高温超导样品制备及特性验证

杨尚东
（复旦大学光科学与工程系，上海 200433）

【摘要】 本文主要介绍了制备 YBaCuO 高温超导样品的方法和过程，验证了超导材料的零电阻效应，并利用该效应进行超导样品转变温度的测量，然后又使用多种方法对迈斯纳效应进行验证并对实验过程中出现的问题进行分析和讨论。

【关键词】 制备 YBaCuO 样品　零电阻效应　转变温度　迈斯纳效应

一、引言

1911 年，荷兰物理学家昂内斯发现汞在 4.2K 的温度时电阻突然消失，这是人类第一次发现超导现象。1987 年 1 月，休斯顿大学的朱经武和他的学生，阿拉巴马大学亨茨威尔分校的吴茂昆及其学生，共同发现了钇钡铜氧在液氮低温区具有超导特性 T_c（临界温度）。超导材料研究的重大突破，引发了对新高温超导材料的研究热潮，使高温超导理论探索和高温超导体应用前景变得十分光明。

超导材料最基本的特性是零电阻效应和迈斯纳效应，本实验首先自行制作 YBaCuO 高温超导样品，然后利用自制样品进行零电阻效应和迈斯纳效应的验证，并对实验过程中出现的问题进行思考和讨论。

二、实验原理

YBaCuO 高温超导样品制备：

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 Y：Ba：Cu = 1：2：3 的摩尔比粉末充分混合并研磨，之后利用 SK2-2-12 管式电阻炉进行第一阶段粉末的焙烧，而后用压片机压成小长方形，再进行第二阶段块材的焙烧。总反应式为：

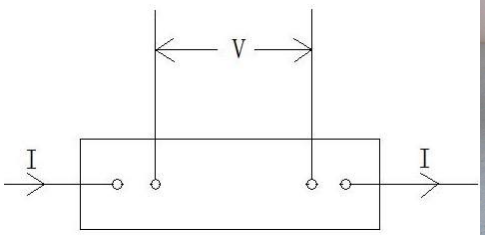
$$O_2 + 2Y_2O_3 + 8BaCO_3 + 12CuO \text{ === } 4YBaCuO + 8CO_2$$

AI-708P(V6.5)程序型智能温度调节器（左）和 SK2-2-12 管式电阻炉（右）

超导材料零电阻效应验证：

当温度 T 下降至转变温度 T_c 以下时，超导材料的电阻突然变为零的现象，就称为超导材料的零电阻效应。

通过测量超导样品的电阻随温度的变化曲线即可以验证超导材料的零电阻效应，并且可求得超导材料的转变温度。然而由于氧化物超导样品的室温电阻通常只有 10^{-1}~10^{-2} Ω 左右，被测样品的引线长且细，测量样品室的温度变化很大，这样引线电阻大且不稳定，而且引线与样品的连接也会出现接触电阻。为了避免引线电阻和接触电阻的影响，本实验采用四线法（如下图所示），两根电流引线与恒流源相连，两根电压引线连至数字电压表，用来检测样品两端的电压。根据欧姆定律，样品电阻与其两端的电压 V_S 成正比。样品室内的铂电阻温度计用于测量样品的温度，铂电阻电压 V_T 亦与温度成正比。这样测量超导样品的电阻随温度的变化曲线可以转化为测量样品两端电压 V_S 随铂电阻电压 V_T 的变化曲线。



超导材料迈斯纳效应验证：

当把超导体置于外加磁场中时，磁通不能穿透超导体，超导体内的磁感应强度始终保持为 0，超导体的这个特性称为迈斯纳效应（又称为完全抗磁性）。超导体的完全抗磁性是由其表面屏蔽电流产生的磁通密度在导体内部完全抵消了由外磁场引起的磁通密度，使其净磁通密度为零。超导态是确定的热力学平衡状态，无论降温和加磁场的先后顺序如何，磁通都不能穿透超导体。从超导态到正常态的转变是可逆的。

验证的方法有两种：1.通过观察在转变温度以下的薄片状超导体在磁场中的悬浮现象；2.通过在超导样品上绕制初级、次级线圈，观察互感信号的方法验证迈斯纳效应。

三、实验过程及问题讨论

YBaCuO 高温超导样品制备：

1. 根据实验室的烧制条件，一次性可焙烧的样品为 5g，按照总反应式

$$O_2 + 2Y_2O_3 + 8BaCO_3 + 12CuO \text{ === } 4YBaCuO + 8CO_2$$

分别计算出 Y_2O_3、$BaCO_3$ 和 CuO 的质量，用电子天平按照比例进行称重，将三种粉末放入玛瑙研钵中充分研磨混合，直到粉末呈浅灰色且颜色均匀没有大颗粒状固体时方可将研磨好的粉末放在刚玉舟中，再放在管式炉中央。

2. 将充分混合后的样品进行第一次预焙烧，按如下程序升温：

C1	T1	C2	T2	C3	T3
24°C	60 min	770°C	600 min	770°C	-121

样品在 770°C 的情况下维持 10hrs 之后，自然冷却至室温。

3. 把预焙烧过的粉末从管式炉中取出，粉末呈灰黑色，再仔细研磨，直到其中无任何烧结成的颗粒存在。将样品分成 4 份 1g 和 1 份 0.6g（用于验证迈斯纳效应），分别将其倒入模具中用油压机压制，其中第一片用 8MPa 反复压 5 次，第二片用 8MPa 压 1 次，第三片用 7MPa 压 1 次，第四片用 9MPa 压 1 次，0.6g 片用 8MPa 压 1 次。在压片的过程中，每压完一片都对模具进行了严格清洁。

4. 将压制成片的样品置于刚玉棒上，送至管式炉中央，按如下程序设定，开始焙烧：

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

在升温达 400°C 左右时，开始通入氧气，流量 0.8L/min，在降温至 300°C 时停止供氧。

在这一部分实验的第 3 步中，每压完一片都对模具进行严格清洁。这是为了避免在压片过程掺入杂质，而且因为在模具的舌部和样品槽之间存在一定的缝隙，在压片过程中，少量的样品粉末会渗入这些缝隙，如果不及时清理，在下一次的压片过程中，样品粉末很有可能由于巨大的压力被压到模具中去，使模具受到破坏，压制后很难将舌部和样品槽分离。

反应式 $O_2 + 2Y_2O_3 + 8BaCO_3 + 12CuO$ === $4YBaCuO + 8CO_2$，只是将两次焙烧过程中的多步反应相加后得出的总反应式，实际上多步反应每一步都会产生不同的中间产物。根据化学平衡原理，中间产物不可能完全反应全部形成目的产物 $YBa_2Cu_3O_7$，必定会有未反应完的中间产物的残余，这样最终制备的超导样品应当是以 $YBa_2Cu_3O_7$ 为主要成分，同时含有多种少量中间产物与杂质的混合物。

超导材料零电阻效应验证：

1. 在 YBaCuO 超导样品上钻 4 个孔，将银丝插入孔中并用铟粒将其固定，把银丝焊接在德银管样品室的 4 个对应触点上，焊接完成后检查接线通路。

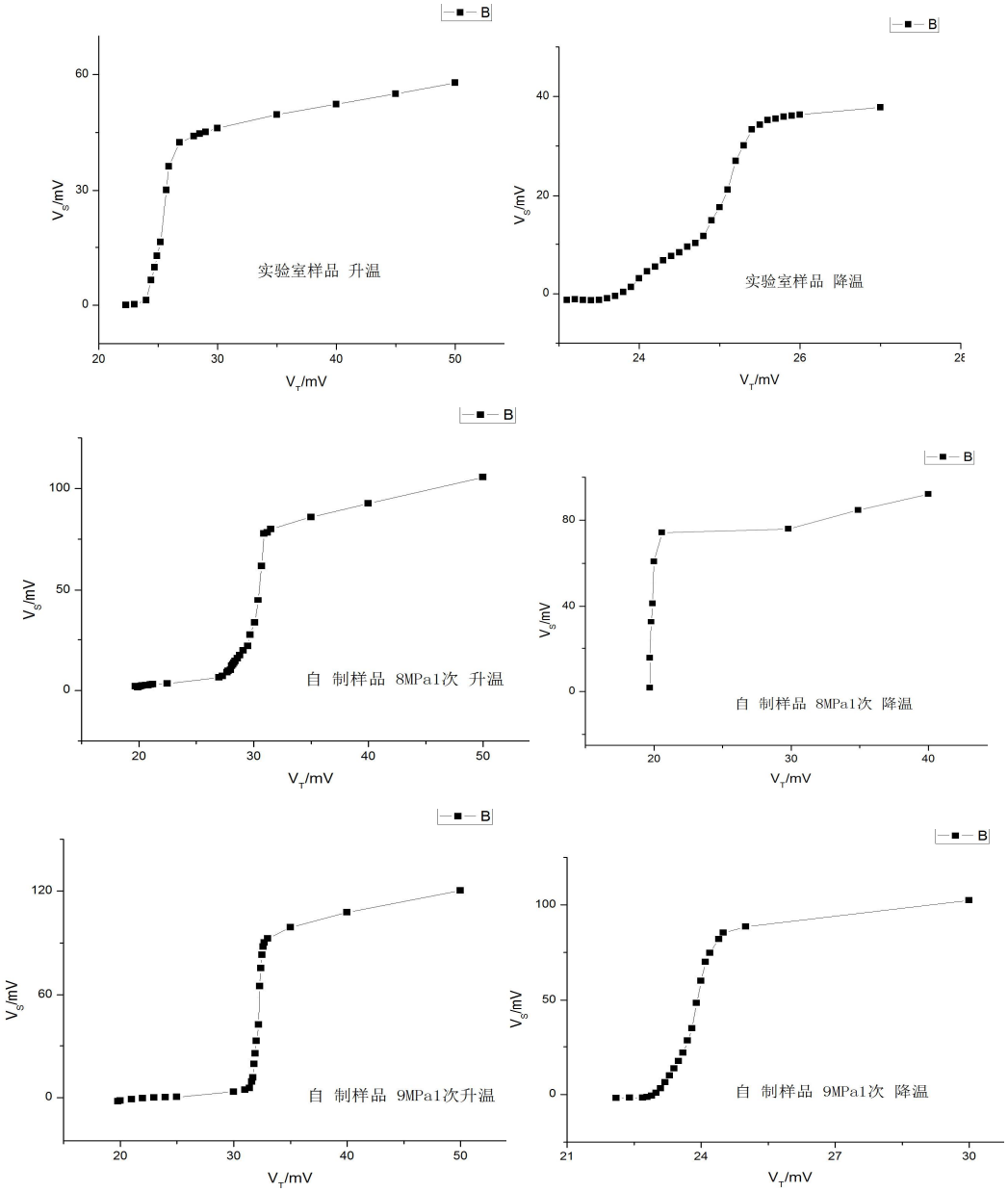
2. 将超导转变温度测量实验仪的 V_S 增益设为 3 档，短接正负极进行调零。按照实验原理中的实物电路图进行线路连接，接线完毕后，V_S 示数出现本底 5.0mV。将 i_S 设为 5.00mA，i_T 设为 1.00 mA，测得此时 V_S=91.7mV，V_T=107.3mV，室温约为 20°C。

3. 将德银管放入 LN_2 杜瓦瓶中，记录降温过程中 V_T 及 V_S 的示数，直至达到转变温度以下，V_S 基本保持稳定为止。

4. 将德银管从 LN_2 杜瓦瓶中取出，记录升温过程中的 V_T 及 V_S 示数。

5. 利用以上测得的数据，描点作图，绘制出样品两端电压 V_S 随铂电阻电压 V_T 的变化曲线，并计算 YBaCuO 超导样品的转变温度。

实验测得的结果描点作图如下：



在对自制样品打孔时，8MPa5 次及 7MPa1 次的样品碎裂成小块，所以只对 8MPa1 次和 9MPa1 次的样品进行了该实验。

由上图可得实验室现成样品升温过程测得的转变温度 T_C=89K；降温过程 T_C=88K。8MPa1 次升温过程，T_C=101K；降温过程，T_C=76K。9MPa1 次升温过程，T_C=105K；降温过程，T_C=85K。所以，实验室样品转变温度平均值 T_C=89K，8MPa1 次转变温度平均值 T_C=88K，9MPa1 次转变温度平均值 T_C=95K。

在这一部分实验中，对超导样品进行打孔，孔的深度应当适中，不宜过深或过浅，过深在后面装银丝压铟粒的过程中会使超导样品容易碎裂，过浅则会使银丝无法稳固连接，影响系统导电性及超导特性的测量。在测量超导样品的转变温度时，根据测得的数据可以发现不同条件下制作的样品转变温度有一定差别，且同一样品升温和降温过程亦会存在差别，降温过程转变温度较升温过程的转变温度为低，很可能是超导样品由正常态转变为超导态和由超导态转变为正常态的转变温度本身就存在一定差别，两个过程并非完全对称的逆过程。9MPa 超导样品的转变温度也略高于 8MPa 超导样品的转变温度，理论上，这一转变温度的差值应当在 3K 以内，如果超过该限度，那么

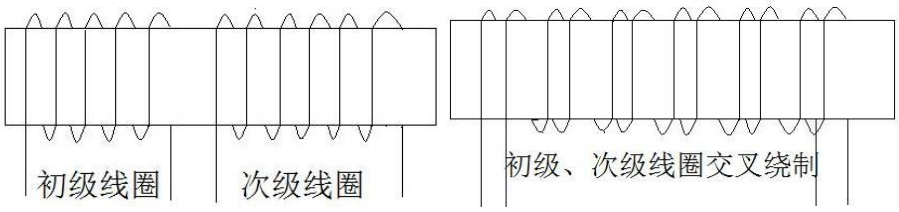
就有可能是由实验误差造成的了。

超导材料迈斯纳效应验证：

1. 用 0.6g 样品进行超导迈斯纳效应验证，通过观察达到转变温度下的超导样品在磁场中的悬浮来验证，然而可能由于样品过大，磁体磁性不足而未观察到悬浮现象，于是使用前面实验中碎裂的小块超导样品进行实验，观察到了悬浮现象。

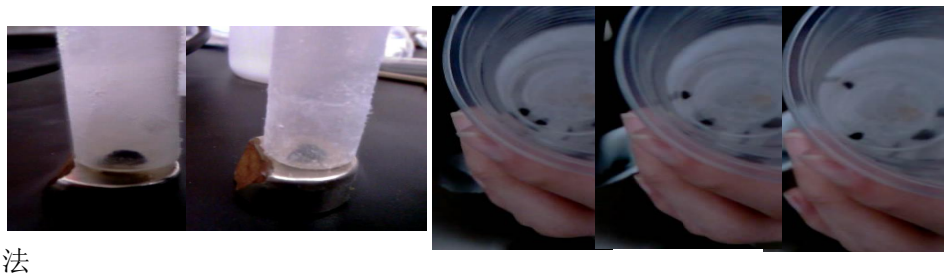
2. 将小块超导样品放在一次性塑料杯中，用液氮冷却，在杯底移动磁体，观察到小块样品随着磁体的移动也在移动，这也可以作为超导体完全抗磁性的另一种实验现象验证。

3. 在超导样品上绕制初级线圈和次级线圈，使用如下图的两种绕制方法：

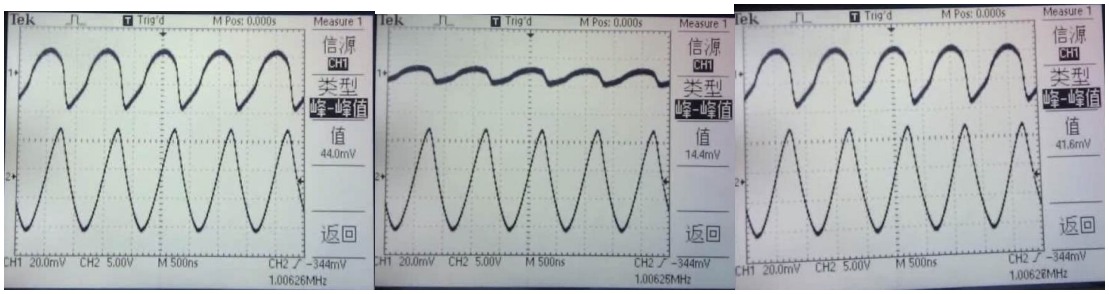


4. 用射频信号发生器向初级线圈输入信号，频率 ν =1MHz。

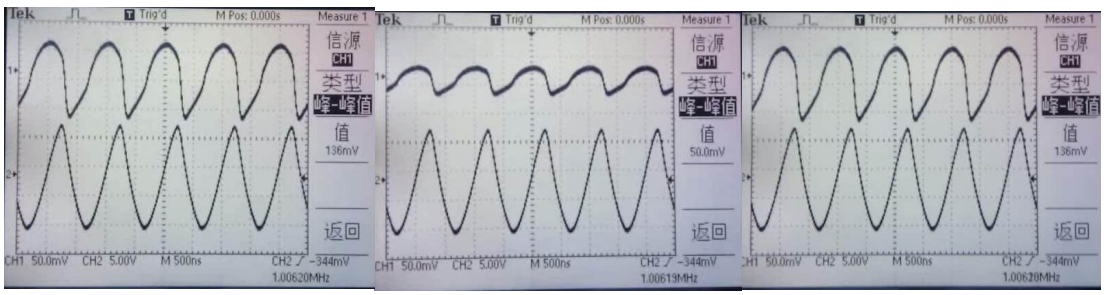
5. 将样品从室温下移至液氮中，用示波器观察到次级线圈互感信号不断减小，直至达到稳定值，将样品从液氮中取出，可以观察到互感信号不断增大，直至回到初值附近。初级、次级线圈并排绕制互感信号峰峰值变化 44.0mV→14.0mV→41.6 mV，初级、次级线圈交叉绕制互感信号峰峰值变化 136 mV→50.0 mV→136 mV。



并排绕制法



双线交叉法



在这一部分实验中，发现当样品达到转变温度以下时，次级线圈的互感信号并未如实验原理完全减小至零，而是存在一定的减小后的信号，造成这一现象的可能原因

是：1.超导材料的迈斯纳效应是不完全的，2.超导样品中存在非 $YBa_2Cu_3O_7$ 的不具有超导性的中间产物及其他杂质，3.线圈与样品之间无法避免的存在空气间隙，这也会对超导样品互感信号产生影响。

四、实验总结

本实验完成了一个从超导样品制备，到利用自制的样品验证零电阻效应和迈斯纳效应的过程，并对实验中出现的问题进行了定性的分析。整个实验不仅加深了对高温超导基本原理和特性的理解，更在实验中拓展了思路，提高了实验技能和动手能力。

致谢

感谢姚红英老师的耐心教导和巨大帮助，感谢实验室每一位老师的指导，他们指导我解决了许多问题，并引导我进行更加深入的思考。同时感谢共同合作的申永强同学，他给我提供了许多新的思路和方法，让我得到启发。最后，让我再次向他们表示衷心的感谢！

参考文献

[1]陆果 等. 高温超导材料特性测试装置. 物理实验，2001.
[2]吴思诚 等主编. 近代物理实验（第二版）. P418-P425.
[3]实验室资料. 块材 YBaCuO 的制备.
[4]马礼敦 等. YBaCuO 固相生成反应的历程. 低温物理学报，1992 第 14 卷.
[5]缪柏财 等. YBaCuO 超导化合物的制备. 复旦学报，1987 第 26 卷.