

## 高温超导材料特性测试装置

陆 果 陈凯旋 薛立新

(北京大学物理系 北京 100871)

**摘 要:**高温超导电性是物理学的前沿课题,具有重大的应用前景. 低温的获得和控制、各类温度传感器和液面计的特性、电阻的四引线测量法、乱真电动势的判定和消除、数据的计算机处理等,都是物理实验的重要内容. 利用精心研制的装置所做的实验,有利于培养学生严谨的科学态度和求实精神.

**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

## Characteristics testing apparatus of high temperature superconducting material

LU Guo CHEN Kai-xuan XUE Li-xin

(Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871)

**Abstract:** Being at the forefront of physical research, high temperature superconductivity (HTS) has great prospect in application. Experiments of HTS research involve a variety of approaches that are crucial to modern physics, for examples, the achievement and control of low temperature, the proper usage of various thermometers and level monitors, the tetrode method of resistance measurement, the identification and elimination of spurious electromotive force and computer data analysis, etc. Consequently, the well-designed HTS apparatus and experiments will allow students to substantially improve their experimental skills and critical thinking abilities in conducting scientific research.

**Key words:** high temperature superconductivity; cryostat; low temperature thermometer; the tetrode method

我们研制的高温超导材料特性测试装置,是教育部“高等教育改革发展项目”中教学仪器类产品国际招标的中标项目,已在北京大学等十余所高等院校作为基础物理实验教学仪器使用. 由于一般的基础物理实验课教师不熟悉低温物理实验,而高温超导电性的研究目前仍在迅速发展,因此本文对相关内容作一简单介绍.

### 1 高温超导电性

自1911年发现超导现象以后,人们一直在为提高超导临界温度而努力;然而在数十年中进展却十分缓慢,1973年所创立的记录( $\text{Nb}_3\text{Ge}$ ,  $T_c=23.2\text{K}$ )就保持了12年. 重大的突破出现在1986年4月,缪勒(K. A. Müller)和贝德罗兹(J. G. Bednorz)宣布,一种钡镧铜氧化物的超导转变温度可能高于30K. 从此,

掀起了波及全世界的关于高温超导电性的研究热潮,在短短的两年时间里就把超导临界温度提高到了110K,到1993年3月已达到134K<sup>①</sup>.这一突破使得超导体的使用温区从液氮温区( $\sim 4.2\text{K}$ )提高到了液氮温区( $\sim 77.4\text{K}$ ),超导体从此也就被冠以“高温超导体”之名.关于高温超导体的机理、基本性质及其应用,至今仍然是物理学家们十分关注的前沿课题.

用液氮冷却安装在低温恒温器中的高温超导样品,通以一定的电流,在测量其端电压时发现:当温度接近液氮的正常沸点时,高温超导样品的电阻突然跌落到零,这就是所谓的零电阻现象或超导电现象.通常把超导体电阻突然变为零的温度,称为超导转变温度.如果维持外磁场、电流和应力等在足够低的值,则样品在一定外部条件下的超导转变温度,称为超导临界温度,用 $T_c$ 表示.

## 2 低温物理实验及其装置的特点<sup>(1)</sup>

随着超导电技术的发展,原来主要用于物理研究的低温物理实验技术,越来越广泛地应用到了各个学科的研究实验室、医院和生产部门.因此,为理工科大学生开设有关的低温物理实验课很有必要.由于高温超导电性是物理学的前沿课题,具有重大的应用前景,因此,以此为题开设低温物理实验课十分有益.

### 2.1 低温物理实验的特点

1)使用低温液体(如液氮、液氦等)作为冷源时,必须了解其基本性质,注意安全.例如,液氮的正常沸点是 $77.4\text{K}$ ,三相点温度为 $63\text{K}$ ;液氦的正常沸点是 $4.2\text{K}$ ,常压下不固化.又如,液氮的汽化潜热很大,液氦的汽化潜热很小,但冷氦气的显热却很大.再如,使用低温液体,切不可溅到皮肤上,应防止冻伤;氮气是窒息性气体,应防止大量氮气淤积在工作室内.

2)进行低温物理实验时,离不开温度的测量.对于各个温区和各种不同的实验条件,要求

使用不同类型和不同规格的温度计.例如,在 $13.8\sim 630.7\text{K}$ 的温度范围内,常使用铂电阻温度计.然而,用作国际温标内插仪器的标准铂电阻温度计,与实验室用的小型铂电阻温度计和工业用的铂电阻温度计相比,不仅体积要大得多,而且结构也要复杂得多.又如,与具有正的电阻温度系数的铂电阻温度计不同,锗和硅等半导体电阻温度计具有负的电阻温度系数,在 $30\text{K}$ 以下的低温具有很高的灵敏度;利用正向电压随温度变化的P-N结制成的半导体二极管温度计,在很宽的温度范围内有很高的灵敏度,常用作控温仪的温度传感器;温差电偶温度计测温结点小,制作简单,常用来测量小样品的温度变化;渗碳玻璃电阻温度计的磁效应很弱,可用于测量在强磁场条件下工作部件的温度等.我们必须了解各类温度传感器的特性和适用范围,学会标定温度计的基本方法.

3)在液氮正常沸点到室温的温度范围,一般材料的热导较差,比热容较大,使低温装置的各个部件具有明显的热惰性,温度计与样品之间的温度一致性较差.

4)样品的电测量引线又细又长,引线电阻的大小往往可与样品电阻相比.对于超导样品,引线电阻可比样品电阻大得多,所以四引线测量法具有特殊的重要性.

5)在直流低电势的测量中,克服乱真电动势的影响是十分重要的.特别是,为了判定超导样品是否达到了零电阻的超导态,必须使用反向开关.

实际上,即使电路中没有来自外电源的电动势,只要存在材料的不均匀性和温差,就有温差电动势存在,该电动势通常称为乱真电动势或寄生电动势.例如,有的实验用双刀双掷开关就有几个微伏的乱真电动势.如果我们把一段漆包铜线两端接在数字电压表测量端上,然后用蘸有干冰或液氮的棉花在漆包铜线上捋过,则可测量出该段漆包铜线上的乱真电动势,这

<sup>①</sup>1993年3月,现在北京大学物理系任教的郭建栋教授,在瑞士联邦高等工业大学固体物理研究所首次制备成功了 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超导样品,其零电阻温度高达 $134\text{K}$ ,打破了Tl系列保持了5年之久的记录.这一最高记录至今仍未被突破.本装置所使用的所有 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导样品,都是郭建栋教授带领大学生制备的.

正是检验漆包铜线均匀性的一种简便方法。在低温物理实验中,待测样品和传感器往往处在低温下,而测量仪器却处在室温,因此它们之间的连接导线处在温差很大的环境中。而且,沿导线的温度分布还会随着低温液体液面的降低、低温恒温器的移动以及内部情况的其他变化而随时间改变。所以,在涉及低电势测量的低温物理实验中,特别是在超导样品的测量中,判定和消除乱真电动势的影响是十分重要的。当然,如果有条件,采用锁相放大器来测量低频交流电阻,是一种比较好的办法。

## 2.2 低温物理实验装置的设计和制作

低温物理实验的上述特点,以及作为培养和提高学生科学素质的教学实验,都对低温物理教学实验装置的设计和制作提出了一些特殊的要求。

例如,为了提高温度计与样品之间的温度一致性,并提高它们本身温度的均匀性,常把它们安装在热导良好的紫铜恒温块上,并用紫铜套筒包围着。为了达到尽可能低的温度,低温部件几乎都用紫铜制作,而低温与室温部分的连接却要用导热很差的薄壁德银管和很细的漆包铜线。使用和拆卸低温恒温器时,必须认真按使用说明书指定的方法细心操作。实际上,这是作为一名实验室工作人员(包括教师、实验员和大学生)的基本素养。

又如,从室温降低到液氮正常沸点的过程中,为了保证温度计能够准确指示超导样品的温度(即保证温度计与样品之间的温度一致性),就必须使样品在超导转变前后(例如 120K 到 80K 的温度范围内)的温度单调地、缓慢地变化,切忌温度变化太快或升降起伏。否则,即使在规定的时间内得到了很多条相当“漂亮”的超导转变曲线,也毫无科学价值,而且对培养学生严谨的科学态度十分有害。

与科学研究工作中所进行的实验不同,教学实验的根本宗旨是培养人才,教学实验仪器的设计必须以提高学生的科学素质,培养学生严谨的科学态度和求实精神为目标。例如,在科研工作中,为了得到可靠的实验数据并提高效

率,在安装有超导样品的低温恒温器单调、缓慢地变温的过程中,往往采用昂贵的高精度控温仪并用计算机采集数据。然而,作为大学生的物理实验,应该使学生通过自己的实验过程,亲身体验到低温物理实验的上述特点,并以严谨求实的科学态度处理实验过程中所遇到的问题。因此,本装置没有配置计算机数据采集系统。由于在发生超导转变的狭窄温度范围内,精度不高的控温仪的负面影响是根本性的,而限于教学实验的经济能力又不宜采用昂贵的高精度控温仪,因此本装置没有采用控温仪。此外,为了减少维护实验设备的困难,我们采用温度梯度降温法,避免使用真空系统。

通常,教学实验的安排是很紧凑的,在大批学生轮流使用的过程中,教学实验仪器必须保持正常的运转。而且,部分低年级大学生的实验技能和素养都还有待提高。这些都对教学实验仪器的设计和制作提出了很高的要求。作为先进的教学实验,不仅要有好的选题,还要有富有训练意义的、美观耐用的仪器。对于低温物理教学实验,要达到这个要求虽然有其特殊的困难,但这是我们的目标。

## 2.3 低温恒温器和不锈钢杜瓦容器

为了得到从液氮的正常沸点 77.4K 到室温范围内的任意温度,我们采用如图 1 所示的低温恒温器和杜瓦容器。液氮盛在不锈钢真空夹层杜瓦容器中,借助于手电筒我们可通过有机玻璃盖看到杜瓦容器的内部,拉杆固定螺母可用来调节和固定引线拉杆及其下端的低温恒温器的位置。低温恒温器的核心部件是安装有超导样品和温度计的热导良好的紫铜恒温块,此外还包括紫铜圆筒及其上盖、上挡板、下挡板、引线拉杆和 19 芯引线插座等。

为了得到远高于液氮温度的稳定的中间温度,需要将低温恒温器放在容器中液氮面上方远离液氮面的地方,调节通过电加热器的电流以保持稳定的温度。电加热器线圈由温度稳定性较好的锰铜线无感地双线并绕而成。这时,紫铜圆筒起均温的作用,上、下挡板分别起阻挡来自室温和液氮的辐射作用。

一般而言,本实验的主要工作是测量超导转变曲线,并在液氮正常沸点附近的温度范围内(例如 140K 到 77K)标定温度计. 为了使低温恒温器在该温度范围内降温速率足够缓慢,又能保证整个实验在 3h 内顺利完成,我们安装了可调式定点液面指示计,学生在整个实验过程中可以用它来简便而精确地使液氮面维持在紫铜圆筒底和下挡板之间距离的 1/2 处. 在超导样品的超导转变曲线附近,如果需要,还可以用电加热器线圈进行细调. 由于金属在液氮温度下具有较大的热容,因此在使用电加热器时,一定要注意紫铜恒温块温度变化的滞后效应.

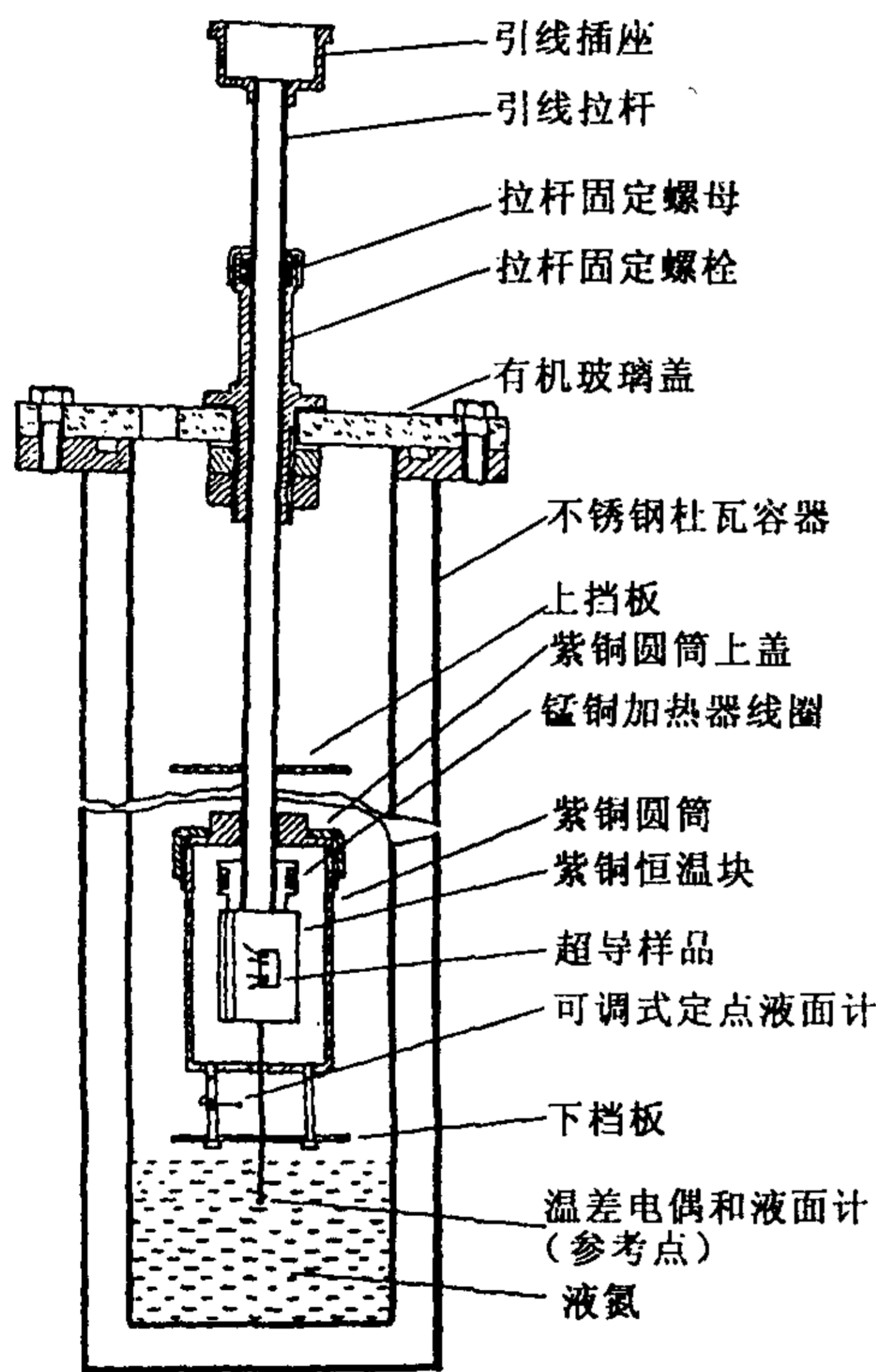


图 1 低温恒温器和杜瓦容器的结构

为使温度计和超导样品具有较好的温度一致性,我们将铂电阻温度计、硅二极管和温差电偶的测温端塞入紫铜恒温块的小孔中,并用真空脂将待测超导样品粘贴在紫铜恒温块平台上的长方形凹槽内. 超导样品与四根电引线的连接是通过金属钢的压接而成的. 此外,温差电偶

的参考端从低温恒温器底部小孔中伸出,使其在整个实验过程中都浸没在液氮内.

#### 2.4 电测量原理及测量设备

在低温物理实验中,为了减小引线和接触电阻对测量的影响,通常采用“四引线测量法”. 其基本原理是: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  $I$  提供给待测样品,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. 所以,四引线测量法减小甚至排除了引线和接触电阻对测量的影响,是国际上通用的标准测量方法.

电阻测量的原理性电路如图 2 所示. 测量电流  $I$  由恒流源提供,其大小可由标准电阻  $R_n$  上的电压测量值  $U_n$  得出,即

$$I = \frac{U_n}{R_n}$$

如果测量得到了待测样品上的电压  $U_x$ ,则待测样品的电阻  $R_x$  为

$$R_x = \frac{U_x}{I} = \frac{U_x}{U_n} R_n$$

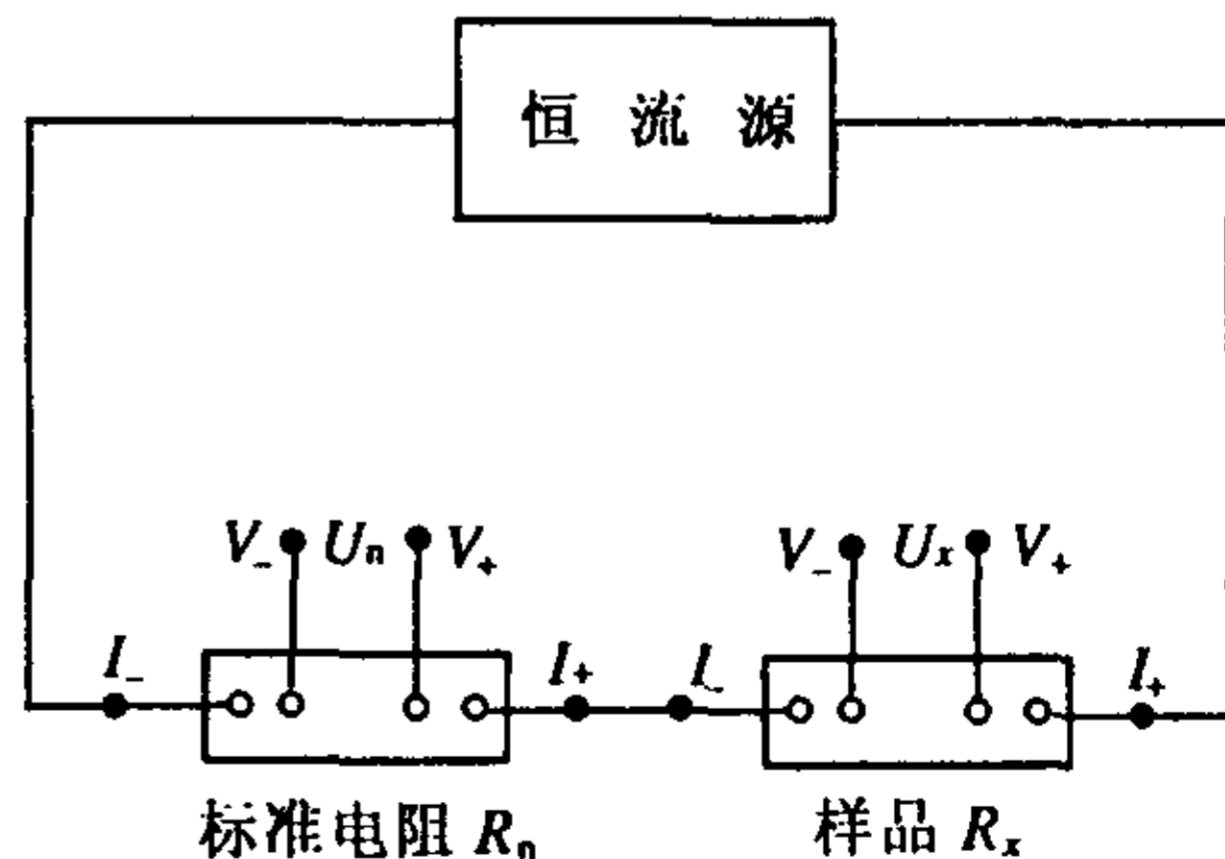


图 2 四引线法测量电阻

标有名牌“BW2 型高温超导材料特性测试装置”的电源盒<sup>①</sup>,主要由铂电阻、硅二极管和超导样品等三个电阻测量电路构成,每一电路均包含恒流源、标准电阻、待测电阻、数字电压

①为了确保质量,该测量装置由低电势测量仪器的专业厂——上海电表厂电子仪器分厂生产.

表和转换开关等五个主要部件. 例如, 在铂电阻和硅二极管测量电路中, 提供电流的都是只有单一输出的恒流源, 它们输出电流的标称值分别为  $1\text{mA}$  和  $100\mu\text{A}$ . 通过微调可以分别在  $100\Omega$  和  $10\text{k}\Omega$  的标准电阻上得到  $100.00\text{mV}$  和  $1.0000\text{V}$  的电压. 使用两个内置的灵敏度分别为  $10\mu\text{V}$  和  $100\mu\text{V}$  的  $4\frac{1}{2}$  位数字电压表, 通过转换开关分别测量铂电阻、硅二极管以及相应的标准电阻上的电压, 由此可确定紫铜恒温块的温度.

由于超导样品的正常电阻受到多种因素的影响, 因此每次测量所使用的超导样品的正常电阻可能有较大的差别. 为此, 在超导样品测量电路中, 采用多挡输出的恒流源<sup>①</sup>来提供电流. 在本装置中, 该内置恒流源共设标称为  $100\mu\text{A}$ ,  $1\text{mA}$ ,  $5\text{mA}$ ,  $10\text{mA}$ ,  $50\text{mA}$ ,  $100\text{mA}$  的六挡电流输出, 其实际值由串接在电路中的  $10\Omega$  标准电阻上的电压值确定. 为了提高测量精度, 使用一台外接的灵敏度为  $1\mu\text{V}$  的  $5\frac{1}{2}$  位 PZ158 型直流数字电压表, 来测量标准电阻和超导样品上的电压, 由此可确定超导样品的电阻. 利用转换开关和 PZ158 型直流数字电压表, 可以监测铜-康铜温差电偶的电动势以及可调式定点液面计的指示.

为了消除直流测量电路中固有的乱真电动势的影响, 我们在采用四引线测量法的基础上还增设了电流反向开关, 用以进一步确定超导体的电阻确已为零<sup>②</sup>.

BW2 型高温超导材料特性测试装置中, 一个内置的直流稳压电源和一个指针式电压表构成了一个为安装在探头中的  $25\Omega$  锰铜加热器线圈供电的电路. 利用电压调节旋钮可以提供  $0\sim 5\text{V}$  的输出电压, 从而使低温恒温器获得所需要的加热功率.

在 BW2 型高温超导材料特性测试装置的面板上, 后边标有“(探头)”字样的铂电阻、硅二

极管、超导样品和  $25\Omega$  加热器等四个部件, 以及温差电偶和液面计, 均安装在低温恒温器中. 利用一根两头带有 19 芯插头的装置连接电缆, 可将 BW2 型高温超导材料特性测试装置与低温恒温器连为一体. 在每次实验开始时, 学生必须利用所提供的带有香蕉插头的面板连接导线, 把面板上用虚线连接起来的两两插座全部连接好.

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 高温超导体 YBCO 电阻随温度变化的曲线

用本装置按使用说明书的步骤实际测量得到的一条实验曲线如图 3 所示, 空心圆圈表示实测的数据点. 在超导转变过程中, 即使只有  $2\text{K}$  左右的温度范围, 也可以得到很规律的十几个数据点. 通过整个实验过程, 学生可以很好地感受到超导转变的特征. 特别是, 利用本装置可以非常清楚地观测到超导体电阻变为零的过程, 且在相当一段温区内(图 3 中实验曲线的水平线段)可维持在零电阻状态, 因此学生可以对零电阻和乱真电动势的判定有深刻的印象.

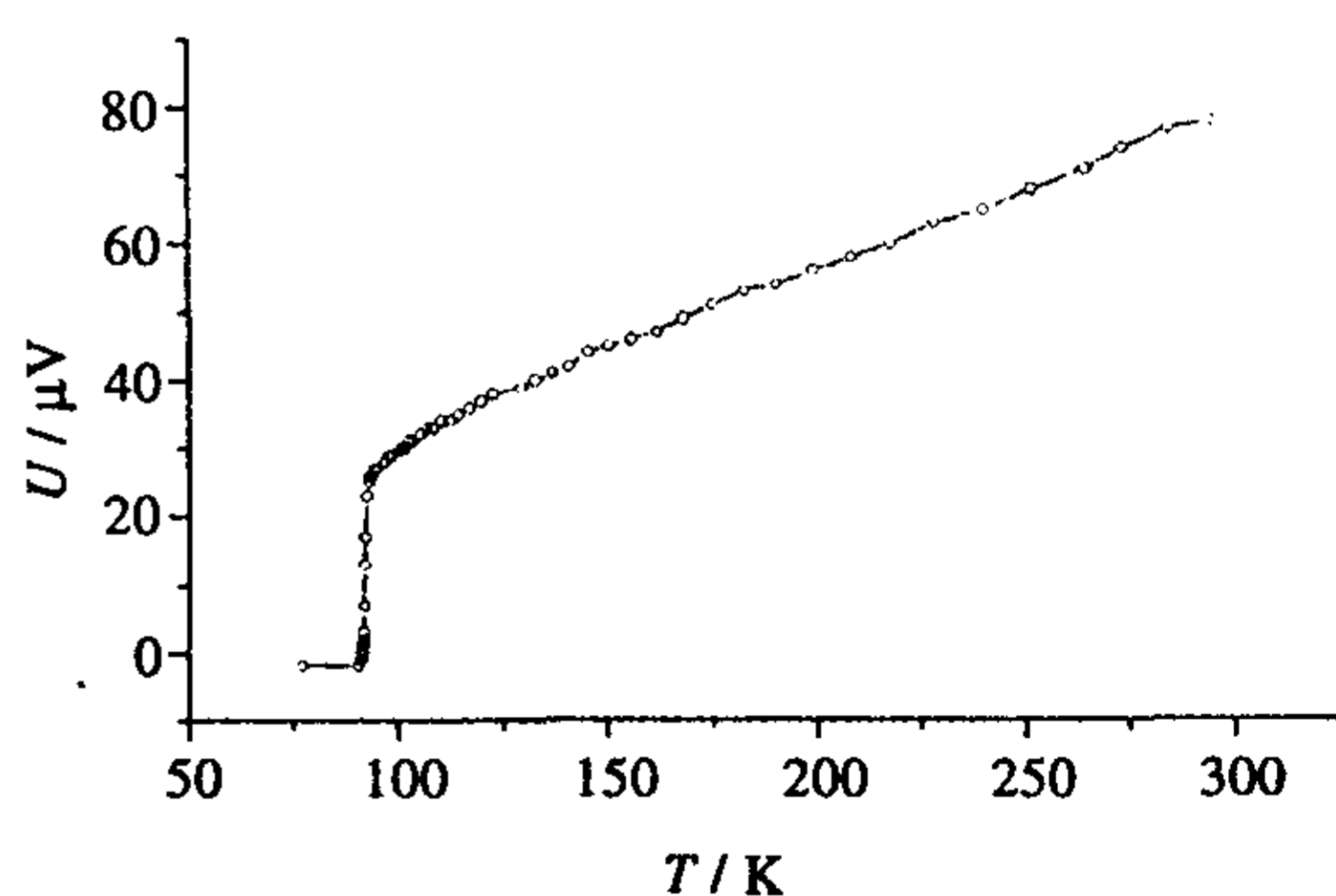


图 3 高温超导体 YBCO 电阻随温度变化的曲线

#### 3.2 低温温度计的对比

电阻随温度变化的性质, 对于各种类型的材料很不相同, 它反映了物质的内在属性. 当金属纯度很高时, 总电阻可以近似表示为

$$R = R_i(T) + R_r$$

①按用户的要求, 也可提供连续可调的恒流源以及灵敏度为  $0.1\mu\text{V}$  的  $6\frac{1}{2}$  位直流数字电压表.

②利用超导环所做的持久电流实验表明: 超导态即使有电阻, 也小于  $10^{-25}\Omega \cdot \text{cm}$

其中  $R_i(T)$  是由晶格原子的热振动引起的电阻,  $R_r$  是由杂质或缺陷引起的电阻(称为剩余电阻). 在液氮温度以上,  $R_i(T) \gg R_r$ , 因此有  $R \approx R_i(T)$ . 当  $T > \Theta_D/2$  ( $\Theta_D$  称为德拜温度)时, 近似地有

$$R_i \propto T$$

金属铂具有很好的化学稳定性, 利用纯度很高的铂制成的标准铂电阻温度计, 是历来国际温标所使用的标准内插仪器. 在 70~140K 温度范围内, 我们所使用的实验室用小型铂电阻温度计具有很好的线性关系, 其电阻温度关系曲线如图 4 所示. 对于每一支温度计, 我们不仅给出了标准数据表, 而且给出了学生实验用的简化公式

$$T(R) = aR + b$$

中的系数  $a$  和  $b$  的值.

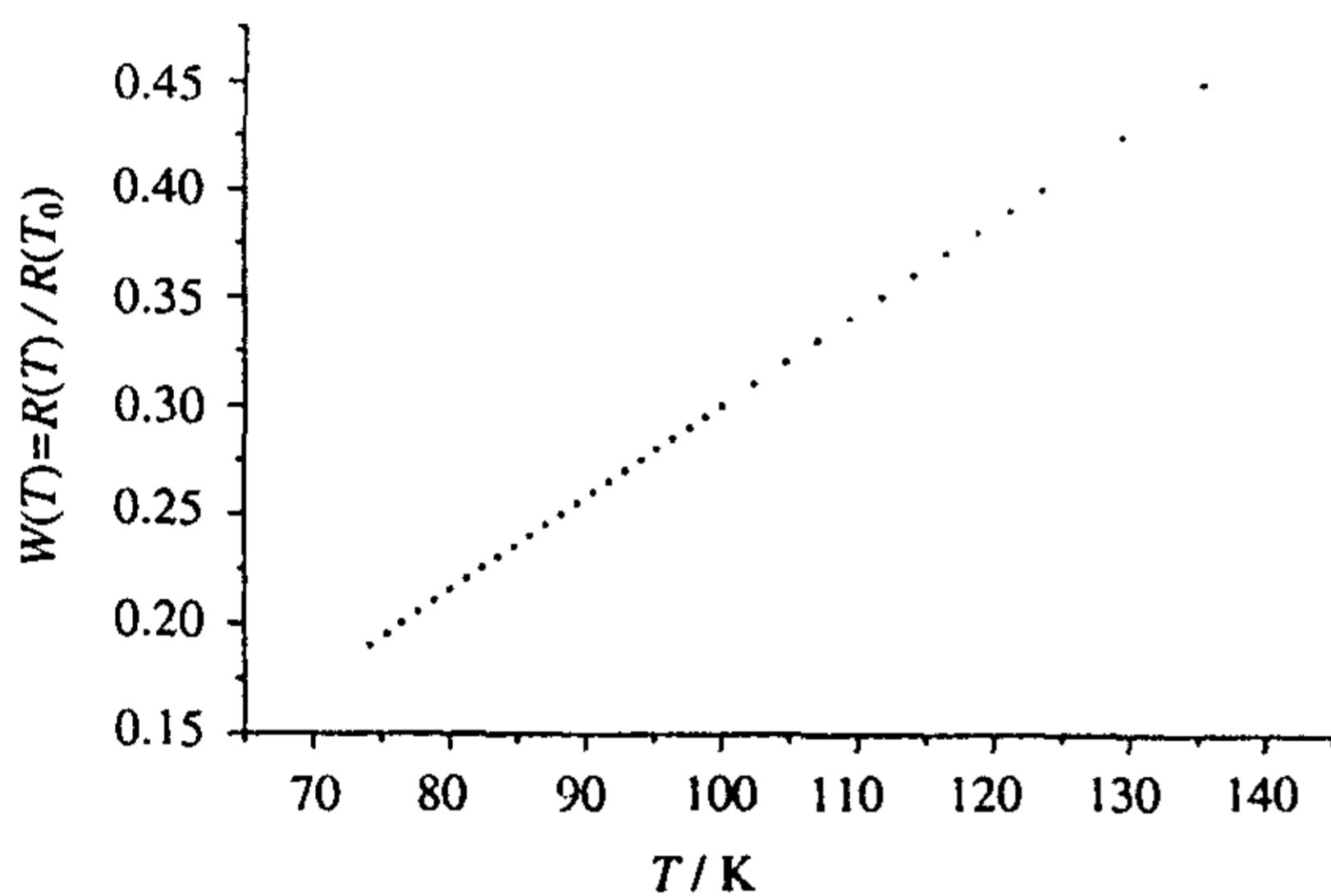


图 4 铂电阻温度计电阻随温度的变化

在低温恒温器降温过程中, 对于每一个温度点, 利用数据表或上述公式, 将铂电阻温度计的电阻测量值换算为相应的温度, 然后再以此温度为横坐标, 以该温度点下测量得到的硅二极管温度计正向电压为纵坐标, 可以得到图 5 所示的硅二极管温度计的标定曲线. 与此类似, 还可以得到图 6 所示的铜-康铜温差电偶温度计的标定曲线.

### 3.3 思考题

1) 如何判断低温恒温器的下挡板或紫铜圆筒底部碰到了液氮面?

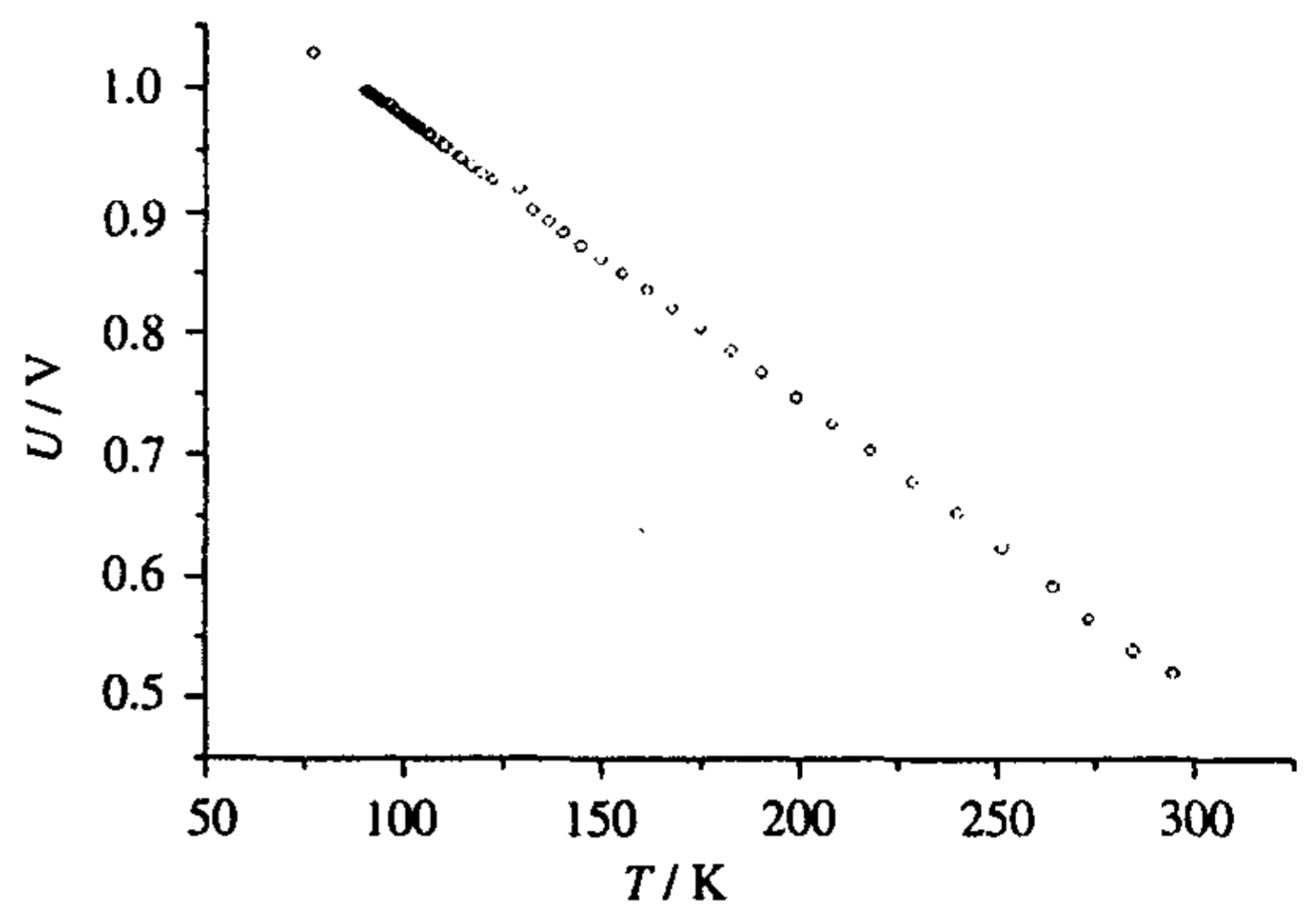


图 5 硅二极管温度计正向电压随温度的变化

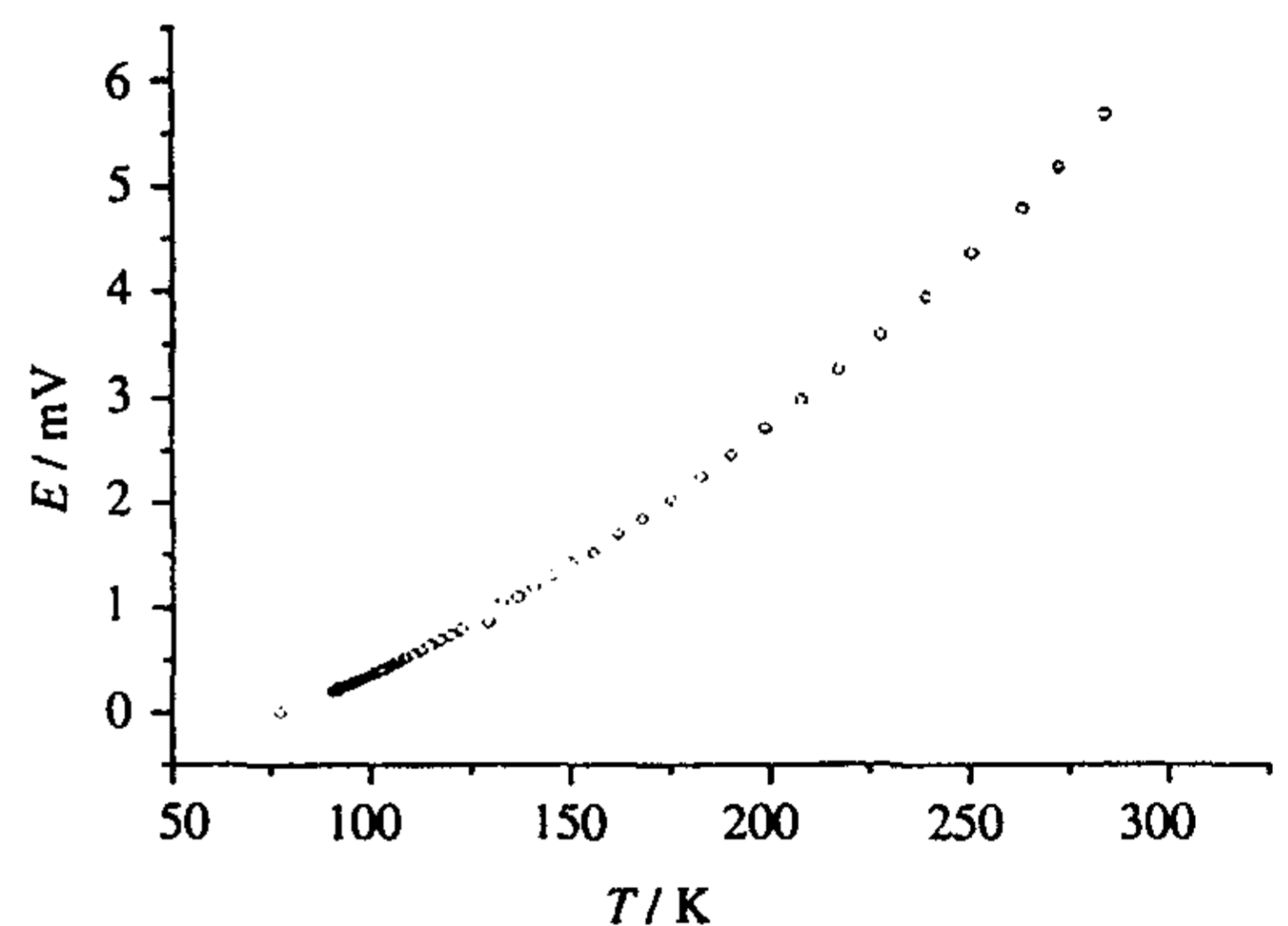


图 6 铜-康铜温差电偶的温差电动势随温度的变化

2) 在“四引线法测量”中, 电流引线和电压引线能否互换? 为什么?

3) 确定超导样品的零电阻时, 测量电流为何必须反向? 该方法所判定的“零电阻”与实验仪器的灵敏度和精度有何关系?

4) 如果分别在降温和升温过程中测量超导转变曲线, 结果将会怎样? 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?

### 4 参考文献

- 1 阎守胜, 陆果. 低温物理的实验原理与方法. 北京: 科学出版社, 1985

(2001-03-01 收稿)