

# 对超导实验中一些问题的讨论

王磊

(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

**摘要:** 就超导实验中 YBaCuO 样品制备的时间控制, 电阻法测量超导样品转变温度曲线的形状, 以及互感线圈法观测迈斯纳效应的过程中的某些现象和实验结果进行分析和讨论, 给出了定性解释。

**关键词:** YBaCuO 制备 四端法 转变曲线 互感线圈

## 1 引言

超导最基本的性质是零电阻效应和迈斯纳效应。把某些材料降温到一定程度, 其直流电阻  $R$  会突然降到 0。通常把  $R$  突变为 0 的温度称为超导转变温度, 用  $T_c$  来表示。图 1 为常见的电阻  $R$  与温度  $T$  的关系曲线图, 随着温度的降低, 电阻  $R$  随之降低, 温度接近  $T_c$  时, 电阻骤降, 发生正常态到超导态的转变。可以通过测量  $R$ - $T$  曲线来获得超导材料的转变温度。而当温度低于转变温度时, 超导体内磁感应强度  $B=0$ , 此时施加一外磁场时, 超导样品内不出现净磁通密度的现象称为迈斯纳效应, 也即完全抗磁性。基于该原理, 可以利用磁悬浮法和互感线圈法观测迈斯纳效应对于超导材料, 实验室最容易制备的是高温超导氧化物 YBaCuO。利用常压烧结的方法制备具有超导电性的  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  样品, 其  $T_c$  高达 90K, 用液氮就能达到这个温度。

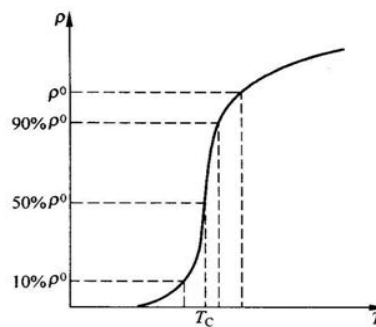


图 1 超导转变曲线

## 2 加热时间对 YBaCuO 超导性的影响

$YBa_2Cu_3O_{6+x}$  的制备流程<sup>[1]</sup>包括配置  $Y_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CuO$  药品粉末 → 研磨 → 预焙烧 → 再研磨 → 压片 → 二次焙烧。压片的强度为 6~7MPa。在二次焙烧升温到 400℃ 时通氧, 流量为 0.8 L/min, 降温到 300℃ 时停止通氧。

预焙烧和二次焙烧的时间和温度控制分别如表 1、表 2 所示。

C11	T11	C12	T12	C13	T13
24℃	60min	770℃	600min / 300min *	770℃	-121*

表 1 预焙烧的温度和时间

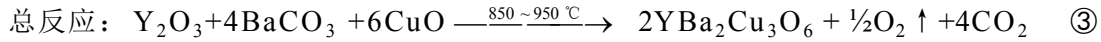
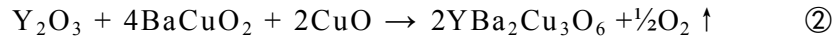
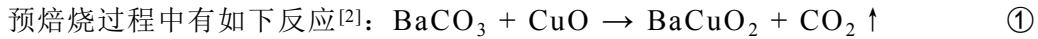
C21	T21	C22	T22	C23	T23	C24	T24	C25	T25
24℃	60min	840℃	1200 / 1020min	840℃	60min	650℃	60min	650℃	-121

表 2 二次焙烧的温度和时间

\*注: 以上两表中黑色字体的数值为标准的温度和时间设置, 红色和蓝色分别为此次实验中先后两次制备样品时更改的值; -121 为程序语言, 指的是终止加热, 使样品自然冷却至室温。

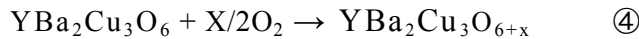
$YBa_2Cu_3O_{6+x}$  中由于  $x$  值的改变使氧的含量在 6.0~7.0 之间连续变化。当氧的含量在 6.4~7.0 时,  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  为正交相, 具有超导性, 且  $T_c$  随氧含量的减少而单调

下降；当氧的含量在 6.0~6.4 时， $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  是四方相，没有超导性。氧的含量和分布对氧化物超导体的结构和超导电性有重要影响。随着氧含量的变化，结构发生四方—正交相、金属—绝缘相和正常态—超导态等转变。



反应①中  $\text{BaCO}_3$  分解形成  $\text{BaCuO}_2$ ，再在②中反应生成四方相的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 。

正交超导相是四方相在第二次焙烧中吸收  $\text{O}_2$  发生晶格畸变形成的，使无序的氧空位变为有序，从而具有超导性。反应式为：



二次焙烧完成后，可以在玻璃杯中盛放适量液氮以制造低温环境，把磁铁沉到杯底，放入烧结好的样品。根据迈斯纳效应，在转变温度 90K 以下， $\text{YBaCuO}$  具有完全抗磁性，会受到下方磁铁的排斥力而悬浮起来，则可根据悬浮的情况来判断所制备样品超导性的好坏。

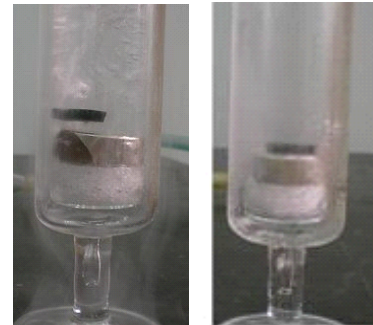
结合自己在超导实验中先后两次制备  $\text{YBaCuO}$  样品（每次制备 5 块）分析。流程设置和烧制结果如下表 3 所示，未列出的设置与表 1、表 2 的标准流程对应相同。

	T12	T22	预焙烧后颜色	压片工具	磁悬浮验证超导性
第 1 次制备	300min	1200min	墨绿色	油压机	4 块无法悬浮，最薄的 1 块可悬浮
第 2 次制备	600min	1020min	灰黑色	冲床	5 块超导性都很好，悬浮高且平稳

表 3 两次制备样品的时间设置（相对于标准流程做了改动）和超导性验证

利用迈斯纳效应的磁悬浮特性检测两次制备样品的超导性如图 2(a)、(b)所示。显然，可悬浮的样品有超导性，而不悬浮的样品没有超导性。

首先，表 1 中预焙烧中 C12 和 C13 为  $770^\circ\text{C}$ ，它是电阻炉管壁处的温度，根据实验室资料<sup>[1]</sup>，样品所处的电阻炉中央应当加上  $80^\circ\text{C}$  的修正，恰好是  $850^\circ\text{C}$ ，符合反应③中  $850\sim 950^\circ\text{C}$  的条件。适当的温度和烧结时间可使  $\text{BaCO}_3$  分解充分，以便生成 Y123 四方相。而在第一次制备样品中，T12 由 600min 改为 300min，时间太短， $\text{BaCO}_3$  分解不充分，即使 T22 为 1200min，通氧时间与标准流程相同，也无法生成足量的四方  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ，最后导致反应④中生成的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  正交超导相过少。最终如表 3 所示，第 1 次制备的样品基本都失败，只有最薄



(a) 悬浮 (b) 不悬浮

图 2 超导磁悬浮特性验证

的一块发生悬浮，且其间预焙烧后粉末呈墨绿色，是反应中的不完全产物。第 2 次制备时将第一次失败的 4 块样品重新研磨烧结，实验室已验证出 T22 在 960min—1200min 之间制备的样品都有超导性，故把 T22 设为 1020min，而把 T12 恢复为标准的 600min。最终烧成的样品磁悬浮特性良好，比先前实验室按标准流程一次制备成功的  $\text{YBaCuO}$  悬浮特性还要好。并且第 2 次制备中，油压机已坏，改用冲床压片，全靠人力扭动螺杆，压力小且均匀性欠佳，更没有表盘显示压力大小。而理论<sup>[2]</sup>上粗压的压力越大，坯体密度就越大，超导性能就越好。这样，尽管第二次制备时压片不够好，但增加了预焙烧的高温时间 T12 后，样品的超导性显著提高，由此可见预焙烧的高温时长对超导特性形成的重要作用。

### 3 电阻法测 $V_s$ — $V_t$ 转变曲线的分析

为了减小导线电阻对测量结果的影响，采用四端法测量 YBaCuO 超导样品的电阻，如图 3 所示。1、2、3、4 点是在样品上钻的四个小洞，用钢粒分别将 4 根银导线压入洞中。1、4 端通 5mA 电流，2、3 接电压表；5、6 端接铂电阻温度计，通 1mA 电流，并用电压表测其电压。将它们粘到紫铜样品架上并焊接好引线，然后放入装有液氮的杜瓦瓶中对样品降温，从铂电阻温度计 5、6 端的电压  $V_t$  获得样品温度，从 2 和 3 所接电压表的示数  $V_s$  获得样品的电阻，以绘制  $V_s$ — $V_t$  曲线，进而反映出  $R$ — $T$  关系。下面就此次实验获得的  $V_s$ — $V_t$  曲线做一些分析。

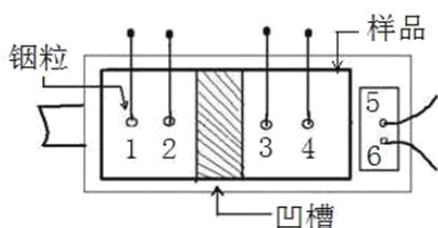


图 3 四端法测电阻

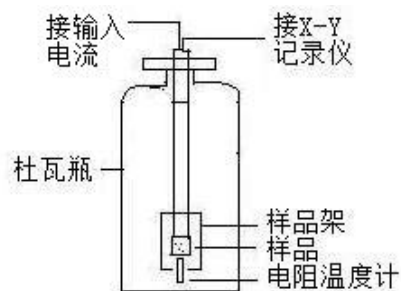
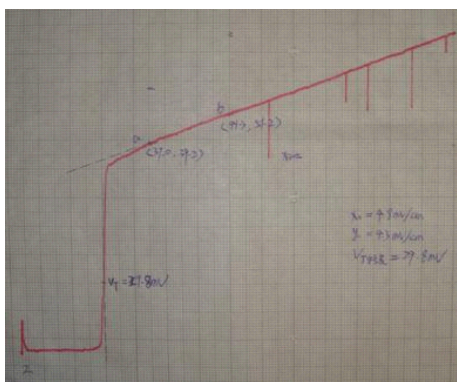
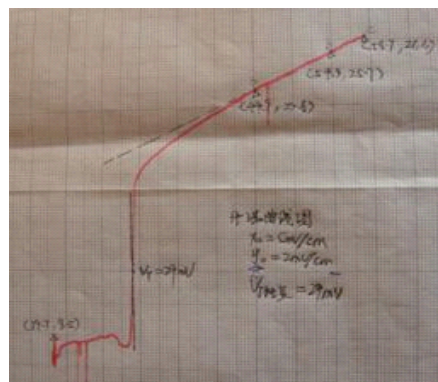


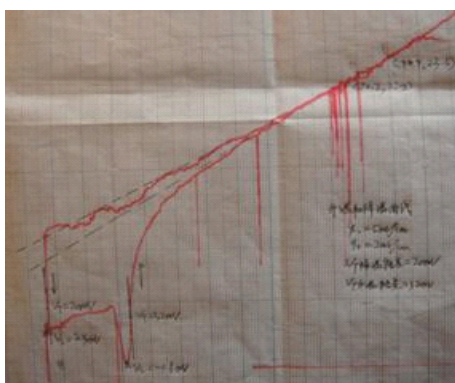
图 4 转变曲线测试装置图



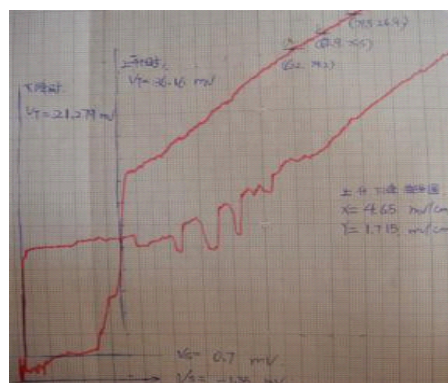
(a) 升温曲线  $V_t$  转变=29.8mV  
 $V_{s_{min}}=9.8mV$



(b) 升温曲线  $V_t$  转变=29mV  
 $V_{s_{min}}=8.5mV$



(c) 升温曲线  $V_t$  转变=32mV  
降温曲线  $V_t$  转变=20mV  
 $V_{s_{min}}=2.3mV$



(d) 升温曲线  $V_t$  转变=34mV  
降温曲线  $V_t$  转变=20mV  
 $V_{s_{min}}=0.7mV$

图 5 超导转变  $V_s$ — $V_t$  曲线图



### 3.1 样品处理对 $V_s$ 的最小值的影响

正常情况下，温度到达  $T_c$  后， $V_s$  应该是零点几毫伏，而实验中前几次的测量曲线中  $V_s$  最低也只有八到十毫伏，如图 5(a)、(b)，与正常值相差较大。问题出在样品的处理上。最初用钢粒把银导线分别压入 1、2、3、4 小洞，按压的力量较大，使钢粒以较大的面积与 YBaCuO 接触。当  $V_t=19.8\text{mV}$ ，对应温度  $T$  为 77K 左右时， $V_{s\min}$  在 8~10mV 之间（不考虑曲线凹陷）。再次处理同一个样品块时，在能压牢引线的情况下选取体积小的钢粒，压开的面积也很小，最终如图 5(d)，77K 下  $V_{s\min}$  降 0.7mV，并且稳定下来。可见，钢粒与样品的接触电阻对实验结果有一定的影响，接触面积越小，则接触电阻越小， $V_s$  的最小值也就更低。从图 5 中可以看出，在转变温度  $T_c$  附近， $V_s$  的变化幅度  $d$  基本都相同，说明变温过程中样品的电阻变化量相同。图 3 是  $V_{s\min}$  和  $d$  的示意图。

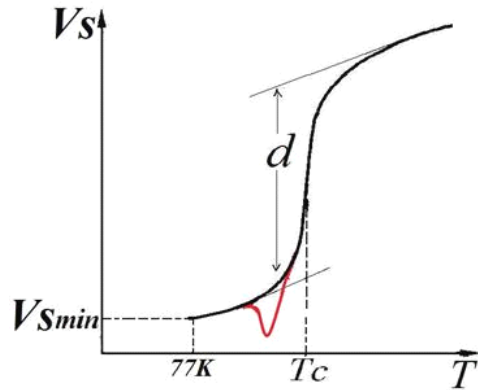


图6  $V_{s\min}$ 、幅度  $d$  和曲线凹陷示意图

### 3.2 降温曲线与升温曲线之间发生错位

实验中，把探头放入杜瓦瓶中，由于瓶内液氮的液面上空气的温度梯度不够明显，铂电阻温度计显示的  $V_t$  变化太慢，因此为了测降温曲线，我们把探头直接浸没到液氮之中，使它的温度以较快的速度从室温降到 77K；而在测升温曲线时，又直接把探头从液氮中拿出来，放到瓶外，与室内空气相接触，快速升温。这明显有违于通过温度梯度使温度变化平缓的要求。YBaCuO 标准的  $T_c$  是 90K，对应  $V_t=25\text{mV}$ 。可是从测得的图 5(c)、(d)中可以看到，降温曲线  $V_s$  的突变发生在  $V_t=20\text{mV}$ ，相应温度  $T=80\text{K}$ ；升温曲线中  $V_s$  突变是在  $V_t=30\text{mV}$  附近，相应  $T=100\text{K}$ 。原因是铂电阻温度计和 YBaCuO 样品对温度的灵敏程度不同，前者更为灵敏，因此在环境温度快速变化过程中，铂电阻温度计的温度变化速率快于 YBaCuO。这样，快速降温中，样品的温度还是在 25mV 时，铂电阻温度计的温度已经降到了 20mV。把探头继续浸没在液氮里几分钟，最终样品和温度计的温度都达到了液氮的 77K，之后把探头置入室温快速升温，在样品温度达到 25mV 时，铂温度计已经以升温到 30mV。于是导致所绘升温 and 降温曲线的错位。

### 3.3 转变曲线在临界温度 $T_c$ 附近出现凹陷

观察实验 X—Y 记录仪绘制的  $V_s-V_t$  曲线图 5(b)、(c)，发现在  $T_c$  附近曲线出现了向下的凹陷，也就是样品电阻出现了骤减再骤增，如图 6 中红色曲线所示。正常的情况应当是按照图 5(a)或图 6 黑色曲线改变，即  $V_s$  对应的样品电阻  $R$  随温度  $T$  单调变化。而实验过程中出现可重复的曲线凹陷这一反常情况。

由于烧制的一些因素，YBaCuO 样品块并非 100%的正交相  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ，而是一个混合相，既包含有超导性的正交相，也有无超导性的四方相。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  ( $T_c=80\text{K}$ )、 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$  和一些杂质也存在其中，且各种成分的分布也并不均匀。这样，不均匀样品中含有不同  $T_c$  的相，当高  $T_c$  相转变成超导态时，样品中的一部分进入零电阻状态，剩下的部分处于正常态，考虑到零电阻的短路效果，那么这种情况将改变样品等效电路中电压测量点的位置，出现转变曲线凹陷的反常现象。

为了更清楚地说明部分样品转变为超导体使等效电路电压测量端点发生移动，致使  $V_s-V_t$  曲线畸变，设想一个极端模型<sup>[4]</sup>，假设高  $T_c$  部分呈线性分布，如图 7 中虚线所

示, A、B 为电流引线端点, C、D 为电压测量端点。在超导转变之前, C、D 测的电压信号可以看成是 C'D' 间的电势差。而当样品温度降低, 线性分布的高  $T_c$  相突然变成超导态而其余部分仍然维持正常态, 不仅样品内的电流分布要发生变化, 而且由于高  $T_c$  的零电阻效应使 CD 测得的电压信号反映的是 C''D'' 间的电势, 这就等效于电压测量点从 C'D' 移到了 C''D''。等效电压测量点的移动在 X—Y 记录仪上绘制的曲线上反映的是: 当样品的一部分进入超导态后, 由样品上取出的直流电压信号突然转换了极性。从  $V_s$ — $V_t$  图上看, 仿佛样品的一部分进入超导态后, 样品突然变成了一个“负电阻”。以这个假想的极端情况为例子, 就可以理解电阻法测量中得到图 5(b)、(c) 转变曲线发生凹陷的原因。事实上, 图 5(c) 转变曲线凹陷处最低点的  $V_s$  的值为  $-0.1\text{mV}$ 。另外, 实验的某几次测试中, 在低于转变温度的时候仪器显示  $V_s$  为负数。

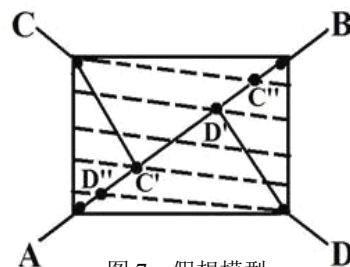


图 7 假想模型

#### 4 互感线圈法观察迈斯纳效应

为观察迈斯纳效应, 在 YBaCuO 样品上绕制初级线圈和次级线圈, 由射频发生器向初级线圈中输入  $1\text{MHz}$  的信号, 并接到示波器的 CH2, 次级线圈的输出接到示波器的 CH1。图 8 是测试装置图。常温下初级线圈的磁通穿过次级线圈, 同时产生互感信号。把线圈和样品浸没到装有液氮的玻璃杯中, 降温到  $T_c$  后, 由于完全抗磁性, YBaCuO 将磁通排了出去, 使次级线圈中的信号骤减。理想情况下 CH1 应该降为 0, 但实际 CH1 信号幅度只降到约常温下的一半, 如图 9(a)、(b) 所示。

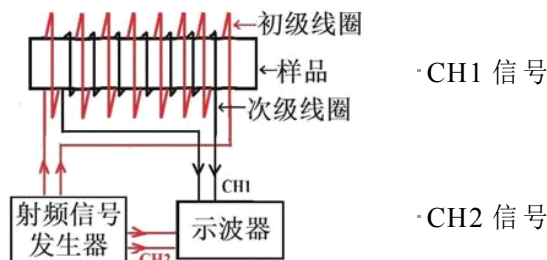
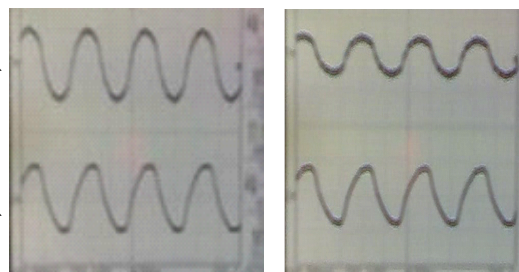


图 8 互感法测试装置图



(a) 常温下 (b)  $T_c$  下

图 9 感应信号的变化

实验中 CH1 信号的峰峰值在常温下为  $175\text{mV}$ ,  $T_c$  下最低为  $95\text{mV}$ 。原因分析如下:

(1) 完全抗磁性并不是说超导样品中没有任何磁通, 而是磁通在样品表面指数衰减, 用  $\lambda_L$  来度量穿透深度。YBaCuO 的穿透深度在  $1700\text{\AA}$  左右, 且当温度趋于  $T_c$  时,  $\lambda_L$  会急剧增大。可知, 若超导薄层厚度与  $\lambda_L$  相当, 则迈斯纳效应是不完全的。

(2) 次级线圈并不是完全紧密地绕在 YBaCuO 上, 次级线圈与样品之间会有一些空气存在, 磁通会穿过空气薄层。这部分磁通不会因为温度的降低而失去。

(3) 高温烧结的 YBaCuO 样品是一个混合相, 除正交和四方相的  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  外, 还会有  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 、 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$  和一些杂质存在其中, 这些成分有的有超导性, 有的没有。因此, 在转变温度下, 磁通仍然可以穿过没有超导的成分, 引起互感。这个因素是 CH1 没降到 0 的主要原因。

由于上述因素的影响, 虽然不能用测得的互感信号的变化幅度对超导相的比例做一定量描述, 但可以帮助我们评估不同组分和热处理条件对超导相形成的影响。

## 5 总结

通过讨论，分析了超导实验中 YBaCuO 样品烧结时间对超导性的影响，测得的超导转变曲线错位和凹陷，以及互感法观测迈斯纳效应中输出信号不同于理想情况的原因。由此，更加理解了超导的基本性质和特点，以及低温实验的基本方法。在整个超导选做实验过程中，不但获得了知识，熟练了仪器操作，还与老师和同伴探讨交流，开拓了思维。由于个人知识的欠缺，以上的分析中会有很多的不足，甚至错误，请不吝赐教！

## 致 谢

感谢实验室每一位老师给予的指导，感谢姚红英老师的悉心教导和帮助，使我获得了诸多教益。同时感谢一学期以来共同合作的祝桐同学，让我有了很多的思路 and 想法。向你们致以诚挚的谢意！

## 参考文献

- 【1】 实验室参考资料. 块材 YBaCuO 的制备[E].
- 【2】 王爱霞. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> 超导粉体及烧结体材的研究[D]. 陕西师范大学, 2006.
- 【3】 陆果 等. 高温超导材料特性试验装置[J]. 物理实验, 2001, 21(5).
- 【4】 熊光程. 一种反常的小样品超导转变曲线[J]. 低温物理, 1982, 4(4).
- 【5】 刘梦林 等. 高温超导线材临界温度测量[J]. 物理与工程, 2004, 14(1).