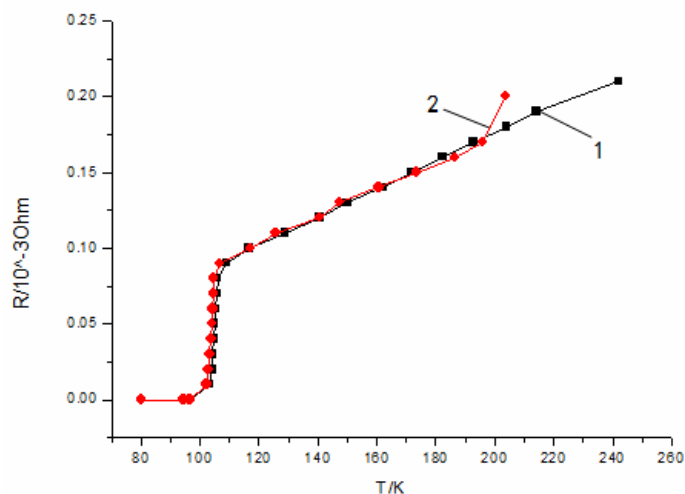


图 5 Ag—Bi 超导带材的超导转变过程

最后 Ag—Bi 带材的超导转变温度 T_c 取以上四组结果的平均值，即：

$$T_c = 104.1K \quad \Delta T_c = 5.0K$$

此外，对 Ag—Bi 带材在超导转变前的数据进行直线拟合，得到结果如图 6 中所示。直线的斜率为 $9.0 \times 10^{-4} \Omega / K$ ，截距为 -0.0059Ω 。利用直线方程计算得到该样品在 20℃ 时的电阻温度系数为 0.0035/K，这与银在 20℃ 时的电阻温度系数 0.0038/K 符合得比较好。这是因为银的电阻率很小，因此在超导转变过程前样品电阻近似

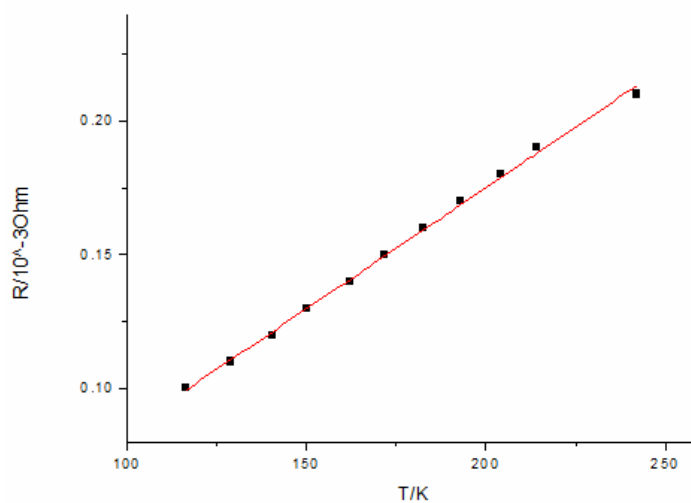


图 6 Ag—Bi 超导带材的超导转变过程

分的电阻。这从另一个角度说明了这种方法测量样品电阻是比较准确的。

总的来说，该实验装置提供了一种比较简单有效的测量 Ag—Bi 线材超导转变温度的方法。不过测量精确度还有待提高，而提高精确度的关键在于得到输出电流更大的恒流源，或者精度更高的电压表，或者可在样品电压信号上加一个放大器之后再用电表测量。

四、电感法测量 YBCO 块材的超导转变温度 T_c

线圈绕制如图 7 所示。初级线圈用一交流信号发生器提供信号，初级信号和次级信号的大小均用示波器测量。

实验中尝试用此方法测量 Ag—Bi 超导线材的 T_c ，结果发现当直到样品温度下降到液氮温度，次级信号还是没有发生变化。其原因一方面是由于 Ag—Bi 超导线材很薄，次级线

圈不容易缠紧，另一方面是由于此线材内部有银的存在。这些空隙和银都使得磁感线能够通过，从而无法观察到迈斯纳效应的作用。

实验中改变初级信号频率，发现至少在 78kHz 以下，频率越大，次级信号越大，这与理论上 U 和 ω 成正比相符合。因此实验中应使得初级信号的频率大些，从而可观察到比较明显的信号。

最终测得的次级信号随温度变化如图 8 所示。最终的信号幅度没有下降到零。原因一方面在于次级线圈没有严格缠紧，留下空隙；另一方面在于实验室制备的 YBCO 块材并不是纯净的，里面掺杂了一些杂质。两者均会影响次级线圈内磁通量的排出。

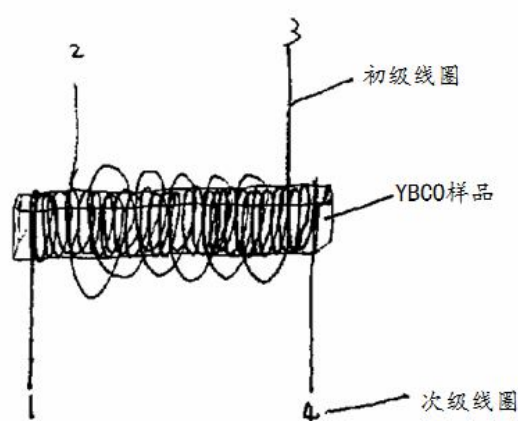


图 7 电感法测量 YBCO 块材线圈绕法

总的来说，这种电感法测量 T_c 没有四引线法来得准确。因为比较难控制超导转变温度过程中的温度，而且示波器上的示数没有数字电压表来得稳定。不过如果样品是由不同相的超导材料混合的话，电感法可以一一测出各相的超导转变温度，只需观察信号幅度的几次下降即可。而四引线法，只能测量转变温度最高的那种材料的 T_c 。

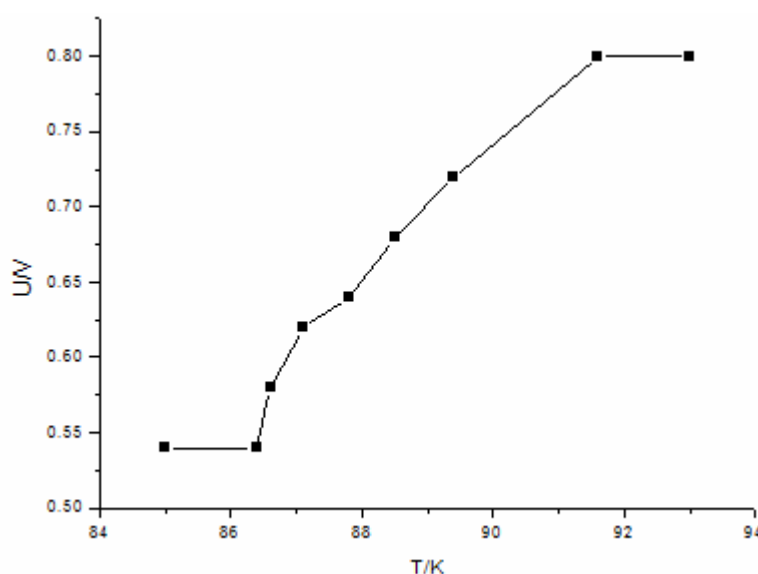


图 8 电感法测量 YBCO 块材的超导转变温度

五、实验小结

1、利用实验室已有的实验仪器，可用四引线法测得的 YBCO 块材超导转变温度，结果为 91.4K。如果有更好的恒温装置，实验精度还能提高。

2、利用自行组装的实验仪器测得的 Ag—Bi 超导线材的超导转变温度为 104.1K，实验的精度还可以通过配备更好地恒流源、电压表等提高。

3、用电感法测得 YBCO 块材的超导转变温度 88.3K，实验精度也有待提高，不过可以从实验中体会到了超导体的另一个基本特性——完全抗磁性。

六、致谢

感谢姚红英老师一个月来对于实验孜孜不倦的指导以及支持。感谢汪仁甫老师在实验方向的点播，实验器材上的大力支持。感谢材料系两位同学的讨论。

七、参考资料

- [1] 刘梦林等. 高温超导线材临界温度测量, 物理与工程, 2004, 14 (1)
- [2] 张连芳等. Ag—Bi 高温超导线材转变温度的测量, 低温与超导, 2003, 31 (3)
- [3] 陆果等. 高温超导材料特性测试装置, 物理实验, 2001, 21 (5)
- [4] 清华大学物理实验中心普通物理实验室实验讲义
- [5] 章立源 张金龙 宋玉昇 著, 超导物理, 电子工业出版社, 1987
- [6] 解思深 著, 高温超导, 湖南教育出版社, 1993

Measuring the Critical Temperature of HTS Materials

Hua Bo

(Department of Optics Science and Engineering, Fudan University)

First, the tetrod method of resistance measurement is used to investigate the critical temperature of YBCO bulk, and the result is 91.4K. Then, a new set of experimental facilities is designed to measure the critical temperature of Ag-Bi tapes, and the result is 104.1K. At last, AC susceptibility measurement is used to investigate the critical temperature of YBCO bulk, the result is 88.3K.