

第620次学术讨论会·强磁场与生命健康: 新条件、新问题、新机遇

强磁场用第二代高温超导带材研究进展与挑战



蔡传兵^{1,2*}, 池长鑫¹, 李敏娟¹, 刘志勇^{1,2}, 鲁玉明^{1,2}, 郭艳群^{1,2*},
白传易^{1,2}, 陆齐^{1,2}, 豆文芝²

1. 上海大学理学院物理系, 上海市高温超导重点实验室, 上海 200444;

2. 上海上创超导科技有限公司, 上海 201401

* 联系人, E-mail: cbcai@shu.edu.cn; yqguo@shu.edu.cn

2018-07-09 收稿, 2018-08-31 修回, 2018-09-12 接受, 2018-11-13 网络版发表

国家自然科学基金(51572165, 11174193)、国家重点研发计划(2016YFF0101701)和上海市科学技术委员会项目(16521108400, 16DZ0504300, 14521102800)资助

摘要 强磁体应用是高温超导材料研究的最大驱动力之一。最近基于 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (RE123)涂层导体的超导磁体的中心磁场达到了26.4 T, 为目前全高温超导磁体的最好水平, 超过 $\text{NbTi-Nb}_3\text{Sn}$ 基超导磁体极限; 同时, 在低温超导背景场中内插17 T的第二代高温超导(2G-HTS)带材磁体实现了32 T的全超导磁体, 打破了该类磁体磁场强度的世界纪录。这些强磁场技术的突破正是基于高温超导材料的进步, 充分显示了高温超导材料在强磁场应用中的诱人前景。然而高温超导磁体技术能否得到进一步发展及广泛应用, 还取决于高温超导材料的基础性能、成材效率和性价比的改善和提升。本文将介绍第二代高温超导带材及其磁体应用技术的国内外发展现状, 主要包括第二代高温超导带材的技术路线、我国低成本化学法产业化发展情况、人工磁通钉扎技术和磁场下传输性能的提高、超导厚度诱导的临界电流密度下降以及焊接、机械性能等强电应用相关的关键科学和技术问题等。

关键词 高温超导体, 超导强磁体, 第二代高温超导带材, 磁通钉扎

强磁体和高效电力传输是世界各国争先恐后开展高温超导(HTS)材料研究的主要驱动力。超导带材是超导强电应用的基础, 它通过大电流传输铠装线缆和强磁场线圈磁体等形式可在先进电网、大科学装备、高端医疗器件、磁悬浮交通及军事装备中得到广泛应用。

低温超导(LTS)材料的超导临界温度(T_c)远低于HTS。常见的LTS线材主要包括 NbTi 和 Nb_3Sn , 其中 NbTi 超导线的机械性能良好, 延展性和弯曲性能也极佳, 已经应用于大型加速器、磁约束可控核聚变和MRI等装置中。但其上临界磁场(H_{c2})较低, 且外场下载流能力会急剧衰减。相比之下, Nb_3Sn 超导线比较脆, 机械性能较差, 但是它本征上拥有较高的 T_c 和

H_{c2} , 其在外场载流能力高于 NbTi 。因此, 外层使用 NbTi 线圈, 内层使用 Nb_3Sn 线圈的复合结构成为高场LTS超导磁体的主流设计。

众所周知, 20世纪80年代末 LaBaCuO 超导现象发现后, 掀起了全世界超导研究的热潮。之后一系列高于液氮温度的超导体被发现, 包括 T_c 超过液氮温度(77 K)的 RE-Ba-Cu-O (简称为RE123, $T_c=92$ K), Bi-Sr-Ca-Cu-O (简称为Bi2223, $T_c=110$ K; Bi2212, $T_c=85$ K), Tl-Ba-Cu-O (简称为Tl2223, $T_c=127$ K)和 Hg-Ba-Ca-Cu-O (简称为Hg1223, $T_c=134$ K)等一系列氧化物高温超导材料^[1~4]。这些铜氧化物可以在廉价的液氮环境工作, 其转变温度也远超过传统BCS理论预测的麦克米兰极限温度, 因此这类材料被称为

引用格式: 蔡传兵, 池长鑫, 李敏娟, 等. 强磁场用第二代高温超导带材研究进展与挑战. 科学通报, 2019, 64: 827-841

Cai C B, Chi C X, Li M J, et al. Advance and challenge of secondary-generation high-temperature superconducting tapes for high field applications (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 827-841, doi: 10.1360/N972018-00687

高温超导材料(HTS). 由于各自不同的本征特性、合成技术及其环境污染等因素, 各类HTS的实用化水平相差很大, 有的仅适于基础研究, 如: Tl和Hg系由于含有环境危害元素和特殊的制备工艺, 失去了作为一种实用超导材料的广泛性和普适性. 相比之下Y系、Bi系比较实用, 形成了RE123, Bi2212和Bi2223三大实用化高温超导材料体系^[1~4].

基于Bi2212, Bi2223粉末套装和拉丝工艺制备的HTS线材/带材称为第一代高温超导带材(1G-HTS), 而基于薄膜外延和双轴织构技术发展起来的RE123涂层导体称为第二代高温超导带材(2G-HTS). 不同于LTS线材, HTS线/带材的 T_c 普遍高于77 K. 在相同温度下, HTS可以比LTS提供更高的载流能力, 且几种常见的HTS材料 H_{c2} 理论值均在100 T以上, 这使得HTS磁体可以提供比LTS磁体更高的磁场.

2008年开始发现的一系列Fe基超导材料, 在基础研究方面具有重要意义, 近期人们也在探讨其应用的可能性. 中国科学院电工研究所马衍伟团队^[5]在FeAs122体系实用化方面开展了大量开拓性工作, 掌握了采用成本较低的粉末装管法制备铁基超导带材的一整套关键技术. 他们通过热压法获得的FeAs122线材, 其 J_c (4.2 K, 27 T)高达 5.5×10^5 A/cm², 超过了商业化的低温超导Nb₃Sn线材在强磁场下的性能, 且具有较低各向异性. 铁基超导材料成为实用超导材料研究的新前沿之一. 但该类材料在低温强磁场下的性能仍未超过铜氧的RE123材料, 而且其临界温度仍未突破标志性的液氮温区, 且含有毒性的As元素限制了人们对其产业化的兴趣.

本文将首先综述实用化HTS材料发展的演变状况, 之后重点介绍第二代高温超导(2G-HTS)带材的产业化关键技术和国内外发展现状, 针对强磁场和大电流应用背景, 特别关注HTS薄膜及其带材中的人工钉扎技术、磁通钉扎力密度、强场传输性能及其各向异性等重要问题和性能指标; 同时介绍目前世界各地的HTS强磁场磁体研发进展和规划情况, 最后对强电应用中的挑战性问题如焊接、机械性能和面向市场供应的性价比等进行论述.

1 高温超导材料实用化及其磁体应用概述

晶界弱连接和高运行温度下的磁通运动是高温超导体, 特别是铜基氧化物超导体实用化的两大关键问题.

Bi2223超导转变温度相对Bi2212较高, 在液氮温区的超导性能较好, 其结构和超导电性具有强烈的各向异性, 利用机械变形和热处理能够获得较好的织构. 20世纪90年代, 通过传统的粉末套装和拉丝工艺实现了基于Bi2223和Bi2212的1G-HTS带材产业化. Bi2223带材的优点是工艺成熟、 T_c 高、载流能力良好, 但是77 K下不可逆磁场非常低(仅为0.2 T), 临界电流密度(J_c)随磁场迅速下降. 另外需要用到银作包装, 成本也很难进一步下降, 已经基本被人们放弃. 相比之下, Bi2212在较低温度和强磁场下的 J_c - H 性能比低温金属超导和Bi2223材料优越, 特别是它可被制成圆线外形, 不需要考虑在场各向异性带来的问题, 在器件加工和低温强磁体应用上具有独特优势. 然而, 其存在液氮温区 J_c 低、成材空洞率高、力学性能较差, 价格难以下降等问题, 限制了其应用领域和发展前景.

基于RE123薄膜外延和双轴织构技术发展起来的2G-HTS带材, 由于高度的面内和面外晶粒织构消除了电的弱连接, 以及岛状生长机制而产生的大量位错缺陷提供了有效的磁通钉扎中心. 它在液氮温区的 J_c 和不可逆磁场 H_{irr} 分别可达到 10^6 A/cm²和7 T以上, 明显优于其他实用材料.

经过20多年的努力, 形成了多种可行的产业化技术路线, 世界上有美国、德国、日本、韩国、俄罗斯和中国等多个国家已经实现了商业生产^[6~8]. 目前, 商业成熟度最高的超导材料还是低温NbTi/Nb₃Sn线材, 它和商业化探索的MgB₂和Fe基超导带材, 以及已部分商业化的Bi系超导线材/带材, 在制备工艺上均采用了传统的粉末套装工艺; 而处于商业化初期的RE123高温超导带材则采用半导体产业中常用的薄膜外延技术, 技术路线存在很大的不同(图1).

电力工程的实际应用对超导材料有如下几方面的要求: (1) 在超导性能方面要有尽可能高的临界温度 $T_c(B, J)$ 、上临界磁场 $B_{c2}(T, J)$ 和临界电流密度 $J_c(T, H)$ (图S1); (2) 要有较低的交流损耗、较好的热力学和磁学稳定性; (3) 超导线材的长度以及性能价格比应满足实用的要求. 从这几方面综合看, 2G-HTS具有其他材料难以达到的优势, 它的临界磁场、临界温度和临界电流三大参数普遍高于传统的NbTi, MgB₂, Bi2212和Bi2223^[8,9].

目前2G-HTS为液氮温区应用的最有发展前景的实用超导材料, 也是最受工程应用看好的超导材料

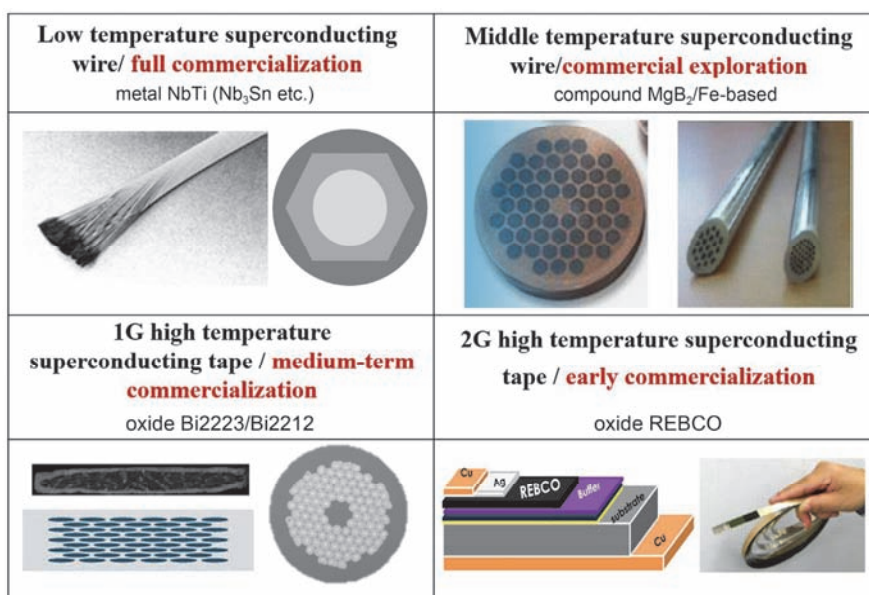


图1 (网络版彩色)常用实用化超导材料的外观形貌及截面图

Figure 1 (Color online) Illustration and cross-section images for several practical superconducting materials

之一。原因是原材料相对1G-HTS廉价,有大规模应用的潜力,在场性能好,载流密度高,而且受益于哈氏合金或者不锈钢基底的优秀机械性能,它的轴向力学性能很好。2G-HTS带材在77 K下有良好的载流能力,且在强磁场中仍可保持一定的性能,它突破了第一代Bi2223/Bi2212材料只适用于低场或低温的应用限制。不仅适用于直流高场磁体等领域,也适用于多种需要用液氮进行制冷的大型超导交流器件,比如超导电缆、超导变压器、超导电机、超导风力发电机等。更为可贵的是其基带可选择价廉的Ni基合金,甚至是一般的不锈钢带,材料成本具有很大的下降空间,可望能大幅度提高性价比,具有大规模应用的市场潜力。

当前,2G-HTS带材已经开始在大科学装备及各类电力应用中逐步得到使用,国际间竞争日趋激烈。2017年12月8日美国佛罗里达国家高场实验室(NHMFL)宣布研制出中心场为32 T的超导磁体,打破了该类磁体的世界纪录(<https://nationalmaglab.org/magnet-development>)。该内插磁体系统是在由低温超导(LTS)线材绕制的磁体中,内插能产生17 T磁场的2G-HTS磁体,通过磁场叠加而实现32 T的中心场。区别于LTS+HTS混合的内插磁体,韩国著名的SuNAM超导生产企业研制了全2G-HTS带材磁体,可以在液氮温度产生26.4 T的中心磁场,这是目前全高

温超导磁体产生磁场的最高世界纪录^[10]。

中国科学院电工研究所自2012年就开展了25 T高场超导磁体的研发项目。2017年11月28日该所王秋良团队^[11]采用自主研发的高温超导内插磁体成功产生了27.2 T的中心磁场(<http://www.iee.ac.cn/xwzx/kydt/>)。同时上海电缆研究所、清华大学、上海大学、上海交通大学、中国科学院电工研究所、中国科学院等离子体物理研究所和中国科学院高能物理研究所等单位分别采用2G-HTS带材开展了超导电缆、超导电机、超导变压器、超导限流器、超导电流引线 and 超导强磁体等应用研究。特别是上海市电缆研究所在宝钢集团成功示范了50 m长、35 kV/2000 A的2G-HTS带材电缆项目,已经连续3年为宝钢冶炼电炉进行供电。

随着2G-HTS带材应用需求的提升,进一步提高运行温度、改善超导临界电流密度及磁场下的传输能力等,已成为当前电力工程应用和产业化发展的瓶颈和急需解决的问题。特别是超导体在不同磁热服役环境下的电流传输能力、机械性能等成为2G-HTS带材发展的最为关键的材料科学问题^[12-14]。

2 第二代高温超导带材的关键技术路线

如前所述,2G-HTS带材由于其双轴织构克服了晶界弱连接,且高密度位错缺陷提供的强磁通钉扎,液氮温区具有高的不可逆磁场和超导载流能力等优

点^[12~17]. 实现RE123超导晶体在柔性的金属基体上具有面内和面外的双轴织构, 是获得高质量涂层导体的基本要求(图S2). 一个典型的涂层导体结构包含金属衬底、缓冲层、RE123超导层以及顶部的保护层, 建立双轴织构的缓冲层是必不可少的. 实际上, 整个超导带材的技术路线就由织构缓冲层的技术方法和超导层生长工艺决定的.

2.1 氧化物缓冲层的双轴织构建立

缓冲层在涂层导体中既是超导层外延生长的织构基底, 也是克服金属基体元素扩散和与YBCO可能反应的阻挡层. 前一功能要求它必须具有双轴织构且与超导层的晶格匹配良好, 而后一功能要求它具有良好的化学稳定性, 完整无裂纹和高致密度等特点. 人们已发展了3种技术来实现缓冲层双轴织构: 辊扎再结晶(RABiTS)、离子束辅助沉积(IBAD)和基体倾斜沉积(ISD)^[2~4](图S3).

前者是把柔性的金属(例如Ni或Ni基合金)机械变形(压制和辊扎), 经退火再结晶直接实现晶粒的双轴织构, 供氧化物缓冲层(例如RE₂O₃, CeO₂, YSZ等)外延生长, 形成织构; 后者则分别通过离子束辅助和基体倾斜形成薄膜沉积时的择优取向, 实现在常规多晶金属基体上(例如普通的不锈钢片)生长双轴织构氧化物缓冲层(例如MgO或YSZ等). 其后, 一般还需再外延生长氧化物帽子层(例如CeO₂, LaMnO₃等)形成一个由多层氧化物薄膜组成的缓冲层. 缓冲层的选材因技术路线不同而有所区别, 其制备方法也有多种, 包括: 电子束蒸发、离子溅射、脉冲激光

沉积和化学溶剂沉积等.

2.2 RE123超导层的外延生长

人们已经尝试各种各样的薄膜制备方法用于RE123超导层的外延生长, 包括物理气相沉积(例如PLD, Sputtering, PED等)、化学气相沉积(CVD, MOCVD)、化学溶剂法(例如metallorganic deposition/MOD, spray-pyrolysis等)、反应电子束共蒸发(RCE)、液相外延法(LPE)等. 其中有的方法已被证明难以应用, 如LPE(高的生长温度对缓冲层甚至金属基体的破坏作用大)和spray-pyrolysis(高孔洞和粗糙表面使晶体结构和薄膜质量很差), 而PLD, MOCVD, RCE和MOD等却发展成为十分常用而有效的方法.

在千米级长带上, 2008年美国SuperPower以 I_c (77 K, 自场)~153 A/cm-w率先取得重大突破. 后来韩国SuNAM公司通过RCE技术能制备出 I_c (77 K, 自场)高达422 A/cm-w, 处于国际领先水平^[2,6]. 而短样研发上, 美国休斯顿大学的Selvamanickam团队通过改良的MOCVD技术制备出单位宽 I_c (77 K, 自场)达到1342.5 A/cm-w的带材^[16~18]. 表S1总结了经多年筛选和验证, 可进行产业化的高温超导薄膜的制备技术, 它们具有各自的优点和缺点, 因此在世界各地的产业化企业中并存使用和竞争发展中. 当前, 世界多个研发单位通过不同技术路线均可获得千米级超导带材并逐步实行了商业化销售, 单位宽临界电流 I_c (77 K, 自场)普遍超过300 A/cm-w. 表1总结了当前国内外主要产业化企业单位所采用的技术路线、组分结构和超导载流能力.

表1 国内外主要产业企业的技术路线、组分结构和载流性能^[2,6,14,16~18]
Table 1 Technology routes, composition and performance for international industrial partners^[2,6,14,16~18]

公司	技术路线	组分结构	4 mm带材性能 (A) (77 K, s.f.)
美国AMSC	RABiTS/MOD	NiW/Y ₂ O ₃ /YSZ/CeO ₂ /Y(Dy)123	80~110
美国SuperPower	IBAD/MOCVD	Hastelloy/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/LaMnO ₃ /Gd123	90~160
日本SWCC	IBAD/MOD	Hastelloy/Gd ₂ Zr ₂ O ₇ /CeO ₂ /Y(Gd)123	~150
日本Fujikura	IBAD/PLD	Hastelloy/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/CeO ₂ /Gd123	~220
俄罗斯SuperOx	IBAD/PLD(MOD)	Hastelloy/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/LaMnO ₃ /CeO ₂ /Gd123	100~150
韩国SuNAM	IBAD/RCE	Hastelloy or Stainless steel/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/LaMnO ₃ /Gd123	~200
德国THEVA	ISD/RCE	Hastelloy/MgO/Dy(Gd)123	100~200
德国D~NANO	RABiTS/MOD	NiW/Y ₂ O ₃ /YSZ/CeO ₂ /Y123	~100
上海上创超导	IBAD/MOD	Hastelloy or Stainless steel/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/LaMO ₃ /RE123	90~170
上海超导	IBAD/PLD	Hastelloy/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/CeO ₂ /Y123	>100
苏州新材料研究所	IBAD/MOCVD	Hastelloy/Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ /MgO/CeO ₂ /RE123	>100

2.3 低成本化学法的产业化技术发展

MOD作为化学溶液涂层法,无需真空设备,是最为经济实用的涂层导体的制备方法。早期的MOD采用一些对水不敏感的高分子溶剂或前驱物,这些含高碳原子的前驱物在薄膜中,特别是晶界处可形成稳定的 BaCO_3 相,使超导临界电流密度总是很低。1988年, Gupta等人^[19]首次采用三氟醋酸盐(trifluoroacetate)作为前驱物,即TFA盐法,制备了YBCO超导薄膜。因为 BaF_2 更容易形成, TFA盐法避免了 BaCO_3 的出现,在水蒸气的前期热处理中, BaF_2 分解, F随HF流出薄膜体外。之后研究工作表明: TFA-MOD法在单晶上制备的YBCO薄膜 $J_c(77\text{ K})$ 可达到 $6.7\sim 7.5\text{ MA/cm}^2$,在Hastelloy/IBAD-YSZ上达到 $1.7\sim 2.5\text{ MA/cm}^2$,表明化学法工艺完全与物理气相沉积工艺相媲美^[20,21]。

然而,要实现长带上的产业化制备,MOD工业似乎更加复杂。我们注意到: TFA中 COO^- 根分解、膜重量减少和体积收缩,以及 $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{BaF}_2+\text{CuO}$ 三种纳米晶先驱物的形成等重要过程均发生在 $250\sim 310^\circ\text{C}$ 温区,通常的TFA-MOD在该段温区处理维持较长时间(约10 h),以防止热致强应力诱导宏观裂纹的出现。要实现高效成材和产业化制备,必须解决MOD法的热解时间过长的问题^[14,22]。

本课题组长期致力TFA-MOD机理和成材效率问题的研究^[22-25]。我们深入研究了前驱物F含量、反应总气压和氧分压、升温速率与反应气流量等对薄膜成核反应动力学的影响(图2)。同时发展了在线电阻和气氛热台观察等技术,观察到低温热解阶段的类半导体行为和瞬态液相现象。通过综合优化各类参数

宽口,实现了在大幅度降低热处理时间情形下,薄膜的高密度成核和择优取向生长,同时有效地抑制微裂纹的产生^[23-25]。

根据上述机理研究和技术创新,我们通过技术转移到上海上创超导科技公司,自主设计建立了国内首条、世界上第3条千米级卷对卷薄膜MOD生产线。图3(a)给出整个生产线的工艺流程图,包括金属基带的平整处理、缓冲层在IBAD法氧化物沉积后的磁控溅射、MOD法热解及高温晶化,最后是保护层和封装层,通过切割分条形成成品。图3(b)是我们自主设计完成的卷对卷千米级MOD法薄膜生长系统。

MOD法是一个异位薄膜生长工艺,其溶液组分很容易控制,我们只需在配制溶液时按需要的化学计量配比就可获得所需要的前驱液组分。另外,我们还发展了多层涂覆将超导层的薄膜厚度由 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 提升到 $1.5\text{ }\mu\text{m}$,在控制好各类生长参数宽口后,能稳定地制备出高度织构、良好超导性能的超导带材。

图4显示了目前常规生产的500 m级 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 厚超导层的超导带材的取向与织构和超导载流性能。XRD常规的 $\theta-2\theta$ 扫描显示高度的 c 轴(c -axis)取向,而 φ 和 Ω 扫描显示面内外织构度分别达到 3.1° 和 1.3° 。德国Tapestar检测仪测试的临界电流沿长度方向上比较均匀,12 mm宽、500 m级带材的超导载流能力达到 $450\sim 500\text{ A}(77\text{ K}, \text{自场})$ (图5(a))。这里带材在切割分条成4 mm宽经Cu封装后的成品带,经卷对卷四引线法检测,其传输临界电流达到 $150\text{ A}/4\text{ mm-w}(77\text{ K}, \text{自场})$ (图5(b), (c))。而长期在MOD产业化方面国际领先的AMSC目前4 mm宽2G-HTS带材产品性能在 $90\sim 110\text{ A}(77\text{ K}, \text{自场})$ (<https://www.amsc.com/library/#menu>)。

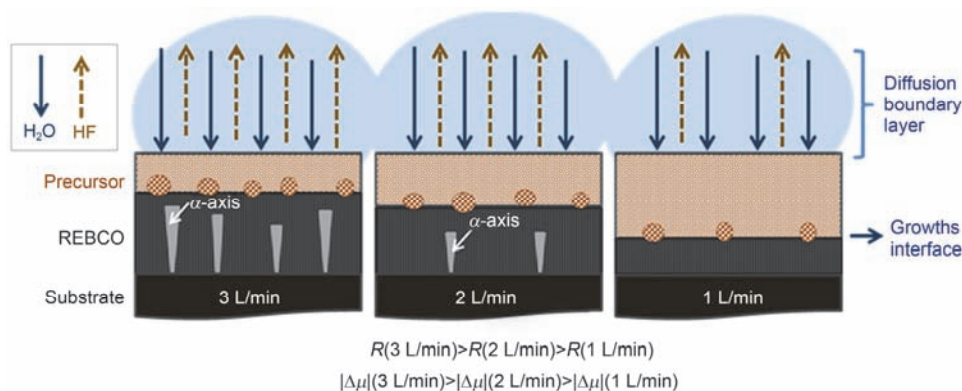


图2 (网络版彩色)MOD法反应气流量对薄膜成核化学势和薄膜择优取向的影响^[22-25]

Figure 2 (Color online) Effect of gas flow rate on nucleation potential and orientation of MOD thin film growth^[22-25]



图3 (网络版彩色)化学溶液法千米级2G-HTS带材生产线。(a) 工艺流程示意图;(b) 卷对卷生产装备

Figure 3 (Color online) Kilometer-class production line for MOD 2G-HTS tapes. (a) Processing illustration; (b) reel-to-reel processing facilities

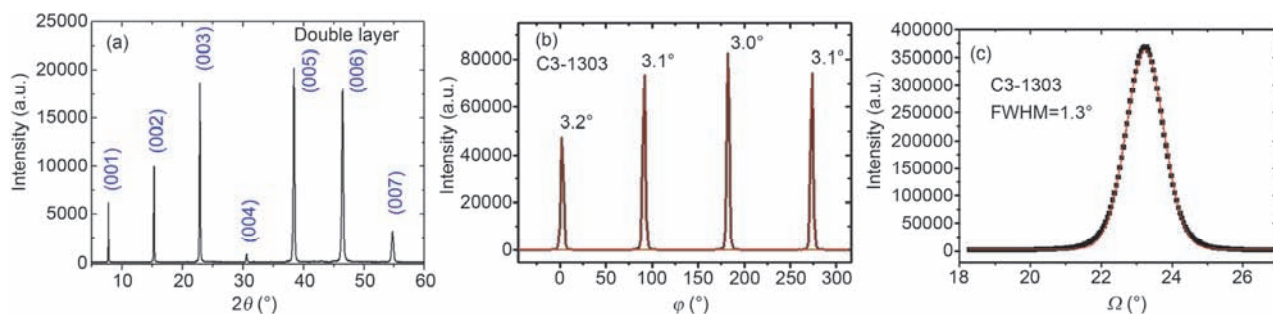


图4 (网络版彩色)MOD法动态长带样品的XRD检测分析。(a) 常规 θ - 2θ 扫描显示高度的 c 轴取向;(b) ϕ 扫描显示面内织构度在 3.1° ;(c) Ω 扫描显示面外织构度达到 1.3°

Figure 4 (Color online) XRD measurement for MOD long-length tapes. (a) Conventional θ - 2θ scans showing the c -axis oriented; (b) ϕ scans showing the in-plane texture within 3.1° ; (c) Ω scans showing the out-of-plane texture within 1.3°

由上可见, 我们的MOD法超导长带在结构质量、超导性能上均表现优良, 超过了美国超导公司AMSC公布的产品性能。另外, 我们通过宽带及多股涂层, 将原来MOD法一次处理带材的宽带从12 mm提高到

24 mm, 更高的40 mm正在设计进行中, 这是其他方法很难实现的批量化和效率提升。另外, 我们的低成本MOD法超导带材在提高产能和制备效率后, 能大幅度提高带材性价比, 满足更多的市场需求。

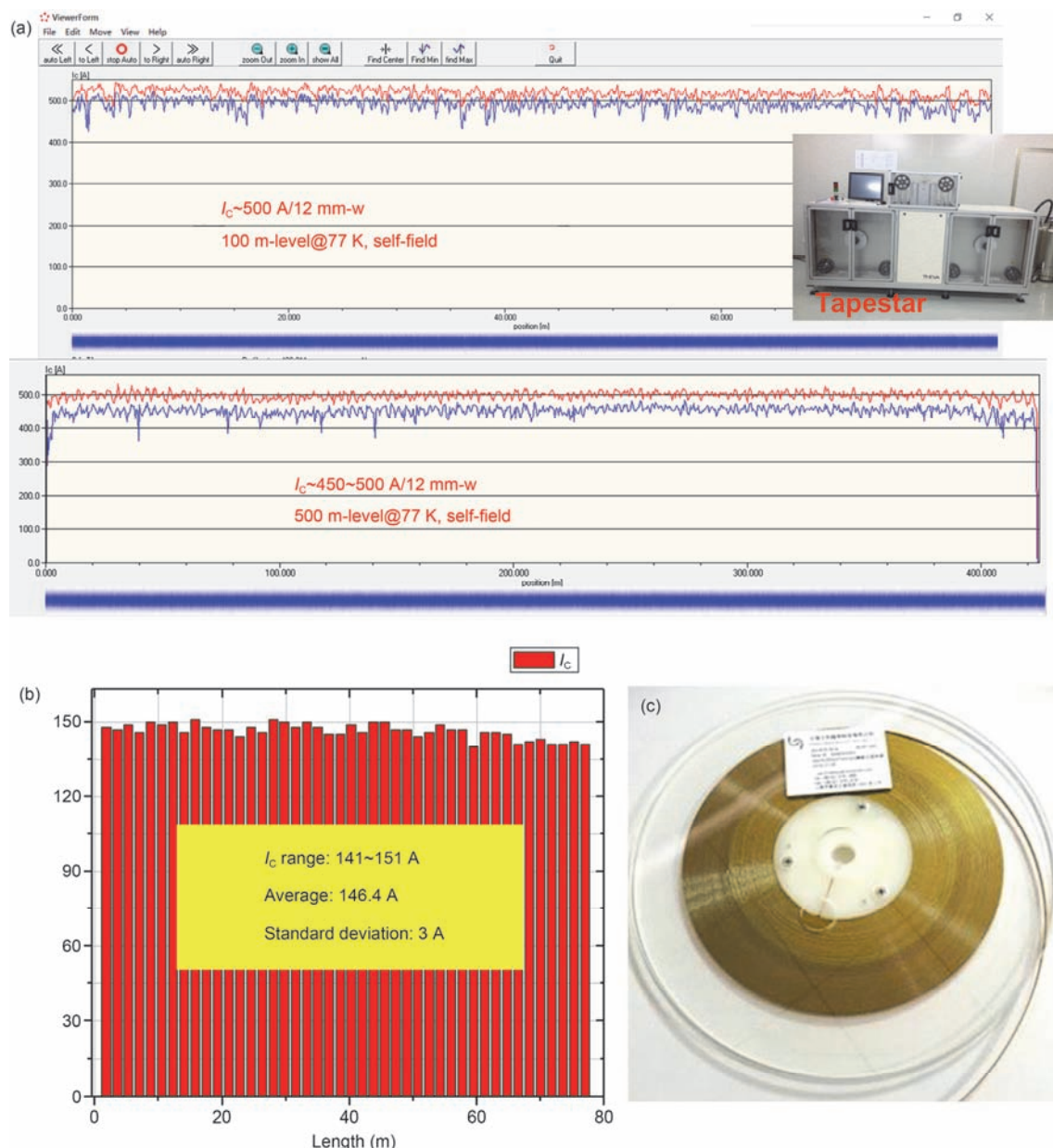


图5 (网络版彩色)12 mm宽长带和切割成4 mm宽成品带材的临界电流分布。(a) 500 m级MOD法长带样品的临界电流沿长度方向的分布;(b) 百米级4 mm成品带材的四引线动态临界电流分布;(c) 封装绝缘绕包后的产品外形

Figure 5 (Color online) Critical current distribution of MOD long-length tape for 12 mm-wide and 4 mm-wide after split. (a) Critical current distribution along the MOD 500 m long tape (tested by TapeSTAR, Germany product); (b) critical current distribution for commercial MOD 4 mm-wide tape; (c) commercial product with insulation

3 第二代高温带材磁传输各向异性及其人工调制

3.1 高温超导体层状结构和磁传输各向异性

REBCO高温超导体具有本征的层状结构。从微观电子结构看,传统超导体的超导能隙具有各向同

性s波对称,而铜氧化物高温超导体的超导能隙具有强烈各向异性的d波对称,也就是高温超导体的本征磁结构具有各向异性特征。

在关注其微观电磁各向异性的同时,人们很早就开始研究其宏观磁结构的各向异性特征。一系列临界电流密度 J_c 对外加磁场角度依赖关系的实验表

明^[21-25]: 随磁场方向的变化, 层状高温超导体的临界电流密度 J_c 呈现1~2个峰值现象. 在磁场垂直于 c 轴方向($H \parallel a-b$)时, 即在 $\theta=90^\circ$ 处出现 J_c 主峰. 这主要起源于本征层状结构Cu-O面之间的钉扎(即所谓的本征钉扎), 除此之外, 还有面内其他缺陷的贡献^[26,27].

当存在各向异性的钉扎中心时, 除本征钉扎峰($\theta=90^\circ$)外, 在 $\theta=0^\circ$, 即磁场平行于 c 轴时($H \parallel c$)呈现较强的二次峰. 对REBCO薄膜体系引入缺陷或高密度的二次相可使 $H \parallel c$ 的磁通钉扎发生改变, 呈现不同磁场角度依赖的临界电流关系曲线. 我们曾分析对比了超导多层膜(TL)和单层(SL)膜中在同等磁热条件下的磁通钉扎密度的比值随磁场角度的关系(图S4), 给出了氧化物超导薄膜磁通钉扎力密度的可调制及其各向异性的直接证据^[28-30]. 该工作推动了人们对人工磁通钉扎的普遍关注和研究热情.

近年来, 世界上多个研发单位开展了对REBCO超导薄膜进行人工钉扎磁的传输各向异性的研究. 例如德国IFW的课题组与我们合作研究了Hf金属元素掺杂YBCO薄膜情况, 其临界电流密度各向异性归一化曲线表明: 在某些磁场强度下, 临界电流密度在 $H \parallel c$ 轴时的值可高出 $H \parallel a-b$ 面(即存在强的本征钉扎情形), 即平行 c 轴钉扎可达到垂直 c 轴时的本征钉扎效果(图S5)^[29]. 而西班牙Obrador课题组^[31]在YBCO薄膜中添加BaZrO₃纳米颗粒, 使不同磁场方向下的临界电流密度均有很大提高(图S5(b)).

最近美国休斯顿大学的Selvamanickam团队^[17,18]实现了25%Zr(摩尔百分比)的高浓度掺杂, 极大提升了临界电流密度, 改善了磁各向异性. 尤其是在30 K下的临界电流随外加磁方向的变化非常小, 各向异性不显著, 几乎达到趋向各向同性的效果(图6). 微结构观察表明: 生长过程中产生的大量的自组装1D柱状BZO异质相及其缺陷性, 在磁通涡旋线钉扎方面起到了重要作用^[8,16,17].

3.2 RE123高温超导薄膜人工钉扎及磁通钉扎密度提升

为了提高RE123涂层导体磁场下的超导载流能力, 引入高密度的人工磁通钉扎中心是十分必要的. 铜氧化物高温超导体其相干长度较短, 为取得有效的磁通钉扎效果, 人工引入的异质相其尺度必须在纳米量级. 从形态上讲, 目前不同几何形貌的低维异质二次相(0D纳米颗粒, 1D纳米棒等)以及局域的界

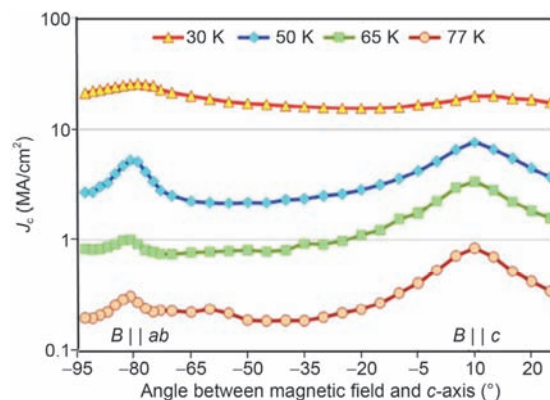


图6 (网络版彩色)高浓度Zr纳米颗粒掺杂后RE123薄膜的磁场各向异性 J_c ^[8,18]

Figure 6 (Color online) Anisotropic J_c for high-density Zr doped RE123 thin film^[8,18]

面和应力效应均被报道具有很好的磁通钉扎效果.

通过不同离子半径稀土元素混合可使RE123薄膜的临界电流密度和不可逆场均得到提高, 晶格失配诱导的应力场钉扎是该类薄膜磁传输能力增强的原因^[32]. 更多的人工钉扎中心是引入二次相, 特别选取那些晶胞类型、晶格常数和热膨胀系数与RE123相接近的RE₂O₃和BaMO₃(M=Zr, Sn, Hf等元素)型钙钛矿氧化物, 它们一般不会产生较大的织构畸变, 尺寸上一般为纳米颗粒或自组装纳米棒等^[33,34].

为了使2G-HTS带材能得到更广泛的应用, 提高其在液氮温区和磁场平行于 c 轴的磁通钉扎性能尤为迫切和重要. 近年来通过各种有效的二次相掺杂, RE123薄膜在液氮温区随外加平行 c 轴磁场的磁通钉扎力密度得到了极大的改善(图7). 其中美国LANL添加Ba₂YNbO₆相样品的 F_p 达到历史记录的32.3 GN/m³ (75.5 K), 显示了极强的磁通钉扎人工调控效应. 而美国休斯顿大学将BaZrO₃掺杂的密度提高到15%, RE123薄膜的钉扎力密度在磁场平行 c 轴情形下高达1700 GN/m³ (4.2 K), 为NbTi最高钉扎力密度的100倍^[8,32-34].

添加二次相特别有效的方式是, 诱导自组装的1D异质结构在 c 轴方向择优生成, 形成低维有效的磁通钉扎中心^[8,35]. 与各向同性的原子级点状缺陷或异质结构(0D)磁通钉扎中心相比, 各向异性的1D柱状或棒状异质相, 可启动更加有效的 c 轴方向的磁通钉扎作用(图S6).

对于异位法的MOD, REC工艺, 一般难以实现自组装的1D二次相结构, 如何细化二次相在超导体中

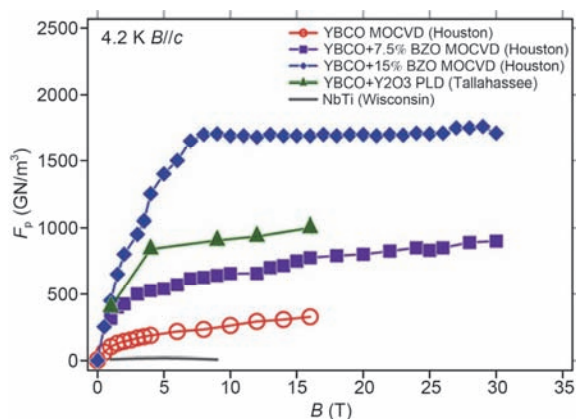


图7 (网络版彩色)高密度BZO掺杂RE123薄膜的钉扎力密度随外平行磁场的变化^[9,35], 液氮温区RE123在磁场平行 c 轴下的磁通钉扎力密度达到 1700 GN/m^3

Figure 7 (Color online) Parallel field dependence of flux pinning force density for BZO doped RE123 thin films, showing the maximum flux pinning force as high as 1700 GN/m^3 ^[9,35]

的颗粒尺度是实现高密度异质相钉扎的关键. 通过二次相的成核几率、分布和生长空间的有效调控, 最终使其在超导体相中的颗粒尺度达到纳米或纳米级以下. 最近日本AIST的Izumi课题组^[35]在MOD法制备YGdBCO薄膜时, 尝试通过减少单次涂层厚度细化掺杂相的颗粒获得了成功.

表2总结了近年来RE123薄膜及其涂层导体液氮温区和平行 c 轴下的磁通钉扎的人工调控和改善提高. 令人欣喜地看到, 人工异质相钉扎不仅使RE123薄膜液氮温区的磁通钉扎力密度达到了20~30

GN/m^3 (77 K), 远远超过了NbTi在液氮温区的 16 GN/m^3 (4.2 K), 而且使在液氮温度下的不可逆磁场 B_{irr} 达到极高的15.8 T, 为常规RE123薄膜和单晶样品的2倍多^[8,32~34].

另外, 值得关注的是离子辐照技术, 适当的能量剂量可产生纳米柱状损伤, 对于缺乏1D缺陷的MOD, RCE等异位法带材是一种提高磁通钉扎的有效手段. 在元素掺杂效应基本达到极限的情况下, 离子辐照具有很好的发展前景. 美国Brookhaven国家实验室建立的卷对卷离子辐照系统, 可为AMSC等45 mm宽、200 m长超导带材产品进行辐照加工, 带材磁场传输性能一般能提高2倍, 而辐照成本仅仅1美元/m, 可见该技术能大大提升带材的性价比和市场竞争能力^[36,37].

4 基于RE123高温超导带材的磁体研究进展

由上可见, 随着2G-HTS带材技术进步, 它在强磁场和低温条件下呈现出比其他材料更高的磁通钉扎和电流传输能力. 因此吸引了世界各地的科研机构纷纷开展基于RE123超导带材的超导磁体研究. 人们使用RE123带材直接绕制成全高温超导的强磁体, 或在低温超导磁体背景场中内插RE123带材绕制的高温超导磁体, 不断打破超导强磁场的世界纪录.

这类混合磁体一般采用内插高温超导磁体, 根据导线的绝缘状态分为绝缘和非绝缘两种类型, 根据绕制方式不同分为层绕和双饼两种形式. 线圈的

表2 RE123薄膜及涂层导体液氮温区和平行 c 轴下的不可逆磁场和磁通钉扎力密度的人工调控和改善提高^[8,32~34]

Table 2 Artificial tailoring and improvement for irreversibility field and flux pinning density at liquid nitrogen temperature and c -axis parallel magnetic field^[8,32~34]

超导与二次相组分	不可逆磁场 B_{irr} (77 K)	磁通钉扎力密度 $F_p^{\text{max}}(B//c) \text{ GN/m}^3$	备注
Y123+BaSnO ₃	11	28.3(3 T, 77 K)	PLD
(Y,Gd)123+15%Zr	14.8	14(5 T, 77 K); 1700 (4.2 K)	MOCVD
Sm123+BaHfO ₃	15	28(77 K)	LTG-PLD
Gd123+BaHfO ₃	15.8	23.5(77 K)	PLD
Y123+BaZrO ₃	8~11	12~16(77 K)700 (4.2 K)	PLD
Y123+Ba ₂ YNbO ₆	NA	32.3(75.5 K)122 (65 K)	PLD
Sm123+BaZrO ₃	12	23(77 K)	MOD
Y123+GBs	NA	15(77 K)	GB尺寸从196 nm降到92 nm
Y123+Y ₂ O ₃	NA	14.3(77 K)1000 (4.2 K)	MOD颗粒细化
纯Y123	5~7	~4(77 K)	常规薄膜
纯Bi2223	0.2	NA	1G-HTS线
低温超导NbTi	11(4.2 K)	16(4.2 K)	LTS线材

线匝沿轴向按层依次排列连续绕制的,称为层绕线圈;线圈的线匝沿径向连续绕制成线饼后,再由许多线饼沿轴向排列组成的线圈称为饼式线圈;由单根超导长带绕制成两个饼式线圈称为双饼线圈.表3统计了近年来研制成功的基于RE123高温超导带材的高场磁体,包括阻性磁体、LTS磁体背景场下的REBCO内插磁体,以及全REBCO磁体^[2,38-40].

其中,2015年,韩国著名的超导生产企业SuNAM联合美国麻省理工学院(MIT)研制了全2G-HTS带材磁体,其冷孔直径为35 mm,可以在4.2 K运行温度产生26.4 T的中心磁场.这是迄今为止全2G-HTS磁体产生的最高磁场纪录,一个更高35 T全2G-HTS也完成了设计.2017年12月8日美国国家高场实验室宣布研制出中心场为32 T、冷孔直径为34 mm的全超导磁体,打破了该类磁体的世界纪录.该系统是使用Oxford成熟的商用LTS磁体提供15 T外场(背景磁场),再使用工作在4.2 K的YBCO双饼线圈作为内插磁体产生17 T磁场,将中心磁场总共升高至32 T.这刷新了之前日本理化技术研究所创造的全超导磁体产生磁场的世界纪录.该系统的内插磁体采用内、外两组REBCO线圈组成.

由上可见,HTS材料在稳态强磁场技术的国际竞争起到了越来越重要的作用.基于2G-HTS带材的超导稳态强场磁体将会有更大的发展空间^[39,40].

5 强磁场用高温超导带材的若干技术和市场挑战

长期以来,为了实现RE123超导材料的实用化,人们集中关注解决其晶界弱连接和高运行温度下的

磁通钉扎及其各向异性问题.通过双轴织构和薄膜外延技术解决了晶界弱连接问题.而薄膜生长过程中产生的大量位错等缺陷,以及高密度人工钉扎中心的引入,可大大增强液氮温区和平行磁场下的传输性能,基本解决了高运行温度下磁体钉扎及其各向异性问题.这些基本障碍解决后,2G-HTS带材在磁场应用中还存在服役环境下的应力变形、机械性能、成品加工与焊接、增加超导层厚、提高性价比等问题.

5.1 超导带材的机械性能和成品加工技术

在线圈磁体绕制中材料的机械加工性能非常关键.我们需要注意2G-HTS带材的层状结构、多层封装等特点,否则很容易出现层间分离或撕裂现象,这在跑道型超导线圈励磁过程中特别容易显现.当线圈部分地方出现过大的应力释放或洛伦茨力,会使线圈或部分带材出现撕裂或拱起变形现象^[2].为此,人们正在设计各式各样的基于RE123带材叠加或外加金属套管的圆形或方形导体,例如瑞士EPFL设计的TSTC堆层扭绞缆线、德国KIT设计的Roebel电缆及CroCo圆形导体,美国Colorado大学和ACT公司联合研制的CORC圆形导体、我国华北电力大学的四方对称堆层缆线等等^[39,40],这些复合材料增强了导体的机械性能,抑制了超导性能的各向异性,大大增强了工程加工的可操作性和应用运行的稳定性.

超导带材的焊接技术无论对提高短样带材使用率,还是解决磁体绕制过程中连接问题都是十分重要的.带材焊接可分如下两类:(1)非超导焊接.以常导材料为介质的非超导焊接,该类有阻焊接技术包括机械压接、银扩散和钎焊法3种技术,目前大都

表3 基于2G-HTS带材稳态磁体和内插磁体的研发状况^[2,10,11,38]
Table 3 State of the R & D art for 2G-HTS tape involved magnet^[2,10,11,38]

	中心磁场 (T)	背景场磁体	内插磁体带 材类型	内插磁体 磁场(T)	内插磁体 绕制方式	运行电流 (A)	内直径 (mm)	2G带材量 (km)
韩国SuNAM公司和美国MIT	26.4	无	全2G-HTS	26.4	双饼无绝缘	242	35	~8
美国高场实验室和SuNAM	35	无	全2G-HTS	35	双饼无绝缘	179.8	20	~44.6
美国高场实验室	40.2	常导磁体	2G-HTS	9.2	双饼无绝缘	162.1	14	~0.32
美国高场实验室	32	NbTi, Nb ₃ Sn	2G-HTS	17	双饼绝缘	177	34	~9.4
日本理化研究所	27.6	NbTi, Nb ₃ Sn	2G-HTS Bi-2223	6.5+4.5	层绕	285 285	40	~0.21
日本东北大学高场实验室	25	NbTi, Nb ₃ Sn	2G-HTS	11.5	层绕	135	96	17.6
中国科学院电工研究所	27.2	NbTi, Nb ₃ Sn	2G-HTS	12.2	双饼无绝缘	169.2	32	0.42

是利用SnPb焊料对Cu封装超导带材进行直接的钎焊连接,通过增加接触面积以及介质和界面优化,接头电阻可控制在1 n Ω 级别;(2) 超导焊接.以超导材料作为连接介质或直接将两个超导面进行导通,其超导接头电阻可低至 10^{-12} Ω 以下,主要来自于热激活的磁通蠕动效应.这种焊接技术主要应用于磁共振成像系统中主磁体的闭合线圈焊接.

5.2 超导层的厚度效应

在提升2G-HTS带材性价比中,有个技术问题甚为直接和关键.当前世界各地研发的2G-HTS带材的超导层比例仅仅为1%左右,超导材料在整个带材中的占空比需要提升.一个简单的思路就是通过增加超导层的厚度,然而存在难以逾越的厚度效应障碍.所谓厚度效应就是临界电流密度随着厚度的增加呈现指数下降的趋势.目前商业化的高温超导层厚度一般在1 μm .可以简单设想,若能实现10 μm 超导层厚度,同时保持其双轴织构的结构特征,超导带材载流能力即可提高近10倍.然而到目前为止,还没有人能够实现将2G-HTS带材的超导层厚度提高到这一量级.

人们一直在努力解决2G-HTS带材的厚度效应问题.研究发现厚度效应的可能原因是界面处不均匀的元素扩散、微结构的恶化、结晶度变化以及表面粗糙度和多孔的表面形貌而引起超导性能的下降^[12,41~45].Jia等人^[42]证实了多层结构弱化厚度效应的可行性,通过沉积YBCO/CeO₂的周期性结构弱化了厚度效应,首次实现了单位宽临界电流达到1000 A/cm(77 K).引入CeO₂有利于为后续沉积的YBCO提供良好的织构,这样就可以弱化薄膜的厚度效应.本课题组^[43]注意到稀土元素及Ag掺杂均可以有效提高涂层导体的载流能力.我们在MOD法生长REBCO之前周期性插入极薄的银层,将“涂覆-热解”反复进行得到多层银修饰YGdBCO涂覆结构.虽然临界电流密度随厚度增加呈下降趋势,但是Ag修饰样品的明显高于无Ag修饰样品.在PLD物理法中,通过多层膜的沉积弱化厚度效应也取得了很好的结果.总厚度为3 μm 每一层厚度为500 nm的YBCO/GdBCO多层超导薄膜非常致密,且随厚度增加织构几乎没有退化.经分析我们认为这主要是薄膜的剩余应力在这个多层结构中得到了释放造成的^[44,45].

德国图宾根大学采用倾斜基底沉积的方法非常

有效地弱化了厚度效应,实现了6 μm 的超导厚膜和2 μm 的超导厚膜几乎一样的临界电流密度.最近,美国休斯顿大学Selvamanickam课题组^[46]通过高密度的Zr掺杂不仅能有效提高在场性能,实现了77 K温度下磁通钉扎力密度的大幅度提升,同时在克服厚度效应方面也起到了很好的作用.最近他们15%的Zr掺杂MOCVD法超导层厚度达到4.6 μm ,保持良好的取向织构和临界电流密度,因此获得了12 mm宽带材的临界电流超过1611 A(77 K, 自场),即单位宽临界电流达到1342.5 A/cm(77 K, 自场),实现了带材的临界电流随厚度增加线性增加的难得效果^[17,46,47].最近,韩国SuNAM公司采用改进的REC法也能大大弱化厚度效应,制备出的短样5 μm 厚的Sm123薄膜,超导临界电流达到惊人的1540 A/cm(77 K, 自场).这个相当于在5 μm 厚的薄膜上临界电流密度保持在3 MA/cm²水平,厚度效应几乎消失^[48].

5.3 性价比和市场竞争力

2G-HTS的性价比和市场接受度也是个挑战性问题.除了一些特殊的应用场景,高温超导材料的强电应用一直存在与传统超导体和金属导体在性价比方面的比较和竞争.除了低温及运行成本等因素,只有2G-HTS带材的性价比大幅度提升(如: 25~50美元/千安米),达到与铜材相当时,它才可能获得广泛的认可和大规模的应用.目前,2G-HTS的市场售价仍在100~200美元/千安米范围,远高于铜的市场价3~4倍.因此,为了提高2G-HTS带材性价比进而推动更多的市场应用,人们必须进一步提高2G-HTS成品带材的载流性能、生产效率和良品率,挖潜现有技术,同时需要探索新型组分结构、技术路线或变革性技术.

6 结论和展望

基于柔性基带上的RE123薄膜织构和外延技术发展起来的2G-HTS带材,在强磁场和低温条件下呈现出比其他材料更高的磁通钉扎和电流传输能力,仍是当前强磁场用高温超导材料的研发热点和最佳选择.铁基超导材料除基础物性研究意义外,其在液氮和制冷机工作温区的良好性能还是吸引了人们的很大关注,成为实用超导材料研究的新前沿之一.但总体上,该类材料在低温强磁场下的性能仍未超过铜氧的RE123材料,而且其临界温度仍未突破标志性的液氮温区,且含有毒性的As元素限制了人们对其

产业化的兴趣。值得指出的是,最近南京大学闻海虎课题组^[49]通过热压方法合成了(Cu,C)Ba-Ca-Cu-O超导体, T_c 高达116 K, 它不含毒性元素且在77 K下具有很高的不可逆磁场,可能是具有很好应用潜能的高温超导材料。

为了使2G-HTS更广泛应用于各类强电器件特别是强磁场磁体,人们发展了各种有效的人工钉扎技术,使其外加平行 c 轴磁场的磁通钉扎力密度 F_p 在77 K下得到了极大的改善。目前最强的人工调制是将15%~20%Zr元素掺杂到RE123薄膜,由此获得了破纪录的钉扎力密度,液氮温度高达1700 GN/m³ ($B \parallel c$ 轴),为4.2 K下NbTi最高钉扎力密度的100倍。同时类似的掺杂技术还大大改进了超导带材的磁传输各向异性 and 厚度效应。通过改进的MOCVD和REC工艺,美国休斯顿大学和韩国SuNAM分别成功地获得了超导层厚度5 μm 左右的2G-HTS带材,单位宽临界电流高达1300~1500 A/cm(77 K, 自场),带材性价比也因此得到了大幅度的提升。

近年来,世界各地在2G-HTS带材产业关键技术和单位宽载流能力等性能指标方面都取得了长足的进步,令人欣喜地看到我国在MOD, MOCVD和PLD三种技术路线的产业化攻关上也取得了重要突破,赶上了世界发展的步伐。特别是在低成本化学技术路线上,形成了完全自主知识产权的关键工艺并建立了特色的千米级生产线,性能指标处于该领域的国际领先水平。随着2G-HTS带材技术进步和性价比提高,世界各地的科研机构纷纷开展基于RE123超导带材的超导磁体研制。人们使用RE123带材直接绕制成全高温超导的强磁体,或在低温超导磁体背景场中内插RE123带材绕制的高温超导磁体,不断打破超导强磁场的世界纪录。目前,世界上最强稳态45 T的强磁场主要由常规铜导体实现的,但由于其需要庞大的电源和水冷系统,功耗高、运行维护困难等,发展全高温超导磁体和低高温混合超导磁体技术已经成为获得20 T以上稳态强磁场的趋势,2G-HTS带材将起到越来越重要的作用。

参考文献

- Bondarenko S I, Kovrya V P, Krevsun A V, et al. High-temperature superconductors of the family (RE)Ba₂Cu₃O_{7- δ} and their application. *Low Temp Phys*, 2017, 43: 1125–1151
- Senatore C, Alessandrini M, Lucarelli A, et al. Progresses and challenges in the development of high-field solenoidal magnets based on RE123 coated conductors. *Supercond Sci Technol*, 2014, 27: 103001
- Cai C B, Liu Z Y, Lu Y M, et al. Evolvement and prospect of practical superconducting materials (in Chinese). *Mater Chin*, 2011, 30: 1–9 [蔡传兵, 刘志勇, 鲁玉明, 等. 实用超导材料的发展演变及其前景展望. *中国材料进展*, 2011, 30: 1–9]
- Cai C B, Pan C Y, Liu Z Y, et al. High temperature superconducting coated conductors (in Chinese). *Prog Phys*, 2007, 27: 467–490 [蔡传兵, 潘成远, 刘志勇, 等. 高温超导涂层导体-RE123 双轴织构技术及其发展状态. *物理学进展*, 2007, 27: 467–490]
- Huang H, Yao C, Dong C, et al. High transport current superconductivity in powder-in-tube Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ tapes at 27 T. *Supercond Sci Technol*, 2018, 31: 015017
- Christoph M B. Characterization of High Temperature Superconductor Cables for Magnet Toroidal Field Coils of the DEMO Fusion Power Plant. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2016. 79–147
- Bussmann-Holder A, Keller H, Bianconi A. High- T_c Copper Oxide Superconductors and Related Novel Materials. Berlin: Springer Series in Materials Science, 2017
- Crisan A. Vortices and Nanostructured Superconductors. Berlin: Springer International Publishing, 2017
- Foltyn S R, Civale L, Macmanusdriscoll J L, et al. Materials science challenges for high-temperature superconducting wire. *Nat Mater*, 2007, 6: 631–642
- Yoon S, Kim J, Cheon K, et al. 26-T 35-mm all-REBCO multi-width no-insulation superconducting magnet. *Supercond Sci Technol*, 2016, 04LT04
- Liu J H, Cheng J S, Wang Q L, et al. Research progress and application of high-field superconducting magnets (in Chinese). *Adv Technol Electr Eng Energ*, 2017, 36: 1–13 [刘建华, 程军胜, 王秋良, 等. 高场超导磁体研究进展及其应用. *电工电能新技术*, 2017, 36: 1–13]
- Obradors X, Puig T. Coated conductors for power applications: Materials challenges. *Supercond Sci Technol*, 2014, 27: 044003
- Larbalestier D, Curevich A, Feldmann D M, et al. High- T_c superconducting materials for electric power applications. *Nature*, 2001, 414: 368

- 14 Tsuchiya K, Kikuchi A, Terashima A, et al. Critical current measurement of commercial REBCO conductors at 4.2 K. *Cryogenics*, 2017, 85: 1–7
- 15 Service R F. Superconductivity: New wave of electrical wires inches closer to market. *Science*, 2005, 308: 348
- 16 Tsuchiya K, Kikuchi A, Terashima A, et al. Critical current characterization of commercial REBCO coated conductors at 4.2 and 77 K. *IEEE Trans Appl Supercon*, 2017, 27: 6600205
- 17 Xu A, Delgado L, Gharahcheshmeh M H, et al. Strong correlation between $J_c(T, H||c)$ and $J_c(77\text{ K}, 3\text{ T}||c)$ in Zr-added (Gd, Y) BaCuO coated conductors at temperatures from 77 K down to 20 K and fields up to 9 T. *Supercond Sci Technol*, 2015, 28: 082001
- 18 Selvamannickam V, Gharahcheshmeh M H, Xu A, et al. High critical currents in heavily doped (Gd,Y) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor tapes. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 543–870
- 19 Gupta A, Jagannathan R, Cooper E I, et al. Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors. *Appl Phys Lett*, 1988, 52: 2077–2079
- 20 Araki T, Hirabayashi I. Review of a chemical approach to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -coated superconductors—Metalorganic deposition using tri-fluoroacetates. *Supercond Sci Technol*, 2003, 16: R71
- 21 Obradors X, Puig T, Pomar A, et al. Progress towards all-chemical superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -coated conductors. *Supercond Sci Technol*, 2006, 19: S13–S26
- 22 Li M, Yang W, Shu G, et al. Controlled-growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ film using modified low-fluorine chemical solution deposition. *IEEE Trans Appl Supercon*, 2015, 25: 6601804
- 23 Gu Z, Cui C, Yu J, et al. Direct observation of wrinkling and healing evolution for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ precursor films prepared by the metalorganic solution method. *IEEE Trans Appl Supercon*, 2016, 26: 7201807
- 24 Gu Z H, Yang W T, Bai C Y, et al. Transient liquid assisted nucleation mechanism of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in coated conductor films derived by BaF_2 process. *Chin Phys B*, 2015, 24: 413–418
- 25 Li M J, Liu Z Y, Bai C Y, et al. Artificial control for nucleation and growth rate of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors prepared by low fluorine chemical solution deposition. *Physica C*, 2017, 537: 29–33
- 26 Blatter G, Feigel'Man M V, Geshkenbein V B, et al. Vortices in high-temperature superconductors. *Rev Mod Phys*, 1994, 66: 1125–1388
- 27 Tachiki M, Takahashi S. Anisotropy of critical current in layered oxide superconductors. *Solid State Commun*, 1989, 72: 1083–1086
- 28 Cai C, Holzapfel B, Hänisch J, et al. Direct evidence for tailorable flux-pinning force and its anisotropy in $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ multilayers. *Phys Rev B*, 2004, 70: 212501
- 29 Hänisch J, Cai C, Stehr V, et al. Formation and pinning properties of growth-controlled nanoscale precipitates in $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ transition metal quasi-multilayers. *Supercond Sci Technol*, 2006, 19: 534
- 30 Cai C B, Holzapfel B, Hänisch J, et al. Magnetotransport and flux pinning characteristics in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R=\text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}$) and $(\text{Gd}_{1/3}\text{Eu}_{1/3}\text{Nd}_{1/3})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ high- T_c superconducting thin films on $\text{SrTiO}_3(100)$. *Phys Rev B*, 2004, 69: 104531
- 31 MacManus-Driscoll J L, Foltyn S R, Jia Q X. Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{BaZrO}_3$. *Nat Mater*, 2004, 3: 439–443
- 32 Kwok W K, Welp U, Glatz A, et al. Vortices in high-performance high-temperature superconductors. *Rep Prog Phys*, 2016, 79: 116501
- 33 Xu A, Delgado L, Khatri N, et al. Strongly enhanced vortex pinning from 4 to 77 K in magnetic fields up to 31 T in 15 mol% Zr-added (Gd, Y)-Ba-Cu-O superconducting tapes. *APL Mater*, 2014, 2: 368
- 34 Palau A, Valles F, Rouco V, et al. Disentangling vortex pinning landscape in chemical solution deposited superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films and nanocomposites. *Supercond Sci Technol*, 2018, 31: 034004
- 35 Nakaoka K, Yoshida R, Kimura K, et al. Another approach for controlling size and distribution of nanoparticles in coated conductors fabricated by the TFA-MOD method. *Supercond Sci Technol*, 2017, 30: 055008
- 36 Eley S, Leroux M, Rupich M W, et al. Decoupling and tuning competing effects of different types of defects on flux creep in irradiated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors. *Supercond Sci Technol*, 2017, 30: 015010
- 37 Rupich M W, Sathyamurthy S, Fleshler S, et al. Engineered pinning landscapes for enhanced 2G coil wire. *IEEE Trans Appl Supercon*, 2016, 26: 6601904
- 38 Kim K, Bhattarai K R, Jang J Y, et al. Design and performance estimation of a 35 T 40 mm no-insulation all-REBCO user magnet. *Supercond Sci Technol*, 2017, 30: 065008
- 39 Uglietti D, Bykovsky N, Wesche R, et al. Development of HTS conductors for fusion magnets. *IEEE Trans Appl Supercon*, 2015, 25: 1–6
- 40 Fu Y, Wang Y, Kan C, et al. Simulations of bending and twisting mechanical characteristics of a cable strand made of REBCO conductors at cryogenic temperatures. *IEEE Trans Appl Supercon*, 2017, 27: 1–5
- 41 Zeng L, Lu Y M, Liu Z Y, et al. Surface texture and interior residual stress variation induced by thickness of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films. *J Appl Phys*, 2012, 112: 189

- 42 Jia Q X, Foltyn S R, Arendt P N, et al. High-temperature superconducting thick films with enhanced supercurrent carrying capability. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 1601
- 43 Sun M J, Yang W T, Liu Z Y, et al. Ag doping effects on $\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ multilayers derived by low-fluorine metalorganic solution deposition. *Mater Res Express*, 2015, 2: 096001
- 44 Lin J, Yang W, Gu Z, et al. Improved epitaxial texture of thick $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with periodic stress releasing. *Supercond Sci Technol*, 2015, 28: 045001
- 45 Lin J, Liu X, Cui C, et al. A review of thickness-induced evolutions of microstructure and superconducting performance of $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductor. *Adv Manuf*, 2017, 5: 165–176
- 46 Selvamanickam V, Gharahcheshmeh M H, Xu A, et al. Critical current density above 15 MA cm^{-2} at 30 K, 3 T in $2.2 \mu\text{m}$ thick heavily-doped $(\text{Gd,Y})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor tapes. *Supercond Sci Technol*, 2015, 28: 072002
- 47 Malozemoff A P. Progress in American superconductor's HTS wire and optimization for fault current limiting systems. *Physica C*, 2016, 530: 65–66
- 48 Dürrschnabel M, Aabdin Z, Bauer M, et al. $\text{D}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting coated conductors with critical currents exceeding 1000 A cm^{-1} . *Supercond Sci Technol*, 2012, 25: 105007
- 49 Zhang Y, Liu W, Zhu X, et al. Unprecedented high irreversibility line in nontoxic cuprate superconductor $(\text{Cu,C})\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11+\delta}$. 2018, arXiv:1805.05830

补充材料

- 图 S1 各类实用超导材料(包括 NbTi, MgB_2 , Bi2223, RE123 等)的临界温度 $T_c(B, J)$ 、上临界磁场 $B_{c2}(T, J)$ 和临界电流密度 $J_c(T, H)$ 三维图
- 图 S2 第二代高温超导带材的基本结构和双轴织构示意图
- 图 S3 第二代高温超导带材建立双轴织构的 3 种技术路线
- 图 S4 RE123 多层膜磁通钉扎力密度 F_p (多层 TL/单层 SL)的可调制及其各向异性
- 图 S5 Hf 元素掺杂的 Y123 薄膜与纯 Y123 薄膜(空心)临界电流密度磁传输各向异性
- 图 S6 不同维度缺陷产生的磁通涡旋线钉扎效应示意图
- 表 S1 适于超导层外延生长的产业化方法

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “强磁场用第二代高温超导带材研究进展与挑战”

Advance and challenge of secondary-generation high-temperature superconducting tapes for high field applications

Chuanbing Cai^{1,2*}, Changxin Chi¹, Minjuan Li¹, Zhiyong Liu^{1,2}, Yumin Lu^{1,2}, Yanqun Guo^{1,2*}, Chuanyi Bai^{1,2}, Qi Lu^{1,2} & Wenzhi Dou²

¹ Shanghai Key Laboratory of High Temperature Superconductors, Physics Department, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

² Shanghai Creative Superconductor Technologies Co. Ltd., Shanghai 201401, China

* Corresponding authors, E-mail: cbcai@shu.edu.cn; yqguo@shu.edu.cn

High-field magnet application is one of most driving forces for the development of high temperature superconducting (HTS) materials. Recently, the magnet consisting of $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ based coated conductors (RE123, also called as secondary-generation high-temperature superconducting tapes, 2G-HTS) has exhibited the magnetic field as high as 26.4 T, over than the limit of conventional $\text{NbTi-Nb}_3\text{Sn}$ magnets. As well, an overall superconductor magnet consisting of a 2G-HTS magnet inserted into the background with low temperature superconducting magnetic field of 17 T gave rise to the magnetic field up to 32 T, reaching a new world record with regard of all superconductor magnets.

In reality, these breakouts take place thanks to the latest advances in practical HTS materials, showing the promising future for power applications. The great advantages and promising prospects of RE123 coated conductors over than other practical superconducting materials have spurred the related researches and rapid development of this field worldwide recently. The further development, however, will depend on the fundamental properties, producing yield, and optimum performance/price etc.

In the present paper we give a brief introduction to RE123 coated conductor and its typical structure, as well as main technical routes for the scale-up preparation. We introduce the status and development for RE123 coated conductors around the world, including the existing research institutions and technologies they employed. In past decade, people have tested a variety of thin film techniques to realize the biaxial textured RE123 coated conductors epitaxially grown on flexible metallic tapes. For the most institutions working on the preparation of RE123 coated conductor, both IBAD and RABiTS have been used as popular technical routes due to their availability of long textured substrates, the feasibility of controlled buffer growth and the potential for cost-effective processing.

At the same time, various thin film coating techniques including sputtering, pulse laser deposition (PLD), metallorganic chemical vapor or solution depositions (MOCVD, MOD) are employed to prepare the coated conductors for both buffer layers and superconducting layers. Particularly, some emerged MOD technologies for preparing superconducting layer with organic addition into the precursor solution or reduced fluorine content precursor solution have been addressed, due to their great potential for a cost-effective and rapid technical route to prepare RE123 coated conductor.

It is also demonstrated that the considerable efforts for artificial flux pinning in RE123 coated conductor by introducing nanoparticles and substrate surface decoration have effectively improved the J_c value of RE123 under applied magnet field. The thickness effect of 2G-HTS is also an important issue, because in most case the critical current density would decrease while the thickness of superconducting layer increases. Such an effect may be suppressed with controlled techniques and microstructures or compositions. The coated conductors may maintain good biaxial texture as the thickness of superconducting layer increase from 1 to 5 μm , leading to huge increase in current-carrying capability of resultant 2G-HTS tape.

It is believed that the mechanical properties of 2G-HTS tape are better than 1G-HTS tape, which is very important during the magnet coil winding. Excessive stress relief or Lorentz force would make coils split or deformed. To improve the anisotropy and mechanical properties, people have designed various types of practical conductors with RE123 tape stacks or metal tubes covered. Moreover, the welding technique of 2G-HTS tape is investigated due to importance on improving the usage rate of short tapes.

In summary, the present review introduces the state of the art of 2G-HTS tape and relevant key science and technical issues, including the technical routes, artificial flux pinning, field dependence and thickness induced degradation of critical current density, joint technologies, as well as power applications, especially in the field of HTS magnet.

high-temperature superconductors, superconducting strong magnet, secondary-generation high temperature superconducting tape, flux pinning

doi: 10.1360/N972018-00687