

热中子辐照提高 YBCO 和 GdBCO 超导材料 J_c 的研究

李际周 康健

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

肖玲 贺庆

(北京有色金属研究总院, 北京, 100088)

利用重水反应堆水平孔道热中子对熔融织构生长 (Melt-Textured Growth) 的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 和 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超导材料进行辐照研究。前者共 8 个样品, 热中子注量为 $3.7 \times 10^{11} - 1.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; 后者共 6 个样品热中子注量为 $5.2 \times 10^{13} - 4.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。样品辐照前后, 用移动样品磁强计测量其磁滞回线并推算出临界电流密度进行比较。YBCO 结果表明, 当热中子注量大于 10^{17} cm^{-2} 时, J_c 可增加一倍以上。GdBCO 样品也有明显增加。在上述热中子注量范围内, J_c 值增量随辐照注量增加而增加, 并且高场时增加值比低场时更大。这可能是由于随着辐照注量增加, 缺陷增多, 钉扎中心密度增加, 两钉扎中心的相对距离减小。这更有利于高场下的钉扎作用。

关键词 热中子辐照 超导材料 临界电流密度 J_c 熔融织构生长 钉扎中心

高 T_c 氧化物超导材料必须解决高场下临界电流不高的问题才会进入实用阶段。而提高 J_c 首先必须克服的问题是弱连接问题。事实证明, 采用控制凝固的熔融过程生长出来的织构超导样品的弱连接现象得到了很大程度的克服, 其 J_c 值与粉末烧结样品相比从 10^2 提高到 10^4 A/cm^2 。除 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ MTG 样品外, 还可以制成 $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ MTG 样品, 其 J_c 值也在 10^4 A/cm^2 左右, 这一提高使高 T_c 氧化物超导材料向实用化又前进了一大步。要想再提高 J_c 值和高场性能, 利用中子辐照被证明为一项有效的手段。由于各种不同能量的中子与被辐照物质相互作用, 在样品中产生不同尺寸的可作为磁通钉扎中心的晶体缺陷而大大提高材料的临界电流密度 J_c 。文献[1]中所进行的重水反应堆垂直孔道快中子辐照实验使 3 个 MTG YBCO 样品的 J_c 值提高大约 3—10 倍, 效果非常明显, 但辐照如果过量, 到 $5.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, 辐照损伤过于厉害, 其 J_c 值降得很低, 甚至不再超导。本文则是在文献[1]的基础上, 用重水反

应堆水平孔道热中子对 MTG YBCO 和 GdBCO 样品进行了系统的辐照研究。

1 熔融织构生长样品及成分分析

熔融织构生长方法^[2]过程如下:(1)首先按 123 配比用标准固态反应方法制成 YBCO(或 GdBCO)粉末样品。(2)将这些粉末样品用冷压法压成尺寸为 $1.5\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 的薄片。(3)此薄片样品在温度为 950°C 条件下空气气氛中烧结 24 h, 然后随炉冷却。(4)再将薄片样品导入梯度温度炉中, 在 $1000\text{--}1150^\circ\text{C}$ 条件下再加热, 保持 5—30 min, 然后以 $0.5\text{--}5^\circ\text{C/h}$ 速率冷却到 $925\text{--}980^\circ\text{C}$, 保持 12 h, 最后以 1°C/min 速率冷却到室温。(5)这样制成的样品沿着解理面切割成 $(0.07\text{--}0.3) \times (0.3\text{--}1) \times 10\text{ mm}^3$ 尺寸的小样品待用, 其解理面也即织构样品的 a-b 面。(6)将小样品放在流动的氧气中, 在 $400\text{--}600^\circ\text{C}$ 条件下热处理退火 100 h。长时间的氧处理是需要的, 以填补在熔融过程中丢失的氧所造成的氧缺位。这样制成的 MTG 超导样品非常密实, 其密度接近于理论值, 可以高达 6.3 g/cm^3 , 很少孔隙, 其颗粒边界数达极小值, 这就基本上克服了块状样品的弱连接问题, 其 J_c 值一般可以达到 $1\text{--}2 \times 10^4\text{ A/cm}^2$ 。

在制备样品之初, 按 123 配比投料, 但在长时间、多步骤的控制凝固熔融过程中, 其成分配比发生了较大变化, 最后生长成织构的超导样品其成分状况是一个非常值得关心的问题。从文献[2]中的图 4 和 5 有关 MTG YBCO 样品的高压电镜照片来看, 在大量的 123 相孪晶带内, 夹杂着不少的 211 相(Y_2BaCuO_5)颗粒, 平均尺寸在 $3\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 也有少量的 CuO 颗粒, 平均尺寸为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。利用中子活化分析中单比较器 K_0 法和相对法两种方法对 MTG YBCO 样品的原子含量进行成分分析, 两种方法和重复分析结果在误差范围内一致。最后结果根据电镜观察到存在的三种相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 和 CuO 进行拟合。得到结果如下:123 相和 211 相的比大约为 3:1, 对于 Cu 来说, 约有 3% 生成 CuO。若在熔融织构生长过程中, 有意加进一些 211 相作为核心, 经处理后制成的 MTG YBCO 样品成分分析表明, 其 211 相比例也随之增加。例如, 加进 30% 比份的 211 相成分后, 则最后制成的 MTG 样品中的 211 相成分可以高达 55%, 这种样品的 J_c 值也同样可达 10^4 A/cm^2 。

2 MTG YBCO 超导样品的热中子辐照效应

热中子辐照实验一共包括 8 个样品, 其热中子注量分别为: 3.7×10^{11} 、 2.0×10^{12} 、 2.6×10^{14} 、 1.3×10^{15} 、 6.5×10^{15} 、 1.3×10^{16} 、 4.7×10^{16} 和 $1.4 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ 。前两个样品是在重水反应堆热柱上的高纯热中子束装置上进行的, 其辐比高达 18000。这两个样品辐照前后对比结果表明, 其 J_c 值变化甚小, 这说明对于 MTG YBCO 样品, 当热中子注量小于 10^{13} cm^{-2} 时, 不会形成可以明显影响 J_c 值的缺陷。

其余 6 个样品是在重水反应堆水平孔道上的中子活化分析装置上进行的, 其快/热比为 1/200。样品辐照前后, 用移动样品磁强计测量其磁滞回线, 测试时温度条件为 77K, 提供的磁场方向与织构样品 c 轴方向平行, 磁场变化从 -2 T 到 +2 T。采用改进型 Bean 临界态模型公式^[1]可以从这些磁滞回线结果推算出磁化强度临界电流密度 J_c 。因此直接比较样品辐照前后的磁滞回线变化情况就可以得知辐照后 J_c 变化的程度。

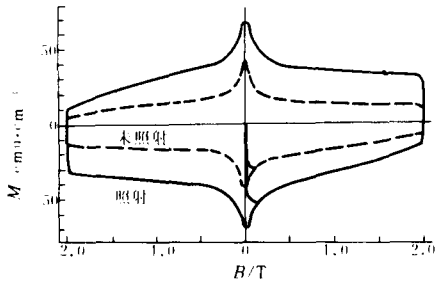


图1 MTG YBCO 样品经注量为 $1.4 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 热中子辐照后磁滞回线的变化(77 K, 磁场沿 c 轴方向)

Fig. 1 Hysteresis loops of the irradiated MTG YBCO sample with the fluence of $1.4 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ and the unirradiated sample for the field along the c -axis direction at 77K

图1给出了MTG YBCO样品在热中子注量为 $1.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 情况下辐照前后磁滞回线的变化,温度为77 K,磁场平行织构样品 c 轴。从图1可以看出,在不同磁场(-2T-2T)条件下, ΔM 的增量都是很明显的。由前述公式可以推算出其 J_c 值,在77K时,0.1 T 磁场下,辐照后样品的 J_c 值为 $3.6 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$,相当于未辐照时的2.1倍。

所有6个样品辐照后 J_c 值增量与热中子注量的关系示于图2。由图2可以看出, J_c 值增量随辐照注量增加而增加(只有一个实验点,注量为 $1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时,增量略低。)当注量大于 $1.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, J_c 值增量还将增加。另外从图2还发现在此注量范围内, J_c 高场时增加值比低场时更大,这可能是由于随着用于辐照的中子注量增加,样品缺陷增多,钉扎中心密度增加,因此两钉扎中心的相对距离减小,这更有利于高场下的钉扎作用,但大于2T后是否还在增加,这有待以后证实。

辐照后有影响的放射性 $^{131}\text{Ba}^m$ 同位素产物主要有以下几种:

- (1) $^{130}\text{Ba}(n, \gamma)^{131}\text{Ba}^m$, ^{130}Ba (天然含量0.101%), ^{131}Ba ($T_{1/2} = 11.8 \text{ d}$);
- (2) $^{89}\text{Y}(n, \gamma)^{90}\text{Y}$, ^{90}Y ($T_{1/2} = 64.0 \text{ h}$), 纯 β 放射体, $E_\beta = 2.279 \text{ MeV}$);
- (3) $^{63}\text{Cu}(n, \gamma)^{64}\text{Cu}$, ^{64}Cu ($T_{1/2} = 12.71 \text{ h}$)。

还有一些杂质形成的放射性核素, ^{85}Sr ($T_{1/2} = 65.19 \text{ d}$), ^{51}Cr ($T_{1/2} = 27.72 \text{ d}$), $^{110}\text{Ag}^m$ ($T_{1/2}$

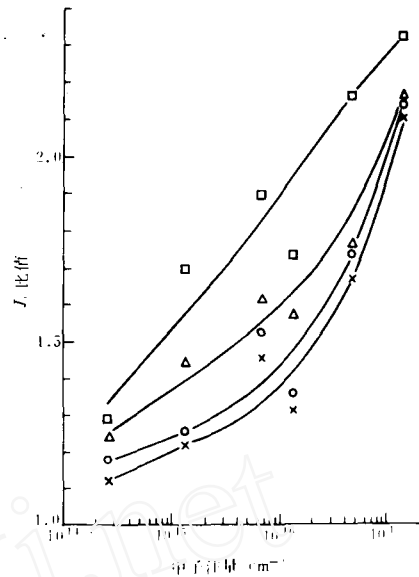


图2 MTG YBCO 样品辐照前后临界电流密度 J_c 的比值在不同磁场条件下与热中子注量的关系(77K)

Fig. 2 The ratio of critical current density J_c of irradiated MTG YBCO sample to the J_c of unirradiated sample vs thermal neutron irradiation fluence in various applied magnetic fields at 77K

□—2T; △—1T; ○—0.5T; ×—0.1T。

= 250.4 d)。

对于上述辐照样品,只需冷却一个月即可达到允许剂量而进行 J_c 值测量。

3 MTG GdBCO 超导样品的热中子辐照效应

利用上述同样方法对 6 个 MTG GdBCO 样品进行热中子辐照实验,其热中子注量分别为 5.2×10^{13} 、 2.6×10^{14} 、 1.3×10^{15} 、 6.5×10^{15} 、 1.3×10^{16} 和 $4.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 。对于这些样品,在辐照前后用移动样品磁强计分别测量了它们的磁滞回线,并计算出 J_c 值进行比较。辐照前这些样品的 J_c 值大约为 $4-5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$,辐照后其 J_c 值增量当磁场为 1T 时随中子注量变化而变化,其曲线示于图 3。

由图 3 可以看出,除个别点外,其 J_c 值增量是随着热中子注量增加而增大的。可以预料,当热中子注量增大到 10^{17} cm^{-2} 时, J_c 值增量将会快速增大。

比较不同磁场下 GdBCO 样品辐照后 J_c 值增量的变化,发现与 YBCO 一样,也有高场增量大于低场增量的现象存在。图 3 没有完全画出。

这次所用 GdBCO 样品尺寸约为 $5.1 \text{ mm} \times 1.4 \text{ mm} \times 0.9 \text{ mm}$,辐照前 J_c 值约为 $(4-5) \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ (0.1 T, 77 K),质量颇佳。但是对于热中子辐照实验,样品嫌厚了一些 (0.9 mm)。因为 Gd 的热中子吸收截面相当大,天然丰度 Gd 的平均吸收截面 $\delta_\gamma = 29400 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ 。根据这个数据计算,热中子只能进入 $50 \mu\text{m}$ 的厚度而被吸收,所以其辐照效应只在表面 $2 \times 50 \mu\text{m}$ 处起作用,而用磁化强度法测 J_c 则是体现的整体效应,所以这也是图 3 中给出的 J_c 增量不高的原因。其实热中子辐照效应应增大 5—8 倍来考虑才是真实情况。其具体的倍数要进行不同厚度或不同 Gd 含量的样品的辐照实验才能得到。

热中子与 Gd 核相互作用,主要是被吸收,其具有高达 8 MeV 激发能的复合核靠发射 γ 射线退激。由于几十个级联 γ 瞬时发射,各方向都有,因此反冲核位移不大,形成缺陷的尺寸将不会大,但由于此反应截面大,细小缺陷的数量多,对提高 J_c 也有好处。此实验结果表明, $\text{Gd}(n, \gamma)$ 反应也有助于提高 MTG 超导样品的临界电流密度 J_c 值。

4 利用一些热中子放热反应提高 J_c 值的展望

利用一些热中子放热反应,例如:

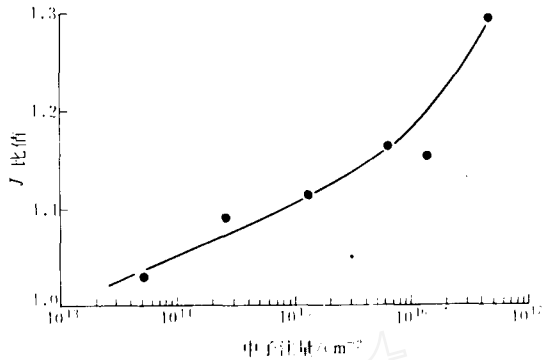
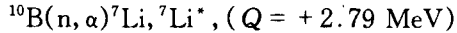
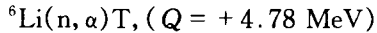


图 3 MTG GdBCO 样品辐照前后临界电流密度 J_c 的比值在 77K 下磁场为 1T 时与热中子注量的关系

Fig. 3 The ratio of critical current density J_c of irradiated MTG GdBCO sample to the J_c of unirradiated sample vs thermal neutron irradiation fluence in 1 Tesla at 77K



来大幅度提高超导材料的临界电流密度 J_c 值将是一项非常有希望的方法。上述两种反应截面都很大,且是带电粒子反应,反应后产物具有很大的反冲能,能在晶体中造成很大的缺陷,从而有效地作为磁通钉扎中心对提高 J_c 起作用。

此方法的前提是将一定量的 Li 或 B 元素掺在样品中,最好是制成已经解决了弱连接问题的 MTG 样品,然后做不同注量的热中子辐照实验,找出最佳注量和最佳含量。

参 考 文 献

- 1 Ren HT, Xiao L, He Q, et al. The Effect of The Neutron Irradiation on the Critical Current and the Microstructure of the Melt-textured Growth $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Modern Physics Letters B*, 1991, 5:1213.
- 2 Ren HT, He Q, Xiao L, et al. The Synthesis and the Measurement of High J_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Superconductor by Melt-textured Growth Method. *Cryogenics*, 1990, 30:837.

THE STUDY ON ENHANCING THE CRITICAL CURRENT DENSITY J_c OF THE MTG YBCO AND GdBCO SUPERCONDUCTORS BY THERMAL NEUTRON IRRADIATION

LI JIZHOU KANG JIAN

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-30, Beijing, 102413)

XIAO LING HE QING

(General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing, 100088)

ABSTRACT

It is proved that the neutron irradiation on the high T_c superconductors is one of the most effective methods to increase their critical current. In the paper, the effect of the thermal neutron irradiation on critical current density J_c of Melt-Textured Growth (MTG) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ and $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ superconductors are studied systematically within a horizontal beam hole of the Heavy Water Research Reactor(HWRR). Neutron irradiation experiments include eight samples

of YBCO with thermal neutron fluences from 3.7×10^{11} to $1.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ and six samples of GdBCO with thermal neutron fluences from 5.2×10^{13} to $4.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. For all MTG superconductive samples, the critical current density J_c , which are determined by the hysteresis loops measured by a moving sample magnetometer, are compared before and after irradiation. The results of YBCO show that the J_c values of irradiated samples with thermal neutron fluence of 10^{17} cm^{-2} are twice as high as that of unirradiated samples, and the results of GdBCO also show that the J_c value are enhanced significantly. It is found that the increments of the J_c of irradiated samples are increasing with the augmentation of the thermal neutron fluence and the increment of the J_c in higher magnetic field is larger than that in lower magnetic field. This phenomenon seems to be explained as follows. With the augmentation of the thermal neutron fluence, the increase of the crystal defects as flux pinning centers is increasing, namely the density of flux pinning centers is increasing and the distance between pinning centers is shortened, so as to be advantageous to the pinning function at higher magnetic field.

Key words Thermal neutron irradiation Superconductive materials Critical current density J_c Melt-textured growth Pinning centers