**КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

Кафедра физики твёрдого тела

В.В. ПАРФЕНОВ, Н.Х. УСЕИНОВ

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДА В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ СОСТОЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СВЕРХПРОВОДНИКА

Методическое пособие к лабораторным работам

**Казань 2016**

**УДК 538.945**

**ББК 22.37**

*Принято на заседании кафедры физики твердого тела*

*Протокол № 13 от 16 мая 2016 года*

**Рецензент:**

канд. физ.-мат. наук, доц. кафедры теоретической физики К(П)ФУ

**Деминов Р.Г.**

**Парфенов В.В., Усеинов Н.Х.**

Определение температуры перехода в сверхпроводящее состояние высокотемпературного сверхпроводника /В.В. Парфенов, Н.Х. Усеинов – Казань: Казан. ун-т, 2016. – 18 с.

Методическая разработка предназначена для студентов, обучающихся по направлениям бакалавриата 03.03.02 «Физика» и 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» при выполнении лабораторных работ по дисциплинам «Физика конденсированного состояния», «Физические основы микро- и наносистемной техники».

Пособие не освобождает и не ограничивает студента от обращения к другим источникам информации, в том числе рекомендованным в данном пособии, необходимым для выполнения лабораторных заданий, для подготовки к зачету и экзамену, поскольку не охватывает материал, вынесенный на самостоятельное изучение студентом.

**© Парфенов В.В., 2016**

**© Усеинов Н.Х., 2016**

**© Казанский университет, 2016**

# Определение температуры перехода в сверхпроводящее состояние высокотемпературного сверхпроводника

## 1. Цель работы

Целью работы является изучение перехода из нормального состояния в сверхпроводящее высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ и измерение его критической температуры.

## 2. Краткая теория

Явление сверхпроводимости было открыто в 1911 году голландским физиком Хайке Камерлинг-Онессом. Он обнаружил, что электрическое сопротивление ртути падает до нуля при температуре жидкого гелия. Температура перехода в сверхпроводящее состояние зависит от материала. В чистых моноатомных металлах критическая температура $T_C$ находится в интервале от милликельвин ($T_C$ = 0,005 К для магния) до примерно 10 К ($T_C$ = 9,26 К для ниобия). В металлических сплавах $T_C$ может превышать 20 К - 24,6 К для сплава $Nb_3Ge$, что превышает температуру кипения таких криогенных жидкостей, как жидкий водород и неон. Эти значения оставались рекордными вплоть до 1986 года, когда Г. Беднорцем и К. Мюллером была открыта сверхпроводимость в оксидных керамических соединениях $La_{2-x}D_xCuO_4$ (D = Ca, Ba, Sr). В этих соединениях критическая температура достигала 38 К, такие сверхпроводники получили аббревиатуру ВТСП (ВысоТемпературные СверхПроводники). Через год были синтезированы ВТСП соединения $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с температурой $T_C \cong$ 93 К, что уже превышало температуру кипения наиболее дешёвой и доступной криогенной жидкости – азота (77 К). Вслед за ними были синтезированы и другие купраты (соединения меди), имеющие слоистую структуру и более высокие критические температуры. Рекордную в настоящее время $T_C$ =135 К имеет соединение $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (МГУ, 1993). Под высоким гидростатическим

давлением критическая температура соединений $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ может быть повышена до 165 К. Стимулированные открытием Беднорца и Мюллера поиски высокотемпературной сверхпроводимости привели к открытию ряда новых неметаллических сверхпроводников. Среди них рутенаты $Sr_2RuO_4$, диборид магния $MgB_2$ и др. Повышенное внимание в последнее время привлекает новый класс высокотемпературных железосодержащих сверхпроводников типа $SmFeAsO_{1-x}F_x$ и FeSe, для которых максимальная к настоящему времени критическая температура составляет 56 К. Отметим, что в чистых магнитных металлах (железо, никель и т.п.) сверхпроводимость отсутствует.

В сверхпроводящем состоянии сопротивление образца электрическому току равно нулю не приблизительно, а строго. Поэтому по сверхпроводящей замкнутой цепи ток может циркулировать сколь угодно долго, не затухая.

Следующим фундаментальным свойством сверхпроводящего состояния, обнаруженным в 1933 году, оказался эффект Мейснера-Оксенфельда: полное «выталкивание» массивным сверхпроводником магнитного поля из своего объёма.

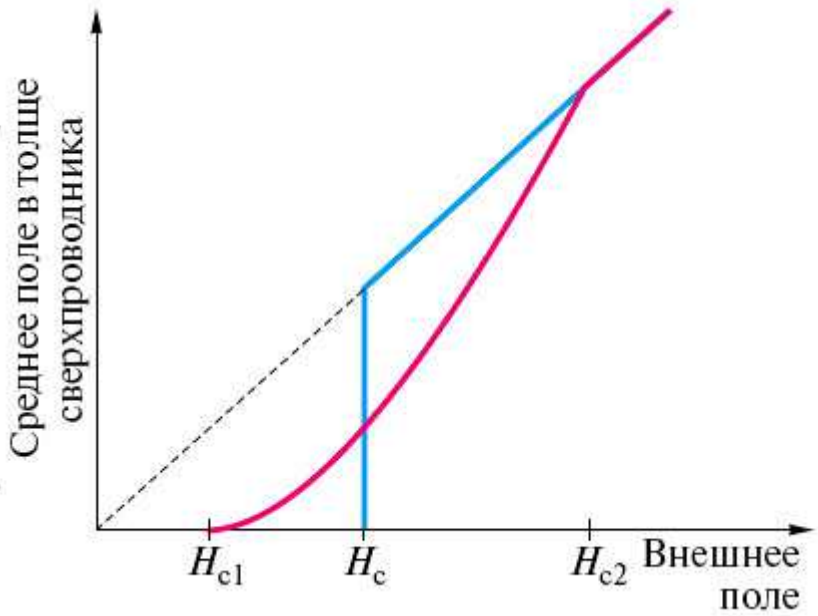


*Рис. 1. Эффект Мейснера-Оксенфельда – выталкивание поля из объёма свехпроводника 1-го (синяя линия) и 2-го (красная) рода*

Для описания свойств сверхпроводников Х. и Ф. Лондонами была предложена так называемая двухжидкостная модель, в которой принималось сосуществование в сверхпроводящем металле двух сортов электронов: обычных, взаимодействующих с решёткой, и особых, сверхпроводящих, с решеткой по каким-то причинам не взаимодействующих. Это позволило написать уравнения электродинамики сверхпроводника, описывающие эффект Мейснера-Оксенфельда и некоторые другие свойства. Однако микроскопическая (квантовая) природа сверхпроводимости оставалась необъясненной.

В 1950 году был открыт так называемый «изотопический эффект», который впервые указал на связь явления сверхпроводимости с кристаллической решёткой металла. Оказалось, что критическая температура в семействе изотопов данного сверхпроводника должна быть обратно пропорциональна квадратному корню массы иона $M$ (молекулярной массы), то есть $T_C \sim M^{-\alpha}$, где $\alpha = 0{,}5$. Впервые (1950 г.) Э. Максвелл обнаружил изотопический эффект в изотопах ртути. Позже изотопический эффект был открыт и у других сверхпроводников. В работах Х. Фрёлиха и Дж. Бардина было показано, что взаимодействие электронов с колебаниями решётки - фононами может приводить к притяжению. Это притяжение может даже эффективно превышать кулоновское отталкивание между электронами. В том же 1950 году, на основе накопленного экспериментального материала и развития теоретических представлений о физике твёрдого тела, В. Л. Гинзбург и Л. Д. Ландау создают новую феноменологическую теорию сверхпроводимости.

В 1957 году американскими учёными Дж. Бардином, Л. Купером и Дж. Шриффером формулируется последовательная микроскопическая теория сверхпроводимости. Явление сверхпроводимости действительно оказалось связанным с возникновением в металлах притяжения между электронами. Притяжение приводит к перестройке спектра энергий электронов и к

появлению в нем энергетической щели между нормальными и сврхпроводящими состояниями. Ширина щели пропорциональна критической температуре

$$\Delta \approx 1,76\ k_B T_C. \qquad (1)$$

Часть электронов проводимости при достаточно низких температурах объединяются в связанные («куперовские») па́ры, которые, пребывая в особом квантовом состоянии, переносят электрический ток без потерь энергии. Размеры таких пар в атомном масштабе весьма велики - они могут достигать сотен и тысяч межатомных расстояний.

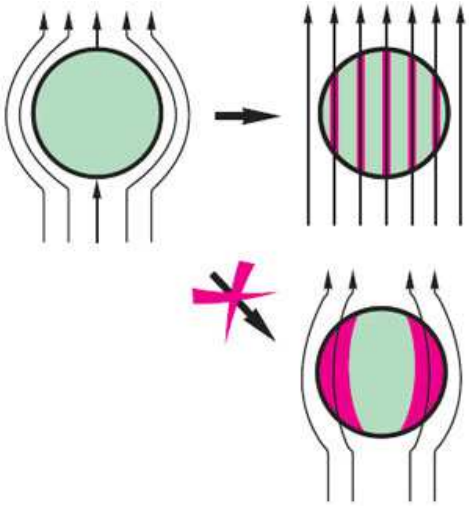

*Рис.2. Поведение силовых линий магнитного поля в сверхпроводниках первого (слева вверху) и второго (справа вверху) рода.*

Создание теории сверхпроводимости послужило мощным импульсом её целенаправленного исследования. Важную роль сыграло открытие А.А. Абрикосовым нового класса сверхпроводников - так называемых сверхпроводников второго рода, отличающихся необычным поведением в магнитном поле. Ранее считалось, что магнитное поле не может проникнуть в сверхпроводящую фазу, не разрушив её (см. рисунок 1 – синяя линия). Это положение верно почти для всех чистых металлов, кроме ванадия и ниобия. Абрикосов теоретически показал, что существует и другая возможность - магнитное поле может проникать при определённых условиях в

сверхпроводник в виде вихрей тока, сердцевина которых переходит в нормальную фазу, периферия же остаётся сверхпроводящей (рисунок 1 – красная линия, рисунок 2).

В соответствии с поведением сверхпроводников в магнитном поле их стали делить на сверхпроводники первого рода и второго рода. Отметим, что критическое поле $H_C$, при котором разрушается сверхпроводимость, и критическая температура $T_C$ связаны друг с другом:

$$H_C = H_C(0)\left[1-\left(\frac{T}{T_C}\right)^2\right], \qquad (2)$$

где $H_C(0)$ – критическое поле при $T = 0$.

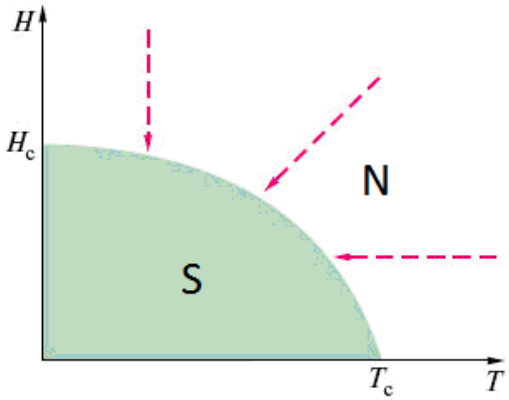


*Рис.3. Связь критического поля $H_C$ и критической температуры $T_C$ в сверхпроводнике. S-сверхпроводник; N-нормальный металл*

### 3. Соединение $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

В настоящее время уже получены десятки различных соединений, переходящих в сверхпроводящее состояние при температурах, превышающих температуру кипения жидкого азота. Как отмечено выше, первым из них было открытое в 1987г. соединение $\mathbf{YBa_2Cu_3O_{7-\delta}}$ . Значение параметра «кислородной нестехиометрии» δ может меняться в широких пределах. Оно показывает, сколько пустых мест – вакансий существует в

анионной (кислородной) «подрешетке» и, следовательно, сколько будет носителей заряда в кристалле. Так, величине δ = 1 соответствует соединение **$YBa_2Cu_3O_6$**, не обладающее сверхпроводящими свойствами. Оптимальной величиной параметра кислородной нестехиометрии, при котором максимальна температура $T_C$, является значение δ ≈ 0,3.

Для этого и других высокотемпературных сверхпроводников характерна слоистая структура. Кристаллическая структура $YBa_2Cu_3O_7$ приведена на рисунке 4.

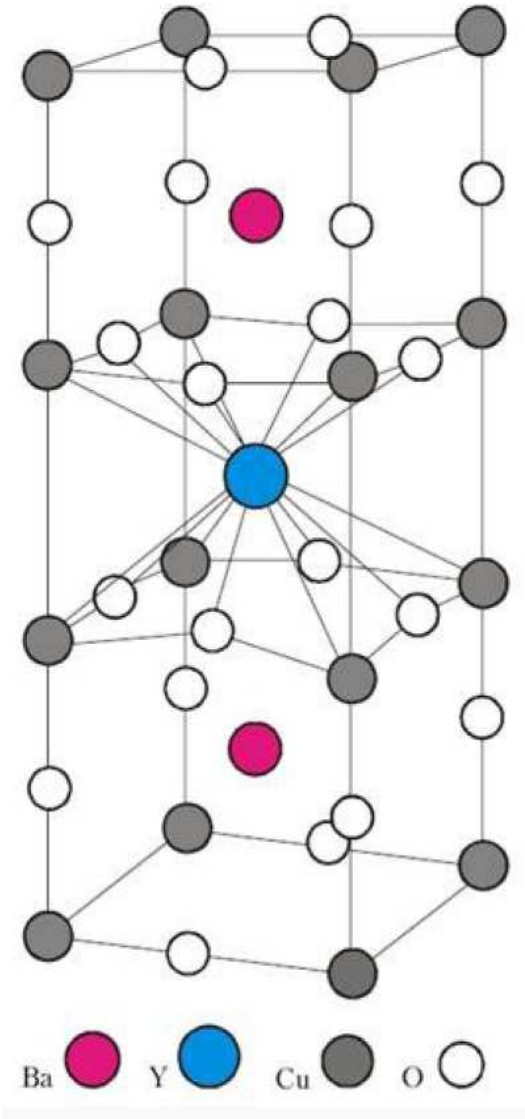


*Рис. 4. Кристаллическая структура $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*

Из рисунка 4 видно, что атомы меди и кислорода выстраиваются в плоскости, перемежаемые другими атомами. В результате проводящие слои чередуются с изолирующими, и движение носителей заряда (которыми, как правило, являются дырки, а не электроны) носит так называемый квазидвумерный характер: носители могут легко перемешаться внутри слоев $CuO_2$, в то время как их перескоки на соседние слои происходят сравнительно редко. Куперовские пары также оказываются локализованными именно в этих слоях.

Тот факт, что во всех высокотемпературных сверхпроводниках присутствуют слои $\text{Cu-O}$, казалось бы, является аргументом в пользу данной теории. Однако, в 2006 году были открыты железосодержащие сверхпроводники на основе $\text{FeAs}$-соединений, например, $SmFeAsO_{1-x}F_x$ с $T_C = 56$ К. Атомов меди в этом соединении нет, а в сверхпроводящем соединении типа $\text{FeSe}$ с температурой $T_C \approx 40$ К нет и кислорода, что делает неуниверсальной предложенную для сверхпроводящих купратов модель.

## 4. Критические параметры и применение ВТСП

Для технических приложений важны следующие три параметра сверхпроводников: критическая температура $T_C$, критический ток $J_C$, критическое магнитное поле $H_{2C}$, а также технологическая простота изготовления гибких проводов. В таблице 1 приведены значения критических полей и температур для чистых металлов – сверхпроводников *I* рода (кроме ниобия и ванадия). В таблице 2 – те же величины для металлических сплавов – сверхпроводников второго рода (указано значение поля $H_{2C}$).

*Таблица 1. Критические поля и температуры чистых металлов*

| Сверхпроводник | $T_c$, К | $H_c$, Э |
|---|---|---|
| Ртуть | 4,15 | 410 |
| Свинец | 7,2 | 803 |
| Ниобий | 9,2 | 1970 |
| Алюминий | 1,18 | 100 |
| Ванадий | 5,3 | 1370 |

*Таблица 2. Критические поля и температуры металлических сплавов*

| Вещество | $T_c$, К | $H_{c2}$, Э, при 4,2 К |
|---|---|---|
| $Nb_xTi_{1-x}$ $(x \approx 0{,}5)$ | 8 – 10 | 90 000 – 130 000 |
| $V_3Ga$ | 14,5 | 220 000 |
| $Nb_3Sn$ | 18 | 230 000 |
| $V_3Si$ | 17 | 230 000 |
| $Nb_3Ga$ | 20,3 | 340 000 |
| $Nb_3Al_{0,7}Ge_{0,3}$ | 20,7 | 370 000 |
| $Nb_3Ge$ | 24 | 400 000 |

Критическое значение тока $J_C$ - это максимальное значение тока, которое не разрушает сверхпроводимость. Оно должно быть достаточно большим. На заре исследований по ВТСП использовались керамические образцы, и значение этого параметра было мало, порядка 10 А/см$^2$. После того, как была освоена технология упаковки "слой к слою", значение критического тока возросло до $10^4$-$10^5$ А/см$^2$.

## 5. Экспериментальная установка для изучения свойств высокотемпературного сверхпроводника при температуре жидкого азота

Общий вид экспериментальной установки показан на рисунке 5. В нее входят:

Коробка из плотного полиуретана, которая используется как сосуд для жидкого азота (1);

Высокотемпературный сверхпроводник и терморезистор, интегрированный в измерительный модуль (2);

Соединительные провода, 50 см, красные/голубые, 2 комплекта (3);

Измерительный адаптер для сверхпроводника (4);

Преобразователь SENSOR CASSY 2 (5);

Персональный компьютер с программой CASSY-lab 2.

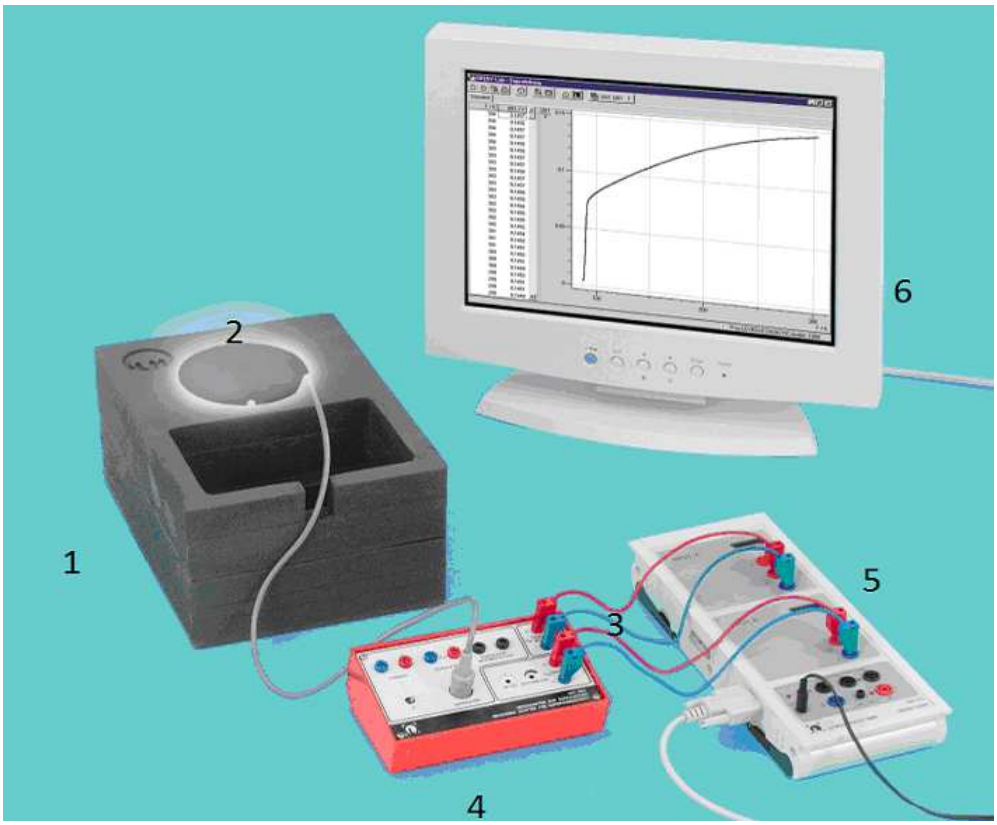


*Рис. 5. Внешний вид (фото) установки для изучения свойств высокотемпературного сверхпроводника при температуре жидкого азота.*

## 5.2. Техника безопасности

Азот, в большом количестве входящий в состав воздуха, которым мы дышим, не токсичен. Тем не менее, большое количество азота, находящегося

в малом объёме, может представлять опасность. Однако, этой опасности можно легко избежать, если обеспечить достаточную вентиляцию и приток свежего воздуха в помещение во время проведения эксперимента. Никогда не трогайте охлаждённые предметы голыми руками. Избегайте контакта жидкого азота с кожей. Это может привести к ожогу.

### 5.3. Измерительный модуль

Измерительный модуль представляет собой высокотемпературный сверхпроводник $YBa_2Cu_3O_7$ и температурный датчик (платино-иридиевый терморезистор), смонтированные на одной пластинке и размещенные в алюминиевом корпусе. Этот модуль помещается в жидкий азот (рис. 5). Электрическая схема измерительного модуля приведена на рисунке 6. Терморезистор имеет сопротивление 100 Ом при 0°С. Сверхпроводник включен в схему измерений по 4-х зондовой схеме. Постоянный ток подается через контакты 1 и 4. Контакты 2 и 3 предназначены для измерения падения напряжения на сверхпроводнике.

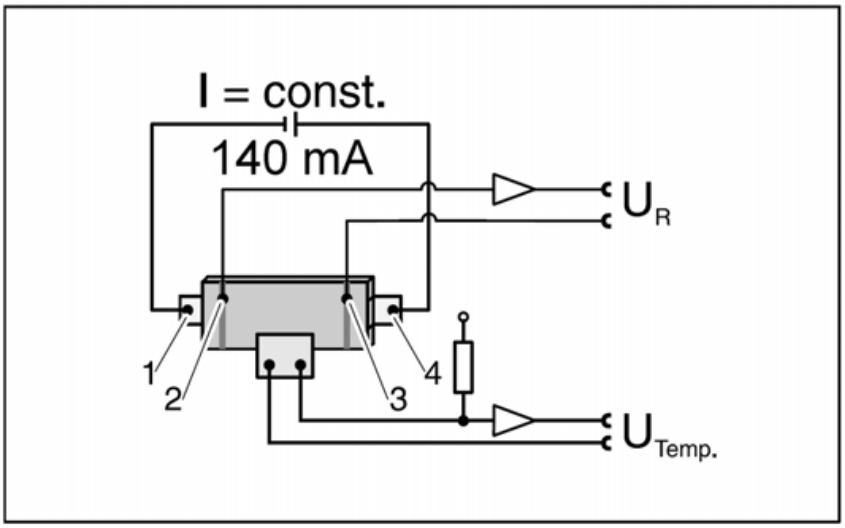


*Рис. 6. Электрическая схема измерительного модуля.*

### 5.4. Измерительный адаптер для сверхпроводника

На рисунке 7 показано устройство, используемое для сбора данных измерений. Цифрами обозначены клеммы, разъёмы и регулировки адаптера:

1 - Выходные клеммы постоянного тока I = 140 мА;

2 - Входные клеммы для измерения напряжения;

3 - Входные клеммы для датчика температуры;

4 - Выходные клеммы для измерения температуры;

5 - Выходные клеммы для измерения падения напряжения на сверхпроводнике $U_a$;

6 - Регулировка усиления;

7 - Баланс;

8 – Разъем для подключения штатного измерительного модуля;

9 - Тумблер включения-выключения;

10 - Разъем для подключения измерительного устройства к сети.

Разъёмы 1-3 предназначены для подключения сверхпроводников, не входящих в комплект установки, и при выполнении лабораторной работы не используются.

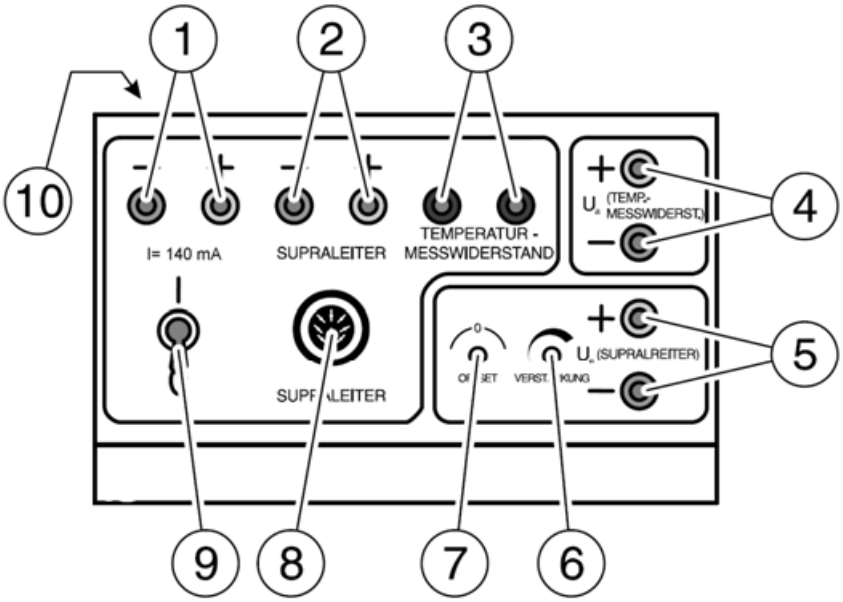


*Рис. 7. Измерительный адаптер для сбора данных.*

Значение температуры, измеренное с помощью терморезистора, линеаризуется и преобразуется в сигнал напряжения от 0 до 200 мВ, что соответствует диапазону температур от 0 до -200°С. Сигналы напряжения от

терморезистора и сверхпроводника подаются на измерительный адаптер. Если при достижении критической температуры перехода величина измеряемого напряжения $U_а$ не соответствует нулевому значению (0 вольт), напряжение компенсации смещения нуля может быть подкорректировано с помощью потенциометра 7. Для этого на короткое время замыкается вход для измерения напряжения 2 и устанавливается напряжение 0 В. Максимальное выходное напряжение $U_а$ можно регулировать с помощью потенциометра 6. Стандартное значение напряжения $U_а$ составляет 190 мВ при $T = 25°C$.

### 5.5. Преобразователь SENSOR CASSY 2

Преобразователь SENSOR CASSY 2 предназначен для связи измерительного адаптера с регистрирующим устройством. В качестве регистрирующего устройства может применяться двухкоординатный самописец или персональный компьютер, как в данной лабораторной работе. Преобразователь связан с ПК USB-кабелем.

В качестве образца высокотемпературного сверхпроводника может быть использован сверхпроводник, интегрированный в измерительный модуль, или внешний высокотемпературный сверхпроводник. Для того, чтобы получить воспроизводимые и сопоставимые результаты при проведении измерений с внешним сверхпроводником, необходимо использовать датчик температуры с такими же характеристиками, как и у интегрированного в измерительный модуль.

## 6. Выполнение работы

1. Подключите измерительный модуль с ВТСП к адаптеру (гнездо 8).

2. Подключите измерительный адаптер к сети 220 В через блок питания (гнездо 10).

3. Подключить измерительный адаптер красными и синими проводами к интерфейсу преобразователя SENSOR-CASSY 2:

выход 4 (TEMP.-MESSWIDERST.) подключить к панели A, вход (INPUT *U* 250 V);

выход 5 (SUPRALEITER) подключить к панели B, вход (INPUT *U* 250 V).

4. Подключить преобразователь SENSOR-CASSY 2 к компьютеру, используя USB -кабель. Включить компьютер.

5. Положить измерительный модуль с ВТСП в полиуретановый блок в круглое углубление.

6. Включить тумблер 9 измерительного адаптера и подключить преобразователь SENSOR-CASSY 2 (гнездо S) через блок питания к сети 220В. При этом загораются красные светодиоды.

7. На рабочем столе компьютера запустить программу CASSY Lab 2 (см. рисунок 8). При этом на преобразователе SENSOR-CASSY 2 загорается зеленый светодиод.

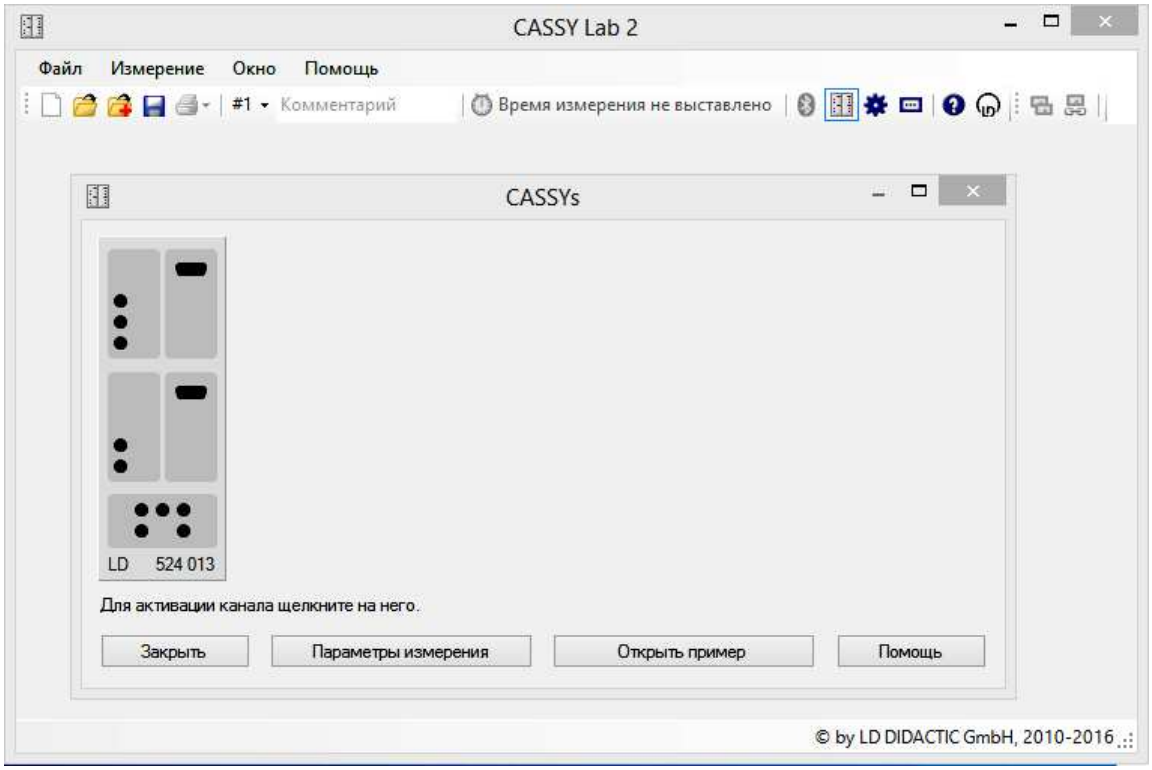


*Рис. 8. Панель программы CASSY Lab 2*

8. Активировать входы **A** и **B** измеряемых напряжений $\boldsymbol{U}_{\mathbf{A1}}$ и $\boldsymbol{U}_{\mathbf{B1}}$, нажатием опции на панели CASSYs **"Параметры измерения"** (см. рисунок 8). В правом верхнем углу поля программы CASSY Lab 2 появятся опции: "**Установки**" и "**Параметры измерения**". В окне "**Установки**" активизировать выпадающие директории **"Sensor-CASSY2"** и **"Вход $A_1$"**. Установить галочку в опции **"Напряжение $\boldsymbol{U}_{\mathbf{A1}}$"**. Появится выпадающая панель (рисунок 9). Для входа **A** на панели "**Напряжение $\boldsymbol{U}_{\mathbf{A1}}$**" выбрать диапазон **"Пределы: от -0.3 В до 0.3 В"** и измерение значений **"Усредненные".** Установить измерительный интервал 200 мс. Для входа **B** в директории "Sensor-CASSY2" активизировать **"Вход $B_1$"**, установить галочку в опции **"Напряжение $\boldsymbol{U}_{\mathbf{B1}}$"**. Появится выпадающая панель "**Напряжение $\boldsymbol{U}_{\mathbf{B1}}$**". Здесь выбрать **"Пределы: от -0.1 В до 0.1 В"**, измерение значений **"Усредненные"**, измерительный интервал **200 мс**. Для удобства **"Положение нуля"** можно установить **"слева".**

9. Создать шкалу температуры, для этого нажать на панель **"Напряжение $\boldsymbol{U}_{\mathbf{A1}}$"** и активизировать субдиректорию **"Калькулятор"**. В директории **"Формула"** нажать на кнопку **"Снова"**. В раскрытой директории "**Формула**" в окне **"Имя"** задать имя переменной **"T"**, в окне **"Символ"** - **"T"**, в окне **"Единица"** – **"C"**. Задать диапазон измерения температуры в окне **"от -200 до 30"C**. **Дес. разряды: 10**. Для перевода падения напряжения $U_{A1}$ на терморезисторе в температуру в следующем окне записать формулу: **"-UAl*lOOO"** (рисунок 9).

10. Преобразовать ось абсцисс в температурную шкалу. Для этого в окне "**Установки**" выбрать директорию **"Представление"**, затем субдиректорию **"Стандартное"**. В символе $\boldsymbol{U}_{\mathbf{A1}}$ заменить аргумент $\boldsymbol{t}$ (время) на $\boldsymbol{T}$ (температура).

11. Заполнить полиуретановый блок жидким азотом до уровня, когда алюминиевый корпус будет полностью покрыт жидким азотом. Нажать кнопку **F9** - начать запись данных эксперимента. В течение эксперимента

сохранять неизменным уровень жидкого азота и добавлять азот по мере необходимости.

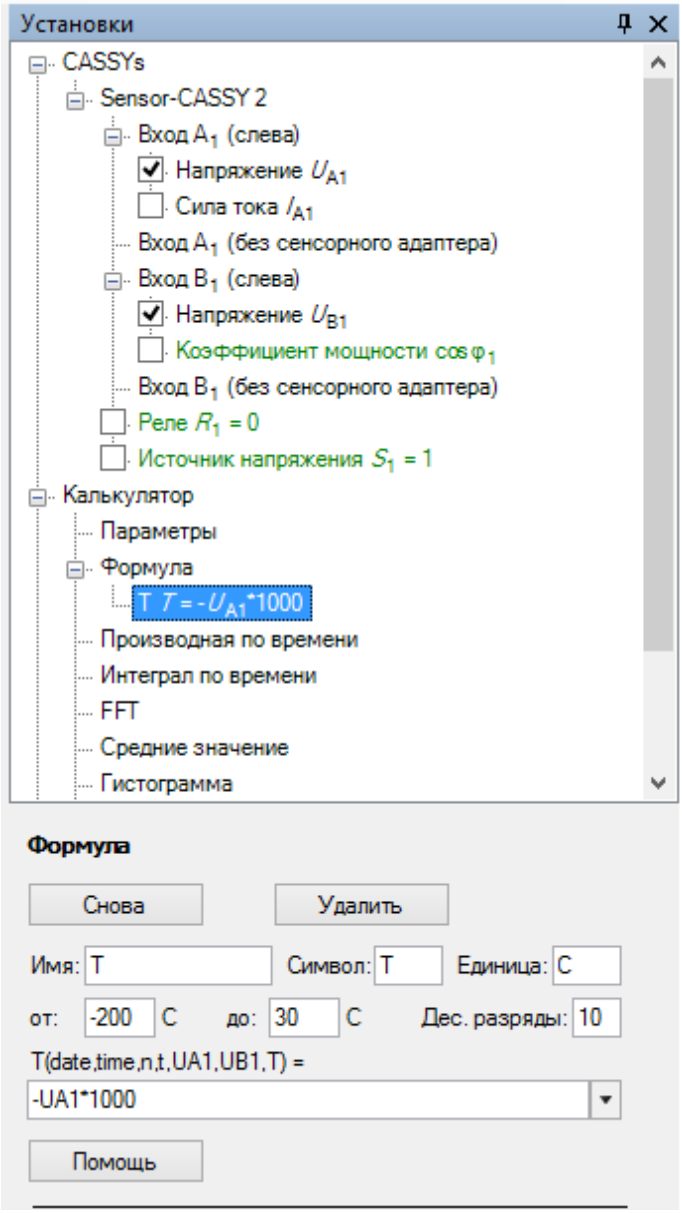


*Рис.9. Панель "Установки" измеряемых величин.*

12. Когда падение напряжение $U_{B1}$ достигнет нулевого значения, примерно при температуре -180 °C, закончить эксперимент.

13. Записать на компьютер полученные графики и значения. Определить по полученным графикам температуру перехода сверхпроводника в сверхпроводящее состояние $T_C$.

## Контрольные вопросы

1. По формуле 1 оцените ширину энергетической щели, разделяющей «нормальные» и «сверхпроводящие» электроны, используя Ваши данные по $T_C$.
2. Какие максимальные магнитные поля можно получить в сверхпроводящих соленоидах из чистого ниобия и сплава $Nb_3Ge$ ?
3. Рассчитайте «формальную» валентность катиона меди в сверхпроводнике $YBa_2Cu_3O_7$, учитывая, что валентность катиона Y всегда +3, а катиона Ba всегда +2.
4. На основании литературных источников укажите возможные области применения ВТСП.

## Список литературы


1. Основы физики конденсированного состояния: [учебное пособие] / Ю. В. Петров. - Долгопрудный: Интеллект, 2013. – 213 с. http://vufind.kpfu.ru/opac/Record/RU05CLSL05CBooks05C2592396

2. Квазичастицы в физике конденсированного состояния / Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский. - Изд. 2-е, испр. - Москва: Физматлит, 2007. - 631 с. http://e.lanbook.com/view/book/2673/

3. Еремин М. В. Модели электронного строения высокотемпературных сверхпроводников / М. В. Еремин // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. - 2009. - Т.1. - №2. - С. 59-79. http://kpfu.ru/staff_files/F1078428395/Nano_2009_Eremin.pdf

## Содержание

1. Цель работы…… 3

2. Краткая теория…… 3

3. Соединение $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$……... 7

4. Критические параметры и применение ВТСП…… 9

5. Экспериментальная установка для изучения свойств высоко-температурного сверхпроводника при температуре жидкого азота…… 10

5.2. Техника безопасности…… 11

5.3. Измерительный модуль……. 12

5.4. Измерительный адаптер для сверхпроводника…… 12

5.5. Преобразователь SENSOR CASSY 2…… 14

6. Выполнение работы…….. 14

Контрольные вопросы…….. 18

Список литературы…… 18