

利用氚粒子活化分析测定高温超导体 中的氧含量

陶 振 兰

中国科学院上海原子核研究所, 上海 201500

D. E. ALBURGER AND K.W. JONES

Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973

Y. D. YAO AND Y.H.KAO

State University of New York, Stony Brook, New York 11794-3800

1992 年 3 月 2 日收到; 1992 年 4 月 28 日收到修改稿

详细介绍测量高温超导体含氧量的实验方法。测定了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 两类超导体内氧的含量。发现在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3(1-x)}\text{O}_y$ 和 $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 中随着 Cu 缺位的增大, 氧的变化趋势。用 X 射线粉末衍射法测量 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3(1-x)}\text{O}_y$, 表明, 在 $x = 0-0.2$ 的变化范围内是正交相。随着 Cu 缺位增加, 室温电阻率很快增加, 而临界电流密度很快减小。

PACC: 7470; 2970

一、引 言

随着对高温超导体的深入研究, 人们已认识到氧原子在高温超导体中的重要作用, 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超导体中, 当 $y > 0.5$ 时, 由正交相转变为四方相, 高温超导电性随之消失。氧缺位对这类超导材料的晶体结构、磁化率、霍尔系数及其它很多物理性质都有很大影响^[1]。在多数实验室中测定超导体内的氧含量是利用碘当量法和热重分析法。作者利用氚粒子活化分析技术精确测定 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3(1-x)}\text{O}_y$ 超导体中由于 Cu 缺位导致氧的变化^[2], 发现当 Cu 的含量在 2.4 和 2.7 之间的某个位置时超导电性猝灭, 与之相应的氧含量是在 6.30 和 6.55 之间。

本文详细介绍测氧的实验方法, 测定的结果以及 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 在 Cu 缺位时相关的电流和电阻率。

用能量为 3MeV 左右的氚粒子活化氧是一个非常灵敏的方法, 特别是在高温氧化物超导材料中, 除氧是轻元素外, 其它基体材料的原子序数都较大, 3MeV 左右的氚粒子不能克服这些较重原子核的库仑位垒, 因而可以忽略基体中重元素的干扰。同时在这一入射能量下, 氚粒子的射程要比 α 射程大许多, 可适合于分析块状高温超导体。

二、实验方法

采用 $^{16}\text{O}(\text{d}, \text{n})^{17}\text{F}$ 反应, 生成核 ^{17}F 通过正电子发射衰变到 ^{17}O 的基态, 其半衰期为 $64.5\text{s}^{[2]}$. ^{17}F 的活化产额由下式表达:

当样品为薄膜时,

$$N = In\sigma d, \quad (1)$$

式中 N 为活化产额; I 为氦粒子的束流; n 为每毫克样品中所含的氧原子数; σ 为反应截面; d 为样品的厚度.

当样品为块状时,

$$N = In\bar{\sigma}R, \quad (2)$$

式中 N, I, n 与(1)式定义相同, $\bar{\sigma}$ 为厚靶的平均截面; R 为氦粒子在样品中的射程.

采用比较法, 用已知氧化物的氧原子含量作标准在测量条件一致的情况下, 可写成

$$\frac{n_x}{n_s} = \frac{M_x}{M_s} \cdot \frac{R_s}{R_x} \cdot \frac{N_s}{N_x} \quad (3)$$

注意此时 n 的定义与(2)式有些不同, n_x 和 n_s 分别代表未知的和标准的样品内每分子(或晶胞)中的氧原子数. M_x 和 M_s 分别为它们的分子量; R_x 和 R_s 为氦粒子束的射程.

$$M_x = M + n_x M_o, \quad (4)$$

其中 M 为超导体中氧以外的各元素原子量之和, M_o 为氧的原子量, n_x 为超导体中每个晶胞(或分子)所含的氧原子数.

用静电加速器出射的氦粒子束 $E_d = 2.6\text{MeV}$ 轰击样品, 轰击时间一般为 40s , 束流约为 25nA , 束流斑点面积为 7mm^2 .

由于加速器出来的束流有一定的波动, 这种波动会影响对放射产额的精确测定. 这是因为放射性产物有一定的寿命, 放射性平衡不能在瞬间完成. 为了消除束流波动的影响, 我们使用了漏积分器^[3], 如图1. 取 RC 并联电路, 调节 RC 使时间常数 $RC = 1/\lambda = \tau$, τ 为 ^{17}F 的平均寿命, 在调节 RC 电路时, 可利用干电池代替氦粒子束流充电, 当电容器两端达到某一电压时 RC 与电池断开, 此时电容器上的电压则按 $V = V_0 e^{-t/RC}$ 指数规律衰减(如图1所示), 此时用定时器测量, 若当电压下降到 V_0/e 所需的时间正好是 ^{17}F 的平均寿命 $\tau = 93\text{s}$, 即是所需的 RC .

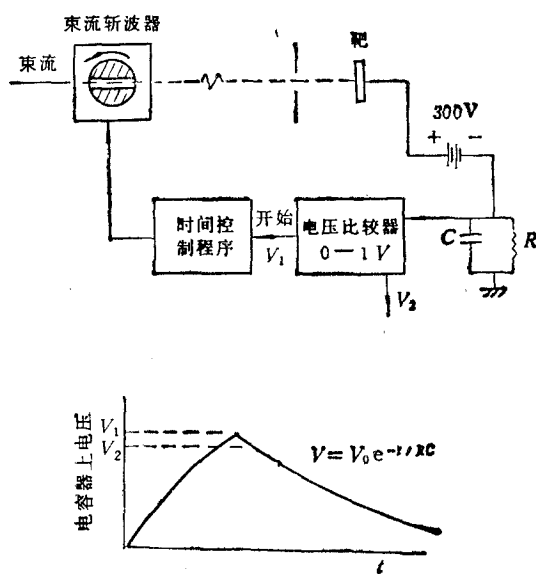


图1 漏积分器原理图

用 ZrO_2 样品作标准,当束流使电容器上的电压充电到 V_1 时,自动控制器停机,电压衰减到 V_2 时测量开始,用同轴 $Ge(Li)$ 探测器测量 $0.511MeV$ 的 γ 射线,重复多次证明这一方法的稳定性好于 0.5% 。测量线路如图 2。

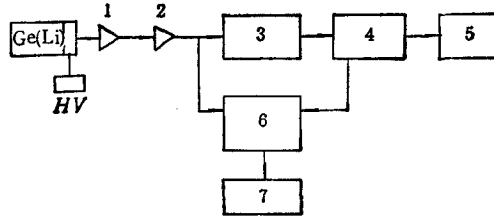


图 2 数据获取连接图

1 为前级放大; 2 为主放大; 3 为定时单道; 4 为门延迟发生器;
5 为定标器; 6 为多道分析器; 7 为磁盘记录器

三、结 果

$YBa_2Cu_3O_y$ 和 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ 是由固相反应法制备的,样品为 $\phi 10mm \times 1mm$ 的圆片,用 X 射线粉末衍射法检查样品的结构和化学计量,所用的仪器是 siemens D5000 衍射仪。X 射线衍射表明样品均为单相结构。用 ZrO_2 和 Y_2O_3 作标准样品进行比较测量,测得上述两种超导体的氧含量分别为 7.05 ± 0.05 和 8.17 ± 0.15 。其中误差取如下关系式计算: $\delta_y = \sqrt{(y - y_i)^2/n}$, y 为平均值, y_i 为每次测量值, n 为测量次数。给出的结果是多次测量的平均值。

利用减少 CuO 和 Bi_2O_3 的方法使 Bi 和 Cu 造成缺位, $YBa_2Cu_{3(1-x)}O_y$ 和 $Bi_{2(1-x)}Sr_2CaCu_2O_y$ 中由 x 的变化引起 y 的变化,测出的结果绘于图 3,氧随着 Cu 和 Bi 的减少而线性减少。

用 X 射线粉末衍射法测量表明^[4], Cu 缺位在 $x = 0-0.2$ 的变化范围内为正交相,

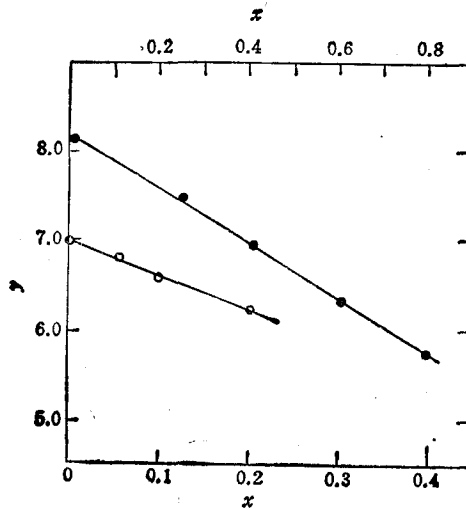


图 3 $YBa_2Cu_{3(1-x)}O_y$ (○) 和 $Bi_{2(1-x)}Sr_2CaCu_2O_y$ (●) 分别由于 Cu 和 Bi 缺位引起氧含量的变化

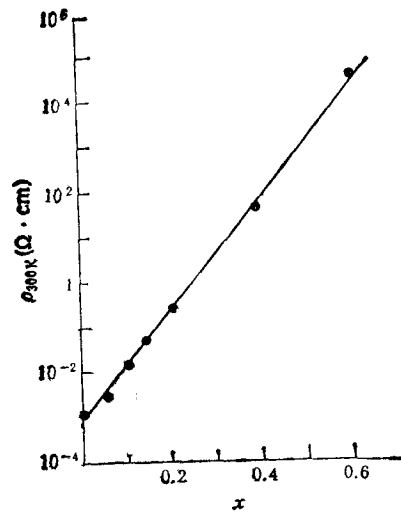


图4 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3(1-x)\text{O}$ 中 Cu 缺位引起的电阻率变化

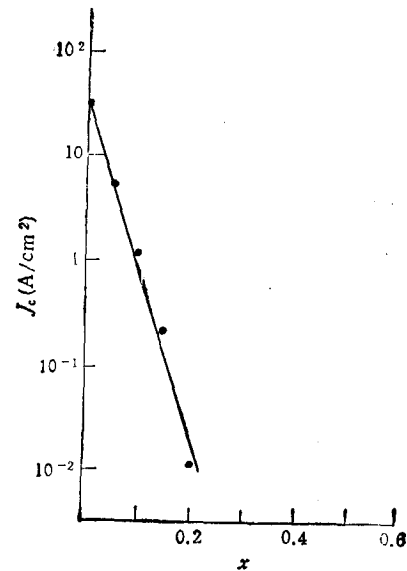


图5 临界电流密度 J_c 随 Cu 缺位的变化 ($T = 77\text{K}$)

用标准四探针技术测量室温电阻率,它随 x 增加而指数式地增加,临界电流密度则指数式地下降,如图4和图5所示,这说明 Cu 和 O 原子周围的局域结构与 J_c 密切相关^[4]。

四、结 论

带电粒子活化分析高温超导体的氧含量是一个很灵敏的方法,用它可以研究 Cu 或 Bi 被其它跃迁金属取代时,氧缺位的变化,我们已分别用 Pb, Ag, Cr, Ni, Cl 等元素以不同的量取代部分 Cu 和 Bi,测量了它们氧浓度的变化情况,证明这一测量方法行之有效。但这一方法也有它的局限性,如超导体中重元素含量必须已知或借助其它方法测量,而重元素含量的测不准会直接影响氧含量的准确度。

- [1] J. D. Jorgensen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 3608.
- [2] Z. Tao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 1440.
- [3] S. C. Snowden, *Phys. Rev.*, **78**(1950), 299; F. P. Calaprice and D. E. Alburger, *Phys. Rev.*, **C17**(1978), 730.
- [4] Y. D. Yao *et al.*, Preprint.

DETERMINATION OF OXYGEN CONTENT IN HIGH T_c SUPERCONDUCTORS BY DEUTERON PARTICLE ACTIVATION ANALYSIS

TAO ZHEN-LAN

Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, Shanghai 201800

D.E. ALBURGER AND K.W. JONES

Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973

Y.D. YAO AND Y.H. KAO

State University of New York, Stony Brook, New York 11794-3800

(Received 2 March 1992; revised manuscript received 28 April 1992)

ABSTRACT

The experimental method for determining the oxygen content in high T_c superconductors is described in detail. This method is applied to determination of oxygen content in high T_c Y-Ba-Cu-O and Bi-Sr-Ca-Cu-O samples in which the stoichiometry is varied by reducing the copper and bismuth concentrations. The oxygen concentration is found to vary linearly with Cu ($x = 0-0.2$) and Bi ($x = 0-0.4$) deficiencies in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3(1-x)}\text{O}_y$ and $\text{Bi}_{2(1-x)}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, respectively. X-ray powder diffraction measurements show that the compound of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3(1-x)}\text{O}_y$ is orthorhombic in the variation range of $x=0-0.2$.

PACC: 7470; 2970