引言

实验四高温起导材相的特性与表征

1.超导电性的研究

1908年，昂纳斯(H.K. Onnes)将最后一个气体氨液化成功(液氮的正常沸点4.2K)，

得到了4.2K新的温区。1911年，他首次发现在4.2K水银的电阻突然消失的超导电现象。

1933年，迈斯纳(W. Meissner)通过实验发现另一个效应，超导体内部的磁场是保持不变

的，而且实际上为零。这个现象叫做迈斯纳效应。这种完全的抗磁性是超导体的一个独立于完全导电性的又一个基本特性。从昂纳斯到迈斯纳20多年的时间内，人们一直认为超导体只不过是电阻为零的理想导体。而完全抗磁性的发现，使人们认识到超导态是一个真正的热力学态。完全导电性和完全抗磁性是超导体的两个基本特性

长期以来，物理学家一直致力于建立微观理论，试图定性地，直至定量地说明超导电性的本质。但是，近半个世纪屡攻不克，超导电性问题成为科学上有名的悬案同。1957年，

巴丁(J. Bardeen)、库柏(L.N. Cooper)和施里弗(J.R. Schrieffer)三人发表文章，首次

从微观上揭开了超导电性的秘密。该理论以三人名字的首字母命名，称之为BCS理论。BCS理论是以近自由电子模型为基础，是在电子一声子作用很弱的前提下建立起来的理论。BCS理论是解释常规超导体的超导电性的微观理论。1972年他们三人共同获得了诺贝尔物理学奖。拖延了半个世纪之久的物理学悬案终于被攻克了。

BCS理论最突出的成果是约瑟夫森效应的发现。1962年，英国剑桥大学的研究生约瑟

夫森(B. D Josephson)根据BCS理论计算出，由于库柏对的量子隧道效应，可以有一直流

电流通过两个超导金属中间的薄的绝缘势垒，而且这个电流的大小应当正比于阻挡层两侧超导体之间位相差的正弦。这个效应称为直流约瑟夫森效应。他还指出，当势垒两边施加直流

电压V时，会有交流电流通过势垒，其基频为v＝2eVh，其数值与连接电路所用的材料无关

这个效应叫交流约瑟夫森效应。约瑟夫森的这些预言后来都被实验证实。约瑟夫森也因此获得了1973年诺贝尔物理学奖。约瑟夫森结在量子线路当中有许多重要的应用，例如超导量子干涉仪( SQUIDS)、超导量子计算以及快速单磁通量子(RSFQ)数字电子设备等。美国国家标准技术研究所对于1伏特的标准是由19.000个串连的约瑟夫森结阵列所达成的끼

2.高温超导的探索

自从发现超导电性以来，人们逐渐认识到超导技术有广泛应用的潜在价值，世界各国花了很大力气开展这方面的工作，但是超导转变温度太低，离不开昂贵的液氨设备。所以，从昂纳斯的时代起，人们就努力探索提高超导转变临界温度で的途径

1941年，德国物理学家阿瑟曼( GAscherman)发现第一个超越液氨区的超导材料是氮化铌(NbN)，其临界温度可达15K。贝尔实验室的马赛阿斯(B. T Matthais)围绕A-15结构进行了大量实验，并于1954年找到了铌三锡(Nb:Sn)，7为18.3K:1973年进一步获得铌三锗(Nb3Ge)薄膜，7提高为23.2K1。令人遗憾的是，1973年以后的13年，临界

温度一直停滞不前。

令人不解的是，金属氧化物一般都是非导体，可是某些组成都可以在低温下变成超导体，这个事实是对现有的物理学理论的挑战。人们只有在经验的基础上摸索前进。正是这一条朦

胧不清的道路引导了缪勒(K.A.Mulr)和柏诺兹(J. G Bednorz)对高超导体的研究作出

了突破性的进展。

从1983年起，缪勒和柏诺兹合作，探索金属氧化物中高超导电性的可能性。其实，这方面的工作早在70年代就已经有人在做。他们的突破在于从金属氧化物中找到钡镧铜氧

的化合物

种多成分混合的氧化物。1985年，几位法国科学家发表了一篇关于钡镧铜

氧(Ba-LaCu-O)材料的论文，介绍这种材料在30℃至-1000的范围内具有金属导电性。

正好这时缪勒和柏诺兹因实验遇到挫折需要停下来研究文献资料。有一天柏诺兹看到了这篇论文，很受启发，立即和缪勒一起对这种材料进行加工处理，终于在1986年1月27日取得

了重要成果。1986年4月，柏诺兹和缪勒向德国的《物理学杂志》投寄题为《Ba-La\_-Cu-O

系统中可能的高7超导电性》的文章기，他们只是说可能有，一方面是因为尚未对抗磁性进行观测，另一方面也是出于谨慎。在此之前曾有过多次教训，有人宣布“发现”了高7超导体，后来都证明是某种假象所误。不久，日本东京大学的几位学者根据IBM的配方备制了类

似的样品，证实 Ba-la-cu-o1化合物具有完全抗磁性。缪勒和柏诺兹随即也发表了他们的

磁性实验结果，不过论文到1987年才问世。1987年美国休斯顿大学的华裔科学家朱经武教授和阿拉巴马大学的吴茂昆教授发现了在液氮温度(703K)以上的氧化物超导体的。

这种氧化物就是现在人们熟知的YBa2Cu3O12x(YBCO)，临界温度达90K。我国中科院物理所赵忠贤院士等经过独立的研究，也于1987年发现了YBa2Cu:Ox高温超导体이。其公

布的时间比美国华裔科学家朱经武教授公布的时间还要早。

场国际性的角逐在1987年初展开了，柏诺兹和缪勒的发现引起了全球性的“超导热”。1987年他们两人共获诺贝尔物理奖，在领奖演说中引用了一张图表，如图1。这张图表展现了几十年来探索高7超导体的漫长历程和1986年1月到1987年2月间的突破性进展。虽然后来又发现了125K的铊系超导体기，YBCO仍然是目前最流行的高温超导材料。1993年，又发现了临界温度高达150K的汞系氧化物。2001年，日本科学家又发现了新的超导材料二硼

化镁(MgB2)り。2008年，日本和中国科学家又相继发现了新的铁基超导材料( Lafeasoi-rer)2이。目前这一寻找更高临界温度超导材料的研究还在继续，相信在不久

的将来还会有新的成果。随着1987年高温超导材料的发现，在新材料探询、材料制备和理论领域研究的步伐明显加快了。虽然超导研究已经取得很多重大的发现和长足进步，但是超导的历史才刚刚开始，人们正在盼望在理论和实验上取得进一步的重大突破，从而把超导技术

真正引进人们的日常生活。

超导电性的应用十分广泛，例如超导磁悬浮列车、超导重力仪、超导计算机、超导做波器件等，超导电性还可以用于计量标准，在1991年1月1日开始生效的伏特和欧姆的新的实验基准中，电压基准就是以超导电性为基础

3.实验目的

1.通过对氧化物高温超导材料特性的测量和演示，加深理解超导体的两个基本特性

2.了解金属和半导体的电阻随温度的变化以及温差电效应

3.了解超导磁悬浮的原理

4.掌握液氮低温技术。

实验原理2

R

1.超导现象、临界参数及实用超导体

B

1)零电阻现象

R

191年，卡麦林·昂纳斯用液氨冷却水银线并通以几亳安电流，在测量其端电压时发现，当温度稍低于液氨的正常沸点时，水银线的电R阻突然跌落到零，这就是所谓的零电阻现象或超导电现象。通常把具有这种超导电性的物体，称为超导体。需要注意的是只有在直流电情况

Tco Tc Tc onset

下才有零电阻现象，而在交流电情况下电阻不为零。

图2超导体的电阻转变曲线

理论上，超导临界温度的定义为:当电流、磁场及其它外部条件(如应力、辐照)保持为零或不影响转变温度测量的足够低值时，超导

体呈现超导态的最高温度。实验上，用电阻法测定临界温度时，通常把降温过程中电阻温度

曲线开始从直线偏离处的温度称为起始转变温度T7mn，把临界温度72定义为待测样品电阻从起始转变处下降到一半时对应的温度，也称作超导转变的中点温度7cm。把电阻变化

10％到90％所对应的温度间隔定义为转变宽度△，电阻刚刚完全降到零时的温度称为完

全转变温度即零电阻温度Teo。△T的大小反映了材料品质的好坏，均匀单相的样品△T较窄，反之较宽。如图2所示。通常说的超导转变温度7。指Tm。

2)迈斯纳效应

超导电性发现后二十年来，人们一直以为超导态的电磁特性就是它的电阻等于零。很自

然地把超导体想象成电导率为无限大的理想导体。直到1933年迈斯纳对超导圆柱Pb和Sn

在垂直其轴向外加磁场下，测量了超导圆柱外面磁通密度分布，发现了一个惊人的现象:不管加磁场的次序如何，超导体内磁场感应强度总是等于零。超导体即使在处于外磁场中冷却到超导态，也永远没有内部磁场，它与加磁场的历史无关，如图3所示。这个效应称之为迈

斯纳效应

B.=0

B

冷却

(c)

冷却

B

低温

B

(

B-20

B

0

图3超导体的磁性

(a)ー(b)样品在没有磁场下变为超导体(c)施加于超导体的磁场(d)移去磁场e)ー()样品在外加磁场中变为超导体(g)移去场

3)临界磁场H

把一个磁场加到超导体上之后，一定数量的磁场能量用来建立屏蔽电流的磁场以抵消超导体的内部磁场。当磁场达到某一定值时，它在能量上更有利于使样品返回正常态，允许磁

28

场穿透，即破坏了超导电性。如果超导体存在杂质和应力等，则在超导体不同处有不同的

H2，因此转变将在一个很宽的范围内完成，和定义T。一样，通常我们把P＝Po/2相应的磁

场叫临界磁场。

临界磁场是每一个超导体的重要特性，实验还发现，存在两类可区分的磁行为。对于般的超导体来说，在7以下，临界磁场H。(T)随温度下降而增加，由实验拟合给出H与T的关系很好地遵循抛物线近似关系

H.(T)＝H，(の-(r/r)」

如图4所示。此类超导体被称为第1类超导体。

正常态

正常春

H]o)

混合态

超导忐

超导△

图4第Ⅰ类超导体临界磁场

图5第Ⅱ类超导体帖界磁场

随温度而变化

温度而变化

对于第Ⅱ类超导体来说，在超导态和正常态之间存在过渡的中间态，因此第Ⅱ类超导体

存在两个临界磁场Ha和Ha2，如图5所示。当H＜Ha1以前它具有和第1类超导体相同的迈斯纳态的磁矩:当H＞Ha1后，磁场将进入到超导体中，但这时体系仍有无阻的能カ，我们把这个开始进入第Ⅱ类超导体的磁场Ha1叫下临界磁场。当H＞H1后，磁场进入到超导体中愈

来愈多，同时伴随着超导态的比例愈来愈少，故磁化曲线随着H的增加磁矩缓慢减小直至为

零，超导体完全恢复到正常态，如图6所示。我们把这个H2叫上临界磁场，在H』＜kHa1

区域的状态为混合态。高温超导体为第Ⅱ类超导体。

(c)

一定

HA

一定

了一定

0)

0a(

纳态

正常

合态

H分)

He(2

知导相

正常粗

图6第工和第I美超导体的磁化曲线

4)临界电流密度

实验发现当超导体通以电流时，无阻的超流态要受到电流大小的限制，当电流达到某临界值后，超导体将恢复到正常态，我们称这个电流值为临界电流，相应的电流密度为临界电流密度。对大多数金属超导体正常态的恢复是突变的，对超导合金、化合物及高温超导体，电阻的恢复不是突变，而是随增加渐变到正常电阻

临界电流与临界磁场强度H是相关的，外加磁场越强，临界电流就越小。临界磁场强度H依赖于温度，随温度升高而减小，并在转变温度7时降为零。临界电流密度J。以类似的方式和温度有关，即它在较高温度下减小

临界温度7。，临界电流密度和临界磁场H是超导体的3个临界参数，这3个参数与物质的内部微观结构有关。要使超导体处于超导态，必须将其置于这3个临界值以下，只要其中任何一个条件被破坏，超导态都会被破坏。5)实用超导体非理想的第Ⅱ类超导体磁通俘获和不可逆磁化

对于第Ⅱ类超导体当外磁场H升到高于Ha1时，不存在完全的 Meissner＞效应，磁通线要进

入到大块超导体中。通常当磁场去掉后，大块物质中还残留一个俘获磁通。图7为在很好退

火的Nb+10％6Ta样品上观测到的磁通俘获

图7很好地退火的Nb+10％Ta样品在加磁场5×10-2T

后，去磁场测得的图察

对于高温超导体，不论是多晶、单晶都存在回滞曲线(如图8，外加磁场H小于上临界磁场H2)，迄今还无一例外，说明高温超导体从本质上就是非理想的Ⅲ类超导体。高温超导体是层状结构，载流层之间必然是正常区或弱连接区，这就意味着整个超导体是不均匀的，必然存在钉扎效应。

当外磁场从零开始增加，但H＜Ha时，超导体处在迈斯纳态，故-M＝H;而当H＞Ha时，

磁场将以磁通量子的形式进入超导体，缺陷阻碍了磁通线的进入，因此磁通线进入超导体受到“阻力”，一直到磁场继续增加克服这个“阻カ”后才能进入超导体，故在-M-H曲线上，

H＞Ha还要继续上升;同样，H从HH。1开始下降时，由于磁通线受到阻力，它又不容易排

出，这就在非理想第Ⅱ类超导体中形成俘获了部分磁通。

20

0.03

0.0

5050

0.01

0.0

0.0

0.03

-300-200-1000100200300

6-4

46

(10T)

H(T)

(b)

图8YBCO的磁化曲线

a)小场;(b)强场

钉扎力和钉扎中心

非理想第类超导体中俘获磁通是稳定的，说明在这类超导体中的涡旋线除了彼此之

间存在电磁力以外，一定还存在另一种力，它克服了 Lorentz斥力，使涡旋线不能运动，以

致当外磁场H等于零时，还能在超导体中残留磁通。

理想第Ⅱ类超导体中的涡旋线分布是均匀的三角形点阵，因为涡旋线是均匀分布的

31

超导体中的磁感应强度B(の)不依赖于r图9(a)给出这个结果，则

=Vx B7)=0

2)

旋线

电流分布

のののの＠のの(の(の(のの＠＠

()

:oooooooooo

图9理想(a)和非理想(b)第Ⅱ类超导体中的涡旋线和电流分布

非理想第类超导体中，涡旋线是不均匀分布的，超导体中的磁感应强度Bの)与空间

位置有关，图9(b)给出这个结果，则

≠0

)≠0

(3)

这样涡旋线将受到一个从内向边缘的 Lorentz斥力。但是实验指出在这个 Lorentzカ的作用下涡旋线却不运动，而是稳定的分布。这说明除了 Lorentzカ之外它们还受到一个其它力的

作用。这个阻碍磁通线运动的力来自缺陷，我们把这个力叫做钉扎力，把缺陷叫做钉扎中心

2.电阻温度特性

1)纯金属材料的电阻温度特性

般金属的载流子浓度为108～102/cmi

纯金属晶体的电阻产生于晶体的电子被晶格本身和晶格中的缺陷的热振动所散射，实际材料中存在的杂质和缺陷也将破坏周期性势场，引起电子的散射。根据金属导电理论的马德

森( Mathiessen)定则，金属中总电阻率表示为

p=PT)+

(4)

P2()表示晶格热振动对电子散射引起的电阻率，与温度有关，电阻与温度的关系决定于

晶格振动散射。根据金属能带理论计算表明:在高温区，当T＞0。/2时，P2(Tの)与7成

32

正比:在低温区，当T＜⊙。/10时，P2(の)与7成正比。其中⊙。为德拜温度。

p，表示杂质和缺陷对电子的散射所引起的电阻率，在金属中杂质和缺陷散射的影响

般来说是不依赖于温度的，而与杂质和缺陷的密度成正比，称为剩余电阻率。也就是说，杂

质和缺陷可以改变金属电阻率的数值，但不改变电阻率的温度系数d/(dr

图10给出铂金属电阻与温度的关系，由图可见，在液氮正常沸点到室温温度范围内，铂电阻与温度具有良好的线性关系。金属铂是优良的温度计材料，还具有以下特点:化学稳定性好，不氧化、不溶于任何单一的酸;可以得到很纯的实用材料，一号铂的纯度是9.999退火铂丝在冷热循环中电阻的稳定性很好，用它制成的温度计校准一次可用很久;易于机械加工，可以拉成丝并绕

销R(OC)＝502

成所需要的形状;德拜温度较低

10

分

n＝225K;因此铂电阻温度计是符

合13.8～630.74K温度范围的国际实用基准温度计。

2)半导体材料的电阻温度特性

般半导体的载流子浓度为

图10铂的电阻温度关系

12

本征半导体的电阻率P为

P Rne。+A

电阻率p由载流子浓度及迁移率＝H，+n决定，但因n随温度增高而指数上升，迁移率

II

II N

드

H＝。+n随温度增高而下降较慢，故本征半导体的电阻率p随温度上升而单调下降，具有负的温度系数(即do，/aTr＜0)，这是半导体有别于

金属的一个重要特征。

In T

对于杂质半导体，载流子由杂质电离及本征激发产生，故载流子浓度随温度的变化关系比较

图11半导体锗电阻温度关系

33