

# REBCO 高温超导体的 人工磁通钉扎技术研究进展

刘静<sup>1</sup>, 王智超<sup>1,2</sup>, 赵诚<sup>1</sup>, 李建峰<sup>1</sup>, 张平祥<sup>1,2</sup>

(1 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

**摘要:** REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (REBCO, RE=Y, Gd, Sm, Nd 等) 超导材料的上临界场高达 100 T, 在强电应用上有巨大潜力, 但其在高温高场下面临临界电流密度急剧下降的挑战。在该材料中引入有效人工钉扎中心 (artificial pinning center, APC) 是增强磁通钉扎, 提升载流能力的关键。本文综述了通过化学掺杂和微结构调控在 REBCO 超导体中构建不同维度钉扎中心的研究进展, 系统梳理了元素掺杂、基底表面修饰、粒子辐照以及第二相掺杂等人工磁通钉扎技术的特点及其对临界电流密度和俘获场等性能的影响。最后, 对 REBCO 超导体人工磁通钉扎技术未来发展方向进行了展望。

**关键词:** REBCO; 磁通钉扎; 临界电流密度

中图分类号: TG???

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)0?-0??-0?

当今社会, 不断增长的能源需求、化石燃料的枯竭以及全球变暖, 已成为阻碍经济社会发展的头等问题, 解决能源危机刻不容缓, 超导材料以其独特的零电阻特性能够极大的节约能源资源, 因而受到各国科学家的青睐。YBCO 超导体是研究人员发现的第一个  $T_c$  超过液氮温度 (77 K) 的氧化物超导体, 具有更高的上临界场 ( $H_{c2}$ , 是指理论上超导态能够存在的最高磁场) 和不可逆场 ( $H_{irr}$ , 是指实际应用中超导体能承载非临界电流的最高磁场, 它总低于上临界场) (图 1) [1]。

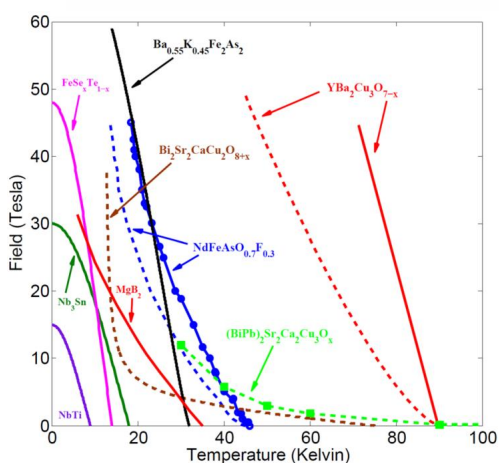


图 1 不同超导材料的上临界场(实线)和不可逆场(虚线)

Fig.1 Upper critical field (solid lines) and irreversible field (dashed lines) of different superconducting materials[1]

随后, 研究人员通过取代 Y 元素, 得到了一系列  $T_c$  在 90 K 附近的超导体, 这类超导体简称 REBCO 超导体。REBCO 超导体属于铜基高温超导家族, 是重要的高温超导材料之一, 目前主要被制备成超导块材、薄

膜和涂层导体, 可应用于超导轴承、超导磁悬浮、超导储能、超导电机、超导电缆和超导限流器等[2-4]。根据文献[5], 按照各类设备的工作温度和磁场强度可以将 REBCO 涂层导体的应用场景分为三类 (见图 2): 1-高温/低场, 2-中温/中场, 3-低温/高场。电缆和限流器的应用处于低磁场区, 是电缆自身的磁场。中高场应用主要有电机、变压器和储能等。高磁场的的应用一般需要 REBCO 超导体产生强磁场, 包括 MRI、NMR、可控核聚变等。REBCO 超导体在超导风力涡轮发电和超导磁储能系统的新应用方案已初见端倪。然而, 这项革命性技术要获得广泛应用, 仍面临两大瓶颈: 一是电力传输用导线成本高昂, 二是其在强磁场环境下的性能表现欠佳, 这直接制约了 REBCO 超导体在超导旋转机械中的实际应用。降低成本的关键在于提升其在强磁场中的载流能力, 从而减少特定应用场景所需的超导材料用量。此外, 对于旋转机械而言, 绕组相对于磁场的方向会持续变化, 这种场景更需要各向同性载流能力而非各向异性载流能力。

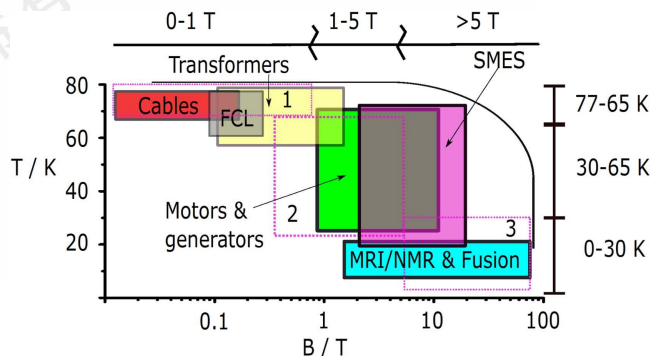


图 2 各类 REBCO 涂层导体装置的运行磁场和温度

Fig. 2 Operating magnetic fields and temperatures of various REBCO coated conductors' appliances<sup>[5]</sup>

YBCO 超导体的分子式为  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 。随着  $\delta$ ，即氧含量的不同，YBCO 的晶体结构会发生明显变化。当  $\delta \leq 0.65$  时为正交相结构，为高  $T_c$  超导体，在正常态下电阻随着温度的降低而降低；当  $0.65 < \delta \leq 1$  时，氧含量缺失会导致 YBCO 的晶体结构从正交相向四方相转变。图 3 为 YBCO 化学物的详细晶体结构示意图<sup>[6,7]</sup>，其中，图 3 (a) 和 (b) 分别为正交相和四方相的晶体结构图。在图 3 (b) 中的 Cu(1)-O(1) 平面中 O(1) 位置存在随机分布的氧空位，从而产生高度无序的 Cu-O 面。通过在纯氧环境下退火处理后，氧原子会进入 YBCO 晶体占据空位，使其从无序、非超导的四方相结构转变为有序的正交超导相。

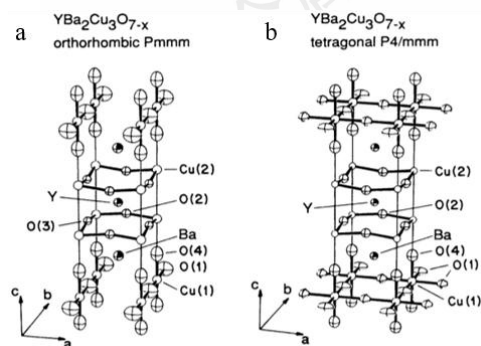


图 3 YBCO 化学物的晶体结构示意图：(a) 正交相，(b) 四方相。在图 (b) 中垂直于  $c$  轴的 Cu(1)-O(1) 平面内的 O(1) 位置存在随机分布的氧空位

Fig.3 Schematic diagram of the detailed crystal structure of YBCO compound: (a) Orthorhombic phase, (b) Tetragonal phase. In Figure (b), there are randomly distributed oxygen vacancies at the O(1) sites within the Cu(1)-O(1) planes perpendicular to the  $c$ -axis<sup>[6,7]</sup>

YBCO 正交超导空间群为 Pmmm，其晶格常数  $a$  和  $b$  的值差别很小，都接近于  $0.385 \text{ nm}$ ，而  $c$  轴方向的晶格常数通常为  $a$ 、 $b$  轴方向的 3 倍，这种长方体层状结构具有显著的各向异性<sup>[8]</sup>。YBCO 超导体结构上的二维特性导致超导性质的各向异性，其各项异性参数  $\gamma$  高达 5-10，因此沿  $a$ - $b$  面传导的电流远大于沿  $c$  轴方向传导的电流。图 4 是 YBCO 超导体沿  $a$ - $b$  面和  $c$  轴方向上的传输电流密度随磁场的变化曲线<sup>[9]</sup>。从图中可以看出临界电流  $J_c$  随着磁场强度的增加而衰减，且平行于  $c$  轴方向的  $J_c$  随磁场强度的增大下降的更快。YBCO 超导体  $a$ - $b$  面的相关长度  $\xi_{a-b}(0) = 1.2 \sim 1.6 \text{ nm}$ ， $c$  轴方向的相干长度  $\xi_c(0) = 0.15 \sim 0.30 \text{ nm}$ 。总之，高度的各向异性和较小的相干长度  $\xi$  导致了 YBCO 超导体本征弱连接的出现。

超导体最重要的应用指标是其在特定工作条件下能够承载的最大无损耗电流（即临界电流）。目前，研究人

员通过不断优化制备技术已基本解决 REBCO 超导体的弱连接问题，最高  $J_c$  已提升至  $10 \text{ MA/cm}^2$  左右。不过，根据 Ginzburg-Landau 理论，YBCO 超导体在  $77 \text{ K}$  自场下的拆对临界电流密度  $J_d$  可以高达  $40 \sim 50 \text{ MA/cm}^2$ ，可以看出 REBCO 超导体的实际  $J_c$  远低于理论上限<sup>[10]</sup>。Gurevich 预测了具有纳米粒子钉扎的 YBCO 超导薄膜的  $J_c$  极限，预测结果显示通过添加纳米颗粒可以显著提升  $J_c$ ，当纳米粒子半径等于相干长度  $\xi$ ，体积分数约为 10% 时， $J_c$  可以达到  $0.5J_d$ <sup>[11]</sup>。因此，在解决弱连接问题后，如何增强 REBCO 超导体的磁通钉扎能力，保持高场下的临界电流密度成为国内外学者研究的重点<sup>[12]</sup>。这一特性由涡旋物质的行为决定——即超导体内宏观涡旋线集合的特性。

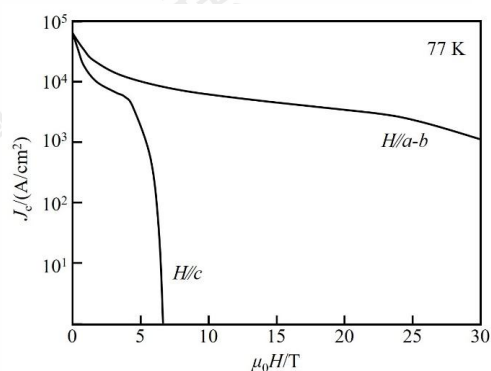


图 4 YBCO 超导体的临界电流密度随磁场强度变化  
Fig.4 The magnetic field dependence of  $J_c$  of YBCO superconductor<sup>[9]</sup>

REBCO 是一种非理想的第 II 类超导体，进入混合态时，外磁场将以磁通线的形式进入超导体内部，形成半径很小的圆柱形正常区，并在圆柱区周围产生环形电流，通常将小的圆柱区与环形电流整体称为磁通涡旋线，如图 5 所示<sup>[13]</sup>。每根磁通线的磁通为一个磁通量子  $\Phi_0$ ，超导体承载传输电流密度为  $J$ ，则磁通涡旋线将受到洛伦兹力  $f_L = J \times \Phi_0$ 。当电流达到临界值时，磁通涡旋开始运动。随着涡旋运动耗散能量，超导体逐渐丧失其“无损耗”的载流能力。如果磁通线被洛伦兹力驱动后以速度  $v$  移动，将产生电势  $E = B \times v$ 。正常电子在电势驱动下就会产生热损耗，出现电阻。能够“钉住”磁通涡旋线，阻止其在洛伦兹力下运动，从而维持超导体零电阻特性的有效措施被称为“磁通钉扎”。涡旋与超导材料缺陷的相互作用可使涡旋固定或钉扎，这种钉扎作用的强度决定了超导体能承受的最大“无损耗”电流。非理想第 II 类超导体内存在的缺陷、杂质或晶界等微观缺陷会阻碍磁通线运动，并可能将磁通线钉扎下来。这些产生钉扎效应的缺陷被称为钉扎中心，产生的力被称为钉扎力。因此，临界电流密度  $J_c$  实际上取决于涡旋钉扎效应的强

度，要提升超导体的载流能力，必须深入理解最有效的涡旋钉扎缺陷结构。

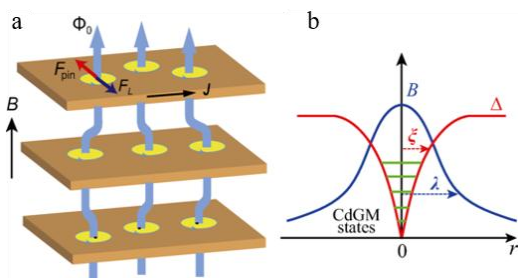


图 5. 涡旋结构与涡旋钉扎的示意图：(a) 层状超导体中涡旋钉扎示意图；(b) 单个涡旋核的结构示意图

Fig.5 Schematics of vortex structure and vortex pinning: (a)

Illustration of vortex pinning in layered superconductor. (b) The structure of a single vortex core<sup>[13]</sup>

自发现磁通钉扎可以显著提高临界电流密度以来，引入人工钉扎中心 APC 已经成为提高 REBCO 超导体不可逆场和临界电流密度的重要手段。如何调控人工钉扎中心 (APCs) 的形态、尺寸、取向及浓度则成为该领域的研究重点<sup>[14]</sup>。本文将系统梳理 REBCO 超导体中引入的人工钉扎中心 (APCs) 类型和方法，总结磁通钉扎性能研究进展，展望 REBCO 超导体磁通钉扎技术未来的研究和发展方向。

## 1 REBCO 超导体的磁通钉扎中心类型

### 1.1 自然钉扎中心

REBCO 超导体在制备过程中由于结构的复杂性会产生各类缺陷、杂质及其他非超导的第二相。含有缺陷的区域库珀电子对的密度较低，对处于正常态的磁通芯子自发产生钉扎作用。图 6 为 REBCO 超导薄膜内潜在的钉扎中心<sup>[15]</sup>，有点缺陷、空位、位错、析出相、晶界、孪晶界、面缺陷等<sup>[16-19]</sup>。不过，纯 YBCO 超导薄膜的高临界电流密度主要源于异质外延生长过程产生的贯穿位错<sup>[20]</sup>。这是因为贯穿位错中心呈垂直状态，直径约为 1-3 nm，与 YBCO 超导体的相干长度  $\xi$  相当，能够产生强烈的钉扎力。如何在实际应用的纯 YBCO 薄膜中有效引入高密度的贯穿位错，是提升其在高场下临界电流密度所面临的关键挑战。

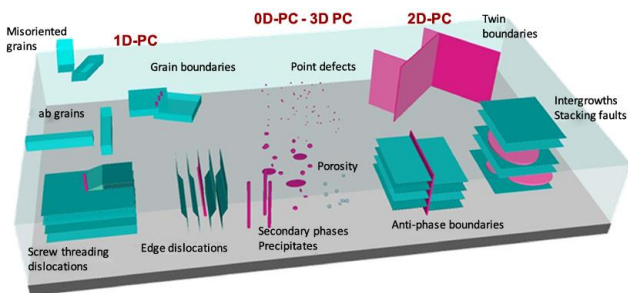


图 6. YBCO 超导薄膜内部可能作为钉扎中心的缺陷示意图

Fig.6 Schematic representation of defects that can act as pinning centers inside YBCO superconducting films<sup>[15]</sup>

### 1.2 人工钉扎中心

虽然超导体中的任何缺陷、杂质或位错，均可以钉扎住磁通线，使得超导体具有更大的临界载流能力。但是，仅依靠 REBCO 超导体内部的自然缺陷已很难满足应用需求。为了更好地在外加磁场作用下“钉住”磁通涡旋，REBCO 超导体内需要引入特定形态、尺寸、取向和浓度的人工缺陷作为钉扎中心，即人工钉扎中心 (APCs)。人工钉扎中心种类有很多，按照维度可以将其分为零维钉扎中心、一维钉扎中心、二维钉扎中心和三维钉扎中心<sup>[21]</sup>。零维钉扎中心主要指的是超导体内尺寸小于相干长度  $\xi$  的缺陷，如氧空位<sup>[22]</sup>、阳离子无序<sup>[23]</sup>或稀土元素取代<sup>[24]</sup>等；一维钉扎中心主要指的是超导体内的线性缺陷，如线性位错<sup>[25]</sup>和柱状缺陷<sup>[26]</sup>等；二维钉扎中心主要指的是多层膜的界面<sup>[27]</sup>、小角度晶界<sup>[28]</sup>和大颗粒的表面<sup>[29]</sup>等；三维钉扎中心主要指的是尺寸约等于或大于相干长度  $\xi$  的纳米粒子和非超导第二相等。

根据全局钉扎理论，任何尺寸为  $d$  ( $d$  为纳米量级或接近涡旋核心半径) 的非超导相均可以作为人工钉扎中心。因此，磁通涡旋的钉扎能  $U_p$  可以表示为<sup>[30]</sup>：

$$U_p = \frac{B_c^2}{2\mu_0} \pi \xi_{GL}^2 d \quad (1)$$

式中， $B_c$  是热力学临界场， $\mu_0$  为真空磁导率， $\xi_{GL}$  是 Ginzburg-Landau 相干长度。那么单个涡旋粒子钉扎单个涡旋的力可以表示为：

$$f_p = \frac{U_p}{\xi_{GL}} = \frac{B_c^2}{2\mu_0} \pi \xi_{GL} d \quad (2)$$

因为总的钉扎力  $F_p$  正比于钉扎中心的个数  $N$ ，同时

$F_p = J_c \times B$ ，所以临界电流密度可以表示为：

$$J_c = \frac{F_p}{B} = \frac{N f_p}{B} = \frac{N B_c^2}{2\mu_0 B} \pi \xi_{GL} d \quad (3)$$

式 (2) 和式 (3) 也常被用于计算熔融织构生长的 YBCO 块材的  $J_c$  和  $F_p$ 。这些块材通常含有大量密度为  $N_p$ ，晶格间距为  $a_f$ ，直径为  $d$  的圆形  $Y_2BaCuO_5$  (Y211) 纳米粒子，其中， $1/N_p = a_f^2 \sqrt{3}/2$ 。于是，临界电流密度也可以表示为：

$$J_c = \frac{\pi \xi_{GL} B_c^2}{2\mu_0 B \sqrt{\phi_0}} \frac{N_p d^2}{\sqrt{B}} \quad (4)$$

根据上式可以看出，YBCO 块材的  $J_c$  与纳米粒子的体积分数  $N_p d^3$  除以直径  $d$  的数值成正比，即与

YBCO/Y211 的界面数量有关。实验结果已证实通过添加第二相 (CeO<sub>2</sub>、Pt 等) 可以实现 Y211 粒子细化, 并成功提高了  $J_c$ <sup>[31,32]</sup>。

过去二十年间, APCs 技术已被广泛应用于 REBCO 块材和薄膜的制备。全球众多研究团队取得了突破性成果, 77 K 下 YBCO 薄膜的钉扎力已超过 30 GN/m<sup>2</sup>。图 7 (a) 汇总了具有不同 APCs 的 REBCO 薄膜在 77 K 下的钉扎性能, 可以看出, 大部分高于 NbTi 线材在 4.2 K 下的钉扎性能。近几年, 有些团队重点研究 REBCO 超导材料在低温 (4.2-30 K) 和高场 (10-30 T) 下的性能, 相关成果如图 7 (b) 所示, 添加 APC 的 REBCO 薄膜的性能已达到 1000 GN/m<sup>3</sup> 的超高水平。目前最高记录是由美国休斯顿大学超导中心采用 MOCVD 法制备的 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>+15%Zr 样品在 4.2 K, 30 T 下创造的 1750 GN/m<sup>3</sup>, 是同等温度下 NbTi 线材最大值的 100 倍<sup>[30]</sup>。以 EuBCO 为基体、BaHfO<sub>3</sub> 为 APC 的复合超导材料已在线材制造公司中得到广泛应用, 日本藤仓公司生长线上 4 mm 宽的线材在 4.2-20 K 温度和 18 T 磁场下的临界电流可达 500-1500 A<sup>[33]</sup>。

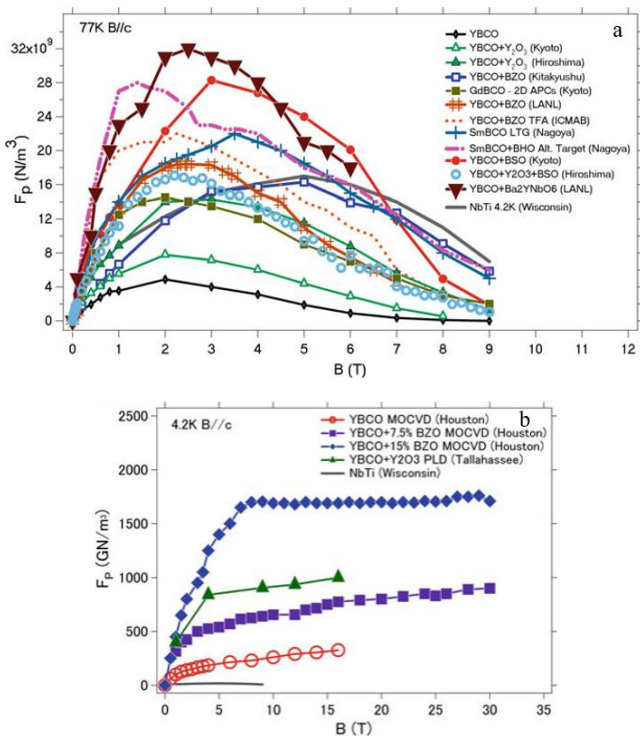


图 7 具有不同人工钉扎中心 (APCs) 的 YBCO 薄膜钉扎力与外加磁场的关系: (a) 77 K, (b) 4.2 K。

Fig.7 The global pinning force  $F_p$  drawn against the applied magnetic field  $B$  at (a)77 K and (b)4.2 K for YBCO films and tapes with several types of APCs<sup>[30]</sup>

## 2 REBCO 超导薄膜人工磁通钉扎技术

REBCO 超导薄膜人工磁通钉扎技术的研究总体上

可以归纳为三步, 第一步是筛选, 选出可以作为有效 APC 的元素、氧化物或者化合物; 第二步是引入, 研究如何将明确的 APC 有效地引入 REBCO 超导薄膜; 第三步是调控, 研究调节 APC 间距和控制其空间分布的可行性方法。

有效 APCs 的筛选通常是基于实验数据, 也可通过理论预测或者两者相结合的方式。经过近二十年的发展, 研究人员已积累大量关于不同 APCs 形态、分布, 作用机制和效果的知识, 未来需要针对不同应用场景的差异化需求进行 APCs 设计。剑桥大学 Feighan 等人<sup>[34]</sup>对 REBCO 超导体在不同工况下的最优 APC 的微观结构进行了梳理 (图 8)。在高温 (65-77 K)、低场 (0-1 T) 下, 最优 APCs 为连续或分段柱状一维钉扎中心 (如 BZO、BSO、BHO 等), 原理是高温下热能量高, 只有长尺寸大体积的柱状钉扎中心能够提供足够的钉扎力。在中温 (30-65 K)、中场 (1-5 T) 下, 最优 APCs 为组合式缺陷结构 (一维柱状缺陷+三维纳米颗粒), 原理是随着磁场增大, 单一柱状缺陷难以控制高磁场涡旋蠕动, 需要混合钉扎中心的协同作用。在低温 (<30 K)、中场 (> 5 T) 下, 最优 APCs 为各向同性的小尺寸缺陷 (0D 点缺陷+3D 纳米点)。这是因为低温下热能量低, 高密度小缺陷可以提供强钉扎力。

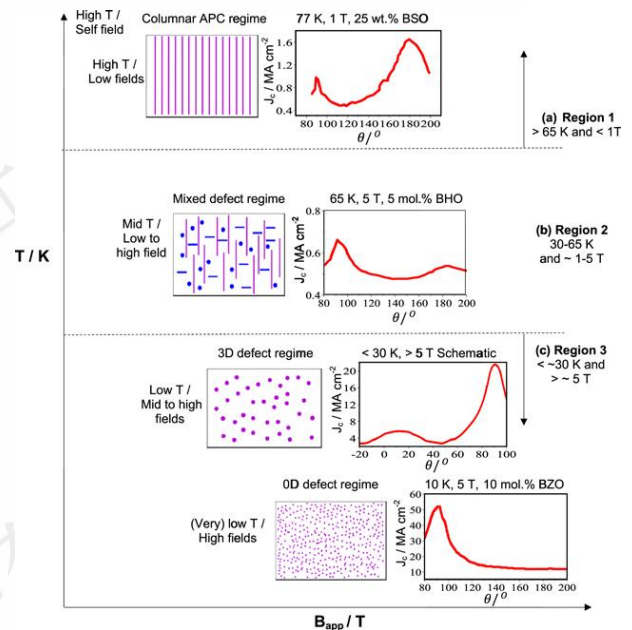


图 8 不同温场下性能最佳的微观结构的横截面示意图及其对应的  $J_c$ - $\theta$  关系图

Fig.8 Schematic cross sections for the best performing microstructures and accompanying  $J_c$  versus  $\theta$  plots<sup>[34]</sup>

人工磁通钉扎技术是构造不同密度、尺寸和分布钉扎中心, 是提升 REBCO 超导薄膜磁通钉扎能力的关键。常用的人工磁通钉扎技术有稀土元素的掺杂或替代技术、基底表面修饰技术、中子或重离子辐照技术、第二

相掺杂技术等。

## 2.1 稀土元素的替代

稀土元素替代技术是指通过用其他稀土元素全部或部分替代 YBCO 中的 Y 元素，从而在 YBCO 超导体中形成纳米尺寸的非超导区域。这些区域中存在着大量的堆垛层错，可以充当磁通钉扎中心，起到钉扎磁通涡旋的作用。大量研究结果表明，REBCO 超导薄膜的性能与其中的离子半径、离子价态、电负性和 Cu-O<sub>2</sub> 面上的载流子密度关系密切。表 1 列出了 REBCO 超导体中稀土元素的离子半径、临界温度以及四方相和正交相的晶格常数和晶胞体积<sup>[35]</sup>。可以看出，REBCO 超导体的  $T_c$  值总体上会随着 RE<sup>3+</sup> 离子半径的增大而升高，这是因为应变诱导电荷在 Cu-O<sub>2</sub> 面和电荷库 (Cu-O 链) 之间的重

新分布<sup>[36]</sup>。

研究表明，GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>，EuBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 和 SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 等材料因为具有更高的堆垛层错密度，所以超导性能优于 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>，但是需要在更高温度下制备<sup>[37]</sup>。用稀土元素 RE (RE=Gd、Eu、Sm 等) 微量替代 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 中的 Y 同时保持 (Y<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 的配比，可以在 YBCO 薄膜中引入小于相干长度  $\xi$  的缺陷即零维钉扎中心 (0D-APC)，进而有助于提升 YBCO 磁场下的临界电流密度<sup>[38]</sup>。原因是相比于纯的 YBCO 薄膜，Eu 掺杂后的 (Y<sub>0.7</sub>Eu<sub>0.3</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 薄膜会形成更多的纳米粒子沉淀，如图 9 (a) 和 (b) 所示，由此产生的应力场将在薄膜中产生晶格错配，对磁通线产生钉扎效应，使其  $J_c$  增大 (见图 9 (c))。

表 1 稀土元素离子半径，REBCO 超导体中稀土元素的离子半径、临界温度以及晶格常数和晶胞体积

Table 1 Ionic radii of rare earth elements of REBCO superconductor, critical temperatures, phase lattice parameters and unit cell volume<sup>[35]</sup>

RE 元素	Tm <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Nd <sup>3+</sup>
离子半径/Å	0.99	0.99	1.00	1.00	1.02	1.04	1.05	1.07	1.08	1.12
$T_{c,R=0}$ /K	91.2	85.6	91.5	91.2	92.2	91.5	92.2	93.7	88.3	92.0
$T_{c,mid}$ /K	92.5	87.0	92.4	92.7	92.9	93.4	93.8	94.9	93.5	95.3
REBCO 四方相	$a=b$	3.8491	3.8411	3.8540	3.8656	3.8601	3.8589	3.8770	3.8829	3.8930
晶格常数/Å	$c$	11.788	11.828	11.796	11.783	11.791	1.8	11.81	11.814	11.882
晶胞体积/Å <sup>3</sup>	$V_0$	174.65	174.51	175.22	176.07	175.69	175.72	177.51	178.11	180.13
REBCO 正交相	$a$	3.8101	3.7989	3.8153	3.8284	3.8221	3.8237	3.8397	3.8448	3.8546
晶格常数/Å	$b$	3.8821	3.8727	3.8847	3.8888	3.8879	3.8874	3.8987	3.9007	3.9142
	$c$	11.656	11.65	11.659	11.668	11.67	11.657	11.703	11.704	11.736
晶胞体积/Å <sup>3</sup>	$V_0$	172.41	171.4	172.8	173.71	173.42	173.28	175.19	175.53	177.07

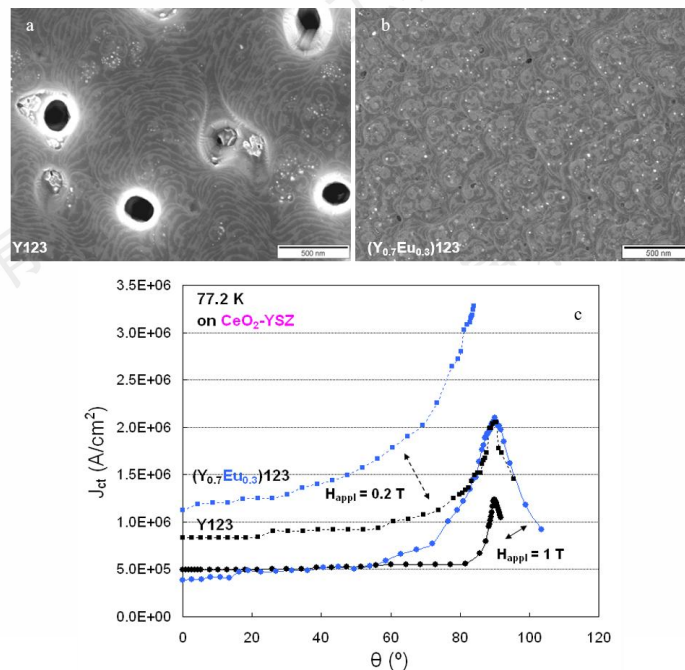


图 9 在 CeO<sub>2</sub>-YSZ 基底上生长的纯 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 薄膜和 (Y<sub>0.7</sub>Eu<sub>0.3</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 薄膜的扫描电镜照片 (a) - (b) 及临界电流密度 (c)

Fig. 9 SEM micrographs (a)(b) and critical current density(c) of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> and (Y<sub>0.7</sub>Eu<sub>0.3</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> films on CeO<sub>2</sub>-YSZ substrates<sup>[24]</sup>

此外，虽然 DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 薄膜的临界电流密度低于 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> 薄膜，但是当掺杂浓度较低时，包括在 YBCO

中掺杂 0.2 的 Dy 制备出的 $(Y_{0.8}Dy_{0.2})BCO$ 和在 DyBCO 中掺杂 0.2 的 Y 制备出的 $(Dy_{0.8}Y_{0.2})BCO$ ,  $J_c$ 均会显著提升, 说明此时晶格错配引起的应力场状态最佳, 可以充分发挥钉扎效应<sup>[39]</sup>。Konishi<sup>[40]</sup>和 Cai<sup>[41]</sup>等人则尝试将  $YBa_2Cu_3O_7$  中的 Y 元素完全用另外两种或以上稀土元素的混合物取代, 分别制备了  $(Gd_{0.8}Nd_{0.2})BCO$  和  $(Gd_{0.33}Nd_{0.33}Eu_{0.33})BCO$ , 进而改善了磁通钉扎。

在上述研究通过掺杂降低 Y 元素含量获得性能优化的同时, 另一批研究人员则尝试了通过调整 YBCO 化学计量比来增加 Y 元素含量。韩国的 Lee 等人<sup>[42]</sup>采用三氟乙酸盐金属有机沉积 (TFA-MOD) 法, 在前驱体溶液中加入过量的 Y, 制备了阳离子比列为  $Y:Ba:Cu=(1+x):2:3(x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)$  的 YBCO 薄膜, 研究了 Y 过量对 YBCO 薄膜  $J_c$  的影响。结果表明, 随着 Y 含量的增加, YBCO 薄膜的  $T_c$  变化不大,  $J_c$  先增大后减小, 当 Y 过量 15% 时,  $J_c$  达到最大值。这是因为随着 Y 含量的增加, 针状  $a$  轴晶减少, 表面的第二相颗粒尺寸先减小后增加。Zhou 等人<sup>[43]</sup>也已证实细小均匀分布的  $Y_2O_3$  颗粒可以提高磁通钉扎能力。日本 ISTEK 研究团队同样在采用 TFA-MOD 法制备 YBCO 薄膜时精准调控了 Ba 和 Y 的比例, 他们发现贫 Ba 成分 ( $Ba:Y=1.5:1$ ) 可以有效地提高  $J_c$ , 因为 Ba 的减少可以改善晶界处的特性, 富 Ba 成分容易导致 Ba 在晶界出偏析, 严重影响传输电流的通过<sup>[44]</sup>。

## 2.2 基底表面修饰

基底表面修饰技术是最早用于制备 1D-APC 的方法, 它是指在通过物理、化学等方法对基底表面进行预处理, 以改善基底和 YBCO 薄膜之间的界面性能, 在薄膜中形成相应的缺陷, 从而提高磁通钉扎性能。常用的基底表面修饰技术有离子束辐照、磁控溅射、表面沉积、表面刻蚀等。一方面, 通过在基底上引入纳米级的柱状缺陷, 作为磁通钉扎中心; 另一方面, 通过改变基底的表面结构影响 YBCO 薄膜的形貌和残余应力, 从而影响超导性能。

本世纪初, 日本产业技术综合研究所的 Crisan 等人<sup>[45-47]</sup>率先利用射频溅射技术先在  $SrTiO_3$  基底上沉积了 Ag 纳米点, 然后通过非晶相外延生长 (Cu,

Tl) $BaSrCa_2Cu_3O_y$  超导薄膜, 由于 Ag 纳米点与基底/超导层之间产生的晶格错配和有害化学反应, 在纳米点上区域无法形成超导相, 使缺陷扩展从而构造了有效的钉扎中心, 成功将超导薄膜的  $J_c$  提升了一个数量级以上。虽然, 铊的毒性使  $(Cu,Tl)BaSrCa_2Cu_3O_y$  超导薄膜不适于实际应用, 但是, 该项技术很快被应用于 YBCO 超导薄膜领域。目前, 已有大量关于通过修饰基底诱导产生线性缺陷, 进而提升 YBCO 薄膜  $J_c$  的成果发表。例如, Aytug 等人<sup>[48,49]</sup>不仅通过磁控溅射旋涂技术将纳米级 Ir 颗粒沉积在  $SrTiO_3$  基底上, 还使用旋涂技术将  $BaTiO_3$  和  $BaZrO_3$  涂敷在基底上, Sparing 等人<sup>[50]</sup>则采用气相沉积法将  $Y_2O_3$  纳米颗粒沉积在  $SrTiO_3$  基底上, Baca 等人<sup>[51]</sup>进一步使用斜切基底引入不同取向的  $BaZrO_3$  纳米棒。Mikheenko 等人<sup>[52,53]</sup>利用脉冲激光沉积 (PLD) 技术在  $SrTiO_3$  基底上沉积高密度的 Au、Ag 等贵金属纳米点, 引导 YBCO 薄膜沿  $c$  轴以柱状结构生长, 自发形成理想的一维钉扎中心, 显著提高了薄膜在平行于  $c$  轴磁场下的  $J_c$ 。

日本京都大学松本团队系统地提出了一种利用  $Y_2O_3$  纳米岛引入一维人工钉扎中心来增强 YBCO 薄膜超导性能的技术<sup>[54-56]</sup>。在沉积 YBCO 薄膜之前, 先在  $SrTiO_3$  单晶基底上通过 PLD 技术沉积一层高密度的  $Y_2O_3$  纳米岛, 如图 10 (a) 所示。直径 15-50 nm, 高 4-10 nm 的  $Y_2O_3$  纳米岛大约需要 5-10 次激光脉冲, 这些纳米岛会破坏 YBCO 薄膜的外延生长的连续性。在对沉积的 YBCO 薄膜进行化学刻蚀后, 可以观察到刻蚀坑的尺寸和间距与纳米岛相同, 说明几乎所有的纳米岛都能诱导出位错, 并且这些位错从  $SrTiO_3$  单晶基底延伸至 YBCO 薄膜表面。通过这种方式 YBCO 薄膜的位错密度可提升至  $200-220/\mu m^2$ , 约为自然位错密度值的 3 倍, 这些高密度的位错可以作为强大的一维钉扎中心。通过调控激光脉冲次数和退火工艺可以调控纳米岛的尺寸和密度。研究表明, 在 5 次激光脉冲基底上生长的 YBCO 薄膜性能最佳, 与相同条件下沉积的纯 YBCO 薄膜相比, 自场下的  $J_c$  从  $1.8 MA/cm^2$  提升至  $2.8 MA/cm^2$ , 高场 ( $H=5 T$ ) 下的  $J_c$  由  $0.06$  提升至  $0.10 MA/cm^2$ , 见图 10 (b)。

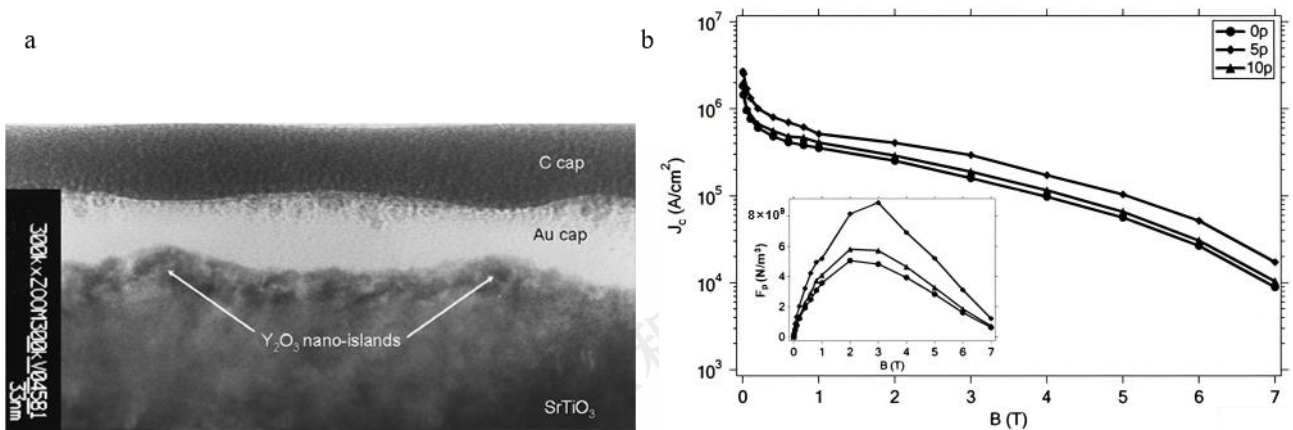


图 10 (a)  $Y_2O_3/SrTiO_3$  横截面投射电子显微镜照片, (b) 纯 YBCO 薄膜和含 APCs 的 YBCO 薄膜  $J_c$  随磁场变化曲线 (77 K,  $B||c$ )  
 Fig. 10 (a) Cross-sectional transmission electron micrograph of  $Y_2O_3/SrTiO_3$ , (b) Critical current  $J_c$  versus magnetic field  $B$  (77 K,  $B||c$ ) for pure YBCO films and YBCO films with APCs<sup>[56]</sup>

2015 年美国 Tsai 等人<sup>[57]</sup>首次将功能性铁磁  $(Fe_2O_3)_x:(CeO_2)_{1-x}$  垂直排列纳米复合材料 (VAN) 作为缓冲层对基底进行了修饰。通过调节  $Fe_2O_3$  的含量 (10%, 30%, 50%), 即可对磁性纳米柱的尺寸和密度进行调控, 结合磁性钉扎和界面缺陷钉扎, 实现了 YBCO 超导薄膜在不同温度和外场下的最优钉扎效果。采用 VAN 材料修饰基底的优势在于无需模板或图案设计, 仅通过改变成分就可以对钉扎中心的结构进行调控。

### 2.3 粒子辐照

除了通过化学合成来生成所需的钉扎中心外, 还可以通过粒子辐照技术引入钉扎中心。早在上个世纪 90 年代初就已经有科研人员通过重离子对 YBCO 单晶、薄膜进行高能辐照, 成功产生非超导的柱状结构, 由于这些柱状缺陷尺寸与涡旋尺寸相近, 在高温和高场下产生的钉扎效应远大于自然点缺陷的钉扎效应<sup>[26,58]</sup>。通过调节辐照离子的种类、入射能量和通量、入射角度等, 可精准控制缺陷密度和拓扑结构, 在轨迹上形成点状、团簇或柱状等不同形式的缺陷。目前, 通过电子、质子、中子、 $\alpha$ 粒子以及各种轻重离子辐照技术, 已被广泛应用于 REBCO 超导体的人工钉扎中心生成<sup>[21]</sup>。

采用高能 (数百 MeV 至 GeV) 的重离子 (如 Pb, Au, Xe, U) 进行辐照会产生扩展缺陷。如图 11 所示, 1.4 GeV Pb 离子在 YBCO 单晶中形成的辐照轨迹的 TEM 图, 可以看出辐照轨迹周围存在大量应变场、微孪晶、氧缺乏以及堆垛层错等缺陷, 这些缺陷有很强的磁

通钉扎作用。此外, 粒子辐照技术还可以在不改变化学成分的条件, 将不同特性的缺陷组合起来, 或在涡旋钉扎所需的密度范围内对缺陷进行增强, 从而形成可控的混合钉扎中心。图 12 展示了经过重离子、质子和质子与重离子联合辐照处理后的 REBCO 超导薄膜的  $J_c$  值。Au 重离子辐照产生的轨迹在 0-2 T 的中等磁场中的钉扎效果最好, 而质子辐照产生的缺陷在高场下的表现更突出。值得注意的是, 两者的协同作用可以在更宽的磁场范围内实现 REBCO 超导薄膜  $J_c$  值的显著提高。

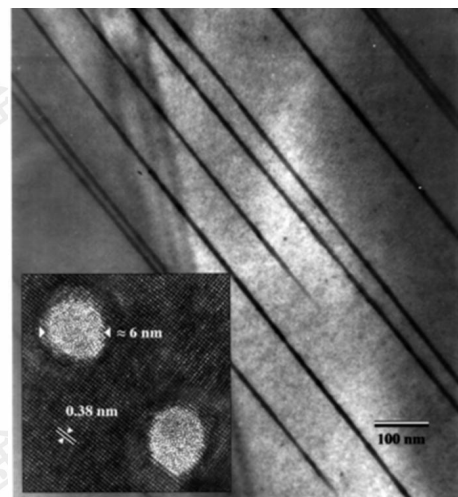


图 11 1.4 GeV Pb 离子在 YBCO 单晶中形成的辐照轨迹的 TEM 图。

插图为辐照轨迹的平面图

Fig.11 Transmission electron microscopy cross section of irradiation tracks in an YBCO single crystal due to 1.4 GeV Pb-ions. The inset shows a plan view of the tracks<sup>[21]</sup>

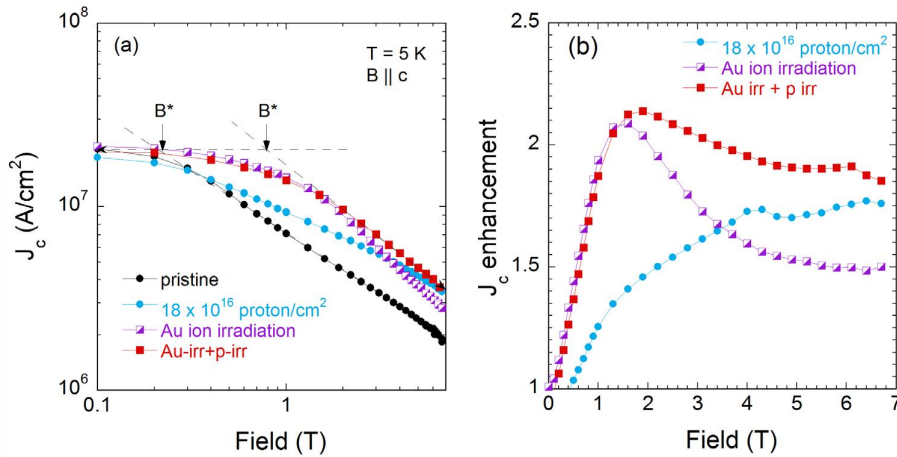


图 12 REBCO 涂层导体经不同辐照处理后的 (a)  $J_c$  和 (b)  $J_c$  增强效应随磁场的变化关系

Fig. 12 (a) Magnetic field dependence of  $J_c$  and  $J_c$  enhancement of REBCO coated conductors after different irradiation treatments<sup>[20]</sup>

由于辐照技术工艺成本高昂，这种人工磁通钉扎技术长时期仅应用于小尺寸样品的实验室研究。直到 2015 年左右，美国超导公司联合多家研究机构成功采用 18 MeV Au 离子对基于金属有机沉积 (MOD, Metal Organic Deposition) 法制备的 46 mm 宽 YBCO 工业带材进行了卷对卷辐照处理，实现整个 80 m 长带材宽度和长度方向上的均匀辐照，并且辐照后的长带性能高度一致<sup>[59]</sup>。该技术利用 Au 重离子高效碰撞的特点，仅需  $6 \times 10^{11}$  Au ions/cm<sup>2</sup> 的最佳剂量，即可穿透 Ag 保护层并在超导层中引入高密度的纳米缺陷。虽然在 77 K 自场下的  $J_c$  降低了约 35%，但是在旋转电机和强磁场磁体应用所需的 1 T 以上的磁场和 4-50 K 温度区间，临界电流增大了一倍。该工作首次以卷对卷的方式与现有工业产线集成，显著降低了辐照处理成本，并验证了辐照技术大规模应用的可行性。

## 2.4 第二相掺杂

基底表面修饰技术是自下而上引入人工钉扎中心，粒子辐照技术则是自上而下诱导生成人工钉扎中心，而通过第二相掺杂技术可直接向 REBCO 超导薄膜内部引入纳米颗粒，同样能对磁通涡旋进行有效钉扎。最常用的掺杂剂是钙钛矿型的 BMO (M=Zr, Sn, Hf 等)，此外，还有 Ag、Au、CeO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>(Y211)、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等纳米粒子<sup>[60]</sup>。

2004 年美国 MacManus-Driscoll 等人<sup>[25]</sup>首次使用 YBCO+5mol.%BaZrO<sub>3</sub>(BZO)混合靶材，通过 PLD 法在 YBCO 薄膜中引入模态粒径为 10 nm 的 BZO 第二相颗粒。如图 13 (a) 所示，白色箭头标记的是在 YBCO 薄膜中随机分布的 BZO 纳米颗粒，尺寸范围为 5-100 nm，最常见的尺寸是 10 nm。由于第二相纳米颗粒 BZO 与 YBCO 晶体之间大的晶格失配 (~9%)，在其周围诱导生成了高密度的刃型位错 (部分已由黑色箭头标记)，它们沿 c 轴取向、

间距小于 50 nm、密度大于 400  $\mu\text{m}^{-2}$ 。这些刃型位错和 BZO 纳米颗粒在 YBCO 薄膜中形成了一维柱状缺陷和三维纳米颗粒共存的组合式钉扎中心，使得 YBCO 薄膜的  $J_c$  在自场下有小幅降低，但是在 1-5 T 中高场下的  $J_c$  提高 1.5-2 倍，在 7 T 高场下更是提高了 5 倍。这种方法简单、高效且易于实现规模化，因此掀起了各种第二相掺杂的研究浪潮。

随后，日本国际超导产业技术研究中心 (ISTEC) 的 Yamada 等人<sup>[61]</sup>使用添加了氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) 的 YBCO 靶材，在工业用 CeO<sub>2</sub>/IBAD-GZO 金属基带上沉积了 YBCO 薄膜，YSZ 在沉积过程中反应生成了直径 10 nm 的柱状微结构，有效提升了 Y(RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(RE: Gd and Sm)涂层导体的  $J_c$ 。他们通过 TEM 观察发现，柱状微结构内 BZO 纳米区和 YBCO 交替排列并贯穿整个薄膜厚度，如图 14 (a) 所示。他们形象地将这种连续柱状结构命名为“竹节结构”。“竹节结构”引入了强烈的 c 轴关联钉扎，在高场下钉扎效果明显。

同期美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 的 Goyal 等人<sup>[62]</sup>采用 YBCO+BZO 混合靶材，通过 PLD 技术在 YBCO 薄膜中制备出长而连续的柱状缺陷 (图 14 (a))，并通过高分辨 TEM 清晰地揭示了 BZO 第二相以直径 2-3 nm 的纳米点和纳米棒自组装堆叠而成，如图 14 (b) 所示。每个 BZO 纳米点周围均存在失配位错，因为纳米点和纳米棒沿 c 轴排列，所以适配位错也沿 c 轴延伸，类似于重离子辐照损伤轨迹，形成理想钉扎中心。近期，Tang 等人<sup>[63]</sup>采用化学气相沉积 (MOCVD) 法成功制备了 10% BZO 掺杂的，厚 1.5  $\mu\text{m}$  的 REBCO 薄膜，内部同样生成了沿 c 轴连续生长密度高达  $1.1 \times 10^{11}$  cm<sup>-2</sup> 的致密 BZO 柱状缺陷，产生了良好的钉扎效应，薄膜在 3 K 自场下瞬态电流密度  $J_s$  超过 15 MA/cm<sup>2</sup>。

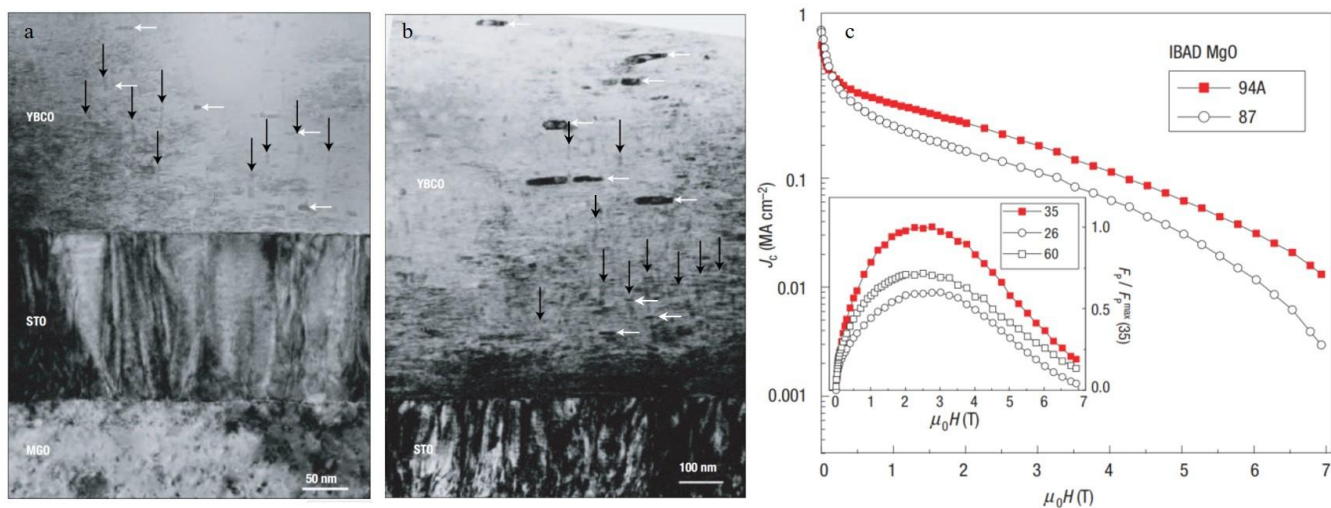


图 13 在 STO 缓冲层修饰的 MgO 单晶衬底上, YBCO+BaZrO<sub>3</sub> 薄膜中的 BaZrO<sub>3</sub> 纳米颗粒的 TEM (a) 高倍显微照片和 (b) 低倍显微照片, (c) 纯 YBCO 薄膜和 YBCO+BaZrO<sub>3</sub> 薄膜  $J_c$  与平行于  $c$  轴磁场的关系

Fig.13 TEM micrographs showing nanoparticles of BaZrO<sub>3</sub> in YBCO+BaZrO<sub>3</sub> films on STO-buffered MgO single-crystals:

(a)High-magnification micrograph, (b)Lower-magnification micrograph; (c) Critical current density at 75.5 K versus magnetic field applied parallel to the  $c$  axis for pure YBCO and YBCO+BaZrO<sub>3</sub>[25]

除了 BZO 之外, 其他一维纳米结构材料如 BaSnO<sub>3</sub> (BSO)、BaHfO<sub>3</sub> (BHO)、BaTiO<sub>3</sub> (BTO) 等也已成功被引入 YBCO 薄膜中。日本 Horide 等人<sup>[64]</sup>对 REBCO 超导薄膜中 BMO 系列纳米柱的钉扎机理进行了系统化研究。通过 TEM 直观测量了掺杂不同种类和浓度 BMO 第二相的 YBCO 薄膜内的纳米柱的密度和间距, 进而估算出匹配场  $B_\phi$ , 并研究了  $B_\phi$  对 YBCO-BMO 薄膜的  $J_c$  和不可逆温度 ( $T_{irr}$ ) 的影响。在特定磁场强度  $B_\phi$  下, 人工钉扎中心的空间分布与磁通涡旋晶格的周期排列实现最佳匹配, 使得钉扎力达到极大值, 这个磁场强度  $B_\phi$  被称为匹配场。结果表明, 归一化的不可逆温度  $T_{irr}/T_c$  与 BMO 的种类和体积分数无关, 仅由  $B_\phi$  决定; 同样地,

归一化的临界电流密度  $J_c/J_c(0\text{ T})$  和钉扎力  $F_p$  随磁场  $B$  的变化曲线则与  $B_\phi$  存在强烈的相关性。这项成果为研究人员根据应用场景的目标温度和磁场, 反向设计并制备具有最优 BMO 纳米柱的 REBCO 超导薄膜, 提供了一种理论指导。两年后, 他们指出,  $J_c$ - $T_c$  关系取决于成分均匀性和  $T_c$ , YBCO 薄膜的  $J_c$  由匹配场 (纳米柱的几何效应)、 $T_c$  (钉扎强度) 和成分均匀性 (有效面积) 共同决定<sup>[65]</sup>。上海交通大学赵跃团队<sup>[66]</sup>采用了加装有卷对卷机械装置的大功率工业准分子激光器 (300W), 在 100 nm/s 超高生长速率下, 制备出具有高度排列 BHO 纳米柱的 EuBCO 薄膜, 提出了创新的“超快自组装”机制, 并显著提升了薄膜在磁场中的载流性能。

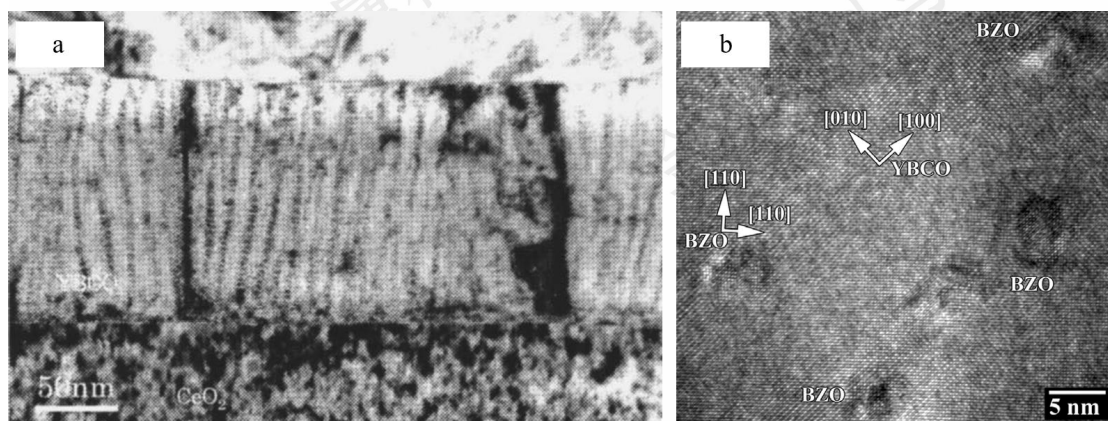


图 14 YBCO 薄膜中的 (a) BZO/YBCO 竹节结构 TEM 照片和 (b) BZO 纳米点和纳米棒的高分辨 TEM 照片

Fig.14 (a) TEM image of BZO/YBCO bamboo-like structure and (b) high-resolution TEM (HRTEM) image of BZO nanodots and nanorods in YBCO film<sup>[58]</sup>

2015 年韩国 Shin 等人<sup>[67]</sup>在采用 MOD 法在 SrTiO<sub>3</sub> 单晶基底上外延生长了第二相掺杂的 YBCO 薄膜, 通过

基金项目: 秦创原引用高层次创新创业人才项目(QCYRCXM-2023-160); 自然科学基金面上项目(52172274)资助项目; 西北有色金属研究院自开科研项目 (1101YK2421)

作者简介: 刘静, 女, 1989 年生, 博士, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, E-mail: liujing27@c-nin.com

添加三氟乙酸钡盐 (Ba-TFA) 和 Ce、Zr、Sn 有机盐对前驱溶液进行修饰, 将 4.3 vol.% BCO、BZO 和 YBSO 掺杂颗粒引入 YBCO 薄膜。结果表明, BCO 和 BZO 纳米颗粒在薄膜中随机分布, 易出现偏析、孔洞, 导致自场下的  $J_c$  显著降低, 而 YBSO 掺杂的样品则有良好的结构稳定性和强钉扎力。1  $\mu\text{m}$  厚 YBCO-YBSO 薄膜的最大钉扎力为 2.5  $\text{GN}/\text{m}^3$ , 是未掺杂薄膜的 5 倍以上。

通过在前驱溶液中溶解相应的有机盐, 可以在 YBCO 薄膜生长过程中自发形核长大形成非超导纳米相, 但是纳米相的偏析、尺寸和空间分布难以调控。学者们进一步研究发现, 通过在前驱溶液中外加预成型纳米晶的技术, 可以更好地控制 MOD 法掺杂纳米颗粒的尺寸和形态<sup>[68,69]</sup>。上海大学蔡传兵教授团队<sup>[70]</sup>将三组初始尺寸不同的 BHO 纳米晶以 10 mol% 浓度添加至 YBCO 前驱液中, 并在工业级卷对卷系统上制备了 2.2

$\mu\text{m}$  厚的 YBCO 超导带材。如图 15 所示, 纳米晶的初始尺寸越小, 粗化反而越严重。初始尺寸为 7.7 nm 的 BHO 掺杂薄膜样品 (BHO-2#) 性能最佳, 在 30 K, 1 T 条件下的  $J_c$ , 比初始尺寸为 4.5 nm (BHO-3#) 和 6.0 nm (BHO-1#) 的 BHO 掺杂样品分别高出 23% 和 50%。

为了进一步提高性能, 研究人员尝试在 YBCO 薄膜中掺杂两种及以上的第二相。Mele 等人<sup>[71]</sup>采用 PLD 技术成功在 YBCO 薄膜中同时引入 BZO 纳米棒 (1D-APC) 和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米颗粒 (3D-APC), 显著提高了  $J_c$  和  $F_p$ , 在 77 K、3 T 时的  $F_p$  达到 12.8  $\text{GN}/\text{m}^3$ , 40 K、9 T 时的  $F_p$  更是高达 122  $\text{GN}/\text{m}^3$ 。如图 16 所示, 双掺杂 YBCO 薄膜的钉扎力峰值位于一维纳米棒掺杂和三维纳米颗粒掺杂的样品之间, 说明 YBCO+BaZrO<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜性能的提高是由  $c$  轴相干缺陷 BZO 和各向同性的钉扎中心 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协同作用的结果。

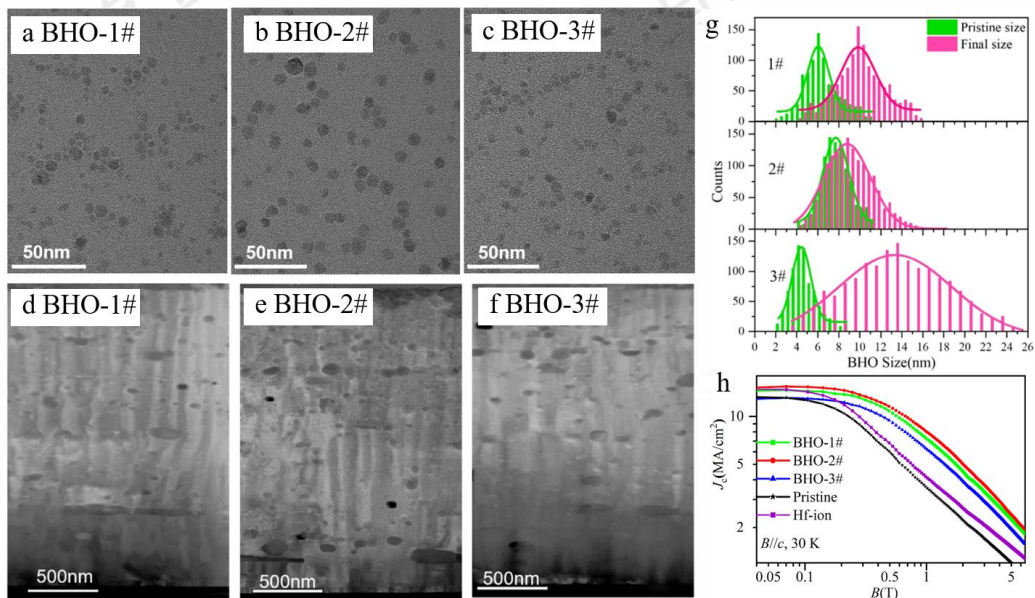


图 15 高温处理前后 BHO 纳米晶体的 TEM 照片 (a) (d) BHO-1#, (b) (e) BHO-2#, (c) (f) BHO-3# 和 (g) 尺寸演变; (h) BHO-YBCO 薄膜 30 K 下的  $J_c$  随磁场变化

Fig.15 TEM images: (a)(d) BHO-1#, (b)(e) BHO-2# and (c)(f) BHO-3# and (g) the evolution in the size of BHO nanocrystals before and after the high-temperature process; (h) the field dependence  $J_c$  for the BHO-YBCO films at 30 K<sup>[70]</sup>

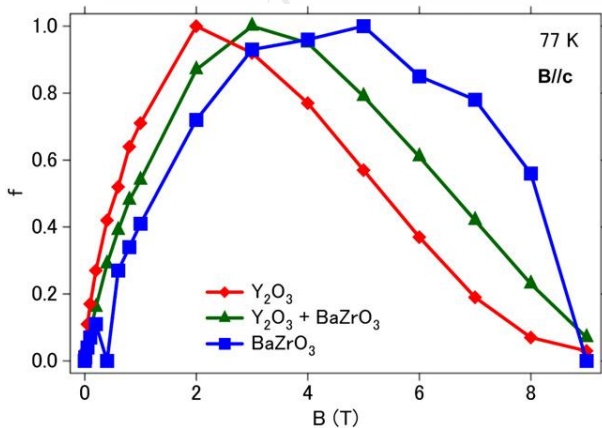


图 16 掺杂不同第二相的 YBCO 薄膜归一化钉扎力 ( $f=F_p/F_p^{\text{MAX}}$ )

与  $B(B||c)$  的关系  
Fig.16 Reduced pinning force ( $f=F_p/F_p^{\text{MAX}}$ ) versus magnetic field  $B(B||c)$  for YBCO films doped with different second phase<sup>[70]</sup>

BZO 纳米棒作为一种 YBCO 薄膜广泛应用的一维钉扎中心, 在 77 K 附近温度下的钉扎效果并不理想<sup>[25]</sup>。这是因为 BZO 与 YBCO 之间存在 ~9% 的晶格失配, 导致界面处产生高密度位错, 削弱了钉扎强度。2021 年, Ogunjimi 等人<sup>[72]</sup>提出了“动态界面工程”方案, 通过在总厚度约 150 nm 的 YBCO-BZO 薄膜中插入厚度仅为 10 nm 的两个  $(\text{Ca}_{0.3}\text{Y}_{0.7})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  间隔层, 利用应变导向的 Ca/Cu 置换, 在 BZO/YBCO 界面附近诱导堆垛缺陷, 局

部拉长  $c$  轴，将晶格失配降至  $\sim 1.4\%$ ，从而首次在 BZO/YBCO 体系中出现了共格界面（图 17）。TEM 照片显示，沿  $c$  轴排列的 BZO 人工钉扎中心在整个薄膜厚度内生长。未插入  $(\text{Ca}_{0.3}\text{Y}_{0.7})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  间隔层的单层样品的 HRTEM 照片显示 BZO 柱状结构周围存在大量应变和位错（见图 17 (b) 和 (c)），但是在多层样品的 HRTEM 照片中并没有这些缺陷。BZO/YBCO 之间高质量的界面，使得 YBCO-BZO 薄膜在 65 K 时的钉扎力提升约 70%。

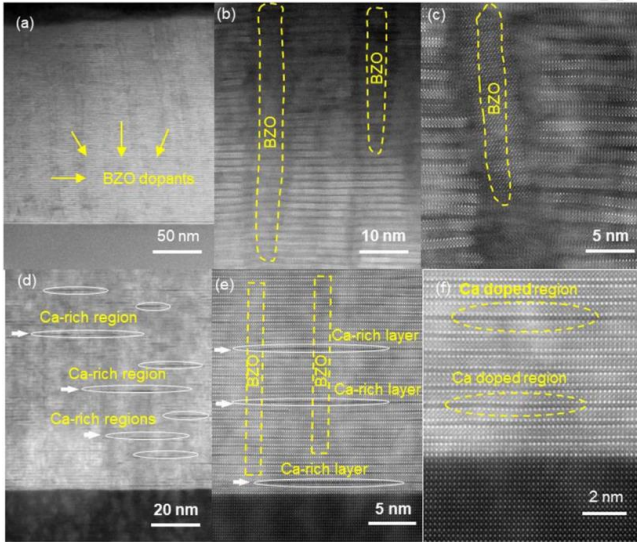


图 17 TEM 和 HRTEM 的横截面图像：(a) - (c) 为单层样品；(d) - (f) 为多层样品

Fig.17 Cross-sectional images of TEM and HRTEM: (a)-(c) single-layer samples; (d)-(f) multi-layer samples<sup>[72]</sup>

### 3 REBCO 超导块材人工磁通钉扎技术

磁悬浮力  $F$  和捕获磁通  $B_t$  是评价 REBCO 超导块材性能的两项重要指标，两者计算公式如下：

$$F \propto J_c \times d \times dB/dz \quad (5)$$

$$B_t = A \times \mu_0 \times J_c \times d \quad (6)$$

式中， $J_c$  是临界电流密度， $d$  为正比于单畴块材的尺寸， $dB/dz$  是外磁场梯度， $A$  为几何常数， $\mu_0$  是真空磁导率。显然，REBCO 超导块材的磁悬浮力和捕获磁场强度均与  $J_c$  成正比。因此，改善磁通钉扎以提高  $J_c$  是提升 REBCO 块材性能的重要途径。可以作为 REBCO 薄膜有效钉扎中心的元素、氧化物或者化合物，同样可以引入 REBCO 超导块材。掺杂是在 REBCO 超导块材中引入 APC 最常用且有效的技术之一<sup>[73]</sup>。

#### 3.1 元素掺杂或替代

Zn（离子半径 0.74 Å）与  $\text{Cu}^{2+}$ （离子半径 0.73 Å）相近，优先占据 Cu-O<sub>2</sub> 面的 Cu（2）位点，形成局域电子态重组，这种 Zn 替代会破坏 Cu-O<sub>2</sub> 面超导库珀对长

程相位相干性，形成纳米级弱超导区域，可以作为随机点缺陷钉扎磁通线；Zn 替代还可能会导致晶格畸变，通过应变场与磁通线相互作用增强钉扎力。因此 Zn 掺杂被广泛用来提升 YBCO 超导块材的磁通钉扎稳定性和捕获场性能<sup>[74,75]</sup>。Zn 和 Li 掺杂表现出了高度的相似性：当掺杂浓度较低时，体钉扎力会随着 Zn 或 Li 浓度的增加而增大；当掺杂浓度过高时，Zn 或 Li 掺杂诱导的钉扎中心开始重叠，将导致  $J_c$  和  $F_p$  明显降低。对于 YBCO 单畴块材，0.36 at.% Zn 和 0.6 at.% Li 是最优掺杂比例，掺杂原子平均间距与相干长度相当，约为 2 nm<sup>[76]</sup>。

德国 IFW Dresden 的 Shlyk 等人<sup>[77]</sup>采用熔融织构生长法制备了不同浓度 Li（0.32, 3.2 at.%），Ni（0.76, 1.51, 2.27, 3 at.%），Pd（0.06, 0.1, 0.21, 0.42, 0.62 at.%）掺杂的单畴 YBCO 块材，研究了临界电流密度随磁场、温度及成分变化的规律。结果表明，所有掺杂后样品的  $J_c$  和  $F_p$  在中等磁场下都有显著提升，在 77 K、2 T 下，0.62 at.% Pb 掺杂样品的  $J_c$  更是比未掺杂样品的  $J_c$  高出 3.5 倍。另外，所有元素掺杂都会导致  $T_c$  随掺杂浓度的升高而降低。其中，Li 对  $T_c$  的抑制最强（6.2 K/at.%），推测其优先占据 Cu-O<sub>2</sub> 面的 Cu（2）位点，Pd（3 K/at.%）和 Ni（3.8 K/at.%）抑制较弱，更倾向于占据 Cu-O 链中的 Cu（1）位点。

$\text{Ag}^+$  的离子半径（ $\sim 1.26\text{\AA}$ ）与  $\text{Ba}^{2+}$ （ $1.34\text{\AA}$ ）接近，使其更易取代 Ba 位点，而非 Cu-O<sub>2</sub> 面 Cu（2）位点，这种选择性取代减少了对 Cu-O<sub>2</sub> 超导平面的干扰，避免显著降低  $T_c$ 。 $\text{Ag}_2\text{O}$  在高温烧结过程中分解为 Ag 和  $\text{O}_2$ ，Ag 以纳米颗粒形式均匀分布于晶界，而非进入晶格内部，从而保留超导相完整性，Ag 的高延展性可有效缓解 REBCO 的脆性，改善机械强度，并且其优异的导电性有助于优化晶界电输运，减少晶界弱连接效应<sup>[78]</sup>。因此，Ag 被选为优化 REBCO 超导性能的关键元素。邓自刚团队<sup>[79]</sup>研究了不同  $\text{Ag}_2\text{O}$  纳米颗粒掺杂对 YBCO 超导块材性能的影响，当掺杂含量为 0.3wt% 时效果最佳，热导率提高 48% 以上，77 K 下的磁悬浮力超过 30%。

传统观点认为碳作为 YBCO 块材制备中的一种常见杂质是有害的。但是，Yamamoto 等人<sup>[90]</sup>发现微量的碳残留是控制 YBCO 块材最终掺杂状态的关键。在制备 REBCO 超导块材时，来自前驱体（ $\text{BaCO}_3$ ）和烧结空气（ $\text{CO}_2$ ）中的 C 进入超导体后约 60% 以  $\text{CO}_3^{2-}$  基团的形式替代 Cu-O 链上的 Cu（1）位点，这种替代直接减少了可用于提供空穴载流子的 Cu-O 链上的 O 位点，阻碍氧原子在晶体结构中的扩散和占据，进而在退火过程中限制最大含氧量。因此，少量的碳可以起到“掺杂抑制剂”的作用，防止样品进入过掺杂状态。

为了进一步发挥碳的积极作用，Inoue 等人将碳纳

米管 (CNT) [81]和富勒烯 (C<sub>60</sub>) [82]引入 YBCO 超导体中作为 APCs。在熔融织构生长过程中, 这些纳米材料会发生热分解和重构, 在 YBCO 基体中分别形成~100 nm 的针状物 (CNT) 和 50-500 nm 的颗粒/针状物 (C<sub>60</sub>), 如图 18 (a) 和 (b) 所示。这些颗粒尺寸与 YBCO 超导体的磁通涡旋相干长度接近, 可能与 Y123 基体形成强界面相互作用, 能够有效钉扎单个磁通线 (点缺陷钉扎) 或磁通线阵列 (集体钉扎), 从而提升  $J_c$ 。结果表明, 0.25 wt% CNT 添加可以将  $T_c$  由 90.5 K 提高至 91.8 K, 77 K 下的自场  $J_c$  提升至~50000 A/cm<sup>2</sup>。不过, 当 CNT 过量添加时, 分解产生的 CO<sub>2</sub> 气体会导致空隙增多, 反而导致  $J_c$  恶化。同样地, C<sub>60</sub> 添加使得  $T_c$  从 90.6 K 增至 90.8 K, 1.0 wt% C<sub>60</sub> 样品自场  $J_c$  达 55000 A/cm<sup>2</sup>, 但过量添加 (1.2wt%) 导致  $J_c$  下降。

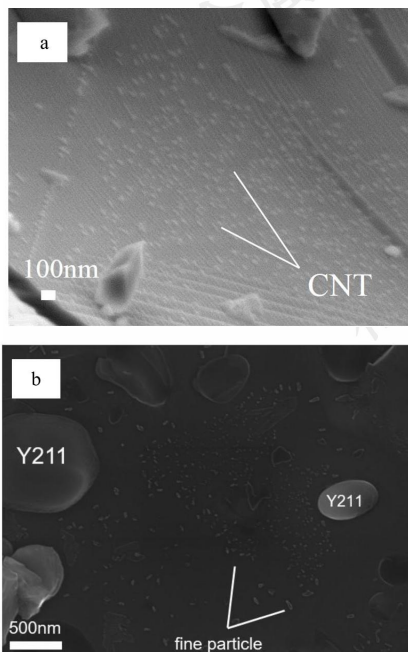


图 18 (a) 0.25 wt% CNT 掺杂和 (b) 1.0 wt% C<sub>60</sub> 掺杂样品的 SEM 照片

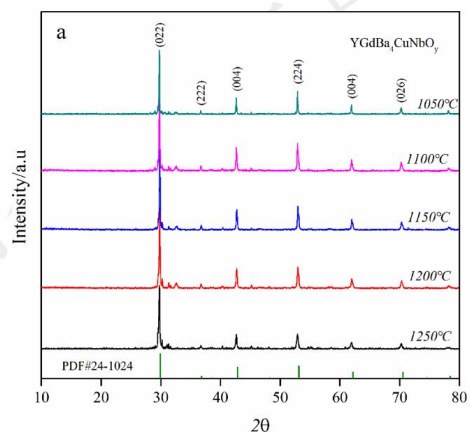
Fig.18 SEM images of (a) 0.25 wt% CNT-doped sample and (b) 1.0 wt% C<sub>60</sub>-doped sample<sup>[81,82]</sup>

### 3.2 第二相掺杂

众所周知, 在单畴 YBCO 块材中普遍存在 Y211 粒子, 可以作为第二相起到钉扎作用<sup>[83]</sup>。不过理论上讲, 只有当第二相粒子的尺寸与超导体相干长度接近时, 才能起到有效钉扎作用。因此, 研究人员一直想要通过细化 Y211 粒子来达到提高 YBCO 超导块材的磁悬浮力和捕获磁通的目的。目前, 为了细化 Y211 粒子引入的纳米颗粒有 BaZrO<sub>3</sub>, BaCeO<sub>3</sub>, PtO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> 等<sup>[84-88]</sup>。其中, 效果最好的是 PtO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub>, 不仅可以细化 Y211 粒子, 还可以增加缺陷密度。CeO<sub>2</sub> 比 PtO<sub>2</sub> 便宜很多, 这使得其实用性更广。上海交通大学姚忻团队<sup>[89]</sup>通过掺杂 CeO<sub>2</sub>

和前驱体成分梯度设计协同控制了 Y211 粒子尺寸, 在 25 mm 直径块材上实现纳米级 Y211 粒子的均匀分布, 使得单畴 YBCO 块材在 77 K 下的磁悬浮力达到 68.3 N, 捕获磁通高达 1.01 T。

为了获得更高的磁通钉扎性能, RE<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>CuM<sub>2</sub>O<sub>y</sub> (RE-2411, RE=Y、Gd、Sm 等, M=W、Ag、Nb 等过渡金属) 已被引入 REBCO 超导块材中作为有效的磁通量钉扎中心<sup>[90,91]</sup>。这类掺杂物具有诸多优点: 1) 元素多样性: 通过 W、Ag、Nb 等过渡金属的掺杂, RE-2411 相可形成 20-500 nm 的纳米颗粒 (如 Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>CuWO<sub>8</sub> 颗粒), 其尺寸远小于传统 RE-211 相的尺寸, 可以显著提升磁通钉扎密度; 2) 化学稳定性: 在高温合成过程中 (如 TSMG 工艺), RE-2411 相与 Ba-Cu-O 液相无化学反应, 避免了传统 RE-211 相因奥斯特瓦尔德熟化现象导致的颗粒粗化问题。捷克的 Chmel 等人<sup>[92]</sup>采用新开发的单向熔融生长 (SDMG) 技术将高浓度 (0-13%) 的 Gd-2411-W 引入 GdBCO/Ag 超导体中作为钉扎中心。结果表明, 3%-5% 浓度的 Gd-2411-W 比较容易掺杂, 且能显著提升 GdBCO/Ag 块材的性能。含有 3% Gd-2411-W 相的样品与未掺杂样品相比, 最大捕获磁通提升超过 35%。陕西师范大学的杨万民团队<sup>[93]</sup>采用固相烧结法合成了一种新型 YGdBa<sub>4</sub>CuNbO<sub>y</sub> (YGdNb-11411) 纳米颗粒 (见图 19), 并系统研究了其对 GdBCO/Ag 块材超导性能的影响。研究发现, 随着 YGdNb-11411 掺杂浓度从 0 wt.% 增加至 7 wt.%, GdBCO/Ag 块材的最大  $J_c$  由 0.348 MA/cm<sup>2</sup> 增大至 0.863 MA/cm<sup>2</sup>, 同时最大  $F_p$  由 1.78 N/m<sup>2</sup> 大幅提升至 8.66 N/m<sup>2</sup>, 而当浓度超过 7 wt.% 时, 超导性能则出现下降。因此, 适当掺杂 YGdNb-11411 纳米颗粒可以形成有效的 APC。



稀有金属材料与工程

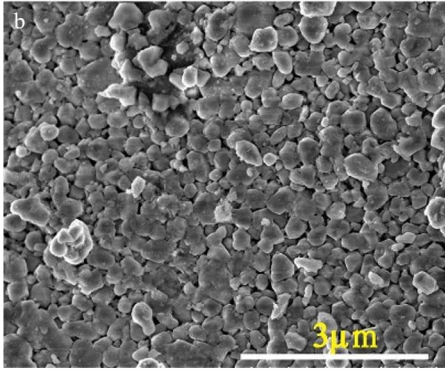


图 19 Gd-2411-W 粒子的 (a) XRD 图谱和 (b) SEM 照片

Fig.19 (a) XRD pattern and (b) SEM image of Gd-2411-W particles<sup>[93]</sup>

随着研究人员对 REBCO 超导体中引入具有化学反惰性第二相作为人工钉扎中心的研究持续深入, 多种氧化物体系的性能调控机制逐渐明晰。NbO<sub>2</sub>掺杂体系展现出独特的场依赖特性——在零场条件下性能提升有限 ( $J_c$  仅提升 1.2 倍), 但在 4 T 磁场下  $J_c$  提升达 12 倍。这种反常效应源于: 熔融织构过程中 NbO<sub>2</sub> 与 RE-211 相反应生成 Nb-Y-Ba-O 纳米团簇(粒径 5-8nm), 其与 Cu-O<sub>2</sub> 晶面的晶格失配 (~3.2%) 形成强应变场钉扎; 高场下磁通线曲率半径与纳米团簇尺寸匹配度提高, 钉扎势随磁场的增加而增加<sup>[94]</sup>。Algarni 等<sup>[95]</sup>研究了 Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒 (~20nm) 掺杂对低孔隙率 (~19%) YBCO 超导体的晶间耦合和过剩电导率的影响。其结果显示, YBCO 超导体的超导性能随掺杂含量的增加出现了一个先上升后下降的趋势, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒掺杂含量为 0.2wt% 时显著优化临界电流密度 ( $J_c$ ) 和上下临界磁场 ( $B_{c1}$ 、 $B_{c2}$ ), 同时纳米颗粒在晶界处的钉扎作用增强了磁通钉扎能力。Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒作为人工钉扎中心, 主要分布在晶界或晶粒表面, 形成局域钉扎位点, 通过临界温度涨落和正常态散射机制, 抑制磁通运动, 提高  $J_c$  和临界磁场; 此外晶粒尺寸增大且致密性提高, 晶界弱连接减少, 约瑟夫森耦合能量达到峰值, 增强了超导相的协同性, 使  $T_c$  保持稳定 (~92K)。

## 4 结论与展望

综上所述, 人工磁通钉扎技术是有效抑制 REBCO 超导体在高温高场下的磁通运动, 突破其临界电流密度急剧衰减瓶颈的关键途径。本文详细总结了通过元素和第二相掺杂、基底表面修饰、粒子辐照等技术, 在 REBCO 超导薄膜与块材中构建从零维到三维不同维度 APCs 的研究进展。通过精准调控 APCs 的尺寸、密度、分布与组合(如混合维度钉扎结构), 能够显著增强磁通钉扎力。目前, REBCO 薄膜和块材在低温高场下的临界电流密度和捕获磁通已经实现跨越式提升, 部分指标远超传统

低温超导体的性能极限, 充分证明了人工磁通钉扎技术在释放 REBCO 超导体强电应用潜力方面的核心作用。

尽管人工磁通钉扎技术已取得显著成效, 但规模化应用仍面临成本控制、各向同性载流能力优化及高浓度掺杂下性能稳定性等挑战。基于现有研究进展与行业需求, 未来 REBCO 超导体人工磁通钉扎技术可以围绕以下方向进一步深入探索:

1) 多尺度钉扎结构协同设计: 未来的研究重点应从单一类型 APC 的引入, 转向多维度、多尺度 APC 的协同设计与构筑。如在 YBCO 薄膜中引入 BZO 纳米颗粒, 形成“一维柱状位错+三维纳米颗粒”的组合钉扎体系, 使薄膜在 1-5 T 中高场下的  $J_c$  提升 1.5-2 倍, 在 7 T 高场下提升达 5 倍。又如, 在 YBCO 薄膜中同时引入 BZO 纳米棒(1D-APC)与 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒(3D-APC), 在 40 K、9 T 下的钉扎力密度  $F_p$  高达 122 GN/m<sup>3</sup>, 展现出  $c$  轴相干缺陷与各向同性钉扎中心的协同增强效应。

2) 界面工程与钉扎机制深化: 深入研究 APCs 与 REBCO 超导基体之间的界面微观结构、化学状态和应变场分布, 理解其对钉扎强度的本质影响。通过“界面工程”(如动态界面工程)优化界面质量, 减少晶格失配带来的不利影响, 是实现更高钉扎效能的关键。

3) 低成本、规模化与均匀性控制: 推动如卷对卷粒子辐照、化学法原位掺杂等低成本、可与现有工业化制备流程(如 MOD、MOCVD)无缝集成的钉扎技术。核心挑战在于实现 APCs 在长带材或大尺寸块材中纳米尺度上的均匀、可控分布, 确保性能的一致性与可靠性。

4) 跨尺度模拟与人工智能辅助设计: 融合跨尺度理论模拟、机器学习与人工智能, 建立从微观 APC 结构到宏观超导性能的精准预测模型。面向超导电机、超导磁体、飞轮储能等具体应用场景, 通过逆向设计方法指导具有最优钉扎性能的 REBCO 材料设计, 加速新材料的研发进程。SuperOx 公司已在 REBCO 超导带材生产中应用人工智能和大数据技术, 其基于神经网络的图像处理系统实现了对表面缺陷的智能检测, 准确率超过 90%, 显著提升了缺陷识别效率与工艺调控能力。

## 5 参考文献

### 参考文献 References

- [1] Gurevich A. *Nature Materials*[J], 2011, 10(4): 255.
- [2] Abdul Hussein A, Abdul Hussein A, Hasan N. *Journal of Applied Sciences and Nanotechnology*[J], 2023, 3(1): 65.
- [3] Bondarenko S I, Kovrya V P, Krevsun A V *et al. Low Temperature Physics*[J], 2017, 43(10): 1125.
- [4] Chen Yu (陈宇), Wang Wentao (王文涛), Wu Chen (吴赞), *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J],

- 2025, 54(5): 1344.
- [5] Obradors X and Puig T. *Superconductor Science and Technology*[J], 2014, 27(4):044003.
- [6] Jorgensen J Veal D BW, Paulikas A P *et al. Physical Review B*[J], 1990, 41: 1863.
- [7] Jorgensen J D, Veal B W, Kwok W K *et al. Physical Review B*[J], 1987, 36(10): 5731.
- [8] Cava R J, Batlogg B, van Dover R B *et al. Phys Rev Lett*[J], 1987, 58(16): 1676.
- [9] Salama K, Lee D F. *Superconductor Science and Technology*[J], 1994, 7(4): 177.
- [10] Stangl A, Palau A, Deutscher G *et al. Scientific Reports*[J], 2021, 11(1): 8176.
- [11] Gurevich A. *Superconductor Science and Technology*[J], 2007, 20(9): S128.
- [12] Foltyn S, Civale, L, MacManus-Driscoll J *et al. Nature Materials*[J], 2007, 6: 631.
- [13] Chen C, Liu Y, Chen Y *et al. Physical Review X*[J], 2024, 14(4): 10.
- [14] Zhang J, Wu H, Zhao G *et al. Nanomaterials (Basel)*[J], 2022, 12(22): 4000.
- [15] Palau A, Vallès F, Rouco V *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2018, 31(3).
- [16] Agassi D, Christen D K, Pennycook S J. *Applied Physics Letters* [J], 2002, 81(15): 2803.
- [17] Huijbregtse J M, Klaassen F C, Szepielow A *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2002, 15: 395.
- [18] Larbalestier M, Daeumling J M, Seuntjens D C. *Nature*[J], 1990, 346(6282): 332.
- [19] Kwok W, Welp U, Crabtree G *et al. Physical Review Letters*[J], 1990, 64(8): 966.
- [20] Dam B, Huijbregtse J M, Klaassen F C *et al. Nature*[J], 1999, 399: 439.
- [21] Kwok W K, Welp U, Glatz A *et al. Reports on Progress in Physics* [J], 2016, 79(11): 116501.
- [22] Daeumling M, Seuntjens J M, Larbalestier D C. *Nature*[J], 1990, 346: 332.
- [23] Maroni V A, Li Y, Feldmann D M *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2007, 102(11): 113909.
- [24] Haugan T J, Campbell T A, Pierce N A, *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2008, 21(2).
- [25] MacManus-Driscoll J L, Foltyn S R, Jia Q X, *et al. Nature Materials*[J], 2004, 3(7): 439.
- [26] Civale L. V. *Superconductor Science and Technology*[J], 1997, 10(7A): A11.
- [27] Gutiérrez J, Llordés A, Gázquez J, *et al. Nature Materials*[J], 2007, 6(5): 367.
- [28] Jooss Ch. *Physical Review B*[J], 2000, 61(18).
- [29] Masato M, Mitsuru M, Kenji D *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 1989, 28(7): 1189.
- [30] Crisan A. *Vortices and Nanostructured Superconductors*[J]. Switzerland: Springer International Publishing AG, 2017: 20.
- [31] Swarup Raju P M, Kumar Naik S P, Bai V S. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2016, 30(4): 877.
- [32] Zhao W, Shi Y, Radušovská M *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2016, 29(12).
- [33] Yamada Y. *JSAP Review*[J], 2024, 2024.
- [34] Feighan J P F, Kursumovic A, MacManus-Driscoll J L. *Superconductor Science and Technology*[J], 2017, 30:123001.
- [35] Shiohara Y, Nakaoka K, Izumi T *et al. Journal of the Japan Institute of Metals*[J], 2016, 80(7): 406.
- [36] Lin J G, Huang C Y, Xue Y Y *et al. Physical Review B*[J]. 1995, 51(18): 12900.
- [37] Jia Q. X., Maiorov B., Wang H., *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2005, 15(2): 2723.
- [38] Zhou H, Maiorov B, Wang H *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2008, 21(2).
- [39] Devi A R, Bai V S, Patanjali P V, *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2000, 13(7): 935.
- [40] Konishi M, Takahashi K, Ibi A, *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2007, 463-465: 682.
- [41] Cai C, Holzapfel B, Hänisch J *et al. Physical Review B*[J], 2004, 69(10).
- [42] Lee S Y, Song S A., Kim B J *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2006, 445-448: 578.
- [43] Zhou H, Maiorov B, Baily S A *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2009, 22(8).
- [44] Izumi T, Yoshizumi M, Matsuda J *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2007, 463-465: 510.
- [45] Crisan A, Fujiwara S, Nie J. C *et al. Applied Physics Letters*[J], 2001, 79(27): 4547.
- [46] Crisan A, Badica P, Fujiwara S *et al. Applied Physics Letters*[J], 2002, 80(19): 3566.
- [47] Crisan A, Badica P, Fujiwara S *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2003, 13(2): 3726.
- [48] Aytug T, Paranthaman M, Gapud A A *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2005, 98(11).
- [49] Aytug T, Paranthaman M, Leonard K J *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2008, 104(4).
- [50] Sparing M, Backen E, Freudenberg T *et al. Superconductor*

- Science and Technology*[J], 2007, 20(9): S239.
- [51] Baca F J; Barnes P N; Emergo R L S *et al. Applied Physics Letters*[J], 2009, 94(10): 867.
- [52] Mikheenko P, Sarkar A, Dang V S *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2009, 469(14): 798.
- [53] Mikheenko P, Tanner J L, Bowen J *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2010, 470: S234.
- [54] Matsumoto K, Horide T, Osamura K *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2004, 412-414: 1267.
- [55] Matsumoto K, Horide T, Mele P *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2005, 426-431: 1091.
- [56] Mele P, Matsumoto K, Horide T *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2006, 19(1): 44.
- [57] Tsai C F, Huang J, Lee J H, *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2015, 510: 13.
- [58] Civale L, Marwick A D, Worthington T K, *et al. Physical Review Letters*[J], 1991, 67(5): 648.
- [59] Rupich Martin W, Sathyamurthy S, Fleshler S, *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2016, 26(3): 1.
- [60] Li Y, Ning Z, Mi Z, *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(5): 1521.
- [61] Yamada Y, Takahashi K, Kobayashi H, *et al. Applied Physics Letters*[J], 2005, 87(13).
- [62] Goyal A, Kang S, Leonard K J, *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2005, 18(11): 1533.
- [63] Tang Q, Wang L, Lei Q *et al. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*[J], 2025, 38(6).
- [64] Horide T, Taguchi K, Matsumoto K, *et al. Applied Physics Letters*[J], 2016, 108(8).
- [65] Horide T, Nagao S, Izutsu R *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2018, 31(6).
- [66] Wu Y, Shi J, Guo C, *et al. Materials and Design*[J], 2022, 224: 111406.
- [67] Shin G, Lee J, Choi S, *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2015, 25(3):8000605.
- [68] Díez-Sierra J, López-Domínguez P, Rijckaert H, *et al. ACS Applied Nano Materials*[J], 2020, 3 (6):5542-5553.
- [69] Huang R, Chen J, Liu Z, *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2023, 36(12):125002.
- [70] Yang L, Huang R, Zhou X, *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2024, 37:065017.
- [71] Mele P, Matsumoto K, Horide T *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2008, 21(1).
- [72] Ogunjimi V, Sebastian M A, Zhang D *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2021, 34(10).
- [73] Namburi D K, Shi Y, Cardwell D A. *Superconductor Science and Technology*[J], 2021, 34(5).
- [74] He J, Wang Y, Li W *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2022, 35(7).
- [75] Krabbes G, Fuchs G, Schatzle P *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2000, 330(3-4):181.
- [76] Krabbes G, Fuchs G, Verges P, *Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2002, 378-381: 636.
- [77] Shlyk P L, Krabbes G, Fuchs G *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 377(4): 437.
- [78] Suan M S M, Hasim N A, Manaf M E A *et al. Chinese Journal of Physics*[J], 2017, 55(5): 1857.
- [79] Zhang X, Song Y, Zhou D *et al. Cryogenics*[J], 2024, 137.
- [80] Yamamoto A., Hirose K, Itoh Y *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2005, 421(1-4): 1.
- [81] Inoue K, Miyake Y, Miryala M *et al. Journal of Physics: Conference Series*[J], 2017, 871.
- [82] Inoue K, Tanichi M, Miryala M *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2019, 29(3): 1.
- [83] Matsushita T. *Superconductor Science and Technology*[J], 2000, 13(6).
- [84] Feng J, Zhou L, Lu Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 458(1-2): 432.
- [85] Iida K, Babu N H, Shi Y H *et al. Superconductor Science and Technology*[J], 2005, 18(5): 704.
- [86] Zmorayova K, Sefcikova M, Volochova D *et al. Physics Procedia*[J], 2013, 45: 53.
- [87] Yu Z M, Zhang C P, Xiong X M *et al. Physica C: Superconductivity and its Applications*[J], 2003, 386: 236.
- [88] Alarco J A, Riches J D, Yamashita T *et al. Materials Science and Engineering: B*[J]. 1998, 53(1-2): 138.
- [89] Zhu Y, Yin Y, Huang S *et al. CrystEngComm*[J], 2020, 22(24): 4116.
- [90] Jankovský O, Antončík F, Hlášek T *et al. Journal of the European Ceramic Society*[J], 2018, 38(6): 2541.
- [91] Shi Y, Dennis A R, Cardwell D A. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2011, 21(3): 1576.
- [92] Chmel O, Jankovský O, Hlášek T *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2025, 108(9).
- [93] Cui Y, Yang W. *Superconductor Science and Technology*[J], 2024, 37: 035002.
- [94] Yeoh W K, Pathak S K, Shi Y *et al. IEEE Transactions on Applied Superconductivity*[J], 2009, 19(3): 2970.
- [95] Algarni Rahma A, Alharbi Ghadeer M, Alqahtani Tahani M *et al. Applied Physics A-materials Science and Processing* [J], 2023,

## Research Progress on Artificial Flux Pinning Technology for REBCO High-Temperature Superconductor

Liu Jing<sup>1</sup>, Wang Zhichao<sup>1,2</sup>, Zhao Cheng<sup>1</sup>, Li Jianfeng<sup>1</sup>, Zhang Pingxiang<sup>1,2</sup>

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** The upper critical field of  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (REBCO, RE=Y, Gd, Sm, Nd, etc) superconducting materials can reach up to 100 T, presenting great potential in high-power applications. However, it faces the challenge of a sharp decline in critical current density under high-temperature and high-magnetic-field conditions. The introduction of effective artificial pinning centers (APCs) into this material is key to enhancing flux pinning and improving current-carrying capacity. This paper reviews the research progress in constructing multi-dimensional pinning centers in REBCO superconductors through chemical doping and microstructure engineering. It details the fetures of various artificial pinning technologies—such as element doping, substrate surface modification, particle irradiation, and second-phase doping—as well as their effects on properties including critical current density and trapped magnetic field. Finally, the future research directions of artificial flux pinning techniques for REBCO superconductors are prospected.

**Key words:** REBCO; flux pinning; critical current density

---

Corresponding author: Liu Jing, Ph. D., Engineer, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, E-mail: [liujing27@c-nin.com](mailto:liujing27@c-nin.com)