

铁基超导线带材研究现状及展望*

张现平^{1,2} 马衍伟^{1,2,†}

(1 中国科学院电工研究所 北京 100190)

(2 中国科学院大学 北京 100049)

2020-06-16收到

† email: ywma@mail.iee.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20201102

Recent developments of iron-based superconductor wires and tapes

ZHANG Xian-Ping^{1,2} MA Yan-Wei^{1,2,†}

(1 Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

摘要 铁基超导体具有极高的上临界磁场、较小的各向异性、简单的制备工艺等优点,在高场超导磁体、核磁共振谱仪、可控核聚变装置、高能粒子加速器等领域具有重要的应用前景。为满足上述高场强电应用需求,必须制备出高性能超导线带材。文章详细介绍了多种体系铁基超导线带材的研究进展,分析当前线带材研究中存在的问题,提出改善线材传输性能的途径,并对铁基超导线材的发展趋势进行展望。

关键词 铁基超导体, 线带材, 临界电流密度

Abstract Iron-based superconductors have many attractive properties such as high critical field, small anisotropy, and ease of fabrication, so they have great potential for future use in ultra-high field magnets, nuclear magnetic resonance spectrometers, controllable fusion devices and high energy particle accelerators. For these electrical applications it is very important to develop wires and tapes with a large current carrying capacity. Here we provide a background introduction and review recent achievements in the fabrication of iron-based superconducting wires and tapes. Current problems that still have to be solved are discussed, and further improvements for large-scale applications are proposed.

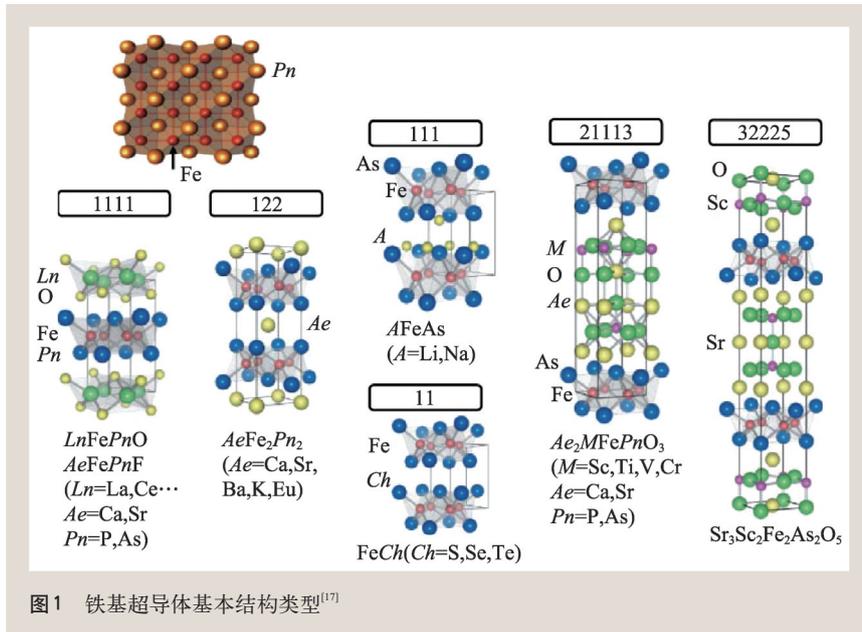
Keywords iron-based superconductor, wires and tapes, critical current density

1 引言

超导体的发现已经有一百多年的历史^[1],新型铁基超导体的发现再次激起了国际超导界的强烈关注。2008年2月,日本东京工业大学Hosono研究组在 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 中发现其 T_c 达到了26 K^[2]。同年3月,中国科学院物理研究所(以下简称中科

院物理所)王楠林研究组采用 Fe_2O_3 作为提供氧元素的原材料成功合成了 $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1-\delta}$ 超导体^[3],中国科学技术大学陈仙辉等人合成得到了 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 超导体,其临界转变温度提高至43 K^[4]。4月,中科院物理所任治安等人又利用高压合成技术将含有氧空位 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 超导体的 T_c 提高至55 K^[5]。2012年清华大学王庆艳等人在 SrTiO_3 单晶衬底上制备的单层 FeSe 薄膜的 T_c 被提升至77 K^[6]。

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2017YFE0129500)、国家自然科学基金(批准号: U1832213, 51677179)资助项目



除了 T_c 被不断提高, 科学家们还陆续发现了多种其他结构的铁基超导体。2008年5月, 德国 Rotter 等人制备的 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 的 T_c 高达 38 K^[7], 中科院物理所王楠林研究组制备的 $Sr_{1-x}K_xFe_2As_2$ 样品的 T_c 也高达 37 K^[8]。同年7月, 中国台湾中央研究院吴茂昆研究组首次报道 FeSe 化合物在 8 K 的温度下出现了超导电性^[9], 日本国立材料科学研究所 Mizuguchi 等人发现当对 $FeSe_{1-x}$ 施加 1.48 GPa 压力时, T_c 会上升到 13.5 K^[10]。美国杜兰大学 Fang 等人将 Te 引入 FeSe, 得到的 $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ 样品的 T_c 达到 15.2 K^[11]。9月, 中科院物理所靳常青研究组发现将 Li^+ 结合到 FeAs 导电层中形成 $LiFeAs$ 晶体的 T_c 可达到 18 K^[12]。2010年10月, 中科院物理所郭建刚等人发现在 FeSe 晶格层中间插入钾原子层, 可得到基本层为 FeSe 的新型 $K_xFe_2Se_2$ 体系, 且其 T_c 可达 30 K^[13]。2014年后, 科学家们又陆续发现了 T_c 在 20—40 K 的 112 体系^[14] 和 T_c 在 31—36 K 的 1144 体系^[15]。

2 铁基超导体的结构

迄今为止已有上百种铁基超导体被发现, 这些超导体的晶体结构都为层状, 如都含有 Fe 和氮

族(P, As)或硫族元素(S, Se, Te), Fe 离子排列方式为上下两层正方点阵, 氮族或硫族离子层被夹在 Fe 离子层间。导电层以及为导电层提供载流子的载流子库层交叉堆叠, 并由于载流子库层的不同形成各种体系的铁基超导体^[16]。已发现的铁基超导体大体可分为如图 1 所示的 5 种结构。它们分别是:

(1) 1111 型。该类化合物具有 ZrCuSiAs 四方晶系结构, 空间群为 P4/nmm。化学式为 $LnFePnO_{1-x}F_x$ ($Pn=P, As; Ln=$

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd 等), 代表性化合物是 $LaFeAsOF$ 、 $SmFeAsOF$ 。该类化合物的 T_c 最高可达 55 K;

(2) 122 型。该类化合物具有 $ThCr_2Si_2$ 四方晶系结构, 空间群为 I4/mmm。化学式为 $AeFe_2Pn_2$ ($Pn=P, As; Ae=Sr, Ba, Ca, La, Ce, Pr, Eu$ 等), 代表性化合物是 $SrFe_2As_2$, $BaFe_2As_2$, KFe_2Se_2 。该类化合物中空穴型掺杂化合物的 T_c 最高可达 38 K, 电子型掺杂化合物的 T_c 最高可达 23 K, 由 FeSe 作为导电层构成的 122 化合物的 T_c 最高可达 30 K;

(3) 111 型。该类化合物具有 PbFCl 结构, 空间群为 P4/nmm。化学式为 $AFeAs$ (A 为碱金属), 代表性化合物是 $LiFeAs$, $NaFeAs$ 。该类化合物的 T_c 最高为 18 K;

(4) 11 型。该类化合物具有 β -PbO 结构, 空间群为 P4/nmm。化学式为 $Fe_{1+x}Se$, Se 位可掺杂 Te 或者 S。代表性化合物是 $FeSe$, $FeSeTe$ 。该类化合物常压下最高 T_c 可达 15.2 K;

(5) 新型结构超导体。如以 $Sr_3Sc_2O_5Fe_2As_2$ 为代表的 32522 相, 以 $Sr_4Sc_2O_6Fe_2P_2$ 为代表的 42622 相, 以 $La_3O_4Ni_4P_2$ 为代表的 3442 相, 以 $CaFeAs_2$ 为代表的 112 相, 以 $CaKFe_4As_4$ 为代表的 1144 相等。

3 铁基超导线材制备方法

随着对铁基超导体研究的不断深入,科学家们发现与低温及铜氧化物超导体相比,铁基超导体具有许多明显的优势^[18]:(1)上临界场极高(100—250 T),远高于 MgB_2 (40 T)和传统低温超导体 NbTi (11 T)与 Nb_3Sn (23 T),在 20 K 时其上临界场仍高达 70 T;(2)各向异性较低 ($1 < \gamma_H < 2$, 122 体系),远小于铜氧化物超导体的各向异性 ($5 < \gamma_H < 20$);(3)本征磁通钉扎能力强,其高场下临界电流密度 (J_c) 仍能保持较高水平。这意味着铁基超导材料在高场领域具有独特的应用优势,如高场超导磁体、核磁共振谱仪、可控核聚变装置、高能粒子加速器等^[19]。

对于超导材料而言,为了获得大规模强电应用,如制造超导电缆、绕制超导磁体等,就必须研制出高性能的线材或带材,这也是铁基超导材料走向强电应用的基础。由于铁基超导材料硬度高且具有脆性,难以塑性变形加工,因此不能采用制备 NbTi 和 Nb_3Sn 超导线时使用的金属塑性变形工艺。对于陶瓷性超导材料,其超导线材通常有如下两种制备方法^[20]:

(1)粉末装管法。该方法是为加工塑性差的超导材料而设计的,通过将脆性粉末装入金属管,然后经过机械加工成为线材。该方法由于工艺简单、成本低廉,已成功应用于 Bi 系超导线材和 MgB_2 超导线材的商业化制备。粉末装管法又分为原位法和先位法,原位法是将原料粉末均匀混合后装入金属管中,通过机械加工制成线带材后进行热处理形成超导线带材,它具有工艺简单的优点,但容易在超导芯中形成孔洞、杂相等缺陷;先位法是将已烧结成超导相的粉末装入金属管中进行机械加工制成超导线带材,优点在于可获得较高纯度和更高致密度的超导芯。铁基超导材料与 Bi2223 超导材料的晶粒均为片状,加工特性基本相似,另外,铁基超导体的超导电流在通过大角度晶界时受到的衰减相对较小^[21],因此粉末装管工艺非常适合铁基超导线带材的制备研究。从未来实际应用来看,采用粉末装管制备铁基超导线材非

常有吸引力,机械加工工艺简单,容易实现规模化生产,这也是目前制备铁基超导线材的主要方式,中国科学院电工研究所(以下简称中科院电工所)、日本国立材料研究所、日本东京大学、美国佛罗里达州立大学、美国俄亥俄大学、意大利热那亚大学等均采用这种工艺成功制备了铁基超导线材。

(2)涂层导体制备技术。该技术是针对钇钡铜氧(YBCO)超导材料晶粒间结合较弱、难以用传统的粉末装管工艺而发展起来的方法,其带材采用薄膜外延生长技术,通过在金属基带上连续沉积薄膜的方式获得。带材所用基带主要分为离子束辅助沉积和轧制辅助双轴织构化基带两大类,沉积超导层主要通过脉冲激光沉积、金属有机化学气相沉积、以及电子束共蒸发技术等。与粉末装管法制备的铁基线带材相比,铁基超导涂层导体的性价比较低,这主要是由于涂层导体薄膜技术工艺复杂、制造成本高造成的。当前包括中科院电工所、美国 Brookhaven 国家实验室、德国 IFW 研究所、日本东京工业大学等单位都在金属基带上开展了铁基超导薄膜制备研究,但尚未有长线研制方面的报道。

4 影响铁基超导线材传输性能的因素

对于采用粉末装管法制备的铁基超导线材,影响其传输性能的因素包括两类:一个是铁基超导材料固有的性质,另一个是粉末装管法带来的问题。铁基超导材料具有晶界弱连接特性,如 122 体系铁基超导体晶界临界夹角大约为 9° ^[21]。所以超导芯织构化对线材来说非常关键,中科院电工所先后采用平辊轧制和热压等工艺在带材的超导芯中形成了 c 轴织构,显著提高了线材的传输性能^[22, 23]。日本东京大学 Pyon 等人则通过在拉拔过程中引入织构化提高了圆线的临界电流密度^[24]。除了晶界弱连接问题,合成高纯超导相的难易程度及其稳定性是影响铁基超导线材传输性能的另一问题,不同的铁基超导体具有显著差别。

粉末装管工艺涉及的问题则包括包套材料、致密度、微裂纹等问题。在采用粉末装管法制备铁基超导线材的早期阶段,人们发现包套材料与

超导芯之间存在反应层,不但在超导芯中形成杂相,还会阻碍电流在包套材料和超导芯之间的传输。经过不断地探索,中科院电工所率先发现是一种比较适合包套材料,基本不与超导芯发生反应^[25]。为了提高超导芯的致密度,研究者们先后采用先位法^[26]、冷压^[27]、热压^[28]、热等静压^[29]等方式进行了尝试,并证实超导芯致密度和线材传输性能密切相关。

对于采用涂层导体工艺制备的带材来说,影响其传输性能的因素很多,一方面来自于镀膜工艺,不同镀膜工艺制备的带材的传输性能差别较大;另一方面来自于镀膜时的工艺控制,包括环境气氛、基板温度、薄膜成分、磁通钉扎中心等。如在采用单晶基板制备铁基超导薄膜时,人们就发现薄膜的成分对其传输性能有显著的影响^[30]。在金属基带上制备铁基超导薄膜时,还需要解决薄膜与基带的晶格结构匹配、增强薄膜与基带结合力等问题^[31]。

5 铁基超导线材制备研究

自2008年首根铁基超导线材被成功制备后,中国、美国、日本、欧洲等多个著名超导研究组展开了线材相关研究,并取得一定进展^[32]。

5.1 1111体系铁基超导线材

1111体系超导体具有较高的转变温度(55 K),同时该体系制备时的原料大部分是氧化物,在空

气中较为稳定,因而对于产业化生产具有较大吸引力。

2008年4月,中科院电工所采用原位法制备了以 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 为超导芯的线材,磁化测量表明其 T_c 为24 K,但表现出严重的弱连接行为^[33]。随后他们尝试采用临界转变温度更高的 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 制备线材,虽然 T_c 可以达到52 K,但含有较多的SmOF和SmAs等杂质,仍然未能测得传输电流。西南交通大学赵勇课题组研究了 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 线材超导芯中晶粒的晶内临界电流峰值效应,并采用磁化法对晶间临界电流进行了分析,结果显示晶间电流几乎为零^[34]。

2009年,针对1111体系铁基超导体组成元素性质活泼、易与包套材料发生反应的问题,中科院电工所研究了Ta, Fe和Nb作为包套材料对 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 线材的影响,提出由于组成元素活性较大,最终热处理温度太高时不利于生成高纯超导相^[35]。2010年中科院电工所采用Ag作为包套材料,在850—900 °C制备了Ag包套的 $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ 超导线材,这个温度远低于 $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ 常用的合成温度1150—1250 °C^[5],证明了 $\text{SmFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ 超导线材低温退火的可行性,并首次在1111体系中检测到传输电流,达到1300 A/cm² (4.2 K, 自场)(图2)^[36]。

2011年,为了降低线材超导芯中的杂相含量,日本庆应大学采用先位法制备了 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 线材,传输 J_c 达到4000 A/cm² (4.2 K, 自场),他们认为 SmF_3 的使用可以有效补充F元素,避免超导转变温度的降低^[37]。2012年,中科院电工所首先合成了 $\text{Sm}_{3-2x}\text{Fe}_{1+2x}\text{As}_3$,然后加上 Fe_2O_3 和 SmF_3 一起作为前驱粉来制备 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 线材,结果表明在改进的工艺条件下, $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 传输 J_c 可提高到4600 A/cm² (4.2 K, 自场)^[38]。2013年,中科院电工所在Sn掺杂的基础上,采用短时高温快烧的工艺进一步提高了 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 带材的性能^[39],传输 J_c 在4.2 K自场下提高到22000 A/cm²。Sn的添加一定程度上减少了F损失,提高了零场下的临界电流,但由于晶界耦合较差,高场下临界电流仍然较低。2014

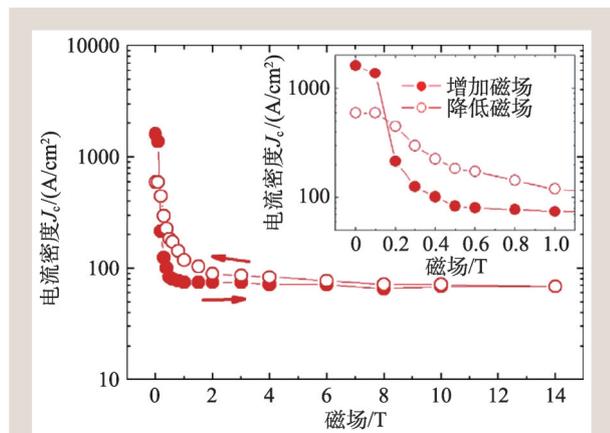


图2 在1111体系铁基超导线材首次测得的传输电流数据^[36]

年,中科院电工所为了进一步减少 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 线材中的杂相,在第一步合成 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 前驱粉的基础上,又增加了锡在预烧结步骤对前驱粉进行处理。这种制备 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 超导线带材的新工艺减少了晶间分布的 FeAs 非晶相,进一步增加了超导晶粒的连接性,所制备的超导带材 J_c 被提高到 34500 A/cm^2 (4.2 K, 自场)^[40]。2015年他们还探索了一种 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下低温常规烧结工艺,制备出了 Fe 包套 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 带材^[41],在 4.2 K 自场下传输 J_c 达到 39500 A/cm^2 。2016年中科院电工所采用低温热压工艺制备了 Cu 包套的 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 带材,其 J_c 在 4.2 K、自场下达到 23700 A/cm^2 ^[42],展示了铜作为 1111 体系超导线材包套材料的可行性。

$\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 带材临界电流提升缓慢的原因主要有两个方面:一是样品中存在大量的杂相,阻碍了超导电流传输;二是晶粒未得到有效排列,超导电流在晶界处衰减严重。提高 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 线材在磁场下的临界电流,关键在于稳定样品中 F 的含量、优化原料配比、探索退火工艺等,在线材中获得高纯超导相,同时通过织构化减小晶粒之间的夹角、改善晶界弱连接问题。

1111 体系涂层导体方面研究较少。德国德累斯顿 IFW 研究所 Iida 等人在 2014 年采用分子束外延工艺在 $\text{IBAD-MgO-Y}_2\text{O}_3$ 基带上制备了 $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ 薄膜^[43],该薄膜有良好的 c 轴织构,但面内织构较差,5 K 自场中磁化 J_c 约 7104 A/cm^2 。

5.2 122 体系铁基超导线材

相对于 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 超导体,122 型 $(\text{Sr}/\text{Ba})_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 超导体具有低各向异性、不含难控制的 F 元素等优势,其线带材传输电流提高较快。

2009 年中科院电工所采用原位粉末装管工艺率先制备了 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 线材,但由于使用了 Nb 作为包套材料,在超导芯和包套材料之间生成了反应层,导致样品中存在较多的杂相,超导芯致密度也不高,最终未能测得传输电流^[44]。2010

年,他们又率先使用 Ag 作为包套材料制备出 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 带材,虽然同样使用了原位粉末装管工艺,但经过 $900 \text{ }^\circ\text{C}/35 \text{ h}$ 热处理后超导芯与银之间未发现反应层,在国际上首次测得了 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 超导带材的传输电流^[25]。

为了解决原位粉末装管法制备的线带材超导芯中存在的杂相多、密度低等问题,中科院电工所在 2010 年采用先位法制备了 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 线材,大幅度提高了 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 线材超导芯的纯度和致密度^[26],将样品的 J_c 提高到 3750 A/cm^2 。2011 年,为了提高晶粒连接性,日本国立材料研究所 Togano 等人采用熔融的方式并把银作为添加剂制备了 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 前驱粉,然后将前驱粉装入银管,制备了 J_c 在 4.2 K、自场下达到 10^4 A/cm^2 的 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 线材^[45]。中科院电工所为了改善晶界弱连接,通过轧制的方式加强了带材超导芯的 c 轴织构^[22],并采用 Pb 掺杂和高温热处理提高了晶粒连接性,将带材的 J_c 提高至 5000 A/cm^2 (4.2 K, 自场)。随后在 Sn 掺杂的 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 轧制带材上,进一步提高至 $2.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ (4.2 K, 自场)^[46]。

2012 年,为了获得更高的超导芯致密度,提高晶粒连接性,美国佛罗里达州立大学 Weiss 等人使用 Cu/Ag 复合包套制备 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 线材后,将线材在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 192 MPa 下进行了热等静压烧结,其线材的 J_c 达到 $8.5 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ (4.2 K, 10 T)^[29]。这表明通过增加超导芯致密度可以显著提高晶粒之间的连接性,增加超导电流传输通道。2013 年中科院电工所研究了冷压工艺对 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 带材 J_c 的影响,发现冷压能够有效提高带材超导芯的致密度,显著提高其临界电流密度^[27]。他们还首次制备了多芯铁基超导线材,与单芯超导线材相比,多芯线材的磁场依赖性更弱,这可能与多芯线材中晶粒更小、晶界更多有关。

在提高超导芯致密度的基础上减小晶界夹角是提高 122 铁基超导线材性能的重要途径。2014 年中科院电工所率先采用热压工艺制备了具有较高致密度和织构化程度的 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 超导带材。热压后超导芯中的晶粒发生扭曲,填补了孔

洞等缺陷,大幅度提高了致密度^[28],并首次将122型铁基超导带材的 J_c 提高至 10^5 A/cm² (4.2 K, 10 T)的实用化水平^[23]。随后他们进一步优化了热压工艺,将 $Sr_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 超导带材的 J_c 提升至 1.2×10^5 A/cm² (4.2 K, 10 T)^[47]。实验结果证实,在样品超导芯致密度稳定后,其织构化程度仍然会显著影响线带材的临界电流密度。2015年日本东京大学Pyon等人采用热等静压法制备了 $Sr_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 线材,线材超导芯致密度较高,但其 J_c 仅为 10^4 A/cm² (4.2 K, 10 T)^[24]。这表明虽然热等静压法是制备铁基超导圆线的有效工艺,但是还需要对超导芯微观结构进行控制,加强晶粒间的耦合,进一步提高其传输性能。

为了降低铁基超导线材的制备成本,中科院电工所在2015年采用Cu作为包套材料制备了 $Sr_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 带材,为了防止超导芯与包套材料发生反应,使用热压工艺在700—800 °C对带材进行了热处理^[48],其 J_c 在4.2 K、10 T下达到31000 A/cm²,证实Cu可以作为包套材料制备122体系铁基超导线材。2016年他们优化了带材的热处理温度^[49],制备的带材在4.2 K、10 T下 J_c 达到35000 A/cm²。为了提高铁基超导线材的机械强度,中科院电工所还采用蒙乃尔/银作为复合包套制备了 $Sr_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 带材^[50]。研究表明,超导芯的硬度与 J_c 关系密切,高强度包套材料有助于提高超导芯致密度,从而提高其 J_c 。这也从采用不锈钢/银复合包套制备的 $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 带材样品

中得到证实^[51]。

2018年,中科院电工所通过分析 $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 超导体的晶粒大小及晶界特点,提出了采用热压工艺制备 $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 带材的优化方案,将 J_c 提高至 1.5×10^5 A/cm² (4.2 K, 10 T)^[52]。这是目前国际上在铁基超导带材中报道的 J_c 的最高纪录值,展示出铁基超导线材在高磁场领域极大的应用潜力(图3)。

2019年中科院电工所探索了常压条件下制备Cu/Ag复合包套 $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 带材的工艺,受限于Cu/Ag合金的熔点,带材处理温度被限定在740 °C以下。为了提高晶粒连接性及超导芯相纯度,在带材制备过程中加入了前置热处理工艺,将Cu/Ag复合包套 $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 带材的 J_c 提高至 4.9×10^4 A/cm² (4.2 K, 10 T)^[53]。这为通过复合包套制备高性能铁基超导线材提供了思路。接着中科院电工所采用热等静压工艺进一步提高了Cu/Ag复合包套 $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 带材的 J_c ,达到 5.8×10^4 A/cm² (4.2 K, 10 T)^[54]。微观结构分析证实,热等静压工艺制备的带材中不但具有高压带来的极高的致密度,还具有平辊轧制引起的良好的晶粒取向。因此,热等静压工艺是未来批量制备高性能铁基超导带材的可选途径。

相对于其他体系的铁基超导体,122体系铁基超导线材的临界电流密度提高较快,这与其容易制备高纯超导相有关。鉴于目前122体系铁基超导线材的临界电流密度远超其他体系线材且已经达到实用化水平,因此有可能成为最先获得强电应用的铁基超导体。

在122体系超导薄膜方面,多个研究组已经在金属基带上成功制备了Co或P掺杂122薄膜,获得的 J_c 可达 10^5 — 10^6 A/cm²。如2011年德国IFW研究所Iida等人采用Fe层作为第一缓冲层,采用有离子束辅助沉积的MgO(IBAD-MgO)作为第二缓冲层,成功在Hastelloy衬底上制备出了双向织构的 $Ba(Fe_{1-x}Co_x)As_2$ 薄膜^[55],在8 K、自场下 J_c 超过0.1 MA/cm²。日本东京工业大学Katase等人则放弃使用Fe层,直接在有IBAD-MgO缓冲层的Hastelloy衬底上制备了双向织构的 $Ba(Fe_{1-x}Co_x)As_2$

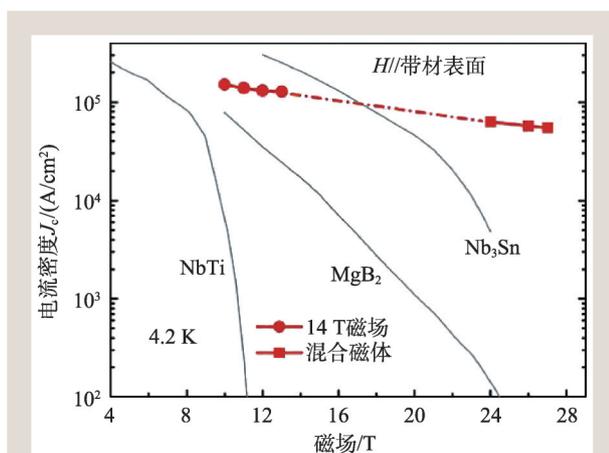


图3 目前在铁基超导线材中获得的最高临界电流数据^[52]

薄膜^[56], 在2 K、自场下 J_c 高达1.2—3.6 MA/cm²。2016年东京工业大学 Sato 等人在低织构的金属基带上成功制备了具有较高 J_c 的 Ba122:P 薄膜^[57], 表明 Ba122:P 薄膜对基带织构要求较低。这个推论在2017年被 Iida 等人所证实, 他们在低织构度的 IBAD-MgO 金属基带上制备的 Ba122:P 薄膜^[58], 在4.2 K、15 T 条件下达到了0.1 MA/cm², 显示了 Ba122:P 薄膜极大的优势。2018年中科院电工所在 IBAD-LaMnO₃ 金属基带上沉积了 Ba122:Co 薄膜^[59], 在4.2 K、自场下 J_c 达到1.14 MA/cm², 在9 T 下 J_c 接近1 MA。一旦涂层导体长线制备技术获得成功, 必将对122体系铁基超导线材的实用化起到极大的推动作用。

5.3 11体系铁基超导线材

11体系的铁基超导体在所有铁基超导体中是结构最简单的。虽然11体系铁基超导材料的临界温度 T_c 较低, 但是该类超导体的结构简单且不含 As 元素, 因此科学家们开展了很多相关的研究工作。

2009年日本国立材料研究所 Mizuguchi 等人在合成 SeTe 前驱粉后, 将前驱粉填充在 Fe 管中加工成外壁为 Fe、芯部为 SeTe 的带材, 退火后生成 Fe(Se,Te)带材^[60], 其传输 J_c 在4.2 K、零场下约为12.4 A/cm²。2011年 Ozaki 等人改进了原位 Fe 扩散法制备 Fe(Se,Te)线材的工艺, 分别制备了单芯和7芯的 Fe(Se,Te)线材^[61], 在4.2 K、自场下 J_c 分别达到226.2 A/cm² 和100.3 A/cm²。2012年意大利 CNR-SPIN 的 Pallecchi 等人也报道了 Fe(Se,Te) 线材的多芯结构^[62], 但超导芯形状极不规则, 可能是由于加工过程没有优化所致。同年, Ozaki 等人将 Se 粉末装入 Fe 管, 然后将复合管加工成线材^[63], 同时在热处理时加入了淬火工艺步骤, 显著提高了 FeSe 线材的 J_c , 在4.2 K、0 T 时最高达到383 A/cm²。

为了避免原位粉末装管法中 FeSe—FeTe 相分离的问题, 2014年日本东京都立大学 Izawa 等人先按照 Fe : Te : Se=1 : 0.7 : 0.7 的比例制备了前驱

粉, 然后装入 Fe 管中制备了 FeTe_{0.5}Se_{0.5} 带材^[64], 其磁化 J_c 可达到1900 A/cm² (4.2 K, 0 T)。随后他们研究了通过优化热处理温度来控制单芯 FeTe_{0.4}Se_{0.6} 带材中 Fe 参与化学反应的比例, 实现了超导芯由非超导相 Fe(Te_{0.4}Se_{0.6})_{1.4} 向 FeTe_{0.4}Se_{0.6} 超导相的转变, 最终 FeTe_{0.4}Se_{0.6} 带材的磁化 J_c 达到3000 A/cm² (4.2 K, 0 T)^[65]。

2015年意大利热那亚大学 Palombo 等人研究了 Cu, Ag, Nb, Ta, Ni, Fe 等包套材料对 Fe(Se, Te) 线材的影响^[66], 发现 Fe 包套最有利于制备 Fe(Se,Te) 线材, 但过量 Fe 的引入仍然会对超导芯成分产生影响, 最终制备的线材 J_c 大约400 A/cm²。他们认为采用粉末装管工艺制备 Fe(Se,Te) 线材存在一系列困难, 需要寻找更合适的 Fe(Se,Te) 线材制备方法。

2016年, 东南大学施智祥研究组将熔融获得的多晶 FeSe_{0.5}Te_{0.5} 作为前驱体, 采用先位 PIT 法制备的钨包套 FeSe_{0.5}Te_{0.5} 带材^[67], 其磁化 J_c 达到10⁴ A/cm² (5 K, 0 T)。在制备前驱粉过程中, 他们将原料进行了长时间高温熔融处理, 并将制备的带材退火后又进行了淬火处理。接着在前驱体粉末中加入了10%wt的 Ag 粉末, 同时延长了热处理时间, 制备的 Ag 掺杂 Cu/Nb 包套的 FeSe_{0.5}Te_{0.5} 超导线材在4.2 K、0.5 T 条件下 J_c 可达1.6 × 10⁴ A/cm²^[68]。西北有色金属研究院冯建情等人使用高能球磨缩短了 Fe 和 Se 原子间的扩散距离, 有效减少了 δ-FeSe 相在 β-FeSe 超导晶粒边界上的聚集, 获得了均匀的先驱粉末, 获得的 FeSe 带材的 J_c 为340 A/cm² (4.2 K, 0 T)。实验发现, 高能球磨可以有效提高 β-FeSe 相间的晶界连接性^[69]。2017年, 西北有色金属研究院张胜楠等人在实验过程中采用了富 Fe 的原料成分, 并对热处理后的冷却速率进行了定量的设定, 使得包套中 Fe 原子扩散进 δ-FeSe 中获得 β-FeSe, 最终获得了 β-FeSe 相的含量为100%, T_c 为8.3 K 的 FeSe 超导带材^[70]。

2018年, 张胜楠等人通过实验证实 Ag 包套和 Nb 包套会与 Se 反应生成 Ag₂Se 和 Nb₂Se₂, 导致四方超导相含量不到60%, 只有在使用 Fe 包套的情况下才会形成均匀的 FeSe 四方相。随后他们

为了避免使用Ag作为包套材料时Ag和Se的反应问题,先采用高能球磨将前驱粉由Fe+Se变为非晶化合物 $\text{Fe}_3\text{Se}_4+\text{Fe}$,然后将前驱粉在700℃下烧结并缓慢冷却,成功制得了 T_c 为9K的银包套FeSe超导带材^[71]。后续实验中,他们使用先位法制备了银包套的 $\text{Fe}_{1.05}\text{Se}$ 线材,对冷却速率等热处理工艺进行了细致的探究,并在烧结前对粉末施加了10MPa的压力,获得的线材中FeSe四方相含量达到97.5%。他们发现,四方超导相向六方相的转变发生在线材退火升温过程,而六方相向四方超导相的转变发生在线材烧结时的保温过程和冷却过程^[72]。

2019年,俄罗斯科学院Vlasenko等人将多晶FeSe粉碎后密封进钢管中,然后采用热挤压工艺制备了钢包套的FeSe线材^[73],其 J_c 约为130A/cm²(4K,0T)。他们认为低温热处理可以增加晶粒连接性,而前驱粉的精细粉碎经常会导致四方超导相向六方相的转变,降低线材的超导电性。

11体系铁基超导线材的临界电流密度相对于122体系来说仍然较低,一方面和该体系较低的 T_c 有关,另一方面和晶界杂相析出有关,同时成分的不均匀性也起到很大的负面作用^[74]。Fe—Se体系的相转变机理复杂,四方超导相 $\beta\text{-FeSe}$ 仅存在于很小的温度成分区间,多种铁硒化合物杂质如 Fe_7Se_8 、 FeSe_2 、 Fe_3Se_4 等非超导相会在超导四方相的晶界处聚集,从而抑制超导电流传输。

11体系涂层导体制备较为成功,2011年美国Brookhaven国家实验室的Si等人在多种缓冲层的RABiTS基带上成功制备出了Fe(Se,Te)薄膜^[30],该薄膜几乎各向同性,在4.2K、0T下临界电流超过1MA/cm²,在30T背景磁场下仍然高达10⁵A/cm²。与此同时,该薄膜 T_c^{onset} 达到了20K,高于块材及单晶基底上的外延薄膜^[75]。2017年,中科院电工所以织构度较差的IBAD-LaMnO₃为缓冲层,在哈氏合金带上采用PLD工艺成功沉积了 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜^[76],其 T_c 为17K, J_c 在4.2K、0T下达到0.43MA/cm²,在9T磁场下仍高达10⁵A/cm²,传输性能高于在IBAD-MgO金属基带上制备的薄膜。

5.4 其他体系铁基超导线材

2015年美国橡树岭实验室制备出了Ba插层的类122结构的 $\text{Ba}(\text{NH}_3)\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 线材^[77],虽然相应块材的磁化电流可达到100kA/cm²,但是线材的传输电流在4.2K时仅为1000A/cm²。虽然传输电流相对较小,但他们认为该体系不含砷元素,因此很有研究意义,而且未来该类线材的临界电流提高空间很大。

2018年日本东京大学采用热等静压工艺制备了 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 圆线^[78],4.2K、自场下 J_c 达到100kA/cm²。他们分析认为 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 会部分分解为 KFe_2As_2 ,杂相的存在减小了超导电流有效传输通道,从而抑制了圆线的 J_c 。中科院电工所研究了Ag包套的 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 带材的退火工艺,发现500℃退火后带材 J_c 可达到 2.7×10^4 A/cm²(4.2K、0T)^[79]。随后又研究了银、不锈钢、铜等作为包套材料对热压工艺制备 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 带材 J_c 的影响,发现不同包套材料会带来不同的超导芯致密度,而带材临界电流密度与超导芯致密度密切相关^[80]。

2019年日本庆应大学采用先位粉末装管法制备了 $\text{Sr}_2\text{VFeAsO}_{3-\delta}$ 带材^[81],他们对比分析了圆线和带材之间孔隙率的差别,认为孔隙率由圆线的12.8%降到带材的2.5%,是导致 J_c 由最初的45A/cm²提高到285A/cm²的主要原因。

6 铁基超导线材实用化研究进展

高性能超导长线是铁基超导材料获得实际应用的基础,在获得高性能样品的基础上,实现低成本、高性能的长线制备是新型超导材料走向大规模应用的必由之路。为了推进基于铁基超导线材的应用,早在2014年中科院电工所就采用连续轧制工艺成功研制出长度达11m的 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 带材^[82],其临界点 J_c 平均值达到 1.84×10^4 A/cm²(4.2K,10T)。2016年,通过对长线制备过程中涉及的微结构控制、界面复合体均匀加工等关键技术的研究,中科院电工所又率先在国际上研制出了100m量级的铁基超导长线^[83],被誉为

铁基超导材料实用化进程的里程碑。经过工艺优化后,2018年他们将百米长线的临界电流密度提高至 30000 A/cm^2 (4.2 K, 10 T), 目前已经开始向合作单位提供铁基超导线材(图4)。

2019年中科院电工所采用自制的铁基超导长线和中国科学院高能物理研究所合作研制了高场内插线圈^[84]。在线圈制备过程中,采用了不锈钢伴绕的工艺解决了强磁场环境中超导线材面临的强电磁力问题^[85]。数据显示,在4.2 K、24 T条件下,该线圈的临界电流仍然高达26 A,显示了良好的磁场特性。在此基础上,中国科学院高能物理研究所根据大型科研装置研究需求,设计并研制了基于铁基超导带材的跑道型线圈(图5)^[86]。第一个跑道型线圈的临界电流在4.2 K、7.5 T下达到了45.9 A,而改进制作工艺后的第二个跑道型线圈的临界电流在4.2 K、10 T下达到了65 A。从以上测试结果看,铁基超导线材的应用特性良好,具有较强的应用潜力。

7 铁基超导线材发展前景

经过十多年的发展,铁基超导线材研究已经取得了巨大进步,实用化百米级铁基超导长线的成功研制更是增添了人们对铁基超导材料获得实际应用信心^[87]。不同体系超导线材的临界电流密度差别较大,这主要与不同体系的铁基超导材料本身物理化学特性有关。

1111体系铁基超导线材具有较高的临界转变温度和临界磁场,对中温高场应用需求十分有利。但截止到目前人们还没有找到控制线材中F元素、避免杂相生成的有效方法,这是导致目前1111体系线材中杂相含量高、晶粒连接性差、临界点电流密度低的主要原因。低温退火工艺在一定程度上减少了F元素的损失,降低了杂相的生成,但在线材机械加工过程中引入的微裂纹等缺陷失去了经过高温热处理而得到愈合的机会,这又带来了晶界超导电流有效传输面积小的问题。现在1111块材样品可以获得很高的超导相比例,未来线材制备也需要借鉴块材制备时的工艺,控制F元素的损失,提高线材的临界电流密度。



图4 世界首根百米量级铁基超导长线^[83]

图5 世界首个铁基内插线圈^[86]

对于11体系铁基超导线材来说,虽然11体系超导体晶格结构简单,但在线材中获得高纯的超导相并非易事,而非超导相在晶界的析出是阻碍线材临界电流密度提高的主要原因。改善的方法有两种:一种是通过优化退火工艺减少第二相;另一种是在原料中添加更多的Fe来抑制杂相的生成。除了晶界杂相析出问题,去除间隙铁也是FeSe多晶中面临的重要问题,间隙铁存在于FeSe超导层的层间,不仅能改变载流子浓度,还会抑制库珀电子对配对,严重破坏11多晶样品的超导电性。为了实现11体系铁基超导线材临界电流的迅速提高,金属基带镀膜可能是一种具有较大潜力的方法。

目前来看,122体系铁基超导线材具有38 K左右的 T_c ,100 T以上的临界磁场,1.5左右的各向异性参数,以及在4.2 K、14 T下高达 10^5 A/cm^2 的 J_c ,可能成为最先获得实际应用的铁基超导线材。影响122线材 J_c 的因素包括超导相纯度、超导芯致密度和织构化程度、磁通钉扎中心人工引入等。相对于11和1111两种体系,122体系更容易获得较高的超导相纯度。就制备工艺来说,采用热等静压工艺制备的线材的致密度较高,但面临如何提高超导芯织构化程度的问题。热压工艺虽然不适合长线制备,但为通过对晶粒进行织构化提高线材的 J_c 提供了思路。在获得具有较高致密度和织构化程度的超导芯后,如何提高线材的磁通钉扎能力将是进一步提高铁基超导线材临界电流密度的关键。122体系铁基超导线材在解决以上问题后,可望在高场领域获得实际应用,与低温超导线材和铜氧化物超导线材一起为人类科技的发展做出贡献。

参考文献

- [1] Onnes H K. *Comm. Phys. Lab. Univ., Leiden*, 1911, 120: 122
- [2] Kamihara Y *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 3296
- [3] Chen G F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101: 057007
- [4] Chen X H *et al.* *Nature*, 2008, 453: 761
- [5] Ren Z A *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2008, 25: 2215
- [6] Wang Q Y *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2012, 29: 037402
- [7] Rotter M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101: 107006
- [8] Chen G F *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2008, 25: 3403
- [9] Hsu F C *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2008, 105: 14262
- [10] Mizuguchi Y *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93: 152505
- [11] Fang M H *et al.* *Phys. Rev. B*, 2008, 78: 224503
- [12] Wang X C *et al.* *Solid State Commun.*, 2008, 148: 538
- [13] Guo J G *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 82: 180520
- [14] Yakita H *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136: 846
- [15] Iyo A *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138: 3410
- [16] Hosono H *et al.* *Physica C*, 2015, 514: 399
- [17] Tanabe K *et al.* *Jpn J. Appl. Phys.*, 2012, 51: 010005
- [18] Ma Y W. *Prog. Phys.*, 2017, 37: 1
- [19] Shimoyama J *et al.* *Supercond. Sci. Tech.*, 2014, 27: 044002
- [20] Hosono H *et al.* *Mater. Today*, 2018, 21: 278
- [21] Katase T *et al.* *Nat. Commun.*, 2011, 2: 409
- [22] Wang L *et al.* *Physica C*, 2011, 471: 1689
- [23] Zhang X P *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104: 202601
- [24] Pyon S *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2015, 28: 125014
- [25] Wang L *et al.* *Physica C*, 2010, 470: 183
- [26] Qi Y P *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2010, 23: 055009
- [27] Yao C *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2013, 26: 075003
- [28] Lin H *et al.* *Sci. Rep.*, 2014, 4: 4465
- [29] Weiss J D *et al.* *Nature Mater.*, 2012, 11: 682
- [30] Si W D *et al.* *Nat. Commun.*, 2013, 4: 1347
- [31] Trommler S *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2013, 25: 084019
- [32] Ma Y W. *Supercond. Sci. Technol.*, 2012, 25: 113001
- [33] Gao Z S *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2008, 21: 105024
- [34] Chen Y L *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2008, 21: 115014
- [35] Zhang X P *et al.* *Physica C*, 2010, 470: 104
- [36] Wang L *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2010, 23: 075005
- [37] Fujioka M *et al.* *Appl. Phys. Express*, 2011, 4: 063102
- [38] Wang C L *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2012, 25: 035013
- [39] Wang C L *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2013, 26: 075017
- [40] Zhang Q J *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104: 172601
- [41] Zhang Q J *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2015, 28: 105005
- [42] Zhang Q J *et al.* *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 2016, 26: 7300304
- [43] Iida K *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 105: 172602
- [44] Qi Y P *et al.* *Physica C*, 2009, 469: 717
- [45] Togano K *et al.* *Appl. Phys. Express*, 2011, 4: 043101
- [46] Gao Z S *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99: 242506
- [47] Lin H *et al.* *Sci. Rep.*, 2014, 4: 6944
- [48] Lin H *et al.* *Sci. Rep.*, 2015, 5: 11506
- [49] Lin K L *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2016, 29: 095006
- [50] Yao C *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2017, 30: 075010
- [51] Gao Z S *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2015, 28: 012001
- [52] Huang H *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2018, 31: 015017
- [53] Li L *et al.* *Mater. Res. Express*, 2019, 6: 096003
- [54] Liu S F *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2019, 32: 044007
- [55] Iida K *et al.* *Appl. Phys. Express*, 2011, 4: 013103
- [56] Katase T *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98: 242510
- [57] Sato H *et al.* *Sci. Rep.*, 2016, 6: 36828
- [58] Iida K *et al.* *Sci. Rep.*, 2017, 7: 39951
- [59] Xu Z T *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2018, 31: 055001
- [60] Mizuguchi Y *et al.* *Appl. Phys. Express*, 2009, 2: 083004
- [61] Ozaki T *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2011, 24: 105002
- [62] Pallegchi I *et al.* *Physica C*, 2012, 482: 68
- [63] Ozaki T *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2012, 111: 013912
- [64] Izawa H *et al.* *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 2014, 24: 6900304
- [65] Izawa H *et al.* *Physica C*, 2014, 504: 77
- [66] Palombo M *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2015, 117: 213903
- [67] Li X *et al.* *J. Alloy Compd.*, 2016, 664: 218
- [68] Li X *et al.* *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2016, 29: 1755
- [69] Feng J Q *et al.* *Mater Lett.*, 2016, 170: 31
- [70] Zhang S N *et al.* *J. Mater Sci; Mater Electron.*, 2017, 28: 8366
- [71] Zhang S N *et al.* *J. Supercond. Nov. Magn.*, 2018, 31: 2747
- [72] Feng J Q *et al.* *Rare Metals*, 2018, 37: 433
- [73] Vlasenko V A *et al.* *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 2019, 29: 6900505
- [74] Palenzona A *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2012, 25: 115018
- [75] Si W D *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98: 262509
- [76] Xu Z T *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2017, 30: 035003
- [77] Mitchell J E *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2015, 28: 045018
- [78] Pyon S *et al.* *Appl. Phys. Express*, 2018, 11: 123101
- [79] Cheng Z *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2019, 32: 015008
- [80] Cheng Z *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2019, 32: 105014
- [81] Iwasaki S *et al.* *Appl. Phys. Express*, 2019, 12: 123004
- [82] Ma Y W *et al.* *Physica C*, 2015, 516: 17
- [83] Zhang X P *et al.* *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 2017, 27: 7300705
- [84] Wang D L *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2019, 32: 04LT01
- [85] Jaroszynski J *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2019, 32: 070501
- [86] Zhang Z *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2020, in press, <https://doi.org/10.1088/1361-6668/abb11>
- [87] Yao C *et al.* *Supercond. Sci. Technol.*, 2019, 32: 023002