

高温超导材料制备和超导转变温度测量

摘要: 超导现象具有巨大的应用前景。通过实验,了解钇钡铜氧高温超导体的制备方法,学习超导材料零电阻特性及其测量方法。

关键词: 高温超导电性, 低温恒温器, 低温温度计, 四引线测量法, 电阻炉, 温度调节器, 模具

引言: 1911年时,荷兰来登实验室的昂尼斯等人发现水银在冷却到4.2K以下时,电阻突然消失,这是超导现象的周次发现。1933年,荷兰的迈斯纳和奥森菲尔德发现处于超导状态的超导体内磁通为0,磁力线完全被排斥到超导体之外,这是超导体的另一个重要特性——完全抗磁性。

从被发现之初,超导现象就展现了巨大的应用前景。由于没有电阻,将超导材料用作导线将会解决电力传输的损耗问题。但是目前的超导材料还存在着一个很大的问题就是它的超导转变温度太低。一些容易加工的金属单质超导体的转变温度都在液氮温度区,工作时需要液氮低温设备。转变温度较高的氧化物超导体的转变温度也远低于室温。如果能得到在室温下工作的超导材料,可能会使整个工业的发展发生巨大的变化。

自从超导现象被发现以来,超导的研究持续发展,目前已发现具有超导特性的材料数以千计,其中包括元素、固溶体、金属化合物甚至有机物。超导转变温度也在持续提高。科学家们将转变温度较低的合金超导体称之为传统超导体。而将转变温度较高的氧化物超导体称之为高温超导体。

理论与实验:

1. 块材 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的制备

块状的高温超导材料是在实验中相对容易制得的超导体。多年来,实验室中制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超导块材的方法也已经比较成熟。其中最根本的配料为将纯度为99.99%的 Y_2O_3 、化学纯的 BaCO_3 及化学纯的氧化铜以 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1:2:3$ 的摩尔比粉末充分混合并研磨。药品用量为 Y_2O_3 0.75g, BaCO_3 2.64g, CuO 1.60g。它们发生的反应方程式为 $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 + 4\text{BaCO}_3 + 6\text{CuO} \rightleftharpoons 2\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 + 4\text{CO}_2$ 。之后进行第一阶段粉末的焙烧。具体升温程序如下:

C1	T1	C2	T2	C3	T3
24	60	770	600	770	-121*

样品自然冷却取出,观察发现经过预焙烧后的样品呈黑色,表面有少量绿色颗粒

粒，推测产生原因为焙烧过程中外侧粉末接触空气中的二氧化碳和水，CuO与之反应生成铜绿。将预焙烧后的样品倒进玛瑙研钵中研磨至完全混合均匀（判断标准为用研磨棒从样品上荡过，留下痕迹中没有杂质颗粒的存在），此时样品呈灰黑色。

而后用模具（图一）压成小长方形，由于此时样品还未经过烧结，仅由粉末压成，还很容易碎，从模具中取出时要很小心。每次取出样品后都要对模具进行清洗，避免金属微粒被压入模具中，造成模具的破坏，使舌部和凹槽分离的工作变得异常难进行。将压制成片的样品置于刚玉棒上，送至炉中进行第二阶段块材的焙烧。具体升温程序如下：

C1	T1	C2	T2	C3
24	60	840	1200	840
T3	C4	T4	C5	T5
60	650	60	650	-121



图 1 块状模具

在升温达到400℃左右时，开始通入氧气，流量0.8L/min，此时需要将管子两端与氧气管相连，并打开氧气阀。同样，降温接近300℃时，停止供氧。

等到自然冷却后（周末隔了两天，有延误的可能），取出样品，发现仅有一块样品还在刚玉棒上（编号1），其它三块都掉到刚玉棒外。而那三块的

的表面均有较多绿色颗粒存在，说明并不是取出的时候不小心掉下的，应该是

将刚玉棒放入管子时或是焙烧初始阶段就已经掉落。这是不应该出现的，回想实验过程，唯一的可能就是将管子两端与氧气管相连时，猜想是动作太大，加上刚玉管并不是精确的水平放置，因而靠边上的样品由于震动，滑落至一边。实验时疏忽大意了，当然也不能排除焙烧过程中人为影响。

将最终制得的样品放在液氮中的永磁体上，观察有无迈斯纳效应，发现仅有1号样品能够悬浮（图2），其他三个样品无悬浮现象，进一步说明了这三个样品是在实验初始阶段就掉落在刚玉棒外的。



图2 悬浮现象（迈斯纳效应）

观察发现样品焙烧后呈一定弧度的弯曲，猜想可能原因是冷却时表面受潮。

2. 钇钡铜氧材料的超导特性测量

四引线测量法（图3）：每个电阻元件都采用四根引线，恒流源通过靠外侧的两根电流引线将测量电流 I 提供待测样品，而数字电压表则通过靠内的两根电压引线来测量电流 I 在样品上所形成的电势差 U 。由于两根电压引线于样品的接点处在两根电流引线的接点之间，因此排除了电流引线于样品之间的接触电阻对测量的影响；又由于数字电压表的输入阻抗很高，因此电压引线的引线电阻以及它们与样品之间的接触电阻对测量的影响均可忽略不计。

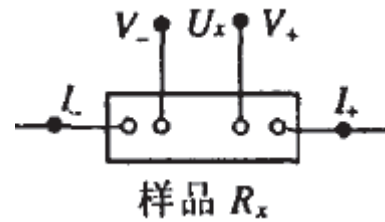


图3 四引线测量

由于数字电压表的输入阻抗很高，因此电压引线的引线电阻以及它们与样品之间的接触电阻对测量的影响均可忽略不计。

一、超导样品制作：

在样品上钻四个小坑；

用钢粒将引线压在浅穴上，钢粒不要用得太大否则压扁后有可能相互接触导致短路，引线拧成麻花状；

用锉刀在中间两个穴之间挫去一层，让样品尽量变薄，将样品在双面胶上粘紧（由于样品表面不平整、存在一定弧度，第一块样品断裂，于是换另一个样品重新制作）重复制作过程。

二、将探测头浸入杜瓦瓶内，观察温度电压与样品电压变化

① 在 V_T 降为30多mV时， V_S 降到-10+，之后逐渐升高，猜测是内部焊接时有可能短路，取出样品，发现有两条引线挨得很近，且样品从双面胶上脱离，调整好，重新观察一次。

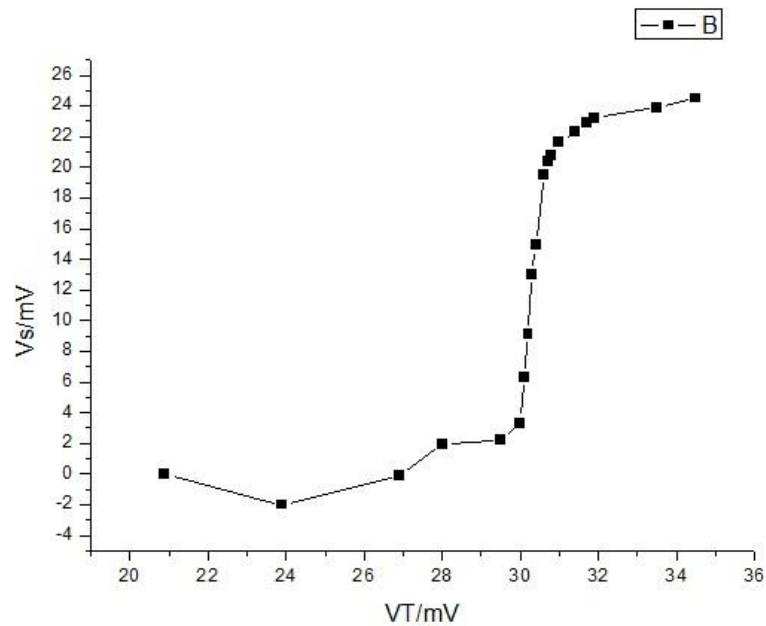
② 在 V_T 为25~30mV时， V_S 下降到0左右，之后上升至10+mV，在 V_T 为25~30mV时， V_S 稳定在7~8mV。

③ V_T 在21mV左右时， V_S 突然从20mV下降到7~8mV，但没有继续下降至0，猜测是样品问题导致没有零电阻现象。

④ 换样品，发现仍然是③中的情况 V_S 最低为9.6mV，不加电流， V_T 上仍然显示

9.6mV，猜测仪器测得VS存在本底，大约为9.6mV，保持条件不变，测升温时VS与VT的关系，如下图：绘图时，已将本底电压扣除

1



- 由图，超导转变温度对应的电压为33.3mV，而标准值应该是25.8mV左右，这之间存在7.5mV的误差。
- 查看记录，发现初始时温度电压显示为107.4mV，对应温度为20摄氏度，当时无温度计，室内没开空调，室外温度为10℃以下，因而推测是温度计存在本底电流导致误差

小结: 通过实验，了解了液氮这种得到低温的试验方法，了解了钇钡铜氧超导材料的制作过程以及反应原理，并通过实验仪器观察到了零电阻现象这种超导材料的特性。