

# 高温超导材料的特性与表征

## 一、引言

### 1. 超导电性的研究

1908年，昂纳斯(H.K.Omnes)将最后一个气体氦液化成功(液氦的正常沸点 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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>。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<sup>[3]</sup>。1957年，巴丁(J.Bardeen)、库柏(L.N.Cooper)和施里弗(J.R.Schrieffer)<sup>[4]</sup>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-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)<sup>[5]</sup>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  $\nu=2eV/h$ ，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<sup>[6]</sup>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<sup>[7]</sup>。

### 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，离不开昂贵的液氦设备。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  $T_c$  的途径。

1941年，德国物理学家阿瑟曼(G.Ascherman)发现<sup>[8]</sup>第一个超越液氦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<sub>3</sub>Sn)<sup>[9]</sup>， $T_c$  为 18.3K；1973 年进一步获得铌三锗(Nb<sub>3</sub>Ge)薄膜， $T_c$  提高为 23.2K<sup>[10]</sup>。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。正是这一条朦朦胧胧的道路引导了缪勒（K.A.Müller）和柏诺兹（J.G.Bednorz）对高  $T_c$  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  $T_c$  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——一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-La-Cu-O）材料的论文，介绍这种材料在 300℃至-100℃的范围内具有金属导电性<sup>[11]</sup>。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  $T_c$  超导电性》的文章<sup>[12]</sup>，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  $T_c$  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 的配方制备了类似的样品，证实 Ba-La-Cu-O 化合物具有完全抗磁性<sup>[13]</sup>。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<sup>[14]</sup>。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(77.3K)**以上的氧化物超导体<sup>[15]</sup>。这种氧化物就是现在人们熟知的  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ （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  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  高温超导体<sup>[16]</sup>。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。

一场国际性的角逐在 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  $T_c$  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 的铋系超导体<sup>[17]</sup>，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<sup>[18]</sup>。2001 年，日本科学家又发现了新的超导材料二硼化镁（ $MgB_2$ ）<sup>[19]</sup>。2008 年，日本和中国科学家又相继发现了新的铁基超导材料（ $LaFeAsO_{1-x}Fx$ ）<sup>[20]</sup>。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、超导微波器件等，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。



曲线开始从直线偏离处的温度称为起始转变温度  $T_{c,onset}$ ，把临界温度  $T_c$  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  $T_{cm}$ 。把电阻变化 10% 到 90% 所对应的温度间隔定义为转变宽度  $\Delta T_c$ ，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  $T_{c0}$ 。 $\Delta T_c$  的大小反映了材料品质的好坏，均匀单相的样品  $\Delta T_c$  较窄，反之较宽。如图 2 所示。通常说的超导转变温度  $T_c$  指  $T_{cm}$ 。

## 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。

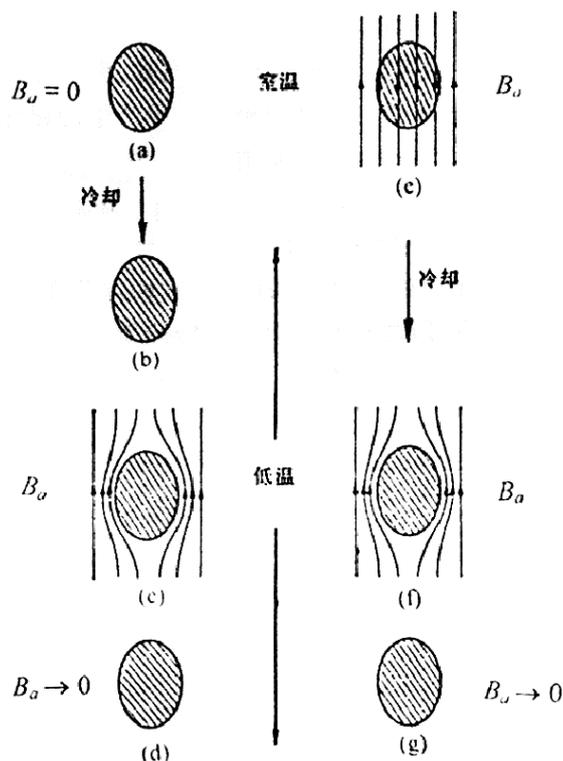


图 3 超导体的磁性

(a)–(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)–(f)样品在外加磁场中变为超导体 (g)移去磁场

## 3) 临界磁场 $H_c$

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

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  $H_c$ ,因此转变将在一个很宽的范围内完成,和定义  $T_c$  一样,通常我们把  $\rho = \rho_0/2$  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。对于一般的超导体来说,在  $T_c$  以下,临界磁场  $H_c(T)$  随温度下降而增加,由实验拟合给出  $H_c$  与  $T$  的关系很好地遵循抛物线近似关系

$$H_c(T) = H_c(0) \left[ 1 - (T/T_c)^2 \right] \quad (1)$$

如图 4 所示。此类超导体被称为第 I 类超导体。

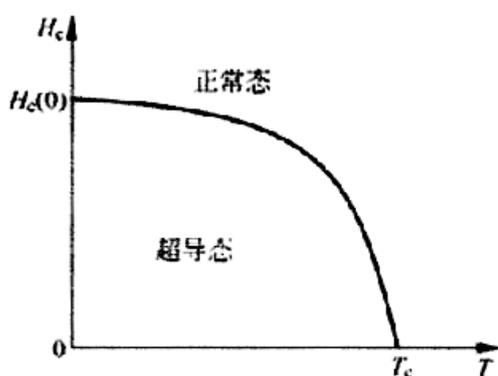


图 4 第 I 类超导体临界磁场随温度而变化

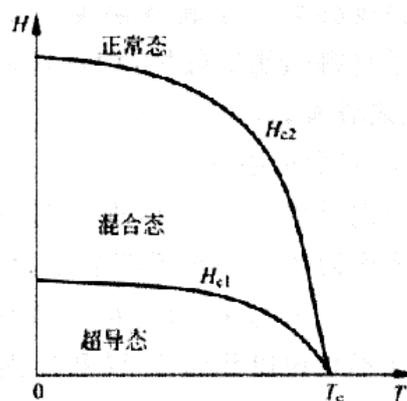


图 5 第 II 类超导体临界磁场随温度而变化

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  $H_{c1}$  和  $H_{c2}$ ,如图 5 所示。当  $H < H_{c1}$  以前它具有和第 I 类超导体相同的迈斯纳态的磁矩;当  $H > H_{c1}$  后,磁场将进入到超导体中,但这时体系仍有无阻的能力,我们把这个开始进入第 II 类超导体的磁场  $H_{c1}$  叫下临界磁场。当  $H > H_{c1}$  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  $H_{c2}$  叫上临界磁场,在  $H_{c1} < H < H_{c2}$  区域的状态为混合态。高温超导体为第 II 类超导体。

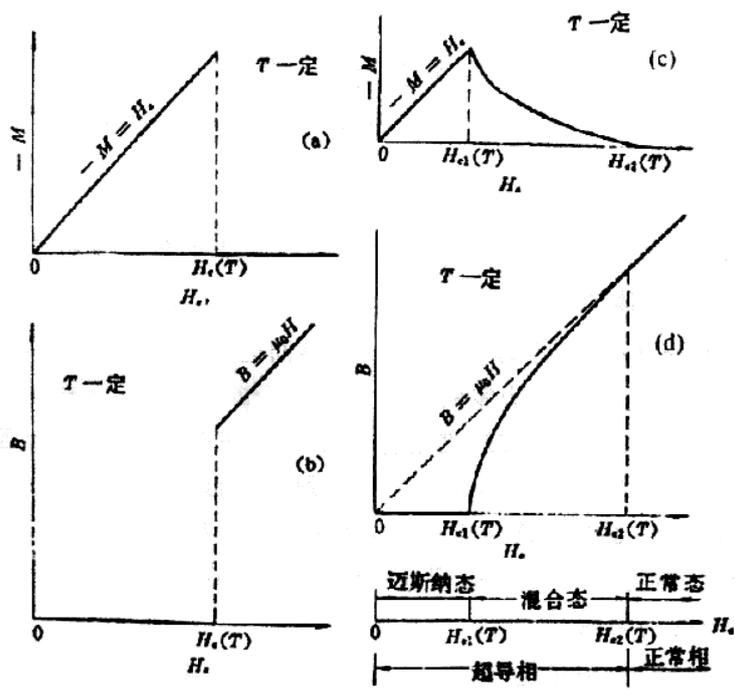


图 6 第I和第II类超导体的磁化曲线

#### 4) 临界电流密度 $J_c$

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，当电流达到某一临界值  $I_c$  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  $J_c$ 。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  $I$  增加渐变到正常电阻。

临界电流  $I_c$  与临界磁场强度  $H_c$  是相关的，外加磁场越强，临界电流就越小。临界磁场强度  $H_c$  依赖于温度，随温度升高而减小，并在转变温度  $T_c$  时降为零。临界电流密度  $J_c$  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  $T_c$ ，临界电流密度  $J_c$  和临界磁场  $H_c$  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  $H_{c1}$  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%Ta 样品上观测到的磁通俘获。

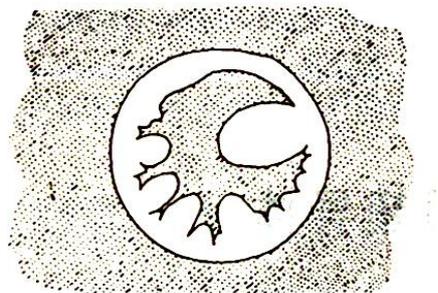


图7 很好地退火的 Nb + 10%Ta 样品在加磁场  $5 \times 10^{-2}$  T 后,去磁场测得的图案

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  $H_{c2}$ ),迄今还无一例外,说明高温超导体从本质上就是非理想的 II 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  $H < H_{c1}$  时,超导体处在迈斯纳态,故  $-M=H$ ; 而当  $H > H_{c1}$  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“阻力”后才能进入超导体,故在  $-M-H$  曲线上,  $H > H_{c1}$  还要继续上升; 同样,  $H$  从  $H > H_{c1}$  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。

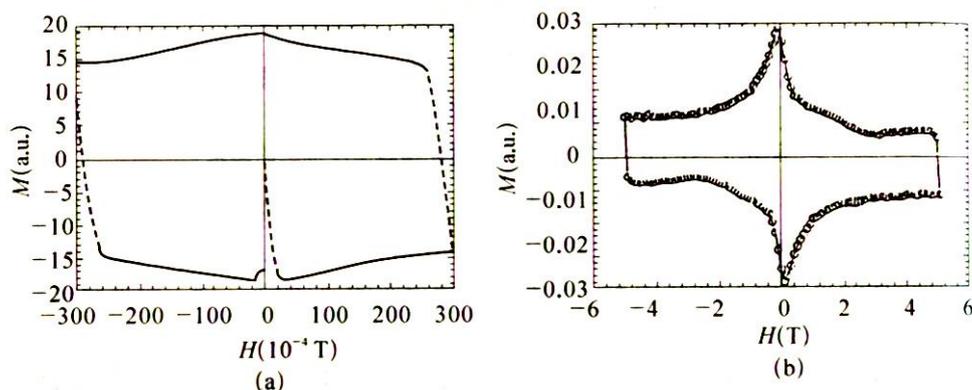


图8 YBCO 的磁化曲线  
(a) 小场; (b) 强场

### • 钉扎力和钉扎中心

非理想第 II 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,

超导体中的磁感应强度  $B(r)$  不依赖于  $r$ , 图 9 (a) 给出这个结果, 则

$$\mu_0 \vec{j}(\vec{r}) = \nabla \times \vec{B}(\vec{r}) = 0 \quad (2)$$

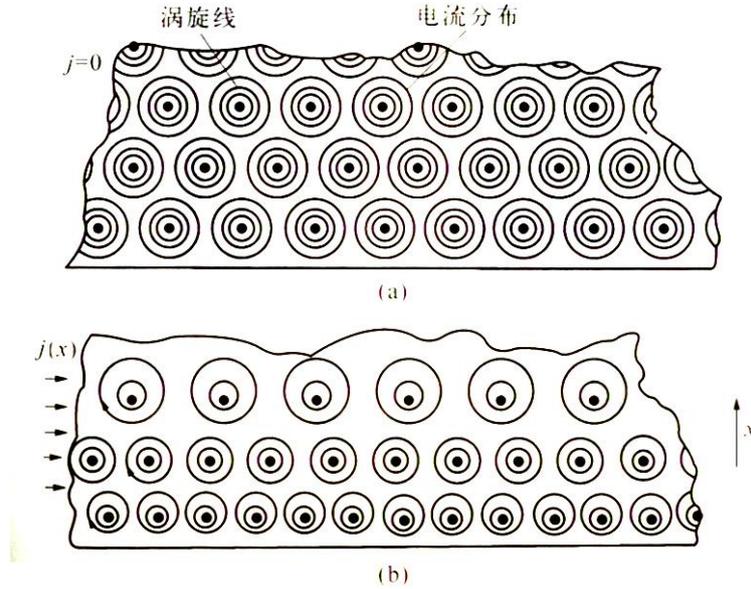


图 9 理想(a)和非理想(b)第 II 类超导体中的涡旋线和电流分布

非理想第 II 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  $B(r)$  与空间位置有关, 图 9 (b) 给出这个结果, 则

$$\nabla \times \vec{B}(\vec{r}) \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \vec{j}(\vec{r}) \neq 0 \quad (3)$$

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 力的作用下涡旋线却不运动, 而是稳定的分布。这说明除了 Lorentz 力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

一般金属的载流子浓度为  $10^{18} \sim 10^{23}/\text{cm}^3$ 。

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:

$$\rho = \rho_L(T) + \rho_r, \quad (4)$$

$\rho_L(T)$  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  $T > \Theta_D/2$  时,  $\rho_L(T)$  与  $T$  成

成正比；在低温区，当  $T < \Theta_D / 10$  时， $\rho_L(T)$  与  $T^5$  成正比。其中  $\Theta_D$  为德拜温度。

$\rho_r$  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一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  $d\rho/dT$ 。

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 99.999%；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，可以拉成丝并绕成所需要的形

状；德拜温度较低， $\Theta_D = 225K$ ；因此铂电阻温度计是符合  $13.8 \sim 630.74K$  温度范围的国际实用基准温度计。

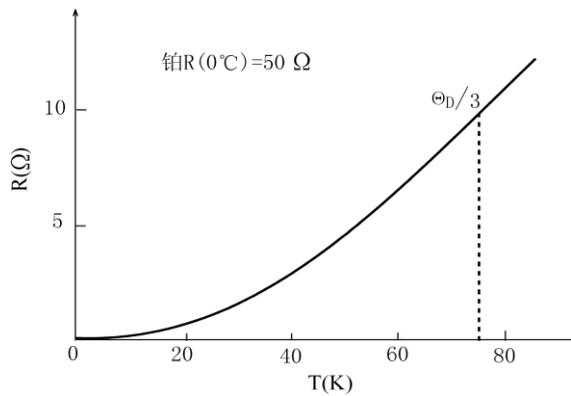


图 10 铂的电阻温度关系

## 2) 半导体材料的电阻温度特性

一般半导体的载流子浓度为  $10^{12} \sim 10^{17}/\text{cm}^3$ 。

本征半导体的电阻率  $\rho_i$  为

$$\rho_i = \frac{1}{n_i e (\mu_e + \mu_p)} \quad (5)$$

电阻率  $\rho_i$  由载流子浓度  $n_i$  及迁移率  $\mu = \mu_e + \mu_p$  决定，但因  $n_i$  随温度增高而指数上升，迁

移率  $\mu = \mu_e + \mu_p$  随温度增高而下降较慢，故本征半导体的电阻率  $\rho_i$  随温度上升而单调下降，具有负的温度系数（即  $d\rho_i/dT < 0$ ），这是半导体有别于金属的一个重要特征。

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复杂，加以存在电离杂质散射和声子散射两种机制，所以迁移率的变化比较复杂。图 11 是半导体锗电阻温度关系示意图。

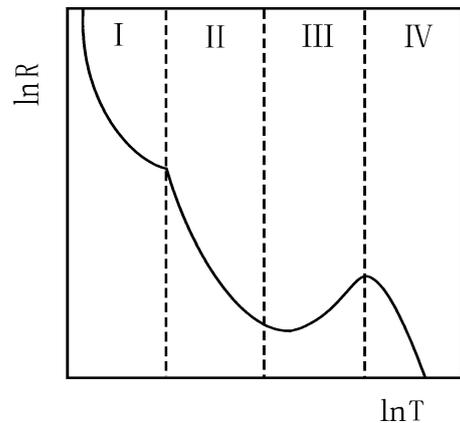


图 11 半导体锗电阻温度关系

温区 I 为极低温区，几乎没有自由载流子，此时的电导是微弱的“杂质能级电导”，电

阻随温度上升而迅速下降。

温区 II 为低温区，本征激发可以忽略，载流子主要由杂质电离产生，其浓度随温度上升而上升。在低温下，声子散射可以忽略，电离杂质散射几率随温度上升而下降，由它决定的迁移率随温度的升高而增加。所以，电阻率  $\rho_i$  随温度升高而下降， $d\rho_i/dT < 0$ 。

温区 III 为饱和区，温度升高至室温或稍高，本征激发还不十分明显，但杂质已全部电离，即载流子浓度已不再随温度变化。声子散射已开始成为主要的散射机制，有  $\rho_i \propto T^{3/2}$ 。所以，电阻率随温度升高而增大。

温区 IV 为本征区，载流子主要由本征激发提供，其浓度随温度升高而迅速增加。载流子增加的作用远远超过由于声子散射而使电阻上升的影响，于是电阻随温度上升而急剧下降，与本征半导体的电阻温度特性相似。

半导体在一定温度范围内具有负的电阻温度系数，根据半导体低温区电阻温度关系，用半导体材料做成的温度计，可以弥补金属电阻温度计在低温区电阻值和灵敏度降低的缺陷。常用的半导体温度计有锗电阻温度计、硅电阻温度计、碳电阻温度计和热敏电阻温度计。

在恒定的电流下，硅和砷化镓二极管 pn 结的正向电压随温度的降低而升高，如图 12 所示，由图可见，在相当宽的温度范围内有较好的线性关系和较高的灵敏度。

### 三、实验装置

本实验装置由以下部分组成：(1) 低温温度的获得和控制主要包括低温恒温器和不锈钢杜瓦容器；(2) 电测量部分主要包括 BW2 型高温超导材料特性测试装置和 PZ158 型直流数字电压表；(3) 高温超导体的磁悬浮演示装置。

#### 1. 低温恒温器和不锈钢杜瓦容器

低温恒温器和杜瓦容器的结构如图 13 所示，其目的是得到从液氮的正常沸点 77.3K 到室温范围内的任意温度。低温恒温器的核心部件是安装有超导样品和铂电阻温度计、硅二极管温度计、康-铜温差电偶及 25Ω 锰铜加热器线圈的紫铜恒温块。液氮盛在具有真空夹层的不锈钢杜瓦容器中，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（以及与之配套的固定在有机玻璃盖上的螺栓）可用来调节和固定引线拉杆及其下端的低

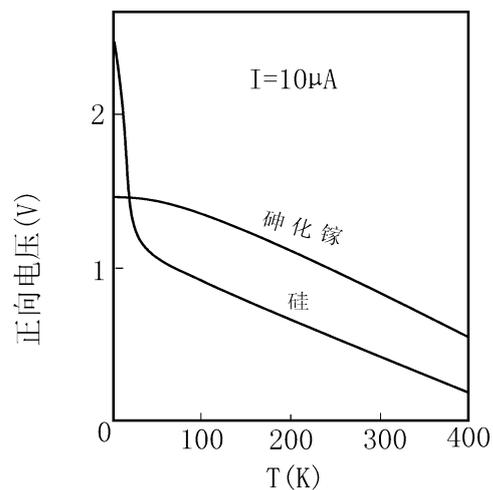


图 12 二极管 pn 结的正向电压温度关系

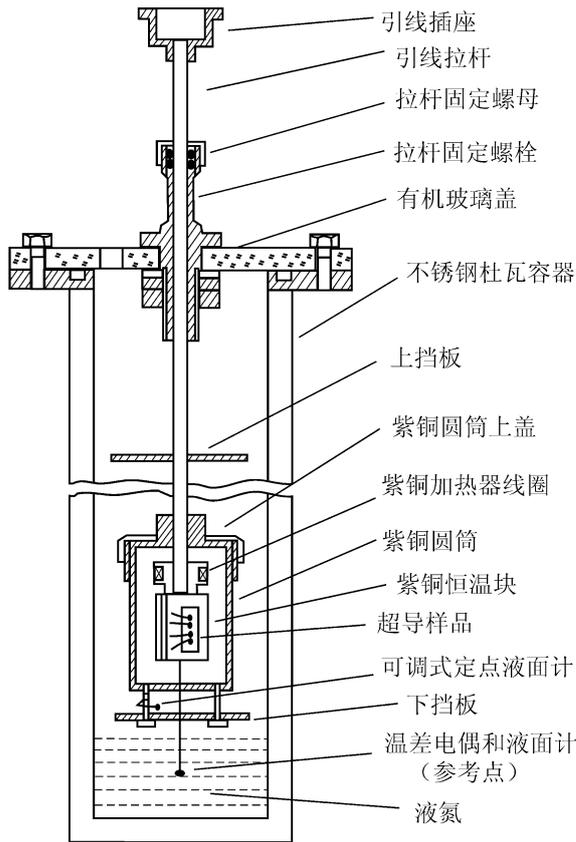


图 13 低温恒温器和杜瓦容器的结构

温恒温器的位置。此外还包括紫铜圆筒及其上盖、上下挡板，引线拉杆和 19 芯引线插座等部件。

原则上，获得高于液氮温度的中间温度需将低温恒温器放在容器中远离液氮液面的上方，通过调节电加热器的电流使之与漏热相平衡。电加热器线圈由温度稳定性较好的锰铜线无电感地双线并绕而成。这时，紫铜圆筒起均温的作用，上、下挡板分别起到阻挡来自室温和液氮的辐射的作用。

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 140 K 到 77 K）标定温度计。控温程序是从高温到低温，液氮的温度为 77.3K，装在杜瓦瓶内，简便易行的方法是利用液面以上空间存在的温度梯度来获得所需温度。样品温度及降温速率的控制是靠测量过程中改变低温恒温器在杜瓦容器内的位置来实现，只要降温速率足够慢，就可认为在每一时刻都达到了温度的动态平衡。

为了使低温恒温器在需要的温度范围内降温速率足够缓慢，又能保证整个实验在规定的时间内顺利完成，我们在低温恒温器的紫铜圆筒底部与下挡板间距离的 1/2 处安装了可调式定点液面计。在实验过程中只要随时调节低温恒温器的位置以保证液面计指示电压刚好为零，即可保证液氮表面刚好在液面计位置附近。

在超导样品的超导转变曲线附近，如果需要，还可以利用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，因此当我们在降温过程中使用电加热器时，一定要注意紫铜恒温块温度变化的滞后效应。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，并用低温胶或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的小孔中伸出，使其在整个实验过程中都浸没在液氮内。紫铜恒温块(探头)的结构如图 14 所示。

**液面计的原理：**温差热电势效应。单一导体两端由于温度不同而在其两端产生的电势为温差热电势，又称汤姆逊电势。这是因为高温端自由电子的动能大于低温端自由电子的动能，高温端自由电子扩散速率高于低温端自由电子的扩散速率，从而在导体两端形成电位差。

**液面计的作用：**控制样品与液氮表面之间的距离，以达到控制降温速率的目的。

## 2. 电测量原理及测量设备

电测量设备的核心是一台称为“BW2 型高温超导材料特性测试装置”的电源盒和一台灵敏度为  $1\ \mu\text{V}$  的 PZ158 型直流数字电压表。

BW2 型高温超导材料特性测试装置主要由铂电阻、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、数字电压表和转换开关等五个主要部件。

### 1) 四引线测量法

电阻测量的电路如图 15 所示。测量电流由恒流源提供，其大小可由标准电阻  $R_n$  上的

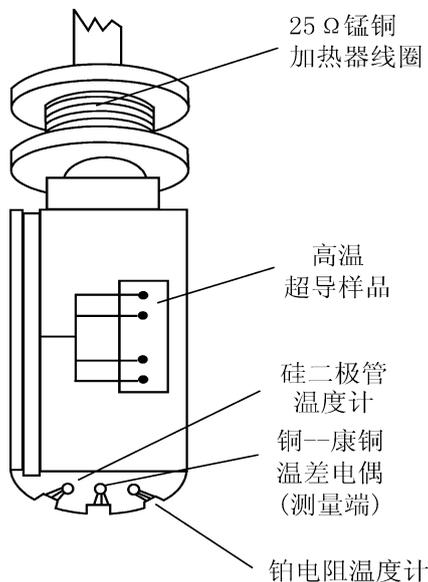


图 14 紫铜恒温块(探头)的结构

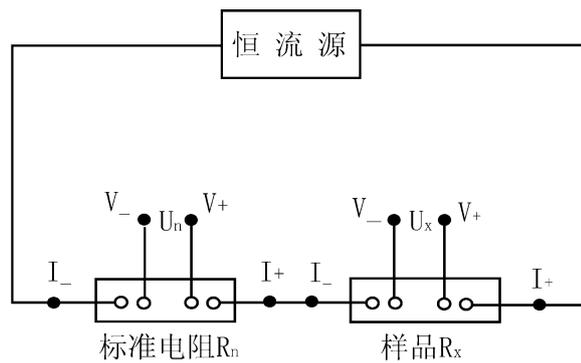


图 15 四引线法测量电阻

电压  $U_n$  的测量值得出，即  $I = U_n/R_n$ 。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

$$R_x = \frac{U_x}{I} = \frac{U_x}{U_n} R_n \quad (4)$$

由于低温物理实验装置的原则之一是必须尽可能减小室温漏热，因此测量引线通常是又细又长，其阻值有可能远远超过待测样品(如超导样品)的阻值。为了减小引线和接触电阻对测量的影响，通常采用所谓的“四引线测量法”，即每个电阻元件都采用四根引线，其中两根为电流引线，另两根为电压引线。

**四引线测量法的基本原理：**如图 15，恒流源通过两根电流引线将测量电流  $I$  提供给待测样品，而数字电压表则是通过两根电压引线来测量电流  $I$  在样品上所形成的电势差  $U$ 。

**四引线测量法的优点：**排除了引线电阻以及接触电阻对测量的影响。由于两根电压引线  
与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与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，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可以忽略不计。因此，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。

## 2) 铂电阻和硅二极管测量电路

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  $100\text{ }\mu\text{A}$ 。在实际测量中，通过微调我们可以分别在  $100\text{ }\Omega$  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。

在铂电阻和硅二极管测量电路中，使用两个内置的灵敏度分别为  $10\text{ }\mu\text{V}$  和  $100\text{ }\mu\text{V}$  的  
 $4\text{ }1/2$  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。如图 16 (a) 和 16 (b) 所示。

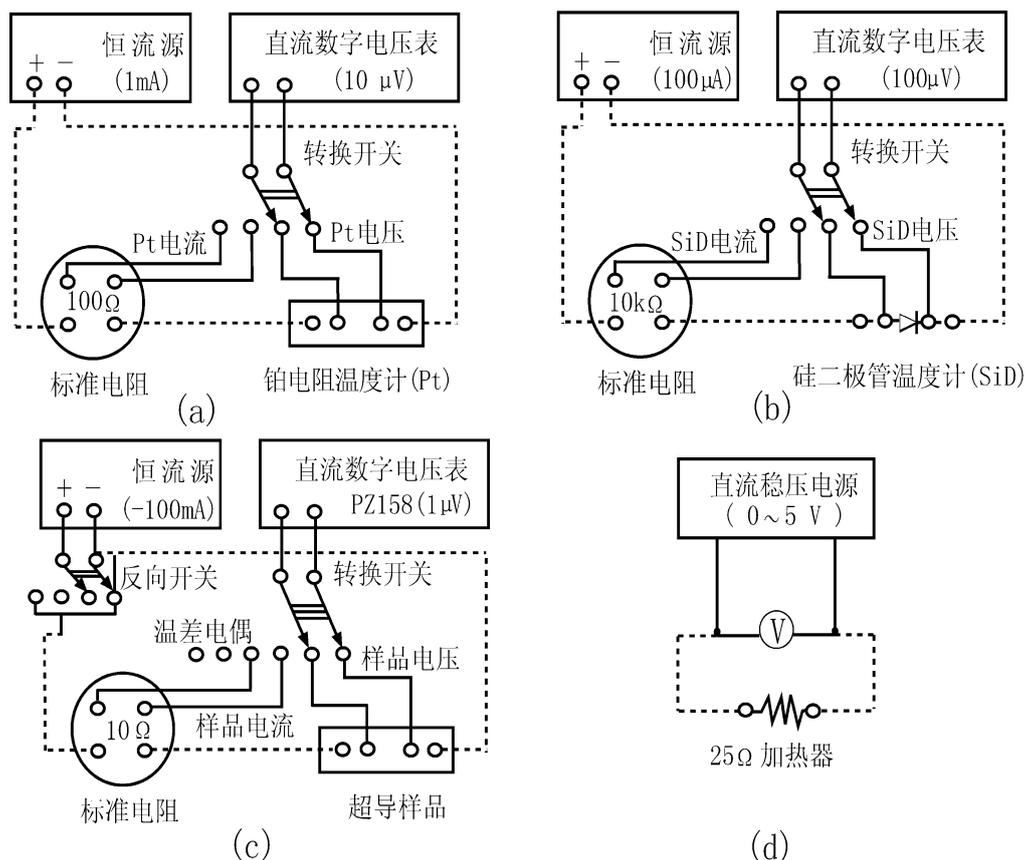


图 16 实验电路图

## 3) 超导样品测量电路

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，采用多档输出式的恒流源来提供电

流。在本装置中，该内置恒流源共设标称为  $100\ \mu\text{A}$ 、 $1\ \text{mA}$ 、 $5\ \text{mA}$ 、 $10\ \text{mA}$ 、 $50\ \text{mA}$ 、 $100\ \text{mA}$  的六档电流输出，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 位半 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。如图 16 (c) 所示。

实际上，即使电路中没有来自外来电源的电动势，只要材料存在不均匀性和温差，就有温差电动势存在，通常称为乱真电动势或寄生电动势。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，因此他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低温液面降低、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。

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。当然，这种确定受到了测量仪器灵敏度的限制。然而，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  $10^{-27}\ \Omega$ 。

#### 4) 温差电偶及定点液面计的测量电路

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，如图 16 (c) 所示。

把两种不同的导体连接成闭合的回路，如果将它们的两个接点分别置于温度不同的热源中，则在该回路内就会产生热电动势，这种现象称作热电效应。这个装置就叫热电偶。**热电偶所产生的热电势由两部分组成：**接触电势和温差电势。温差电势一般比接触电势小得多。  
接触电势：两块不同的金属导体 A 和 B 相互接触，由于金属的费米能级不同，相互接触时发生电子交换，达到平衡后，两块金属中产生接触电势差。

#### 5) 电加热器电路

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提供  $0 - 5\ \text{V}$  的输出电压，从而使低温恒温器获得所需要的加热功率，如图 16 (d) 所示。

#### 6) 其他

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插座全部连接好。只有这样，才能使各部分构成

完整的电流回路。

### 3. 高温超导体的磁悬浮演示装置

演示用液氮容器：是用来盛装把高温超导体降温的制冷剂--液氮，由特种塑料泡沫经过粘接压制的，具有良好的绝热性能，而且能够适应从液氮温度到室温反复变化。

高温超导盘片：是由熔融结构 YBCO 高温超导黑色陶瓷材料制成的。演示所采用的高温超导盘片是防水的。这样可以抵御空气中因为盘片表面很冷时而凝结在表面的冷凝水，从而造成对盘片的侵蚀。

高场强钕铁硼永磁磁块：本演示实验中所采用的磁块是一个磁力非常强的钕铁硼永磁体。它体积虽然很小，但是能产生一个非常强的磁场，当超导盘片被冷却到其临界温度以下时，该磁块能很容易地悬浮在超导体上。

镊子：由特殊塑料做成，在实验时可以避免用手直接接触低温物体，从而避免发生冻伤，方便实验。

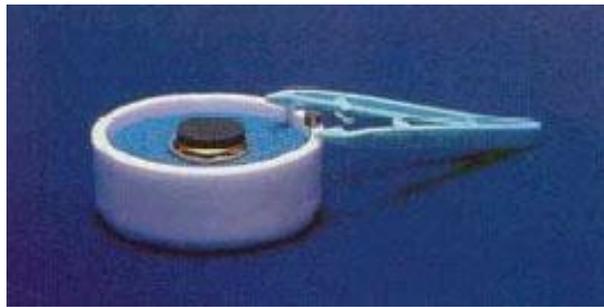


图 17 高温超导体的磁悬浮演示装置

### 4. 高温超导体的磁悬浮列车模型演示装置

### 5. 高温超导体的磁悬浮力测量装置

## 四、实验内容

### 1. 室温测量

#### (1) 电路的连接

将“装置连接电缆”两端的 19 芯插头分别插在低温恒温器拉杆顶端及“BW2 型高温超导材料特性测试装置”（以下称“电源盒”）右侧面的插座上，同时接好“电源盒”面板上虚线所示的待连接导线，并将 PZ158 型直流数字电压表与“电源盒”面板上的“外接 PZ158”相连接。在学生做实验时，19 芯插头插座不宜经常拆卸，以免造成松动和接触不良，甚至损坏。

#### (2) 室温检测

打开 PZ158 型直流数字电压表的电源开关（将其电压量程置于 200 mV 档）以及“电源盒”的总电源开关，并依次打开铂电阻、硅二极管和超导样品等三个分电源开关，调节两支温度计的工作电流，测量并记录其室温的电流和电压数据。

原则上，为了能够测量得到反映超导样品本身性质的超导转变曲线，通过超导样品的电流应该越小越好。然而，为了保证用 PZ158 型直流数字电压表能够较明显地观测到样品的超导转变过程，通过超导样品的电流就不能太小。对于一般的样品，可按照超导样品上的室温电压大约为  $50\ \mu\text{V}$ – $200\ \mu\text{V}$  来选定所通过的电流的大小，但最好不要大于 50 mA。

最后，将转换开关先后旋至“温差电偶”和“液面指示”处，此时 PZ158 型直流数字电压表的示值应当很低。

## 2. 液氮的灌注

使用液氮时必须了解其基本性质，并注意安全。在实验开始之前，先检查实验用不锈钢杜瓦容器中是否有剩余液氮或其他杂物，如有则须将其倒出。清理干净后，可将输液管的一端插入贮存液氮的杜瓦容器中并拧紧固定螺母，并将输液管的另一端插入实验用不锈钢杜瓦容器中，然后关闭贮存杜瓦容器上的通大气的阀门使其中的氮气压强逐渐升高，于是液氮将通过输液管道注入实验用不锈钢杜瓦容器。液氮加注量可用直尺测量确定，液氮平静下来时的液面位置距离瓶口 30 cm 左右为宜。

## 3. 低温恒温器降温速率的控制

低温测量是否能够在规定的时间内顺利完成，关键在于是否能够调节好低温恒温器的下档板浸入液氮的深度，使紫铜恒温块以适当速率降温。为了确保整个实验工作可在规定时间以内顺利完成，我们在低温恒温器的紫铜圆筒底部与下档板间距离的 1/2 处安装了可调式定点液面计。在实验过程中只要随时调节低温恒温器的位置以保证液面计指示电压刚好为零，即可保证液氮表面刚好在液面计位置附近。

具体步骤如下：

(1) 确认是否已将转换开关旋至“液面指示”处。

(2) 为了避免低温恒温器的紫铜圆筒底部一开始就触及液氮表面而使紫铜恒温块温度骤然降低造成实验失败，可在低温恒温器放进杜瓦容器之前，先用米尺测量液氮面距杜瓦容器口的深度，然后旋松拉杆固定螺母，调节拉杆位置使得低温恒温器下档板至有机玻璃板的距离刚好等于该深度，重新旋紧拉杆固定螺母，并将低温恒温器缓缓放入杜瓦容器中。当低温恒温器的下档板碰到了液氮面时，会发出像烧热的铁块碰到水时的响声，同时用手可感觉到有冷气从有机玻璃板上的小孔喷出，还可用手电筒通过有机玻璃板照射杜瓦容器内部，仔细观察低温恒温器的位置。

(3) 当低温恒温器的下档板浸入液氮时，液氮表面将会像沸腾一样翻滚并伴有响声和大量冷气的喷出，大约 1 分钟后液面逐渐平静下来。这时，可稍许旋松拉杆固定螺母，控制

拉杆缓缓下降，并密切监视与液面指示计相连接的 PZ158 型直流数字电压表的示值（以下简称“液面计示值”），使之逐渐减小到“零”，立即拧紧固定螺母。这时液氮面恰好位于紫铜圆筒底部与下档板间距离的 1/2 处(该处安装有液面计)。

伴随着低温恒温器温度的不断下降，液氮面也会缓慢下降，引起液面计示值的增加。一旦发现液面计示值不再是“零”，应将拉杆向下移动少许（约 2 mm，切不可下移过多），使液面计示值恢复“零”值。因此，在低温恒温器的整个降温过程中，我们要不断地控制拉杆下降来恢复液面计示值为零，维持低温恒温器下档板的浸入深度不变。

由于液面的不稳定性以及导线的不均匀性，一般液面计的指示不一定为零，可以有正或负几个微伏的示值。因此，在实验过程中不要强求液面计的示值为零，否则有可能使拉杆下降得太多，从而使紫铜圆筒的底部太靠近（甚至接触）液氮表面。

#### 4. 低温温度计的比对

当紫铜恒温块的温度开始降低时，观察和测量各种温度计及超导样品电阻随温度的变化，每隔一定时间测量一次各温度计的测温参量（如：铂电阻温度计的电阻、硅二极管温度计的正向电压、温差电偶的电动势），即进行温度计的比对。

具体而言，由于铂电阻温度计已经标定，性能稳定，且有较好的线性电阻温度关系，因此可以利用所给出的本装置铂电阻温度计的电阻温度关系简化公式，由相应温度下铂电阻温度计的电阻值确定紫铜恒温块的温度，再以此温度为横坐标，分别以所测得的硅二极管的正向电压值和温差电偶的温差电动势值为纵坐标，画出它们随温度变化的曲线。

如果要在较高的温度范围进行较精确的温度计比对工作，则应将低温恒温器置于距液面尽可能远的地方，并启用电加热器，以使紫铜恒温块能够稳定在中间温度。即使在以测量超导转变为主要目的实验过程中，尽管紫铜恒温块从室温到 150K 附近的降温过程进行得很快，仍可以通过测量对具有正和负的温度系数的两类物质的低温物性，并可以利用这段时间熟悉实验装置和方法，例如利用液面计示值来控制低温恒温器降温速率的方法，装置的各种显示，转换开关的功能，三种温度计的温度和超导样品电阻的测量方法等等。

#### 5. 超导转变曲线的测量

当紫铜恒温块的温度降低到 130 K 附近时，开始测量超导体的电阻以及这时铂电阻温度计所给出的温度，测量点的选取可视电阻变化的快慢而定，在这些测量点，应同时测量各温度计的测温参量，进行低温温度计的比对。

由于电路中的乱真电动势并不随电流方向的反向而改变，因此当样品电阻接近于零时，可利用电流反向后的电压是否改变来判定该超导样品的零电阻温度。具体做法是，先在正向电流下测量超导体的电压，然后按下电流反向开关按钮，重复上述测量，若这两次测量所得到的数据相同，则表明超导样品达到了零电阻状态。最后，画出超导体电阻随温度变化的曲线，并确定其起始转变温度  $T_{c,onset}$  和零电阻温度  $T_{c0}$ 。

在上述测量过程中，低温恒温器降温速率的控制依然是十分重要的。在发生超导转变之前，即在  $T > T_{c,onset}$  温区，每测完一点都要把转换开关旋至“液面计”档，用 PZ158 型直流数字电压表监测液面的变化。在发生超导转变的过程中，即在  $T_{c0} < T < T_{c,onset}$  温区，由于在液面变化不大的情况下，超导样品的电阻随着温度的降低而迅速减小，因此不必每次再把转换开关旋至“液面计”档，而是应该密切监测超导样品电阻的变化。当超导样品的电阻接近零值时，如果低温恒温器的降温已经非常缓慢甚至停止，这时可以逐渐下移拉杆，使低温恒温器进一步降温，以促使超导转变的完成。最后，在超导样品已达到零电阻之后，可将低温恒温器紫铜圆筒的底部接触液氮表面，使紫铜恒温块的温度尽快降至液氮温度。在此过程中，转换开关应放在“温差电偶”档，以监视温度的变化。

## 6. 高温超导体的磁悬浮演示

本实验主要通过高温超导盘片在磁块上的悬浮现象演示了高温超导体的两个独有的特性：混合态效应和完全抗磁性。

### 1) 完全抗磁性（迈斯纳效应）

首先要将超导盘片冷却到超导临界温度以下，使其处于超导状态，然后用塑料镊子把磁块慢慢放到高温超导盘片上面。这时，通过观察会发现磁块会悬浮在高温超导盘片的上面，而不是因为重力的作用掉到高温超导盘片的表面，并且此时磁块很难稳定，即磁力线完全被排斥在超导体外，超导体具有完全抗磁性。

### 2) 混合态效应

先把磁块放到高温超导盘片上，然后慢慢浸入液氮冷却它。当高温超导盘片被冷却到其超导临界温度以下，即高温超导盘片达到超导状态后，很容易会发现磁块会被悬浮起来，并且超导体与磁块之间达到一种自稳定状态。这是因为在磁场下冷却到超导临界温度以下后，高温超导体进入了混合态，部分磁力线被排斥，部分磁力线被钉扎，超导体既具有部分抗磁性又展现出类永久磁性。

注：熔融结构 YBCO 高温超导体的下临界场约 1600-1800 高斯，钕铁硼永磁磁块的表面磁场强度 4000-5000 高斯。

## 7. 高温超导体的磁悬浮力测量

本实验主要通过改变高温超导盘片与磁块之间的距离，定量测量高温超导体磁悬浮力的变化，并给出磁悬浮力与超导体-磁体间距的关系曲线。

场冷：由于永久磁铁的表面磁场约为 3000~5000 高斯，而熔融结构 YBCO 高温超导体的下临界场约 1000-2000 高斯，上临界磁场为几万至几十万高斯，所以场冷条件下超导体处于混合态。混合态的超导体具有部分抗磁性，又由于磁通钉扎效应，部分磁通被冻结，其磁场下的行为可视为一永久磁铁。当永久磁铁接近超导体时，由于迈斯纳效应其表现为抗磁性，

具有排斥力；当永久磁铁远离超导体时，其表现为吸引力；排斥力、吸引力、重力达到自平衡时的行为即为超导磁悬浮现象。

零场冷：零场冷条件下，超导体处于迈斯纳态，具有完全抗磁性，无论永久磁铁以何种方式接近超导体，超导体均表现出完全抗磁性，磁铁难以平衡地悬浮于超导体之上。

除上述基本的演示和测量外，由于大多数的材料，尤其是塑料，在温度降低时会变的很脆，而容易损坏，学生还可以通过利用实验剩余的液氮来了解在极端低温条件下材料的这些物理特性，培养学生发现新东西的能力。

## 五、注意事项

1. 所有测量必须在同一次降温过程中完成，应避免紫铜恒温块的温度上下波动。如果实验失败或需要补充不足的数据，必须将低温恒温器从杜瓦容器中取出并用电吹风机加热使其温度接近室温，待低温恒温器温度计示值重新恢复到室温数据附近时，重做本实验，否则所得到的数据点将有可能偏离规则曲线较远。
2. 恒流源不可开路，稳压电源不可短路。PZ158 直流数字电压表也不宜长时间处在开路状态，必要时可利用随机提供的校零电压引线将输入端短路。
3. 为了达到标称的稳定度，PZ158 直流数字电压表和电源盒至少应预热 10 分钟。
4. 在电源盒接通交流 220 V 电源之前，一定要检查好所有电路的连接是否正确。特别是，在开启总电源之前，各恒流源和直流稳压电源的分电源开关均应处在断开的状态，电加热器的电压旋钮应处在指零的位置上。
5. 低温下，塑料套管又硬又脆，极易折断。在实验结束取出低温恒温器时，一定要避免温差电偶和液面计的参考端与杜瓦容器(特别是出口处)相碰。由于液氮杜瓦容器的内筒的深度远小于低温恒温器的引线拉杆的长度，因此在超导特性测量的实验过程中，杜瓦容器内的液氮不应少于 15 cm，而且一定不要将拉杆往下移动太多，以免温差电偶和液面计的参考端与杜瓦容器内筒底部相碰。
6. 在旋松固定螺母并下移拉杆时，一定要握紧拉杆，以免拉杆下滑。
7. 低温恒温器的引线拉杆是厚度仅 0.5 mm 的薄壁德银管，注意一定不要使其受力，以免变形或损坏。
8. 不锈钢金属杜瓦容器的内筒壁厚仅为 0.5 mm，应避免硬物的撞击。杜瓦容器底部的真空封嘴已用一段附加的不锈钢圆管加以保护，切忌磕伤。
9. 在通风的地方使用液氮。挥发的氮蒸汽可以使周围的氧气稀薄，对人体不利，甚至造成窒息。
10. 穿戴必要的防护衣物，如防护眼镜，宽松、厚实的手套，长裤等。液氮在使用过程中有可能被溅出，溅出的液氮有可能浸透或流进手套及其它衣物中。
11. 不要把装液氮的容器密封上来试图减少液氮的挥发（装有减压阀门的大型容器除外）。容器的盖子应该是适当通风绝热的。密封的容器会因为液氮汽化而产生很大的压力，可能会

引起剧烈的爆炸。

12. 物体在被液氮冷却时，由于温度很低，在其表面和周围有可能聚集浓度很高的氧气，如果聚集的时间比较长，氧气的浓度有可能很高，这时如果遇到周围有易燃物或明火的话，可能发生剧烈燃烧和爆炸，因此做实验时要避免烟火和易燃物。

## 六、思考题

1. 什么是超导现象？超导体具有什么特征？近年来，世界上开发了哪些超导材料？
2. 第 I 类超导体与第 II 类超导体对于外磁场的响应有什么区别？
3. 在“四引线测量法”中，电流引线和电压引线能否互换？为什么？
4. 确定超导样品的零电阻时，测量电流为何必须反向？这种方法所判定的“零电阻”与实验仪器的灵敏度和精度有何关系？
5. 在实验中液面计原理和作用？温差热电势是怎么产生的？
6. 如何解释场冷和零场冷下的超导磁悬浮现象？

## 参考文献

- [1] H. K. Onnes, *Leiden Comm.* **120b**, **122b**, **124c** (1911).
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [3] 张裕恒, 超导物理 (第3版). 合肥: 中国科技大学出版社, 2009
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [5] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1**, 251 (1962).
- [6] B. D. Josephson, Possible new effects in superconductive tunneling, *Phys. Lett.* **1(7)**, 251 (1962).
- [7] B. D. Josephson, The discovery of tunnelling supercurrents, *Rev. Mod. Phys.* **46 (2)**, 251 (1974).
- [8] G. Aschermann, E. Fridrich, E. Justi, and J. Kramer, *Z. Phys.* **42**, 349 (1941).
- [9] B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller, and E. Corenzwit, *Phys. Rev.* **95**, 1435 (1954).
- [10] J. R. Gavaler, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 480 (1973).
- [11] C. Michel, L. Er-Rakho and B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* **20**, 667 (1985).
- [12] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986).
- [13] H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa, and S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L123 (1986).
- [14] J. G. Bednorz, K. A. Müller, and M. Takashige, *Science* **236**, 73 (1987); K. A. Müller and J. G. Bednorz, *Science* **237**, 1133 (1987).
- [15] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [16] Z. X. Zhao, et al., *Chinese Sci. Bull.*, **32(6)**, 412 (1987).

- [17] Z. Z. Sheng and A.M. Hermann, *Nature* **332**, 138 (1988); H. Ihara, R. Sugise, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Jo, K. Hayashi, A. Negishi, M. Tokumoto, Y. Kimura and T. Shimomura, *Nature* **334**, 510 (1988).
- [18] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, and Y. Y. Xue, *Nature* **365**, 56 (1993).
- [19] J. Nagamatsu, N. Nakagawa; T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).
- [20] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [21] 阎守胜, 陆果. 低温物理实验原理与方法. 北京: 科学出版社, 1985
- [22] 吴思诚, 王祖铨. 近代物理实验 (第三版). 北京: 高等教育出版社, 2005
- [23] 林木欣. 近代物理实验教程. 北京: 科学出版社, 2000

## 附件一： 相应的安全常识及紧急处理办法

### 一、材料的安全知识

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  是一种相对新型的高温超导材料。它本身在正常使用的情况下是对人体无害的。本演示仪所用的超导盘片是由 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 粉末经过压缩、烧结等处理工序加工出来的。为了避免暴露到水中而影响使用，盘片的表面涂了一层硅铜树脂加以保护。使用超导盘片时应当小心，以防盘片不小心被摔坏。

### 二、液氮使用的预备知识

液氮（由使用者自己提供）是用来冷却超导体的。如果使用不当，会对人体造成损害。对于那些以前没有使用过液氮的人，应事先请教有经验的人士。不能正确使用液氮有可能导致冻伤、眼睛损伤等等。

使用液氮主要要注意下列方面：

- 1、 远离儿童。使用液氮必须在有相关知识的成人的指导下进行，严禁儿童独立操作。
- 2、 穿戴必要的防护衣物，如防护眼镜，宽松、厚实的手套，长裤等。液氮在使用过程中有可能被溅出，溅出的液氮有可能浸透或流进手套及其它衣物中。发生这种情况要马上把衣物去除掉，以免液氮接触皮肤发生冻伤。最好能使用不吸收液氮的手套，而且手套应能快速摘掉。
- 3、 在通风的地方使用液氮。挥发的氮蒸汽可以使周围的氧气稀薄，对人体不利，甚至造成窒息。
- 4、 液氮会沸腾并发生溅射，因此要时刻注意躲避、防护。
- 5、 接触到液氮的物品（尤其是金属等热的良导体）会变得特别冷。当把它们从液氮中取出时一定要小心，千万不能赤手去直接摸碰，本演示包提供的塑料镊子是一个方便的工具。
- 6、 使用适当的容器来盛装保存液氮。容器必须很好地绝热，并且材料必须是在冷热的张力的情况下不破裂。
- 7、 不要把装液氮的容器密封上来试图减少液氮的挥发（装有减压阀门的大型容器除外）。容器的盖子应该是适当通风绝热的。密封的容器会因为液氮汽化而产生很大的压力，可能会引起剧烈的爆炸。
- 8、 有些东西在低温状态下会变得易碎而变得危险。使用液氮时应尽量避开玻璃、塑料等材料。常用适合接触液氮的物质有泡沫、不锈钢、铝、铜、木材、纸、硬纸板、棉线等。
- 9、 物体在被液氮冷却时，由于温度很低，在其表面和周围有可能聚集浓度很高的氧气，如果聚集的时间比较长，氧气的浓度有可能很高，这时如果遇到周围有易燃物或明火的话，可能发生剧烈燃烧和爆炸，因此做实验时要避免烟火和易燃物。

### 三、冻伤的紧急处理

如果不幸发生液氮接触到皮肤，应立即进行如下处理：

- 1、不要慌张，如被接触的皮肤处有衣物覆盖，应立即去除。
- 2、立即把冻伤处浸泡在清洁的冷水中，或用清洁的冷水来冲洗。
- 3、再把会影响冻伤处血液流通的衣服去掉。
- 4、如果眼睛被冻伤，皮肤出现水泡，或者冻伤出有其它严重现象，请马上和医生联系。

## 附录二：YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>的晶体结构

图 18 是 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 的钙钛矿结构，它沿晶胞的 *c* 轴方向按 Ba-Y-Ba 的次序有序排列，一个晶胞中原则上能容纳 9 个氧原子，但实际上有两个氧原子空位，即一个晶胞中只有大约 7 个氧原子，晶胞因此发生畸变。晶胞中所容纳的氧原子的数目受材料制备工艺的影响，它沿晶胞的 *ab* 面形成的 CuO<sub>2</sub> 平面以及沿 *b* 轴形成的 Cu-O 链，被认为是这种结构超导行为的起源。晶胞中的 Y 可以被 Gd、La、Sm、Nd 等稀土元素代替，Ba 可以被周期表中 Sr 等碱土金属元素代替。

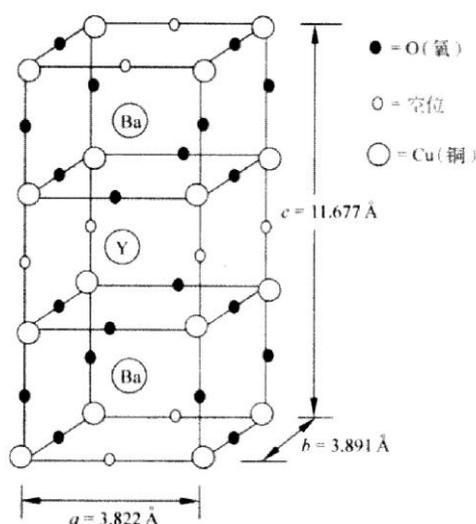


图 18 Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 的一个晶胞

近年来人们已经发现了多种高温超导体系，如 Y 系、Bi 系、Tl 系和 Hg 系，对于 Hg 系超导体，其通式为 HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2</sub>，当 *n* = 3 时称为 1223 相，*T<sub>c</sub>* 约为 134K，是目前 *T<sub>c</sub>* 最高的超导体，加压 3×10<sup>7</sup> Pa 时，*T<sub>c</sub>* 可达 160K。尽管如此，YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> 仍然是目前最流行的高温超导材料。