

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

УДК 538.945

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. А. С. Цаплева^а, *, И. М. Абдуханов^а, В. И. Панцырный^а, М. В. Алексеев^а, Д. Н. Раков^а

^аАО “ВНИИНМ”, ул. Рогова, 5а, Москва, 620990 Россия

*e-mail: astsapleva@bochvar.ru

Поступила в редакцию 28.05.2022 г.

После доработки 08.06.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Проведен обзор современного состояния разработок как низкотемпературных сверхпроводников на основе Nb_3Sn , так и высокотемпературных сверхпроводников. Проанализировано влияние способа изготовления и состава легирующих элементов на микроструктуру сверхпроводящего слоя и токонесущую способность сверхпроводников на основе Nb_3Sn и высокотемпературных сверхпроводников 2-го поколения на основе иттриевых и висмутовых купратов, диборида магния и железосодержащих соединений.

Ключевые слова: сверхпроводники, ВТСП, Nb_3Sn , MgB_2 , пниктиды

DOI: 10.31857/S0015323022090121

ВВЕДЕНИЕ

Явление сверхпроводимости, открытое в 1911 г. Камерлинг-Оннесом, вот уже в течение 100 лет является предметом глубокого изучения физиков и инженеров всего мира. Это свойство материалов уже обнаружено более чем у тысячи металлов, сплавов и химических соединений с различными типами кристаллической структуры. К ним относятся интерметаллические соединения со структурой $A-15$, фазы Шевреля ($PbMo_6S_8$), фулерены ($RbCs_2C_{60}$), купраты, диборид магния, железосодержащие пниктиды ($SmFeAsO_{0.85}$), железосодержащие халькогениды ($Na_xFe_2Se_2$), материалы на основе BiS_2 ($YbO_{0.5}F_{0.5}BiS_2$) и т.д. [1–11].

Сверхпроводящие соединения/сверхпроводники можно разделить на две большие группы: низкотемпературные (НТСП, рабочая температура 4.2 К и ниже) и высокотемпературные (ВТСП).

Основой проявления эффекта сверхпроводимости в металлах и сплавах является формирование в материале условий взаимодействия ионов кристаллической решетки с электронами проводимости, при которых становится энергетически выгодным образование корреляционно связанных пар электронов, так называемых куперовских пар. Открытие сверхпроводимости в соединениях $Y-Ba-Cu-O$, MgB_2 , железосодержащих соединениях вызвало необходимость продолжения фундаментальных исследований механизма эффекта сверхпроводимости.

Другими параметрами, кроме критической температуры, определяющими переход вещества в сверхпроводящее состояние, являются величина критического магнитного поля (B_{c2} – значение напряженности магнитного поля, выше которого происходит переход сверхпроводника из сверхпроводящего в нормальное состояние при постоянном токе и температуре) и критический ток (I_c – величина тока, ниже которого в сверхпроводнике отсутствует сопротивление при постоянной температуре и магнитном поле). Именно комплекс этих параметров и определяет потенциал применения того или иного сверхпроводника в технике.

На практике только малая часть сверхпроводящих соединений в виде удобных для применения лент, единичных проводов (стрендов, сверхпроводников), многопроволочных кабелей используется при создании технических устройств. Для коммерческого применения кроме критических параметров важны как стоимость изготовления самих сверхпроводников, так и стоимость эксплуатации сверхпроводящих систем.

Коммерческое промышленное производство низкотемпературных сверхпроводников на основе деформируемого сплава $Nb-Ti$ и интерметаллического соединения Nb_3Sn [12] было организовано уже в конце 1970-х гг. и сейчас развивается во многих странах мира.

Тем не менее, до сих пор множество вопросов по технологии получения технических сверхпро-

водников остается нерешенными. Это обусловлено постоянно возрастающими требованиями разработчиков магнитных систем на основе сверхпроводников. Например, для создания магнитной системы Будущего Кругового Коллайдера (ФСС, ЦЕРН) по оценкам разработчиков потребуется более 9000 т НТСП на основе Nb_3Sn и $NbTi$. А именно, необходимы длинномерные технические сверхпроводники на основе Nb_3Sn с плотностью критического тока более 1500 А/мм^2 во внешнем магнитном поле 16 Тл при температуре 4.2 К.

В магнитной системе медицинских магнито-резонансных томографов сейчас используются $NbTi$ сверхпроводники, как наиболее дешевые из всех. Но уже рассматриваются конструкции томографов с использованием обмоточных материалов на основе MgB_2 и ВТСП [13–15]. В магнитной системе Кругового электрон-позитронного коллайдера (СЕРС, Китай) планируется использовать сильнополюсные железосодержащие сверхпроводники [16, 17].

Для ВТСП основными лимитирующими параметрами являются не только критические свойства сверхпроводников, которые, благодаря более чем 20-летним интенсивным научным исследованиям, достигли высокого уровня, в частности, для перовскитных ВТСП на основе соединения $RBa_2Cu_3O_x$ (R-123, где $R = Y, Dy, Sm, Gd$ или другой редкоземельный элемент (РЗЭ)), но и вопросы их стоимости и технологичности.

В настоящем обзоре представлены современные аспекты материаловедения технических сверхпроводников на основе Nb_3Sn , сверхпроводников на основе пниктидов, диборида магния и ВТСП-2. На основе анализа литературных данных и собственных исследований сотрудников АО “ВНИИНМ” показано влияние архитектуры сверхпроводника, способа изготовления и состава легирующих элементов на микроструктуру сверхпроводящего слоя и свойства технических сверхпроводников.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ Nb_3Sn

Особенностью этих материалов является образование сверхпроводящего соединения внутри готового провода при проведении диффузионной термообработки.

Для изготовления сверхпроводников на основе Nb_3Sn используют “бронзовый” метод, метод внутреннего источника олова и “порошок в трубе” (PIT) [18–22]. Сверхпроводящая фаза Nb_3Sn – фаза типа A15 – во всех этих методах образуется путем диффузии Sn из оловянной бронзы в интервале температур $650–725^\circ\text{C}$. В работах [23–25] анализируются особенности образования соединения

Nb_3Sn в сверхпроводниках, изготовленных по разным технологиям. Для синтеза сверхпроводящего соединения во всех случаях проводят ступенчатые термообработки, первые ступени которых предназначены, например, в методе внутреннего источника олова, для образования высокооловянной бронзы с целью недопущения жидкофазной реакции между оловом и ниобием в конструкции сверхпроводника. В “бронзовом” методе на первой ступени, при температуре около 575°C , идет процесс образования мелкозернистой Nb_3Sn , вторая же ступень необходима для образования стехиометричного соединения. При этом важным является подбор длительности и температуры этой стадии термообработки для того, чтобы сверхпроводник в целом обладал требуемой токонесущей способностью. Рост слоя Nb_3Sn -фазы в сверхпроводниках, полученных по “бронзовой” технологии и отличающихся расположением ниобиевых волокон, обсуждается в работе [26]. Авторы работ [23–25] указывают на то, что при температуре термообработки 675°C в трубных сверхпроводниках сначала может образовываться промежуточные соединения $NbSn_2$ и Nb_6Sn_5 . В сверхпроводниках, полученных методом PIT, в качестве источника олова могут использоваться соединения Cu_6Sn_5 и $NbSn_2$, и образование Nb_3Sn в обоих случаях также идет после синтеза промежуточной фазы Nb_6Sn_5 .

“Бронзовый” метод был использован в России для получения сверхпроводников на основе Nb_3Sn для тороидального магнита Т-15 [27] и тороидальных катушек Международного термоядерного реактора ИТЭР. Этот метод характеризуется высокой технологичностью, масштабируемостью, например, длина единичного куска может достигать 30 км. Электрофизические свойства таких сверхпроводников характеризуются стабильностью по длине, при этом величина плотности критического тока сверхпроводников ограничена [28–30]. Это связано тем, что содержание олова в бронзовой матрице не может превышать 16–18 мас. % Sn. Бронзы со столь высоким содержанием олова относятся к литейным, сложно деформируемым. Особенностью их структуры является присутствие сетки из хрупкого эвтектоида (рис. 1). Для того, чтобы избежать ее формирования используют различные способы плавки бронзовых слитков, например, так называемый дуплекс-процесс, включающий в себя индукционную плавку и последующий вакуумно-дуговой переплав, или распыление из расплава (osprey – метод) [31–33].

Для изготовления сверхпроводников с более высокой токонесущей способностью используют методы внутреннего источника олова и “порошок в трубе”. Главное их преимущество заключается в достижении более высокого соотношения

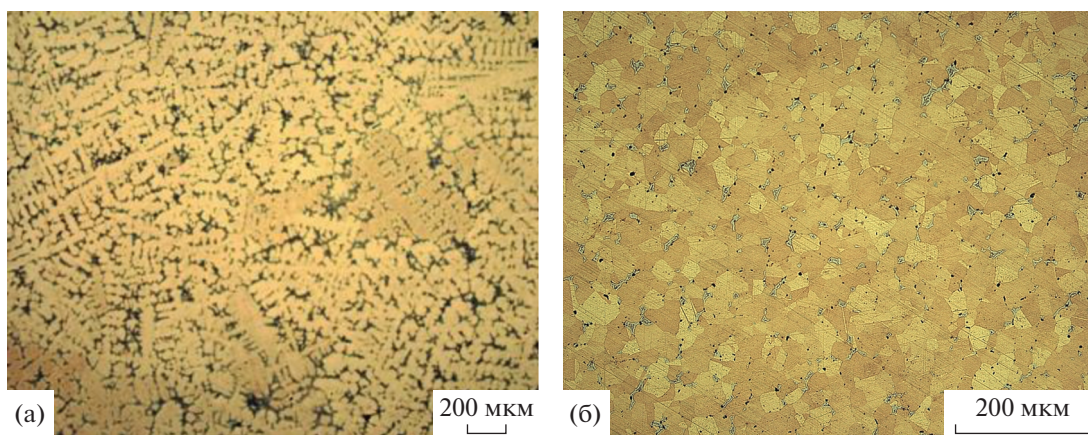


Рис. 1. Микроструктура слитков бронзы Cu–14 мас. % Sn, полученных дуплекс-процессом (а) и по osprey-методу (б).

Sn/Cu по сравнению с “бронзовым” методом. Максимальная плотность критического тока, достигнутая в сверхпроводниках, полученных методом внутреннего источника олова, более 3000 A/mm^2 в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К [34]. Следует отметить, что изготовление сверхпроводников этими методами связано с решением множества технологических задач. Так, присутствие легкоплавкого олова в композиционном проводе определяет процесс его получения: исключают операции экструзии с предварительным нагревом, возможно использование только холодной деформации финальной композиционной заготовки, что затрудняет достижение металлургической связи между ее элементами. Применение метода “порошок в трубе” подразумевает комбинацию в одном проводе и порошка, как правило, состоящего из отдельных твердых частиц, и компактных пластичных металлических материалов с гораздо меньшей твердостью. При этом конечной целью является получение из исходных компактных заготовок, сравнительно большого поперечного сечения (размером в десятки и сотни миллиметров), длинных проводов или лент с малым поперечным сечением (0.1–5 мм), пригодных для намотки магнитных систем. Это вызывает необходимость разработки специальных приемов совместной пластической деформации столь разнородных материалов в составе одного сложного композита, и методов обеспечения требуемой плотности и равномерности заполнения композиционныхборок порошком со специально подобранным гранулометрическим составом.

Конструкции сверхпроводников на основе Nb_3Sn , полученные тремя способами, отличаются. При использовании “бронзового” метода сверхпроводящую часть провода составляют единичные ниобиевые волокна, расположенные в бронзовой матрице. Эта часть отделяется от медной стабилизирующей оболочки барьером из Nb

или Ta или комбинации этих металлов. Размер сверхпроводящих Nb_3Sn волокон составляет от 2 до 5 мкм, в зависимости от диаметра готового стренда. Примеры поперечных сечений сверхпроводников представлен на рис. 2.

Конструкция сверхпроводников, изготовленных по методу внутреннего источника олова или “порошок в трубе”, характеризуется расположением в медной оболочке достаточно крупных от 20 до 120 мкм сверхпроводящих элементов, число которых составляет от 37 до 1300. Барьер, отделяющий волокна от медной матрицы, может окружать как каждый субэлемент по отдельности – в этом случае его называют распределенным диффузионным барьером, так и быть общим для всех. Примеры поперечных сечений сверхпроводников представлены на рис. 3. Особенностью проводов таких конструкций является более высокий уровень гистерезисных потерь по сравнению со сверхпроводниками, полученными по “бронзовому” методу.

В зависимости от требований разработчиков магнитных систем к сверхпроводнику выбирается способ его изготовления.

Современные сверхпроводники на основе Nb_3Sn для новых проектов по созданию широкомасштабных устройств физики высоких энергий, таких как FCC, должны иметь, прежде всего, высокую токонесущую способность в сильных магнитных полях [35]. Для достижения требуемых характеристик подбирают не только способ изготовления сверхпроводника, дизайн конструкции, режим диффузионной термообработки готового сверхпроводника, но и легирующие элементы. Последний аспект в настоящее время приобрел наибольшее значение. Остановимся на нем подробнее.

Основными легирующими элементами, которые применяются для увеличения плотности критического тока (J_c) сверхпроводников Nb_3Sn ,

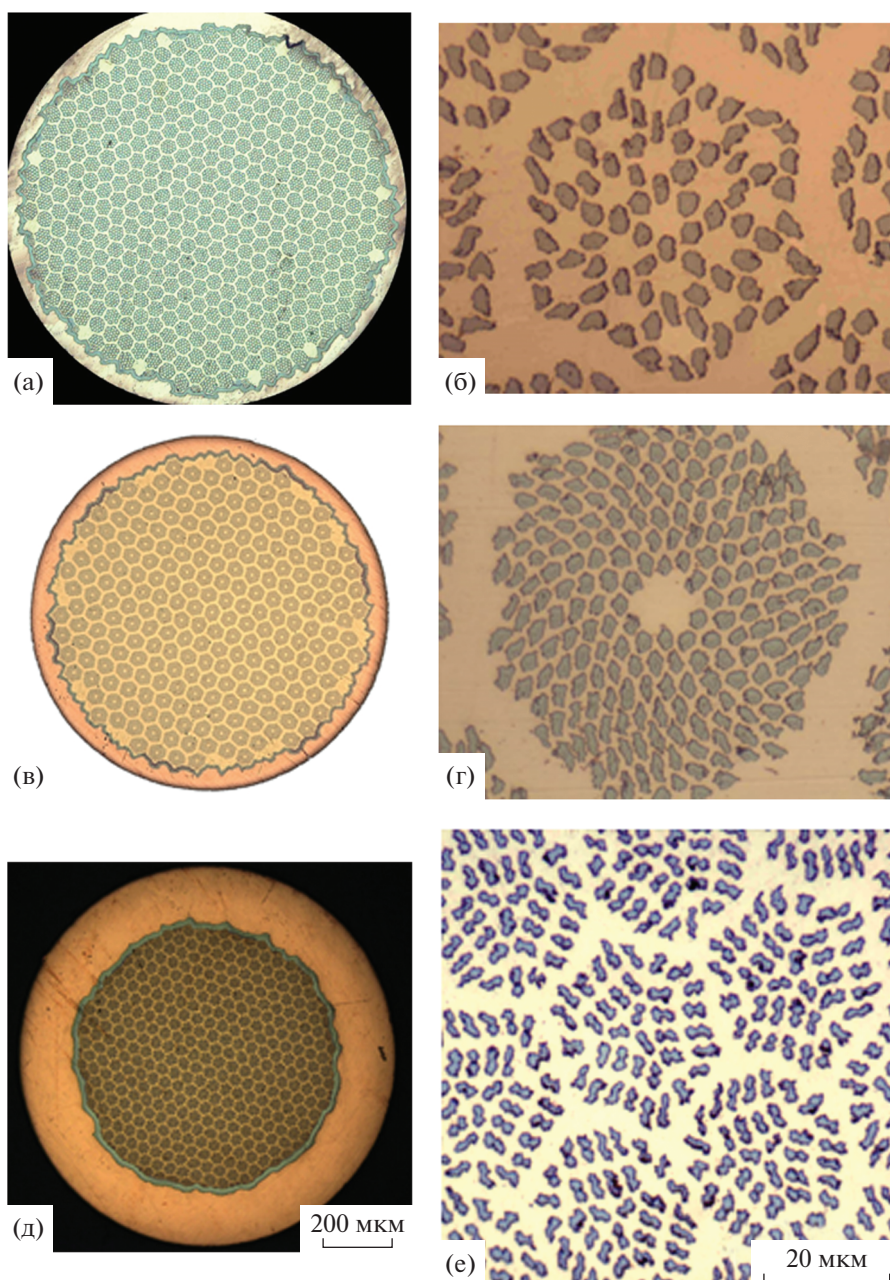


Рис. 2. Примеры поперечных сечений сверхпроводников Nb_3Sn (а, в, д), полученных “бронзовым” методом, и варианты расположения единичных ниобиевых волокон в бронзовой матрице (б, г, е) (рис. 2в и 2г в [31]).

являются титан и тантал. В ранних исследованиях показано, что легирование Ti и Ta позволяет увеличить верхнее критическое поле (B_{c2}) и способствует повышению J_c сверхпроводников на основе Nb_3Sn в сильных магнитных полях [36]. При легировании титаном оптимальным является его содержание в сверхпроводящем слое от 0.5 до 1 мас. % [37, 38].

Существуют различные методы введения Ti и Ta в сверхпроводящий слой как по отдельности, так и совместно.

Легирование Ti -сверхпроводящего слоя в сверхпроводниках, полученных “бронзовым” методом, осуществляют введением титана в бронзу или расположением в каждом ниобиевом волокне вставки из сплава $NT47$ [22, 39–41]. Установлено, что при использовании легированной Ti -бронзы сверхпроводящий слой растет быстрее, и J_c сверхпроводников в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К выше, чем у сверхпроводников, волокна которых содержат титан. В работе [42] указывается, что при использовании для получения

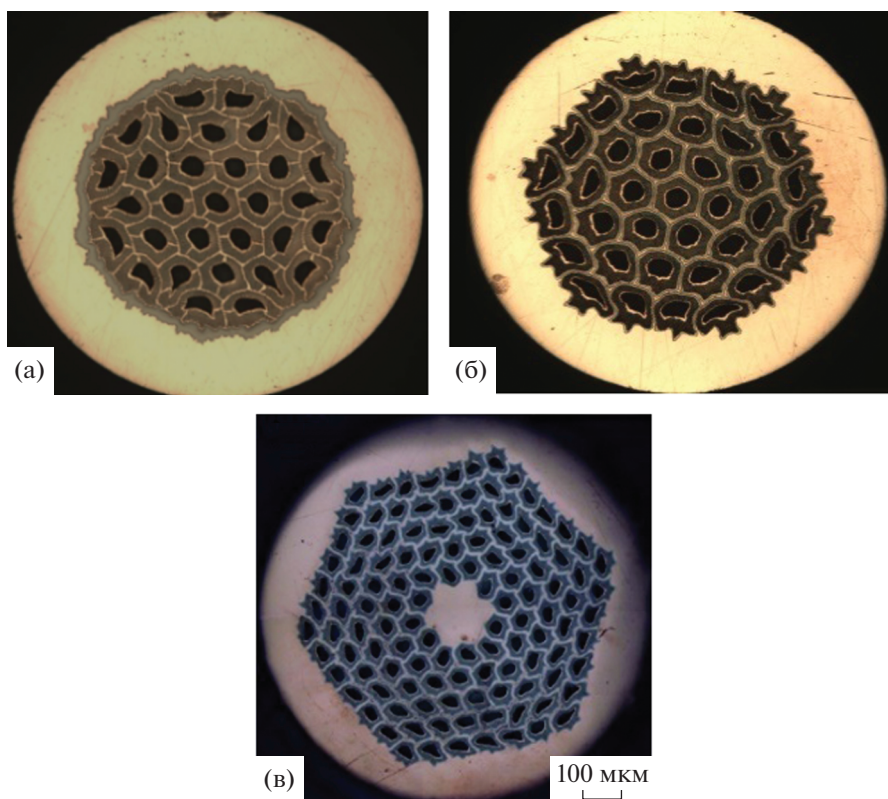


Рис. 3. Примеры поперечных сечений сверхпроводников на основе Nb_3Sn , полученных по методу внутреннего источника в АО “ВНИИНМ”: а – с общим диффузионным барьером; б, в – с распределенным диффузионным барьером.

сверхпроводников бронзы с 0.25 мас. % Ti содержание этого элемента в Nb_3Sn слое составляет 0.78 ат. %.

В случае изготовления сверхпроводников на основе Nb_3Sn методом внутреннего источника олова легирование Ti может быть осуществлено путем его введения в источник олова. Использование высокоомогенного сплава Sn–Ti приводит к повышению твердости оловянного сердечника и улучшает условия совместной деформации многоволоконного композита. Однако авторы работы [43] отмечают, что при легировании олова Ti наблюдается образование интерметаллидов, таких как Ti_6Sn_5 и $TiSn_2$, размер которых может достигать 50 мкм. Это приводит к сильным искажениям (и отчасти к разрушению) отдельных элементов сверхпроводника. Еще одним способом введения титана является расположение в каждом субэлементе сверхпроводника отдельных вставок из сплава HT47 или прутков HT47–HT50 среди прутков из чистого Nb или сплава Nb–Ta [44, 45]. Широкое использование легирования титаном связано с тем, что оптимальная температура диффузионной термообработки (высокотемпературная ступень) для достижения максимальных значений B_{c2} и J_c составляет $\sim 665^\circ C$.

Другим легирующим элементом в сверхпроводниках на основе Nb_3Sn , который повышает токонесущую способность в магнитных полях более 12 Тл, является тантал [46]. Содержание Ta для достижения высокой токонесущей способности сверхпроводников на основе Nb_3Sn должно составлять от 5 до 10 мас. % [37, 46].

В работе [47] показано, что при легировании ниобиевых волокон Ta в количестве 7.5 мас. % J_c сверхпроводников, полученных методом внутреннего источника олова, меняется от 1300 до 1800 А/мм², причем среднее ее значение – 1500–1600 А/мм².

В ряде работ рассматривается влияние совместного легирования Ti и Ta на токонесущую способность сверхпроводников на основе Nb_3Sn , полученных “бронзовым” методом и методом внутреннего источника олова. Установлено, что сверхпроводники, полученные “бронзовым” методом, имеют максимальные J_c и B_{c2} при содержании 7.5 мас. % Ta в ниобиевых волокнах и 0.25 мас. % Ti в бронзовой матрице [48, 49]. В работе [50] показано, что изменение содержания тантала в волокнах с 3.5 до 7.0 мас. % при содержании титана в бронзе 0.25 мас. % не приводит к существенному снижению J_c в диапазоне магнит-

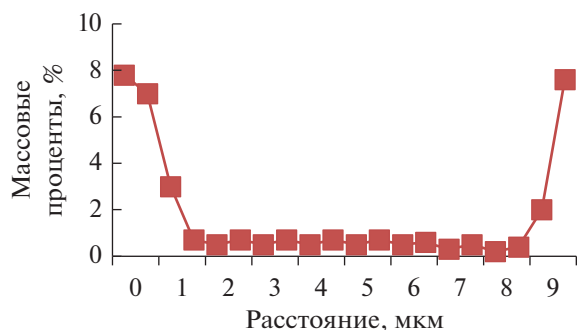


Рис. 4. Распределение Ti в волокне из Nb 7.5 мас. % Ta. По материалам работы [52].

ных полей от 12 до 18 Тл. Это связано со снижением содержания олова в слое при увеличении концентрации тантала. Учеными проведены исследования свойств сверхпроводников, полученных методом внутреннего источника олова и легированных 7.5 мас. % Ta, 1 мас. % Ti совместно, и сверхпроводников, легированных только титаном или только танталом в количестве 1.2 мас. % Ti и 7.5 мас. % Ta соответственно [51]. Показано, что сверхпроводники, легированные титаном, обладают большими значениями B_{c2} (рассчитанными из функции Крамера) при меньших концентрациях Sn в Nb_3Sn слое. J_c образцов, легированных только Ti или Ta и термообработанных по режиму 665°C в течение 48–50 ч, в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К практически одинакова (3009 и 2987 А/мм²). При совместном легировании этими элементами J_c достигает 2818 А/мм², и эти образцы имеют наибольшее B_{c2} – 26.8 Тл.

Изучение распределения Ti внутри волокна, легированного 7.5 мас. % Ta, после термообработки стренда по ступенчатому режиму 185°C, 24 ч + 340°C, 48 ч + 700°C, 30–100 ч, показало, что его концентрация на границе волокна доходит до 8 мас. % и стремительно падает до 0.2–0.4 мас. % в центре, на расстоянии 2 мкм от края волокна (рис. 4) [52]. При этом, несмотря на довольно большой размер волокна, равный 9 мкм, волокно, во-первых, полностью прорабатывается, а, во-вторых, Ti в нем относительно равномерно распределяется по всему сечению, кроме области периферии.

Проанализировав рост Nb_3Sn -слоя на образцах с различным типом легирования, авторы установили, что легирование Ti увеличивает скорость роста и толщину сверхпроводящего слоя по сравнению с легированием Ta. При этом увеличение доли Ti до 2 мас. % приводит к образованию вокруг волокон соединений Nb–Ti–Cu–Sn (Ti Nausite), которые замедляют диффузию Sn и Ti, на образце с 1 мас. % Ti этого эффекта не обнаружено.

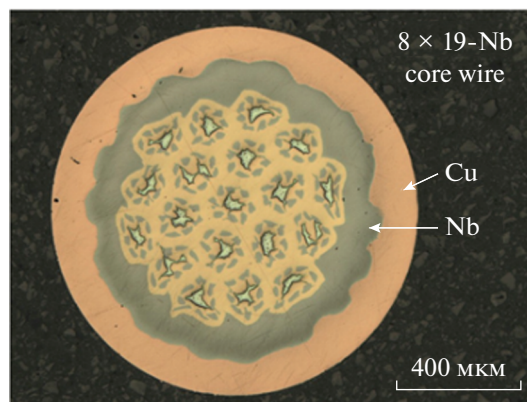


Рис. 5. Поперечное сечение стренда с латунной матрицей Cu–15 мас. % Zn [54].

Результаты исследования, представленные в [53], свидетельствуют о снижении J_c при легировании сверхпроводника совместно 7.5 мас. % Ta и 0.5 мас. % Ti до 2622 А/мм² (в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К) по сравнению с легированием 1 мас. % титана – 2872 А/мм². Величина B_{c2} в этих сверхпроводниках максимальна и составляет 24.6 Тл. Авторы работы полагают, что при оптимизации содержания титана и тантала, а также при подборе оптимального режима термообработки возможно достичь более высокой токонесущей способности сверхпроводника в магнитном поле 12 Тл.

В настоящее время для достижения требуемых для проекта FCC свойств сверхпроводников, в частности J_c , до величины более 1500 А/мм² в магнитном поле 16 Тл при температуре 4.2 К, активно ведется поиск новых легирующих элементов. В работе [54] рассмотрен сверхпроводник на основе Nb_3Sn , изготовленный с использованием латунной матрицы (Cu–5 мас. % Zn). Легирование цинком известно с 1978 г., и ранее такие сверхпроводники получали “бронзовым” методом. Было установлено, что растворимость цинка в бронзе мала, и его введение снижает пластичность материала. В данной работе сообщается, что пластичность латуни хуже, а прочность почти вдвое выше, чем у меди. Однако при изготовлении экспериментальных образцов стренда, состоящих из 8 × 19 Nb/Cu субэлементов с распределенными источниками олова, легированными Ti, и диффузионным барьером (рис. 5), промежуточные термообработки при деформации не требовались.

В работах научной группы Университета Огайо отмечено, что в процессе диффузионной термообработки Zn активизирует диффузию олова в ниобий и ускоряет формирование слоя Nb_3Sn : его толщина на 60% больше, чем в образцах с медной матрицей при сходной морфологии

зеренной структуры. Следует отметить, что цинк не диффундирует в слой Nb_3Sn , а равномерно распределяется в матрице. Это улучшает механические свойства сверхпроводника, что важно при изготовлении обмотки магнита. На экспериментальных образцах наблюдается увеличение J_c в магнитном поле 15 Тл при температуре 4.2 К почти в два раза. При этом B_{c2} составляет около 25.5 Тл.

Совместное легирование медной матрицы германием (1 мас. %) и цинком (14 мас. %) позволяет увеличить токонесущую способность сверхпроводника в сильных магнитных полях по сравнению с проводами, содержащими только цинк [55]. Авторы исследования показали, что в этом случае германий диффундирует в ниобий без образования богатого Ge-слоя по границе волокон.

В настоящее время активно ведется поиск методов воздействия на структуру сверхпроводящего слоя с целью повышения его токонесущей способности [56]. В связи с этим появился интерес к методу создания наночастиц в сверхпроводящем слое в виде оксидов, которые могут являться эффективными центрами пиннинга флюксоидов. Эти частицы также могут препятствовать росту зерен сверхпроводящей фазы, если располагаются на границах зерна.

В работе [57] сообщается об исследовании модельных образцов, в которых ниобиевый слой размещали на подложке Si/SiO₂ и покрывали последовательно слоями Cu и Sn. Для изготовления ниобиевого слоя, легированного разными элементами и соединениями – Ti, Dy, Y, Sc, La и Al₂O₃, применили электронно-лучевое напыление. После последующих термообработок при температуре 700°C с разной длительностью удалось добиться J_c от 8000 до 14000 А/мм² в сверхпроводящем слое при легировании Sc и Sc + Al₂O₃. Эта величина получена путем аппроксимации зависимости J_c в 12 Тл (при температуре 4.2 К). Размер зерна Nb_3Sn был чрезвычайно мал, его среднее значение составило 20 нм.

В другой работе, посвященной методу оксидирования, были изготовлены многослойные стержни из фольг Nb + (Nb–1 ат. % Zr) и Nb + (Nb–2 ат. % Zr) [58]. Стержни с внешним слоем чистого ниобия оксидировали путем анодирования в растворе Na₂SO₄ + H₂O и последующей термообработки при температуре 1000°C в течение 60 с. Для образования Nb_3Sn слоя стержни погружали в расплав Sn–17 ат. % Cu при температуре 1050–1125°C. Исследование структуры сверхпроводящего слоя методами СЭМ и ТЭМ показало, что практически во всех зернах Nb_3Sn присутствовали включения ZrO₂, которые подавляли как рост этих зерен, так и увеличение толщины сверхпроводящего слоя.

В работе [59] сопоставлены три однотипные модельные конструкции сверхпроводников, отличающиеся типом легирования оловянного сердечника: Sn–1% Ti, Sn + Cu (оба сплава получены металлургическим способом) и Sn + SnO₂ (получен путем смешивания и компактирования порошков). Показано, что введение SnO₂ в источник олова не привело к снижению размера зерна Nb_3Sn при температурах термообработки ниже 1000°C, при этом оксидирование привело к меньшей проработке волокон. Максимальная J_c для образцов без SnO₂ составила ~800 А/мм², максимальная плотность тока сверхпроводящего слоя J_{cLayer} не превышала 3000 А/мм² (в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К).

В работах [60, 61] описываются способы оксидирования сплава Nb–1 мас. % Zr с образованием наноразмерных частиц оксидов ZrO₂ в Nb_3Sn слое за счет диффузии кислорода из порошка оксида олова, размещенного в сверхпроводнике. Поскольку металлургически оксидированный чистый Nb или сплав NbZr обладает плохой деформируемостью, в этой работе порошки ZrO, Nb₂O₅, SnO₂ нанометрического размера помещали непосредственно в трубку из сплава Nb–1 мас. % Zr. В образце с порошком SnO₂ удалось добиться измельчения зерен Nb_3Sn до 20–50 нм (средний размер зерна 36 нм) после термообработки при температуре 625°C в течение 800 ч. Проведенные исследования структуры сверхпроводящего слоя показали, что наночастицы ZrO₂ размещаются как внутри Nb_3Sn зерен, так и по границам. Измельчение микроструктуры Nb_3Sn слоя связано, во-первых, с тем, что включения ZrO₂ служат центрами зарождения Nb_3Sn зерен, что согласуется с работой [58], а во-вторых, препятствуют росту уже сформировавшихся зерен.

Это привело к повышению J_c сверхпроводящего слоя до 10600 А/мм² в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К [61].

Данное направление работ широко развивается. Так, в работах [62, 63] продемонстрировано, что замена чистого ниобия на сплав Nb–1 мас. % Zr приводит к появлению искусственных центров пиннинга и возрастанию плотности критического тока.

В работе [62] в конструкции модельного сверхпроводника оловянный пруток был заменен на пруток из сплава Sn–6 ат. % Ti. Сравнительное исследование зависимости намагниченности образцов с титаном и без него после отжига при температуре 650°C в течение 150 ч показало, что в процессе термообработки в образце с титаном менее 0.5 ат. % кислорода попало в сплав Nb–1 мас. % Zr по сравнению с 2 ат. % в образце без титана. Вероятно, в процессе термообработки олово и титан диффундируют в медь, при этом титан взаимо-

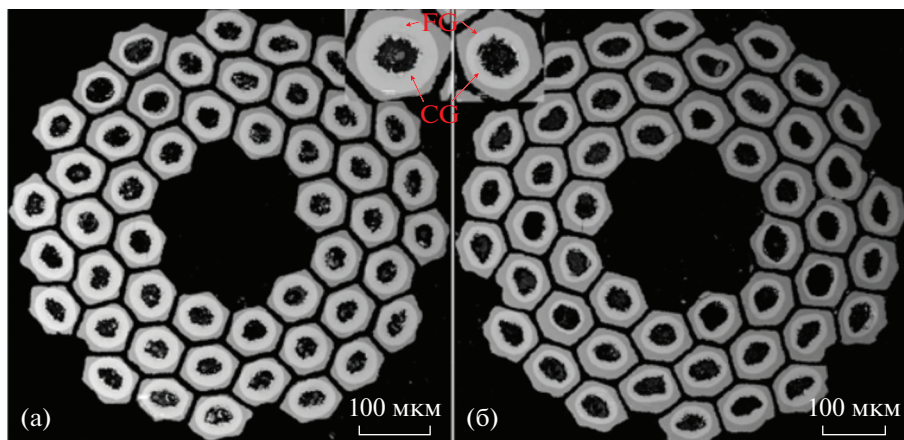


Рис. 6. Примеры поперечных сечений стрендов APC-A (а) и APC-B (б) после термообработки [64].

действует с кислородом из SnO_2 с образованием TiO_2 . Эта реакция идет быстрее, чем диффузия кислорода в сплав Nb–Zr. При этом TiO_2 не может быть восстановлен ниобием, поскольку титан имеет большее сродство к кислороду, чем ниобий, поэтому образовавшийся оксид не может служить источником ни титана, ни кислорода. Установлено, что введение титана в источник олова не приводит к увеличению ни J_c , ни B_{c2} . В работе [63] также показано, что совместное легирование сверхпроводника на основе Nb_3Sn , полученного по методу внутреннего источника олова, титаном и цирконием не приводит к увеличению J_c и B_{c2} .

Следующим этапом работы стало введение тантала в сплав Nb–Zr и использование полученного материала в качестве трубок для получения сверхпроводника методом “порошок в трубе”. В работе [64] представлены результаты исследования образцов стрендов, в которых использовали сплавы Nb–0.6 мас. % Zr–3 ат. % Ta (APC-A) и Nb–1 мас. % Zr–4 ат. % Ta (APC-B), в качестве

сердечника использовали смесь порошков Sn, Cu и SnO_2 . Примеры поперечных сечений сверхпроводников после термообработки представлены на рис. 6.

Результаты определения B_{c2} показали, что после термообработки при температуре 675°C в течение 300 ч его значение для сверхпроводника APC-B составляет 27.6 Тл, что на ~ 2 Тл выше, чем у стрендов, изготовленных по методу внутреннего источника олова. J_c сверхпроводящего слоя ($J_{c\text{Layer}}$) таких сверхпроводников выше по сравнению со стрендами, изготовленными по методу внутреннего источника олова (RRP), в диапазоне магнитных полей от 15 до 23 Тл (рис. 7).

Другая группа исследователей представила результаты изучения модельных сверхпроводников, в которых использовались сплавы Nb–1 мас. % Zr–7.5 мас. % Ta и Nb–1 мас. % Hf–7.5 мас. % Ta [65]. Были изготовлены сверхпроводники с оксидированием и без него, кислород вводился в стренд путем размещения порошка SnO_2 в смеси Cu–Sn. После термообработки по режиму 670°C , 100 ч была определена плотность критического тока в сверхпроводящем слое в модельных стрендах. Показано, что использование сплава ниобия, легированного танталом и гафнием, позволяет получить $J_c \sim 3710 \pm 1060 \text{ A/mm}^2$ в магнитном поле 16 Тл при температуре 4.2 К даже без использования оксидирования. Авторы объясняют это малым размером Nb_3Sn зерен и связью со структурой холоднотемпературных сплавов Nb–1 мас. % Zr–7.5 мас. % Ta и Nb–1 мас. % Hf–7.5 мас. % Ta. Присутствие SnO_2 приводит к уменьшению зерна Nb_3Sn от 68 до 55 нм. Авторы работы указывают на снижение деформируемости сплавов на основе ниобия по сравнению с чистым ниобием.

Еще одним оригинальным способом увеличения плотности критического тока является термо-

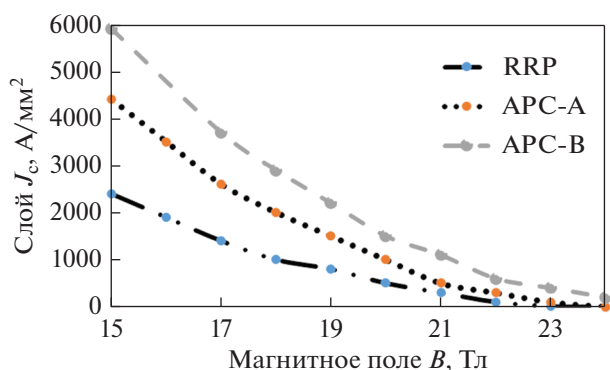


Рис. 7. J_c модельных проводников RRP, APC-A, APC-B. По материалам работы [64].

обработка в атмосфере водорода. Известно, что коэффициент диффузии водорода на несколько порядков выше, чем у других элементов. Например, для водорода и углерода $D \sim 10^{-3}$ и 10^{-8} см²/с соответственно, в Nb при 1000°C. Водород может быть внедрен в Nb₃Sn или посредством диффузии с поверхности проводника при финальном отжиге в атмосфере водорода, или путем короткого водородного отжига проводника, уже отожженного в вакууме или атмосфере аргона.

Экспериментальные данные в работе [66] показывают, что водородный отжиг, проведенный после диффузионного, позволил значительно увеличить J_c в сильных магнитных полях. В работе [25] также использовалась диффузионная термообработка в атмосфере водорода, что позволило значительно повысить J_c : на 25% в поле 14 Тл, на 80% в поле 16 Тл и на 15% в поле 18 Тл.

Максимальные критические токи в Nb₃SnH_x получены в интервале $0.03 < x < 0.05$. Главная причина увеличения плотности критического тока наводороженных сверхпроводников на основе Nb₃Sn в сильных магнитных полях состоит в увеличении B_{c2} . Малые количества растворенного водорода ($x = 0.05$) повышают B_{c2} в Nb₃SnH_x на 3–4 Тл, в то время как при $x > 0.25$ B_{c2} резко падает. Основная причина увеличения B_{c2} при низком содержании водорода в увеличении остаточного сопротивления при наводороживании. Уменьшение B_{c2} при $x > 0.25$ предположительно связано с резким падением T_c .

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

В январе 1986 г. швейцарские физики Иоганн Беднорц и Алекс Мюллер совершили открытие, обнаружив, что керамическое соединение La_{2-x}Ba_xCuO₄ имеет T_c равную 35 К [7]. Это послужило началом развития совершенно нового направления в исследовании сверхпроводящих материалов. На первоначальном этапе развитие получили высокотемпературные сверхпроводники 1-го поколения (ВТСП – 1), представляющие собой композиционные провода в оболочке из серебряных сплавов на основе соединения Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi-2223/Ag), а также на основе фаз Bi-2212 и YBa₂Cu₃O_x (Y-123) [67–70]. С начала 2000-х все больший вес приобретают ВТСП 2-го поколения (ВТСП-2).

ВТСП-2 представляют собой многослойные ленты шириной от 4 до ~40 мм (наиболее распространены ленты шириной 12 мм), состоящие из металлической основы, на которую нанесено несколько буферных слоев оксидной керамики, затем тонкий (~1–3 мкм) слой сверхпроводящего соединения RBa₂Cu₃O_x (R-123, где R = Y, Dy, Sm,

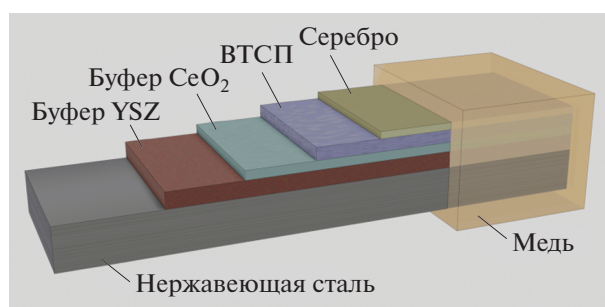


Рис. 8. Принципиальная конструкция ВТСП-2.

Gd или другой РЗЭ). Сверху эта многослойная конструкция покрыта защитным слоем серебра и шунтирующим слоем меди (рис. 8). Общая толщина лент может быть от 0.06 до ~0.2 мм. Главное условие при формировании ВТСП слоя – пленка R-123 должна быть текстурирована таким образом, чтобы кристаллографическое направление “с” было бы перпендикулярно плоскости ленты. Это связано с большой анизотропией свойств соединения R-123. Сверхпроводящий ток может проходить только в плоскости “ab”, которая должна соответствовать плоскости ленты. Одним из методов получения подложек является метод RABiTS, когда биаксиально текстурированная лента-подложка изготавливается путем холодной деформации (прокатки) и последующего текстурирующего отжига [71].

Для получения ВТСП-2 используют различные технологии. Наиболее распространенными из них являются:

- осаждение компонентов на подложке с последующим синтезом соединения R-123 из жидкой фазы (метод MOD – Metal Organic Deposition) [72];

- осаждение из паровой фазы (метод MOCVD – Metal Organic Chemical Vapour Deposition) [73–75];

- лазерное напыление пленки из керамических мишеней (PLD – Pulsed Laser Deposition) [75–78].

Помимо этих способов существуют или разрабатываются и другие [79–81]. Свойства ВТСП-2, получаемых разными способами, находятся примерно на одном уровне.

Базовой характеристикой ВТСП-2 является значение критического тока I_c при 77 К – температуре кипения жидкого азота при атмосферном давлении. В настоящее время значения I_c для лент шириной 12 мм составляют 300–700 А [72–82], в зависимости от производителя и от толщины ВТСП-слоя. Здесь надо отметить, что толщина ВТСП-пленки ограничена, поскольку с ее увеличением значения I_c выходят на насыщение, т.е. достигают предельного значения и далее не меняются. Эта толщина определяется технологией изготовления и обычно составляет 1.5–3.0 мкм.

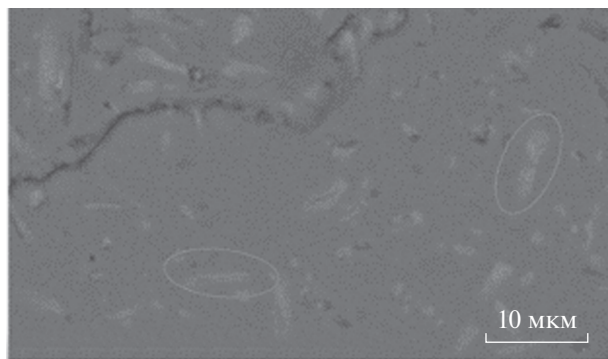


Рис. 9. СЭМ-фотография сечения псевдомонокристалла Y-123 с включениями Y-211 (вытянутые частицы, обведенные эллипсами) и ZrO_2 [89].

Магнитное поле оказывает отрицательное воздействие на ВТСП. Вследствие анизотропии соединения R-123, воздействие поля различно в зависимости от его ориентации. Технология получения ленты направлена на создание ВТСП слоя с максимально ориентированной текстурой фазы 123, вдоль плоскости ленты. Наиболее сильное негативное воздействие магнитное поле оказывает в направлении кристаллографической оси “с” соединения R-123. Так, при 77 К при такой ориентации поля значения I_c падают в ~5–6 раз в поле 1 Тл [83]. При ориентации магнитного поля параллельно плоскости ленты значения I_c деградируют не так сильно – всего в ~2 раза в поле 1 Тл. Это позволяет применять ВТСП-2 при азотной температуре в электрических кабелях. Для создания магнитов или электрических машин, работающих при температуре 77 К, ВТСП-2 пока мало пригодны.

Высокотемпературные сверхпроводники предназначены, прежде всего, для работы при температуре кипения жидкого гелия (4.2 К), в промежуточной области – 20–30 К и при температуре кипения жидкого азота в вакууме 63.5 К. При этих температурах 20–65 К свойства ВТСП-2 высоки даже в магнитных полях, и применение ВТСП-2 не требует жидкого гелия и соответствующих криогенных систем. При 4.2 К ВТСП-2 позволяют изготавливать магниты для создания сильных магнитных полей, т.е. с величиной индукции более 15 Тл. В таких полях свойства ВТСП превосходят лучшие сверхпроводники на основе Nb_3Sn . Рекордное значение магнитного поля, достигнутое в ВТСП магните, составляет на сегодняшний день 35.4 Тл [84].

В связи с этим главной проблемой для ВТСП-2 является повышение стойкости к воздействию магнитных полей. Главное средство ее решения – создание в сверхпроводнике искусственных центров пиннинга (ИЦП). Центрами пиннинга могут являться различного рода дефекты кристалличе-

ской решетки, либо наночастицы других, несверхпроводящих фаз. В материаловедении ВТСП в основном используется второй вариант, т.е. легирование сверхпроводника некоторыми химическими соединениями, которые не реагируют с соединением R-123, но образуют в толще сверхпроводящей пленки наночастицы определенных размеров, которые и служат центрами пиннинга. Легирование применяли в 90-е гг. еще в прототипе ВТСП-2 – объемной керамике Y-123 (позднее стали использоваться соединения R-123 с другими РЗЭ). В качестве материала наночастиц использовали вначале Y_2O_3 , а позднее соединение Y_2BaCuO_5 (Y-211) и сочетание обоих этих соединений [85–87].

Эти соединения являются частями системы Y–Ba–Cu–O. Получать их можно было как путем добавления мелкодисперсного оксида иттрия или Y-211 в синтезированную керамику Y-123, либо изготавливая керамику Y-123 с рассчитанными отклонениями от стехиометрического состава, и тогда легирующие соединения образуются в процессе синтеза. Керамику Y-123 с добавками подвергали термообработке, связанной с частичным плавлением и кристаллизацией (технология *melt-ing texture growth* (MTG)) [85, 86]. В результате вместо керамики получали монокристаллы Y-123 с включениями Y_2O_3 и Y-211. Наиболее эффективным оказалось легирование Y-123 специально синтезированным соединением Y-211. Частицы Y-211 образовывали среди монокристаллов Y-123 тонкие (до 2 мкм толщиной) ламели, которые и служили центрами пиннинга (рис. 9). Позднее, в дополнение к R-211, объемную керамику стали легировать и другими частицами: CeO_2 , ZrO_2 , металлическими Pt, W, Ti и др. Наибольшее распространение получило легирование ZrO_2 и Ti. Благодаря этому удалось увеличить в десятки раз величину захваченного магнитного потока в этих кристаллах – с ~ 0.05 до почти 2 Тл [88, 89]. Это позволило использовать объемные сверхпроводящие кристаллы Y-123 в системах магнитной левитации.

Аналогично объемным кристаллам R-123, легирование частицами Y_2O_3 было предложено для ленточных ВТСП-2 еще в 1996 г. [90]. Работы были продолжены по мере развития этой технологии [91, 92]. По аналогии с объемными кристаллами, было опробовано и легирование частицами фазы R-211 [93], а затем в качестве добавок были опробованы и многие другие вещества. Главное требование – чтобы они не вступали в химическую реакцию с R-123, и их частицы были бы как можно меньше по размеру (единицы нанометров). Опробовали даже некоторые металлы в мелкодисперсном состоянии: иридий [94], золото, серебро, палладий [95]. Но основные усилия были направлены на поиск подходящих оксидных

соединений. Он проводился среди соединений со структурным типом перовскита, т.е. аналогичного структуре соединения R-123. Вначале был опробован BaTiO_3 , а затем BaZrO_3 (BZO) [96]. Эффект повышения свойств сверхпроводников в магнитных полях был получен во всех случаях, но наилучшие результаты были достигнуты в случае BZO. Позднее, для создания ИЦП, стали применять и близкие к нему по структуре и свойствам BaSnO_3 (BSO) и BaHfO_3 (BHO), BaNb_2O_6 , BaWO_4 [97]. Однако в настоящее время основными добавками остаются три схожих друг с другом соединения – BZO, BSO и BHO (или BMO, где $M = \text{Zr, Sn, Hf}$).

Они образуют частицы отдельных фаз в толщине пленки сверхпроводника, твердых растворов не наблюдается. Все эти соединения являются несверхпроводящими и при отсутствии магнитного поля, или когда величина поля небольшая, ухудшают характеристики проводников. Положительное влияние легирования сказывается только в сильных магнитных полях за счет того, что значение I_c в легированных сверхпроводниках деградирует в меньшей степени, чем в нелегированных. Наличие в ВТСП несверхпроводящих примесей может приводить к понижению температуры сверхпроводящего перехода и, соответственно, к ухудшению токонесущих характеристик вблизи этой температуры, т.е. при 77 К.

Наиболее распространенной добавкой является цирконат бария – BZO. Установлено в ходе экспериментов по напылению пленок R-123, что частицы BZO агломерируют с образованием наностержней (или наноколонн) диаметром 5–10 нм и длиной в несколько десятков или сотен нанометров [98–100]. Существенно то, что эти наностержни обычно вытянуты вдоль кристаллографической оси “с” соединения R-123, т.е., ориентированы перпендикулярно плоскости ленты.

Они служат центрами пиннинга, причем такой центр является не точечным (как при точечном дефекте), а протяженным, и ориентирован соответственно самому наностержню, вдоль оси “с” [101–109]. Такие структуры являются более эффективными с точки зрения силы пиннинга, по сравнению с точечными дефектами, и, соответственно, их влияние на свойства сверхпроводника сильнее. Интересно отметить, что молекулы BZO агломерируются в виде столбчатых стержней только при получении ВТСП-пленки методами PLD и MOCVD, но не образуются при методе MOD [110]. В последнем методе агломераты BZO имеют вид простых точечных дефектов. Причины этого не ясны, как, впрочем, и причины того, почему молекулы BZO вообще способны агломерироваться в виде стержней. Молекулы BSO и BHO также агломерируются в виде стержней.

Исследования по оптимизации химического состава и количества вводимых легирующих соединений и элементов показали, что главное значение для повышения стойкости I_c в магнитных полях имеет форма наностержней, их ориентация и взаимное расположение. Для достижения лучших свойств диаметр стержней должен быть как можно меньше, а их длина – как можно больше, в идеале однородные сплошные стержни должны пронизывать всю толщину ВТСП пленки. В реальности это наблюдается редко, обычно длина стержней составляет несколько сотен нм, при обычной толщине пленки 1.5–3.0 мкм. Самой лучшей однородностью и большей длиной отличаются наностержни BHO. Для них также характерны и меньший диаметр (4–5 нм) по сравнению с ~10 нм для BZO, и более строгая ориентация вдоль оси “с” [111]. Это делает добавку BHO особенно эффективной при оптимальных условиях роста ВТСП-пленки. Чем больше количество добавок, тем больше должна быть и стойкость I_c к воздействию магнитного поля. Однако на практике есть оптимальные концентрации добавок, выше которых свойства сверхпроводников ухудшаются. Это связано с наличием слишком большого количества несверхпроводящей фазы, когда ее становится более 10 об. %, и взаимным расположением наностержней. Наибольшая сила пиннинга будет в случае, когда все стержни ориентированы вдоль оси “с”, параллельны и не соприкасаются друг с другом. В реальности стержни имеют не идеальную ориентацию, и при большой концентрации легирующего соединения или элемента соприкасаются друг с другом. Кроме того, всегда присутствуют мелкие частицы без выраженной формы, количество которых зависит, в основном, от технологии нанесения ВТСП-пленки. Соприкосновение наночастиц друг с другом приводит к ухудшению свойств [108].

При сравнении различных добавок друг с другом было показано, что наиболее правильной ориентацией вдоль оси “с” и равномерностью распределения обладают наностержни BSO [112], в то время как BZO с увеличением концентрации склонны соединяться друг с другом, образуя более крупные агломераты. Наностержни BHO занимают здесь промежуточное положение, обладая при этом, благодаря своему меньшему диаметру при более высокой однородности отдельных стержней, наибольшей силой пиннинга для каждой наночастицы. В целом вид добавки и ее оптимальная концентрация сильно зависят от технологии конкретного производителя.

Специально проводившиеся сравнительные исследования оптимальных концентраций для различных типов добавок и соответствующих им характеристик проводников [111] показали, что при изготовлении ВТСП по технологии PLD оп-

тимальная концентрация для ВЗО и ВНО составляет ~5 мол. %, а для ВСО — ~8 мол. %.

Также можно отметить, что оптимальное количество легирующих соединений или элементов может быть различно для проводников, предназначенных для применений в различных условиях, а именно, при различных значениях величин магнитных полей. Также можно отметить [113], что специалистам фирмы Superpower (США), используя технологию МOCVD, удалось добиться получения однородных и строго ориентированных наностержней ВЗО, пронизывающих всю толщину ВТСП-пленки (вплоть до рекордной толщины 4.6 мкм). Как указывалось выше, у других производителей длина наностержней обычно не достигает и 1 мкм, к тому же наностержни именно ВЗО не отличаются высокой однородностью. Из этого можно сделать вывод, что очень многое зависит не только от природы добавок, но и от технологии производства ВТСП.

Согласно данным [113], в слабых магнитных полях (~0.1 Тл) целесообразно применять проводники без добавок, в полях до 6 Тл — проводники с 5 мол. % ВЗО. И лишь в более высоких полях (в которых ВТСП проводники при температуре 77 К практически не применяются) имеет смысл использовать большее количество добавки. При 4.2 К ситуация иная: в полях выше 2 Тл целесообразно применять проводники только с 15 мол. % ВЗО. Т.е. можно сделать вывод, что при температурах кипения жидкого азота (65–77 К) и близким к ним целесообразно применять проводники с малым количеством примесей, а при температуре кипения гелия, напротив, с большим их содержанием.

Сравнение свойств легированных и нелегированных проводников показывает, что в магнитных полях свойства первых выше. Но разница между этими типами проводников может отличаться в зависимости от технологии изготовления ВТСП. Например, согласно данным фирмы Superpower, использующей технологию МOCVD [114], при легировании значения I_c могут увеличиваться в 3–7 раз, в зависимости от величины поля и количества легирующего элемента или соединения. На рис. 10а–10в представлены аналогичные полевые зависимости для ВТСП-2, полученных методом PLD, двух других фирм — Fujikura (Япония) [84] и Суперокс (Россия) [115]. Как видно из рис. 11, их свойства близки друг к другу, а значения I_c после легирования увеличиваются всего от 2 до 3 раз. Это связано с тем, что у нелегированных проводников, изготавливаемых по технологии PLD, полевые зависимости лучше, чем в случае технологии МOCVD. Свойства же легированных проводников всех трех ведущих производителей являются близкими друг к другу. Приведенные на рис. 10 и 11 данные относятся к

ориентации магнитного поля перпендикулярно плоскости ленты, т.е. когда негативное влияние поля наиболее сильно. При направлении поля параллельно плоскости ленты I_c также деградирует, но в гораздо меньшей степени. Например, при 4.2 К для нелегированных проводников разница в значениях I_c в двух взаимно перпендикулярных направлениях магнитного поля составляет ~4–6 раз. Легирование приводит к заметному повышению значений I_c при ориентации поля перпендикулярно ленте, однако при его направлении параллельно плоскости ленты значения I_c при легировании меняются мало (а иногда даже могут и ухудшаться). Таким образом, легированные проводники становятся если не изотропными по свойствам, то хотя бы приближаются к этому.

В последнее время снова получает распространение легирование ВТСП частицами R_2O_3 . Эти оксиды являются составной частью соединения R-123, и в этом случае нет необходимости добавлять в мишень (в случае метода PLD) или в пары металлоорганических солей (метод МOCVD) дополнительные вещества. Достаточно изменить соотношение элементов R—Ba—Cu. Обычно применяют мишени для напыления или металлорганические прекурсоры с недостатком бария относительно стехиометрического соотношения элементов 1–2–3. Частицы R_2O_3 в толще ВТСП пленки обычно образуют не столбчатые частицы, а бесформенные. Главное значение имеет их поперечный размер, который должен быть не более 100 нм. Такие частицы служат центрами пиннинга [116, 117]. Есть также сведения, что наилучшие результаты могут быть достигнуты при сочетании обоих типов частиц — R_2O_3 и ВМО [113].

Обнаружено, что при достаточно высокой концентрации частиц R_2O_3 они могут частично упорядочиваться в направлении оси “с”, т.е. их расположение в сверхпроводящей пленке отдаленно напоминает наностержни [118], типичные для ВМО, хотя до образования сплошных стержней дело не доходит. Образцы именно с такой структурой включений R_2O_3 обладали заметной лучшей стойкостью в магнитных полях, по сравнению с образцами, где наночастицы Gd_2O_3 были расположены хаотично.

При самой удобной для применения температуре 77 К стойкость проводников к воздействию магнитного поля пока еще недостаточна. Тем не менее не прекращаются работы по поиску оптимального легирующего соединения или элемента, а также технологических режимов изготовления, которые позволили бы повысить свойства ВТСП-2 до технически приемлемого уровня. Согласно [112], такой добавкой является $BaHfO_3$ в количестве ~4 мол. %. Показано, что стойкость критического тока к воздействию магнитных по-

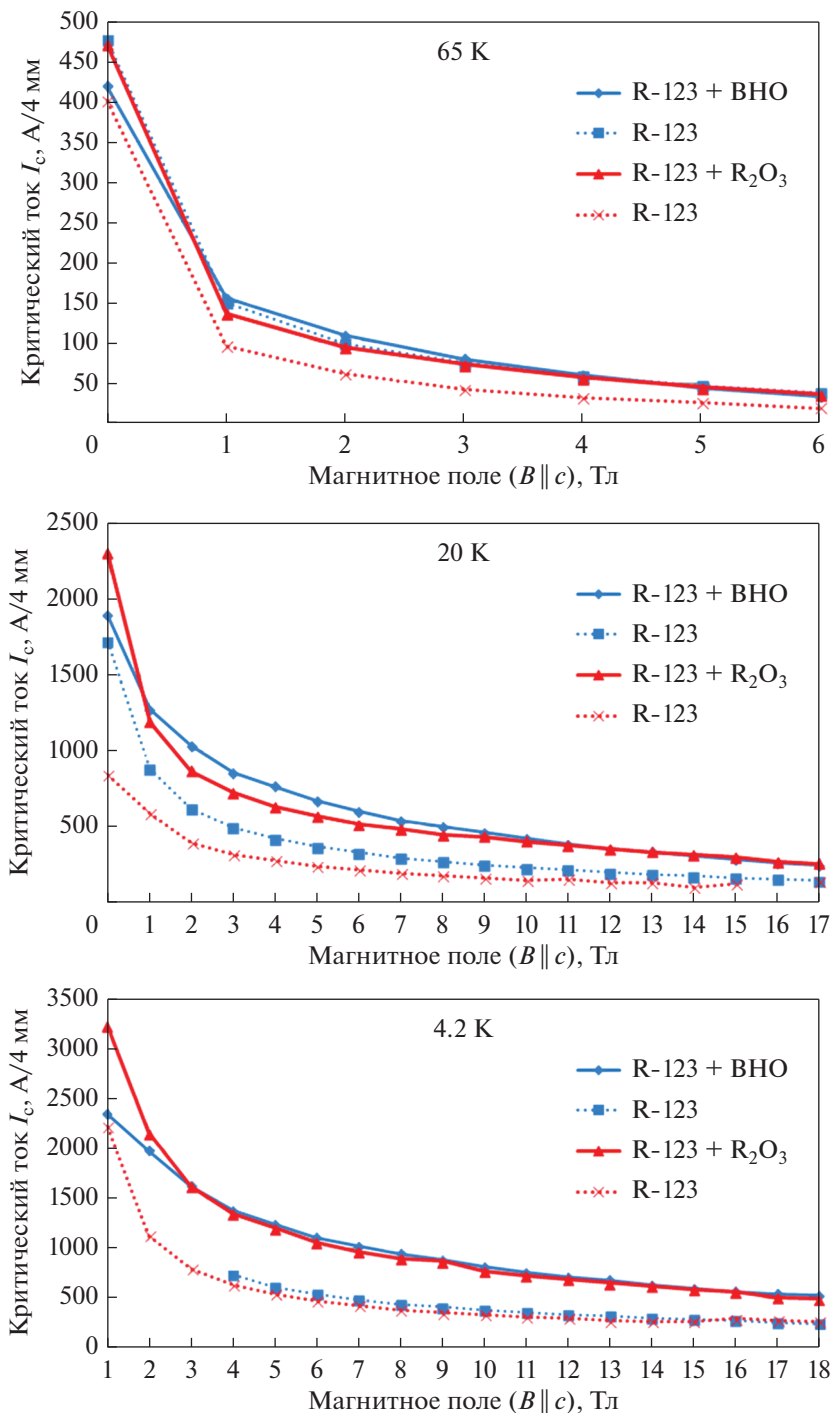


Рис. 10. Полевые зависимости значений критического тока для ВТСП проводников, изготовленных методом PLD, при 65, 20 и 4.2 К. Ширина проводников 4 мм. По данным производителей: фирмы Fujikura (Япония) (синие кривые) [84] и Суперокс (Россия) [115] (красные кривые). Сплошная линия – легированные проводники, пунктирная – нелегированные.

лей зависит от природы редкоземельного иона, и наилучшим РЗЭ в соединении R-123, с этой точки зрения, является европий [119]. Применение Eu-123 вместо Gd-123, при одинаковом количестве легирующего соединения ВНО, позволило увеличить токонесущую способность в магнит-

ных полях при 77 К почти в 2 раза – до 140 А на ширине проводника 1 см [119]. Эти характеристики являются лучшими на сегодняшний день.

Легирование ВТСП-2 частицами, создающими ИЦП, позволило изготавливать проводники, работающие в высоких магнитных полях –

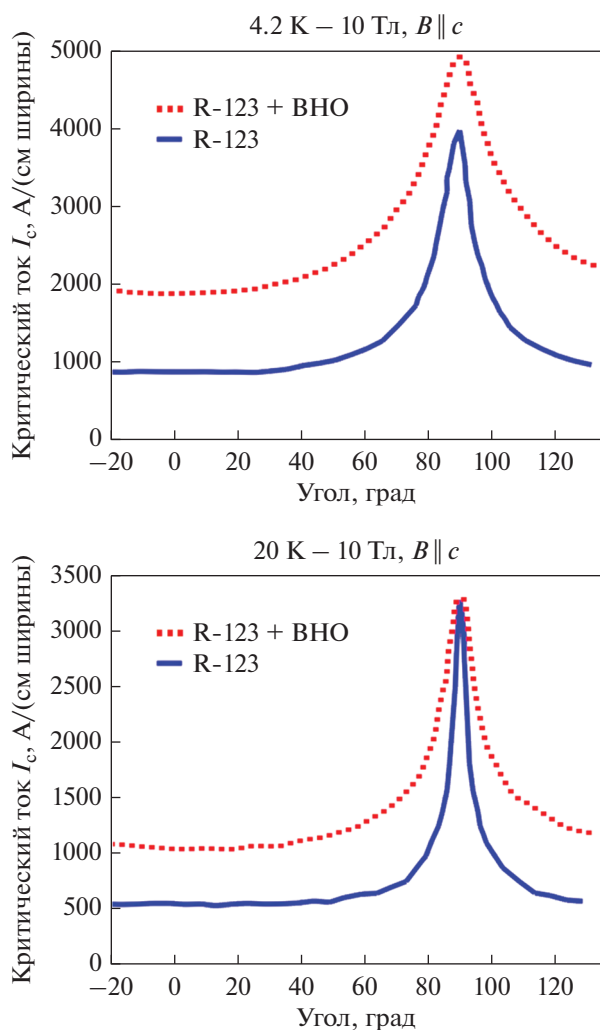


Рис. 11. Зависимости J_c от ориентации магнитного поля относительно плоскости ВТСП ленты при 4.2 и 20 К. По данным [84].

вплоть до 38 Тл при 4.2 К, а также применять ВТСП-2 в промежуточной области температур — вплоть до 65 К. Есть также надежда, что удастся разработать проводники, пригодные для изготовления магнитных систем с рабочей температурой 77 К.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

Сверхпроводники на основе MgB_2 . В 2001 г. группой японских ученых под руководством Акимитцу было открыто явление сверхпроводимости в соединении MgB_2 [8]. Технические сверхпроводники на основе этого соединения получают методом “порошок в трубе” [120]. Его суть заключается в заполнении металлической трубки порошком MgB_2 (вариант *ex-situ*) или смесью порошков магния и бора (вариант *in-situ*) [121–123].

В процессе разработки сверхпроводника подбирают следующие параметры: коэффициент заполнения по керамике, размер волокон, их взаимное расположение, материал барьера, который отделяет порошковую часть сверхпроводника от стабилизационного материала внешней оболочки, оптимальный состав порошковой сердцевины, тип и количество легирующих элементов и т.д.

Для изготовления соединения MgB_2 и сверхпроводников на его основе обычно используют порошок магния чистотой 99–99.9% и размером частиц от 40 до 100 мкм или 200–325 меш [124]. Главное требование к магнию — минимальное содержание в его составе кислорода в виде оксида магния. Мелкодисперсный магний (порошок) легко окисляется на воздухе, и поверхность частиц порошка магния (чешуек или гранул) обычно покрыта тонким слоем MgO . Поэтому в начале технологического процесса требуется подготовка порошкового магния. Чаще всего применяют обработку магния в шаровой мельнице в инертной атмосфере. Это позволяет частично удалить оксидный слой с поверхности частиц металла. Возможна также замена металлического магния на его гидрид MgH_2 . Другим вариантом подготовки порошкового магния является метод центрифужного распыления расплавленного металла — металлический магний плавится в инертной атмосфере для предотвращения окисления. По этой технологии возможно получение магния в виде ультрадисперсных (~4–6 мкм) сферических гранул. Применяется иногда и плазменное распыление в аргоне, благодаря чему можно получить нанометрический порошок магния. Однако все эти специальные методы приготовления мелкодисперсного магния увеличивают стоимость порошка.

Частицы магния достаточно пластичны и при волочении проводника вытягиваются вдоль направления деформации. В связи с тем, что процесс синтеза сверхпроводящего соединения проходит при температурах выше температуры плавления магния, структура этого порошка не влияет на сверхпроводящие свойства всего композита.

Для изготовления сверхпроводников на основе MgB_2 используют мелкодисперсный порошок бора аморфного. Кристаллический бор имеет в основном ромбоэдрическую структуру, которая очень стабильна даже при высокой температуре. Это препятствует протеканию полной реакции с магнием с образованием сверхпроводящей фазы. Относительно высокая температура или длительный время синтеза обычно приводят к увеличению количества фазы MgB_2 и ускорению роста ее зерен. Согласно теории пиннинга по границам зерен, сила пиннинга и плотность критического тока снижается с увеличением размера зерен. В настоящий момент провода на основе MgB_2 с высокими характеристиками изготавливают с ис-

пользованием порошка аморфного бора, несмотря на то, что порошок кристаллического бора проще изготовить и он более дешевый, чем аморфный бор. Аморфный бор, как правило, имеет размер частиц менее 1 мкм. Желательно использовать порошок с содержанием основного элемента не менее 99%. Использование менее чистого бора (например, с содержанием основного компонента 95–97%) приводит к некоторому ухудшению сверхпроводящих характеристик. В работе [125] показано, что использование аморфного бора после тщательного измельчения является наиболее предпочтительным для изготовления сверхпроводников. Измельчение порошка бора может проводиться в различных средах. Авторы работы [126] проводили исследования по влиянию среды измельчения порошка бора на токонесущую способность MgB_2 . В качестве сред были выбраны толуол, ацетон, этанол. Показано, что размер частиц бора после измельчения в течение 4 ч составляет от 100 до 30 нм. Токонесущая способность MgB_2 в сильных полях при температуре 5 К возрастает при использовании в качестве исходного материала порошка бора, измельченного в толуоле. Это связано с тем, что толуол предотвращает окисление порошка бора во время измельчения, а малый размер его частиц позволяет увеличить плотность границ зерен, которые представляют собой эффективные центры пиннинга.

Известны работы [126, 127] по получению нанопорошка кристаллического бора с использованием радиочастотной аргоновой плазмы через газофазное зарождение кристаллов. Газы трихлорида бора и водорода добавляли в аргоновую радиочастотную плазму. Порошок бора, инкапсулированный углеродом, синтезировался тем же методом при добавлении газа метана. В ходе этого процесса на частицах бора образуются тонкие слои углерода.

Основным недостатком мелкодисперсного бора является его высокая гигроскопичность. Влага, поглощенная порошком бора, в дальнейшем может приводить к образованию MgO , поэтому активно ведутся работы по поиску альтернативных источников бора. Так, в работе [128] в качестве источника бора при изготовлении сверхпроводников методом внутренней диффузии магния (IMD) использовали MgB_4 . Показано, что J_c таких сверхпроводников сравнима с J_c сверхпроводников, при получении которых использован бор. При этом их токонесущая способность может быть увеличена за счет снижения доли MgO в прекурсор и возрастания степени проработки порошка MgB_4 .

В ряде работ [129–131] сообщается, что для достижения высокой токонесущей способности сверхпроводников, изготовленных по методам

ex-situ и IMD, необходимо добавлять от 5 до 50 мас. % избыточного магния. Это способствует возрастанию связности между частицами MgB_2 и, тем самым, увеличению J_c .

Кроме этого, авторы исследований сообщают о важной роли измельчения порошка. Так, в работе [132] синтезированный порошок MgB_2 помололи в планетарной мельнице с использованием шаров из WC при длительности вплоть до 256 ч. Показано, что при увеличении времени помола до 144 ч размер частиц порошка уменьшается с 1.4 мкм до 440 нм. Использование такого мелкодисперсного нелегированного порошка позволило достичь J_c образцов 10^4 А/см² при температуре 4.2 К и магнитном поле 10 Тл. Рост плотности критического тока обусловлен увеличением плотности границ зерен и возрастанием силы пиннинга.

Авторы работы [133] исследовали влияние длительности измельчения порошковой смеси магния с бором (чистота 96%, размером частиц ~1 мкм) на сверхпроводящие свойства полученного затем MgB_2 . Они обнаружили, что оптимальным временем измельчения является – 80 ч. J_c таких образцов достигает величины 2.8×10^4 А/см² при температуре 5 К и магнитном поле 6 Тл, что в 41 раз выше, чем у образцов, измельченных в течение 0.5 ч. При увеличении этого времени до 120 ч J_c снижается вследствие возрастания доли примесей в порошке, снижения деформации кристаллической решетки и напряжений.

С момента открытия сверхпроводящих свойств MgB_2 исследователи предпринимали попытки по увеличению его токонесущей способности. Были проанализированы фазы, полученные при легировании подрешетки бора атомами Be, C, N, O и подрешетки магния атомами Ca, Li, Na, Zn и Cu, а также при изменении состава MgB_2 за счет возникновения атомных вакансий в Mg – и B- подрешетках (эффекты нестехиометрии).

В работе [134] указывается, что замещение углеродом атомов бора в кристаллической решетке MgB_2 приводит к уменьшению критической температуры (T_c) и увеличению B_{c2} . С точки зрения замещения атомов магния наиболее удачным был алюминий. Различные методы синтеза легированного Al MgB_2 дают разные результаты. В эксперименте, описанном в работе [135], фаза Al_2O_3 была найдена как примесная, а авторы работы [136] обнаружили, что кристаллы $Mg_{1-x}Al_xB_2$ содержат несверхпроводящую фазу $MgAlB_4$, которая кристаллизуется в зерна, богатые Al. Эта кристаллическая фаза может присутствовать при очень небольшом содержании Al в образце. Отмечено, что дефекты в слоях Mg и примесных фаз других алюминированных соединений снижают критическую температуру диборида магния. Ав-

торы работы [137] сообщают, что легирование алюминием и кремнием не привело к значительным изменениям B_{c2} . При этом лучший результат достигается при легировании Si (значения J_c возрастают примерно в 3 раза). Таким образом, Si или Al действуют как центры пиннинга, по меньшей мере, при низкой температуре.

Легирование сверхпроводящего соединения железом и его оксидом ведет к снижению критической температуры, однако не увеличивает плотность критического тока [138, 139].

Еще одним веществом, которое было опробовано для легирования MgB_2 , является $Y(C_2H_3O_2)_3$. В работе [140] показано, что добавление 10 мас. % этого вещества позволяет достичь J_c 10^4 А/см² в магнитном поле 12 Тл при температуре 4.2 К. Это связано не только с замещением атомов бора атомами углерода, но и с наличием наночастиц YB_4 , которые являются центрами пиннинга. Авторы работы [141] указывают на эффективное легирование MgB_2 иттрием в количестве 0.005 мас. %, по сравнению с легированием серебром. Основным механизмом увеличения центров пиннинга является образование соединений — оксидов и боридов на основе иттрия. Авторы обзора [142] рассмотрели влияние различных редкоземельных металлов и их соединений на J_c и поле необратимости. Показано, что образцы, легированные Dy_2O_3 , имеют самые высокие значения J_c в сильных магнитных полях. В образцах, полученных методом *ex-situ*, введение TeO_2 приводит к наибольшему увеличению J_c и поля необратимости.

В работе [143] проведено исследование влияние легирования натрием MgB_2 в составах $Mg_{1-x}Na_xB_2$, где $x = 0.1; 0.2; 0.3$. Показано, что присутствие натрия в соединении при $x = 0.1$ позволяет незначительно увеличить B_{c2} и поле необратимости. Исследование микроструктуры образцов методами РФА показывает несистематическую замену атомов магния в кристаллической решетке атомами натрия. Оставшийся натрий может образовывать вторые фазы, которые располагаются в зернах чистого MgB_2 и являются новыми центрами пиннинга.

Авторы работы [144] показали, что увеличение содержания углерода как легирующего вещества с 1.5 мас. % (по бору) до 16.5 мас. % не приводит к возрастанию характеристик сверхпроводников, наоборот, ведет к их значительному снижению. При этом содержание углерода 1.5 мас. % от массы бора является оптимальным. Легирование MgB_2 углеродом путем добавления различных углеродсодержащих веществ рассмотрено в работах [145–150]. Показано, что во всех случаях введение углерода в MgB_2 приводит к снижению критической температуры, увеличению поля необратимости и J_c в сильных магнитных полях или при

более высокой температуре. При этом введение легирующего элемента через жидкую фазу позволяет избежать образования агломератов.

Легирование MgB_2 оловом или кобальтом приводит к снижению критической температуры [151]. Возможно легирование титаном, этот элемент имеет гексагональную кристаллическую решетку так же, как и MgB_2 . Он может заполнять пустоты и соединять границы зерен, так как имеет меньший молекулярный объем по сравнению с MgB_2 . Обнаружено, что критическая температура сверхпроводников, легированных титаном, возрастает с увеличением содержания этого элемента. Добавление нанопорошка карбида титана в смесь порошков магния и бора в количестве 10 мас. % позволяет увеличить B_{c2} и получить J_c сверхпроводника выше 10 кА/см² в магнитном поле 7 Тл при температуре 4.2 К [152]. Аналогичную величину J_c можно получить при легировании смеси порошков магния и бора нанопорошком карбида кремния в количестве 5 мас. % [153]. Увеличение доли нанопорошка SiC до 16 мас. %, приводит к снижению сверхпроводящего тока между частицами MgB_2 и ослабляет межзеренную связь [154].

В работе [155] рассмотрено влияние Re, Pt, Pd на структуру и электрофизические свойства сверхпроводников. Показано, что внедрение этих элементов в кристаллическую решетку MgB_2 невозможно. Реагируя с Mg, они образуют несверхпроводящие фазы, а также твердый раствор $MgRe$. Ни один из этих элементов не влияет на критическую температуру сверхпроводника.

Введение в состав смеси порошков магния и бора нанопорошка серебра в количестве 8 мас. % позволяет достичь максимального различия в поле необратимости. Содержание нанопорошка Ag—3 мас. % в смеси Mg и B позволяет снизить температуру синтеза MgB_2 с 700 до 550°C, при этом токонесущая способность остается сравнимой с J_c нелегированного сверхпроводника [141].

Плотность критического тока при температурах 5, 10 и 15 К может быть увеличена в диапазоне магнитных полей путем легирования полиакрилонитрилом. J_c легированных образцов уменьшалась с увеличением температуры измерения и магнитного поля медленнее по сравнению с нелегированным образцом. Образцы, легированные полиакрилонитрилом от 1 до 5 мас. %, показали более чем 10-кратное увеличение значений J_c по сравнению с нелегированным MgB_2 [156].

Другим аспектом, определяющим токонесущую способность сверхпроводника этого типа, являются материалы конструкции сверхпроводника. Важной задачей является выбор материала металлической оболочки, непосредственно окружающей керамическую сердцевину внутренних

волокон, и внешней оболочки многоволоконного сверхпроводника. Основные требования к материалу оболочек следующие:

- химическая инертность по отношению к магнию и бору;
- коэффициент термического расширения выше, чем у соединения MgB_2 .

В качестве оболочек были опробованы следующие материалы: железо, медь, никель, нержавеющая сталь (типа AISI 316L), сплавы на основе меди (например, $CuNi(12\%)Zn(24\%)$, $CuNi(18\%)Zn(20\%)$ и др.), мопель, тантал, ниобий, титан и т.д. [157–160].

Медь, а также медные сплавы вступают в химическую реакцию с магнием с образованием $MgCu_2$. По внутренней поверхности волокна образуется относительно тонкий слой (~5–8 мкм) $MgCu_2$. В этом случае для поддержания стехиометрии сверхпроводящего соединения необходимо в прекурсор дополнительно вводить некоторое количество магния. Образование промежуточного, балластного слоя $MgCu_2$ снижает токнесущую способность сверхпроводников. Если же термообработка сверхпроводника проводится при температуре выше 600°C, то использование меди (и вообще медных сплавов) недопустимо.

Наиболее химически стойки к магнию и бору железо, тантал, ниобий, нержавеющая сталь и титан [161], при этом указанные материалы не должны содержать примесей, способных реагировать с магнием или бором. Железо реагирует с бором с образованием Fe_2B , и это соединение образует тонкий слой на границе металл–керамика (1–2 мкм или до 5 мкм), который препятствует дальнейшей реакции [162]. Отрицательного влияния этого слоя на характеристики сверхпроводников не выявлено. Ниобий, тантал и нержавеющая сталь (при отсутствии в ней меди) не реагируют с керамикой. Однако использование нержавеющей стали затрудняет практическое применение сверхпроводника из-за большого контактного сопротивления.

В работе [163] показано, что использование титанового барьера позволяет повысить J_c сверхпроводника на 50% после термообработки 700°C, 30 мин и на 100% после термообработки при температуре 850°C в течение 30 мин по сравнению с ниобиевым (рис. 12). Титан способствует адсорбции примесей, например, кремния или кислорода на стенках оболочки, что также приводит к увеличению J_c [164].

В работе [165] проведено исследование сверхпроводников на основе MgB_2 , полученных методом “порошок в трубе” вариант *in-situ*, где в качестве материала оболочки использован сплав Nb–50% Ti. Сверхпроводник с NbTi оболочкой, легированный 5 мас. % SiC, имеет более высокую J_c в полях 6–11 Тл, чем сверхпроводники с Nb или Fe

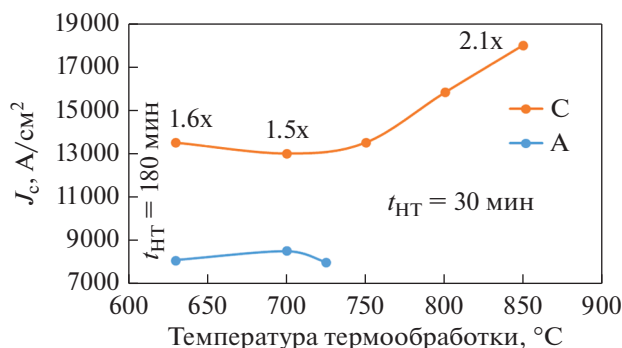


Рис. 12. Зависимость J_c от температуры термообработки сверхпроводников на основе MgB_2 *in-situ*, легированных 8 мас. % SiC и различающихся материалом барьера: А – ниобий (нижняя кривая), С – титан (верхняя кривая). По данным работы [164].

оболочками. Это связано с более равномерной деформацией волокна при использовании пластичной и механически прочной Nb–Ti-оболочки.

По результатам измерений свойств сверхпроводников в зависимости от механического напряжения было выявлено большое значение разницы в коэффициентах термического расширения (КТР) MgB_2 и металлической оболочки. При охлаждении от температуры синтеза до комнатной и от комнатной до криогенной металлическая оболочка должна оказывать сжимающее напряжение на керамику, а внешняя оболочка – на внутренние волокна. Это связано с хрупкостью сверхпроводящего соединения и появления в нем многочисленных трещин и пор. Ниобий и тантал имеют значения КТР ниже MgB_2 (6.3 и $7.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно) и поэтому непригодны в качестве единственного материала оболочки. У остальных металлов значения КТР выше: железо $11.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, мопель $\sim 13.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, никель $13.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, медь и медные сплавы ~ 16.5 – $18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, нержавеющая сталь $18 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

В качестве внешней оболочки были попытки использовать чистую медь, как материал с наименьшим электрическим сопротивлением, но из-за ее мягкости по сравнению с любым другим материалом оболочки внутренних волокон не удалось получить проводник с удовлетворительной геометрией, и соответственно, с хорошими электрофизическими свойствами. В то же время наилучшая с точки зрения твердости, прочности и высокого КТР нержавеющая сталь имеет слишком большое электрическое сопротивление [166]. Поэтому в качестве внешней оболочки обычно применяют сплавы на основе меди, в том числе мопель, Glidcap (медь, упрочненная дисперсионными частицами оксида алюминия), либо железо (предпочтительней особо чистое марки ARMCO).

Термообработка уже готового сверхпроводника также влияет на его токонесущую способность. В литературе достаточно подробно описаны процессы, протекающие при синтезе MgB_2 в массивных таблетках. В работе [124] предполагается следующий механизм образования MgB_2 . Бор растворяется в жидком магнии до тех пор, пока концентрация расплава не приблизится к составу MgB_2 . После этого начинается процесс кристаллизации с образованием сначала первичных кристаллов, которые имеют оптимальный химический состав, все лишние атомы, в том числе и газовые примеси уходят в “междендритное” пространство. В результате вторичная кристаллизация в междендритном пространстве будет происходить уже при несколько другом составе расплава, поэтому вторичные кристаллы MgB_2 будут богаты кислородом и бедны основными компонентами. Это является основной причиной появления двух фаз MgB_2 со слабо отличающимися параметрами решетки, но с разными микроструктурой и химическим составом. В работах [167, 168] обнаружено, что в керне сверхпроводника, изготовленного методом *ex-situ*, как и в массивном образце, два типа кристаллов MgB_2 : крупные плотные с пониженным содержанием кислорода, по структуре подобные плотным областям массивного образца MgB_2 ; и мелкие с повышенным содержанием кислорода (4–21 мас. %), которые формируют менее плотные области. Результаты исследований, представленные в работах [167–171], показывают, что для достижения высокой токонесущей способности сверхпроводников с титановой оболочкой необходимо проводить термообработку при температуре более 900°C , а при использовании ниобиевой – не более этого значения.

Железосодержащие сверхпроводники. Открытие в 2008 г. сверхпроводимости с критическими температурами до 56 К в оксипниктидах железа $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$) [9–11, 172] вызвало громадный интерес в научном сообществе. Вслед за оксипниктидными фазами сверхпроводимость была найдена в бескислородных соединениях на основе тройных арсенидов щелочных и щелочно-земельных металлов, а в 2010 г. были получены изоструктурные слоистые селениды $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ и др.), среди которых также есть сверхпроводящие составы.

По элементному составу все полученные в настоящий момент железосодержащие сверхпроводники могут быть разделены на следующие семейства:

- *I-семейство*. К нему относятся фазы типа FeCh , где $\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}, \text{Se/S}, \text{Se/Te}$ [173];
- *III-семейство*, включающее трех представителей – LiFeP , LiFeAs и NaFeAs [174, 175];

- *122-семейство*, к которому принадлежат многочисленные фазы типа AFe_2As_2 , где $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ [176] и $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, где $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$ [177];

- *1111-семейство* изоструктурных фаз типа REOFe(As/P) и AEFeAsF , где $\text{AE} = \text{Sr}, \text{Ba}$, RE – редкоземельный элемент [9, 178];

- *семейство 1144*, включающее фазы $\text{AeAFe}_4\text{As}_4$, где $\text{Ae} = \text{Ca}$ и Sr , $\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{и Cs}$ [179].

Отметим наиболее важные особенности железосодержащих сверхпроводников всех семейств, позволяющие объединить их в один класс. Прежде всего – это наличие общего структурного элемента – антифлюоритоподобного слоя $[\text{FeX}]$, где $\text{X} = \text{Pn}, \text{Ch}$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{P/As}$; $\text{Ch} = \text{Se}, \text{Se/S}, \text{Se/Te}$). Это роднит их с другим классом высокотемпературных сверхпроводников – купратами, для которых общим структурным элементом является наличие плоских слоев $[\text{CuO}_2]$. В антифлюоритоподобном слое $[\text{FeX}]$ атомы железа образуют плоскую квадратную сетку, а атомы пниктогена или халькогена располагаются в шахматном порядке по обе стороны от плоскости, обеспечивая искаженное тетраэдрическое окружение атомов Fe. Таким образом, кристаллическая структура этих соединений достаточно сложна. Во-вторых, типичная $T-x$ -диаграмма (где x – содержание легирующего элемента или приложенное давление) для FeAs-сверхпроводников включает область сосуществования магнетизма и сверхпроводимости [180].

Уникальность этих соединений состоит в слабой деградации токонесущей способности при увеличении магнитного поля по сравнению с другими известными широко используемыми соединениями (рис. 13). Низкая анизотропия железосодержащих сверхпроводников подразумевает, что их поле необратимости высоко и достаточно близко к H_{c2} . Это может свидетельствовать о высоком потенциале этих соединений для широкопольных применений и является достаточно благоприятным для конструкции и работы магнитов со сверхпроводящими проводами и лентами. С другой стороны, хорошо известно, что межзеренный ток в REBCO экспоненциально уменьшается с увеличением угла разориентировки зерен, в случае, когда этот угол больше, чем $3^\circ - 5^\circ$. Это называют эффектом слабых связей высокоугловых границ. Для Ba – 122, по данным исследования, в бикристаллических эпитаксиальных пленках $\text{Ba(Fe,Co)}_2\text{As}_2$ критический угол составляет до 9° . Поэтому можно сделать вывод, что высокоугловые границы в железных сверхпроводниках ухудшают межзеренные токи в меньшей степени по сравнению с REBCO сверхпроводниками, и можно ожидать высокой транспортной плотности тока в сверхпроводниках, полученных простым и дешевым методом “порошок в трубе” [181].

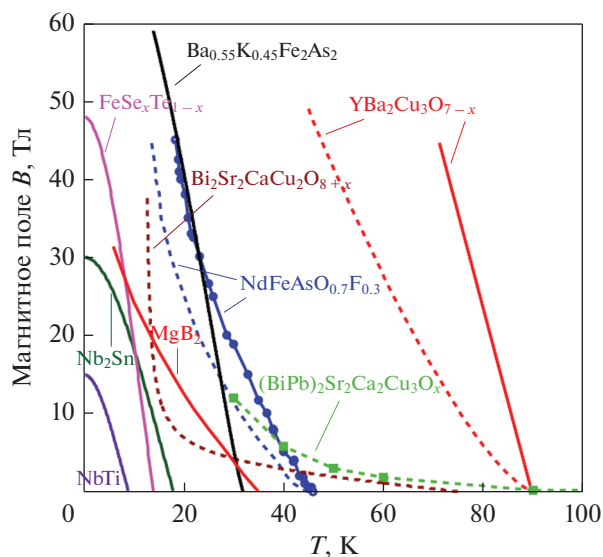


Рис. 13. Сравнительная T – H диаграмма для различных сверхпроводящих соединений.

Для изготовления сверхпроводников на основе железосодержащих соединений используют метод “порошок в трубе”, как *in-situ*, так и *ex-situ*. Принципиальная схема получения сверхпроводника показана на рис. 14.

Впервые сообщение о получении сверхпроводника на основе железосодержащих соединений было в работе [182]. Методом “порошок в трубе”, *in-situ*, был получен провод в железной оболочке на основе соединения $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, при этом между оболочкой и порошковой сердцевиной располагали титановый барьер. Исходными материалами были порошки La, As, LaF_3 , Fe и Fe_2O_3 , которые измельчали вручную с помощью ступки и пестика. Синтез проводили при температуре 1150°C в течение 40 ч в атмосфере высокочистого аргона. При этом взаимодействия между оболочкой и сверхпроводящим сердечником не наблюдалось. Критическая температура составила 24.6 К, что несколько ниже 26 К, которые характерны для этого высокочистого соединения.

На примере этой работы можно сформулировать основные сложности получения сверхпроводников на основе железосодержащих соединений. Прежде всего – это синтез самого сверхпроводящего соединения, выбор материала оболочки, подбор режима термообработки полученного сверхпроводника.

В 2008–2010 гг. разработчики использовали метод *in-situ*, затем широкое распространение получил метод *ex-situ*. При этом для получения соединения используют двух – трехшаговый процесс. Так, в работе [183] исходный порошок синтезировали путем твердофазной диффузии из

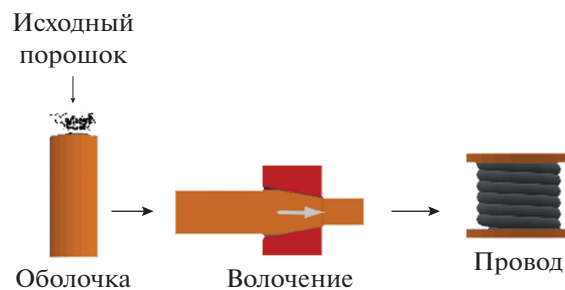


Рис. 14. Принципиальная схема получения сверхпроводников на основе железосодержащих соединений.

исходных порошков. Процесс включал трехшаговый синтез по следующим режимам:

- 1123 К в течение 15 ч, охлаждение и измельчение;
- 1730 К в течение 20 ч, охлаждение и измельчение;
- 1203 К в течение 10 ч, охлаждение и измельчение.

В качестве материалов оболочки пробовали использовать железо, ниобий, тантал. Оказалось, что эти металлы не являются химически инертными к пниктидам при высокотемпературных термообработках. В работах [184, 185] показано, что тантал можно обнаружить внутри сверхпроводящего сердечника на глубине до 200 мкм. По этой причине тантал нежелательно использовать при изготовлении таких сверхпроводников. В процессе синтеза мышьяк проникает в ниобиевую оболочку с образованием слоя толщиной 60 мкм, и небольшое количество этого элемента обнаружили в железной оболочке, несмотря на присутствие листов титана. Анализ электрофизических характеристик показывает, что сверхпроводник с комбинированной оболочкой из железа и титана имеет самую низкую плотность тока.

В работе [186] в качестве материала оболочки было использовано серебро совместно с железом (внешний слой). В отличие от применения ниобия и тантала, в этом случае не образуется слой на границе оболочка/кern, а значит, не снижается величина критического тока. Другими исследователями установлено, что при изготовлении сверхпроводника с соединением $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ для получения наибольшей плотности критического тока предпочтительным является использование биметаллической Cu/Ag оболочки. При этом во многих работах указывается, что при заключительном отжиге происходит взаимодействие между серебряной оболочкой и сверхпроводящим соединением [186, 187]. В настоящее время именно серебро чаще всего используют для изготовления сверхпроводников. Одним из факторов, который влияет на токонесущую способность сверхпроводников этого типа, является связность зерен.

Для снижения влияния межзеренного сопротивления ученые вводят в порошковую смесь металлы, такие как свинец и олово. Отдельной задачей является подбор необходимого количества такого металла. Авторы работы [188] считают, что для достижения высокой токонесущей способности сверхпроводников с соединением $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ необходимо добавить 30 мас. % олова. Следует отметить, что критическая температура при этом составляет 35 К. При создании $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ используется 5 мас. % олова, критическая температура такого провода составляет 37.6 К.

Плотность транспортного критического тока достигла величины $1.5 \times 10^5 \text{ А/см}^2$ ($I_c = 437 \text{ А}$) при 10 Тл и $5.5 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ при 27 Тл соответственно. Кроме того, плотность критического тока при 20 К в поле 5 Тл составила $5.4 \times 10^4 \text{ А/см}^2$. Эта величина J_c выше всех ранее сообщенных значений и также превосходит $J_c \text{ MgB}_2$, NbTi и Nb_3Sn [189].

В настоящее время разработаны и получены экспериментальные образцы как одноволоконных, так и многоволоконных сверхпроводников с использованием различных железосодержащих соединений.

В 2013 г. китайскими учеными изготовлен семиволоконный Sr-122 сверхпроводник. В качестве материала барьера использовано серебро, для внешней оболочки всего сверхпроводника выбрано железо [190]. Авторами работы установлено, что с уменьшением толщины ленты J_c возрастает и составляет $21.1 \times 10^3 \text{ А/см}^2$. Анализ представленной зависимости J_c от величины магнитного поля показывает, что J_c одноволоконного сверхпроводника ниже, чем семиволоконного, что связано с более высокой плотностью порошковых волокон. Критическая температура увеличивается на 1 К при уменьшении толщины сверхпроводника до 0.6 мм и составляет 34.5 К.

В 2019 г. более полные исследования семиволоконного ленточного $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ сверхпроводника, толщина ленты 0.35 мм, позволили установить следующее:

- текстурированные $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ленты имеют анизотропию в магнитном поле, однако степень анизотропии значительно ниже, чем в купратных сверхпроводниках и составляет менее 1.5;

- J_c в перпендикулярном поле ниже, чем в параллельном, хотя это может не выполняться в слабых полях;

- максимальный критический ток появляется, когда угол приложения составляет не 0° , а 15° , что вероятно связано с микроструктурой лент [191].

Увеличение числа волокон в композиционном сверхпроводнике вплоть до 144 приводит к снижению токонесущей способности. По мнению авторов работы [192], это может быть связано с

микроструктурой порошковых волокон. Оценка размеров зерна показала, что с увеличением числа волокон в сверхпроводнике с 7 до 144, размер зерен уменьшается с 2.0 до 1.3 мкм. Это приводит к увеличению плотности границ зерен и уменьшению степени текстуры, что не благоприятно для возрастания плотности критического тока. Также деградация J_c может быть связана с неоднородностью волокон в продольном направлении.

В работах [193, 194] изучено влияние типа деформации на свойства сверхпроводящих $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ лент. Установлено, что плотность критического тока только прокатанных стрендов, выше, чем J_c стрендов, при изготовлении которых применялось волочение или сочетание волочения и прокатки. При этом J_c возрастает при увеличении степени прокатки. Также показано, что направление прокатки – одностороннее или двустороннее – оказывает влияние на равномерность распределения порошкового сердечника в продольном направлении и инженерную J_c . Следует отметить, что критическая температура сверхпроводников данного типа составляет 38.5 К, что выше чем у соединения Sr-122.

Для достижения высокой плотности тока сверхпроводников на основе железосодержащих соединений чаще всего используют два эффективных метода: одноосное прессование для лент и горячее изостатическое прессование для круглых проводов. В случае использования горячего изостатического прессования важным становится качество самого сверхпроводящего порошка, стехиометричность его состава, наличие примесей, размер частиц влияют на величину J_c [195, 196].

Особенностью метода горячего изостатического прессования является применение при заключительной термообработке провода наряду с высокой температурой ($600\text{--}900^\circ\text{C}$) достаточно высокого давления, до 175 МПа. После этого форма порошкового сердечника меняется, круглая превращается почти в квадратную, а в случае ленты середина становится несколько тоньше, чем края.

Магнитооптические исследования показывают наличие равномерного объемного тока, протекающего в сердечнике по многим зернам. Это свидетельствует о снижении влияния слабых связей по границам зерен после приложения давления. Следует также отметить, что в случае ленты величина тока, протекающего в центральной части, несколько ниже, что связано с большей деформацией [197]. Плотность тока образцов $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$, полученных с использованием этого метода, достигает $1.9 \times 10^5 \text{ А/см}^2$ при 4.2 К в собственном поле, и $4.9 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ при 4.2 К в поле 10 Тл на ленточных одноволоконных сверхпроводниках с оболочкой Cu/Ag [198]. Для круглых $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ проводов плотность критическо-

го тока составляет 10^5 А/см² в собственном поле при 4.2 К, а в случае использования соединения $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ – 10^4 А/см² [187]. Несмотря на то, что применение горячего изостатического прессования позволяет увеличить плотность критического тока, плотность порошкового сердечника, оно требует использования специального оборудования, что может привести к увеличению стоимости проводника. В связи с этим рассматривается и проведение заключительной термообработки под давлением окружающей среды. В работе [199] исследованы одноволоконные сверхпроводники $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$, порошковая сердцевина которых различалась добавлением избыточного количества калия (15–25 мас. %) и мышьяка (0–5 мас. %). Дополнительные объемы этих элементов вводятся для компенсации потерь при синтезе [200]. Установлено, что токнесущая способность сверхпроводника с избыточным содержанием калия 15% и мышьяка 5% после термообработки при 740°C в течение 3 ч несколько ниже, чем после применения горячего изостатического прессования и достигает 3.6×10^4 А/см² при температуре 4.2 К в магнитном поле 10 Тл. Это связано с более низкой плотностью сердечника [201].

Таким образом, плотность транспортного тока в железосодержащих сверхпроводниках, изготовленных методом “порошок в трубе”, в основном ограничена связностью зерен и высокоугловыми границами между ними. В процессе деформации провода могут образовываться дефекты, включая окислы и примеси в прекурсор, снижается плотность порошковых сердечников, происходит измельчение зерен, появляются микротрещины и остаточные напряжения, вызванные механической деформацией, а также в процессе окончательного отжига возникают сегрегация состава, поры и вторичные фазы. За счет использования метода *ex-situ*, повышения качества прекурсора и оптимизации процесса термообработки количество большинства из этих дефектов может быть значительно уменьшено в проводах и лентах.

Металлические добавки, такие как Ag, Pb, Sn и Zn, In, хорошо перемешанные с порошковым прекурсором, приводят к возрастанию связности между зернами. Обнаружено, что Ag и Pb могут увеличивать металлический характер вторичных фаз на высокоугловых границах и соединять поры и трещины, увеличивая связность между частицами. Кроме того, добавка Ag может помочь предотвратить образование стекловидных фаз и аморфных слоев на высокоугловых границах. По сравнению с Ag и Pb, Sn, Zn и In, с которыми FeAs смачивание может быть сокращено и количество кристаллической фазы железосодержащего соединения увеличено, наиболее значительно увеличивают плотность критического тока. С другой стороны, как было показано выше, механическое

уплотнение является эффективным путем увеличения связности зерен за счет уменьшения остаточных пустот и пор в сверхпроводящей сердцевине проволочных и прокатанных железосодержащих проводов и лент. Применяя плоскую прокатку к волоочным и прокатанным в калибрах сверхпроводникам для уплотнения сверхпроводящих сердечников, транспортная J_c семейства I22 может быть увеличена на порядок. Путем увеличения коэффициента плоской прокатки или применения одноосного прессования плотность критического тока может в дальнейшем быть увеличена.

Вспомним, что эффект слабых связей из-за разориентации зерен не такой сильный в железосодержащих сверхпроводниках, как в REBCO. Но он все равно подавляет токи независимо от массовой плотности в материале, поскольку очевидный гистерезисный эффект переноса критического тока, измеренный в возрастающих и убывающих полях, можно наблюдать в проводах и лентах железосодержащих сверхпроводников. Аналогичный эффект гистерезиса был изучен для REBCO поликристаллических сверхпроводников и приписывается эффекту высокоугловых границ. Эффективным решением для ослабления влияния слабых связей является усиление текстуры для снижения доли высокоугловых границ. Для REBCO с высокой J_c высоко текстурированные зерна с небольшим смещением по плоскости получают за счет использования технологии сверхпроводников с покрытием. Пленки REBCO осаждаются на текстурированные буферные слои, которые вырабатываются на металлических подложках с использованием метода ионно-лучевого осаждения (IBAD) или на прокатанных биаксиальных текстурированных металлических подложках (RABITs). Кроме легированных калием сверхпроводников на основе $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, которые широко изготавливают методом “порошок в трубе”, сверхпроводники с соединениями, легированными кобальтом и фосфором $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ и $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$, с относительно низким давлением паров легирующих веществ были использованы для изготовления покрытых методом IBAD сверхпроводников по технологии, разработанной для REBCO. Следует отметить, что эти соединения имеют более низкую критическую температуру, до 20–24 К, и их анизотропия примерно равна 1 [200, 202–204]. При получении пленок хорошо текстурированные зерна можно было наблюдать в одной плоскости, их разориентация была ниже, чем 5°. Плотность критического тока, достигнутая в сверхпроводниках, легированных кобальтом и полученных методом IBAD, составила 0.98 и 0.86 МА/см² в магнитном поле 9 Тл при температуре 4.2 К в случае $H \parallel ab$ и $H \parallel c$, соответственно [205]. Схема нанесения слоев при изго-

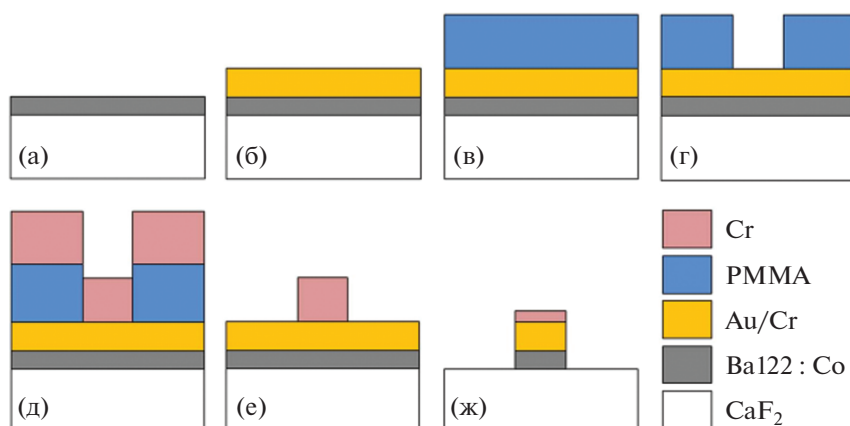


Рис. 15. Последовательная схема нанесения слоев при изготовлении лент $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [205].

товлении такого сверхпроводника представлена на рис. 15. При этом толщина сверхпроводящего слоя составила менее 30 мкм. Использование буферного слоя CaF_2 обусловлено результатами исследований в работе [206]. Установлено, что ленты, полученные на подложке с таким слоем, имеют критическую температуру на 3 К выше, и максимальную силу пиннинга 4 ГН/м^3 в магнитном поле 22.5 Тл при температуре 4.2 К.

Сверхпроводник, легированный никелем $\text{BaFe}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{As}_{2.05}$ и полученный аналогичным способом, имеет плотность критического тока около 1.14 МА/см^2 в собственном поле и 0.34 и 0.28 МА/см^2 в магнитном поле 9 Тл при температуре 4.2 К для $H \parallel c$ и $H \parallel ab$, соответственно [207]. Следует отметить, что при изготовлении подобных сверхпроводников могут использоваться и другие буферные слои. Например, в работе [208] сверхпроводник $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ был получен по технологии IBAD на подложке из хастеллоя с предварительно нанесенными слоями MgO и

Y_2O_3 . Другие типы пленочных лент и их свойства представлены в табл. 1.

Искусственные центры пиннинга могут быть введены в сверхпроводящую матрицу путем многослойного осаждения, облучения и добавления наночастиц, таких как BaZrO_3 , к мишеням. Несмотря на то, что эти методы эффективны для улучшения свойств в магнитных полях, достигнутый до сих пор уровень J_c в пленках при 4.2 К составляет всего лишь до 6% от плотности критического тока в монокристаллах. Это свидетельствует о возможности дальнейшего увеличения сверхпроводящих характеристик пленок железосодержащих соединений [217].

В настоящее время наряду с продолжающимися работами по получению сверхпроводников с железосодержащими соединениями с высокой токнесущей способностью начаты работы по изготовлению прототипов изделий, таких как катушки различного типа для работы в высоких полях, и совершенствованию контактных соедине-

Таблица 1. Характеристики лент с нанесенными сверхпроводящими слоями

Материал	Подложка	Метод	T_c , К	J_c
$\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ [209]	IBAD-MgO	PLD	11	$>1 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ при 25 Тл, 4.2 К
$\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ [210]	RaBiTS с CeO_2	PLD	20	10 МА/см^2 при 30 Тл, 4.2 К
$\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ [211]	RaBiTS с CeO_2	PLD	18	$>2 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ при 18 Тл, 4.2 К
Co:Ba-122 [212]	IBAD-MgO	PLD	21	0.1 МА/см^2 в собственном поле, 8 К
Co:Ba-122 [213]	IBAD-MgO	PLD	23	0.1 МА/см^2 при 9 Тл, 4.2 К
Co:Ba-122 [214]	IBAD-MgO	PLD	22	0.1 МА/см^2 при 9 Тл, 4.2 К
P:Ba-122 [215]	IBAD-MgO	PLD	26	$>0.11 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ при 9 Тл, 4.2 К
P:Ba-122 [216]	IBAD-MgO	PLD	23	$>0.2 \times 10^4 \text{ А/см}^2$ при 9 Тл, 4.2 К
P:Ba-122 [216]	IBAD-MgO	PLD	28	0.1 МА/см^2 при 15 Тл, 4.2 К

PLD – нанесение покрытия с помощью лазерной абляции.

ний проводов [15, 218, 219]. Китайские ученые предполагают использовать сверхпроводники этого типа при создании магнитной системы СЕРС–SPPC [16, 220].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном обзоре были рассмотрены только те технические композиционные сверхпроводники, в материаловедении которых в ближайшем будущем ожидаются значительные изменения, что может открыть им возможности для более широкого применения в устройствах физики высоких энергий, сверхпроводящих магнитных системах ускорителей элементарных частиц (сверхпроводники на основе Nb_3Sn , пниктиды), устройств энергетики и электротехники, кабелей и систем передачи энергии (ВТСП-2 сверхпроводники и сверхпроводники на основе MgB_2).

В отличие от вышеперечисленных, для коммерчески используемых сверхпроводников на основе сплава ниобий-титан, так называемых Nb–Ti сверхпроводников, основы их металлургии и материаловедения уже сформированы. В последнее время наблюдается процесс совершенствования технологии изготовления с целью снижения их себестоимости (сверхпроводники для магниторезонансных томографов) и достижения требуемого комплекса свойств [221–224].

Таким образом, одновременно с поиском новых сверхпроводящих соединений продолжается поиск способов получения технических сверхпроводников на их основе. Ученые-материаловеды не только пытаются применить известные технологии, но и создают новые материалы и сплавы, разрабатывают неизвестные ранее технологии синтеза соединений и технологические решения получения сверхпроводников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matthias B.T., Geballe T.H., Geller S., Corenzwit E. Superconductivity of Nb_3Sn // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 1435.
2. Matthias B.T., Marezio M., Corenzwit E., Cooper A.S., Barz H.E. High-temperature superconductors, the first ternary system // Science. 1972. V. 175. P. 1465–1466.
3. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramirez A.P., Kortan A.R. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C_{60} // Nature. 1991. V. 350. P. 600–601.
4. Holczer K., Klein O., Grüner G., Thompson J.D., Diederich F., Whetten R.L. Critical magnetic fields in the superconducting state of K_3C_{60} // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 271–274.
5. Buntar V., Riccò M., Cristofolini L., Weber H.W., Bolzoni F. Critical fields of the superconducting fullerene $RbCs_2C_{60}$ // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 1995. V. 52. № 6. P. 4432–4437.

6. Xing J., Li Sh., Ding X., Yang H., Wen H.-H. Superconductivity appears in the vicinity of semiconducting-like behavior in $CeO_{1-x}F_xBiS_2$ // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 21. P. 214518.
7. Bednorz J.C., Müller K. A. Possible High T_c Superconductivity in the Ba–La–Cu–O system // Condensed Matter. 1986. № 64. P. 189–193.
8. Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride // Nature. 2001. № 410. P. 63–64.
9. Ren Z.A., Yang J., Lu W., Yi W., Shen X.L., Li Z.C., Che G.C., Dong X.L., Sun L.L., Zhou F., Zhao Z.X. Superconductivity in the iron-based F-doped layered quaternary compound $Nd[O_{1-x}F_x]FeAs$ // Europhys. Lett. 2008. V. 82. № 5. P. 57002.
10. Wang C., Li L.J., Chi S., Zhu Z.W., Ren Z., Li Y.K., Wang Y.T., Lin X., Luo Y.K., Jiang S.A., Xu X.F., Cao G.H., Xu Z.A. Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$ // Europhys. Lett. 2008. V. 83. № 6. P. 67006.
11. Hsu F.C., Luo J.Y., Yeh K.W., Chen T.K., Huang T.W., Wu P.M., Lee Y.C., Huang Y.L., Chu Y.Y., Yan D.C., Wu M.K. Superconductivity in the PbO -type structure α -FeSe // PNAS. 2008. V. 105. № 38. P. 14262–14264.
12. Yao Ch., Ma Y. Superconducting materials: challenges and opportunities for large-scale applications // iScience. 2021. V. 24. № 6. P. 102541. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102541>
13. Parizh M., Lvovsky Y., Sumption M. Conductors for commercial MRI magnets beyond NbTi: requirements and challenges // Supercond. Sci. Technol. 2016. V. 30. № 1. P. 014007.
14. Iwasa Y. Towards liquid-helium-free, persistent-mode MgB_2 MRI magnets: FBML experience // Supercond. Sci. Technol. 2017. V. 30. P. 053001. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa5fed>
15. Öztürk Y., Shen B., Williams R., Gawith J., Yang J., Ma J., Carpenter A., Coombs T. Current status in building a compact and mobile HTS MRI instrument // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2021. V. 31. № 5. P. 4400405. <https://doi.org/10.1109/TASC.2021.3068305>
16. Yukai Ch., Jingyu T., Lijiao W., Linhao Zh., Jianquan Y., Qingjin Xu. SPPC Status / HK IAS HEP Conference. 2019.
17. Qingjin Xu. High Field Superconducting Magnet Program for Accelerators in China / 10th International particle Accelerator conference. Melbourne, Australia. 2019.
18. Motowidlo L.R., Ozeryansky G.M. A New PIT Nb_3Sn Conductor for High Magnetic Field Applications // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2008. V. 18. № 2. P. 1001–1004.
19. Brown M., Tarantini C., Starch W., Oates W., Lee P.J., Larbalestier D.C. Correlation of filament distortion and RRR degradation in drawn and rolled PIT and RRP Nb_3Sn wires // Supercond. Sci. Technol. 2016. № 29. P. 084008. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/8/084008>
20. Kurahashi H., Itoh K., Matsumoto S., Kiyoshi T., Wada H., Murakami Y., Yasunaka H., Hayashi S., Otani Y. Effect of third-element additions on the upper critical

- field of bronze-processed Nb₃Sn // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. V. 15. № 2. P. 3385–3388.
21. Shikov A., Nikulin A., Pansyrnyi V., Vorobieva A., Vedernikov G., Silaev A., Dergunova E., Soudiev S., Akimov I. Russian superconducting materials for magnet systems of fusion reactors // J. Nucl. Mater. 2000. V. 283–287. Part 2. P. 968–972.
 22. Potanina L.V., Shikov A.K., Vedernikov G.P., Vorobieva A.E., Pansyrnyi V.I., Gubkin I.N., Sylaev A.G., Plashkin E.I., Dergunova E.A., Soudjev S.V. Recent progress of low temperature superconducting materials at Bochvar Institute // Physica C: Superconductivity. 2003. V. 386. № 15. P. 390–393.
 23. Xu X., Sumption M.D., Collings E.W. A model for phase evolution and volume expansion in tube type Nb₃Sn conductors // Supercond. Sci. Technol. 2013. V. 26. P. 125006. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/26/12/125006>
 24. Neijmeijer W.L. Kolster B.H. The ternary-system Nb–Sn–Cu at 675°C // Intern. J. Mater. Research. 1987. V. 78. № 10. P. 730–737.
 25. Vishal Ryan Nazareth B.E. Characterization of the interdiffusion microstructure A15 layer growth and stoichiometry in tube-type Nb₃Sn composites // A Thesis Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for The Degree of Master of Science in the Graduate School of the Ohio State University. 2008. P. 92.
 26. Дергунова Е.А., Каратеев И.А., Васильев А.Л., Мареев К.А., Курилкин М.О., Цаплева А.С., Абдюханов И.М., Алексеев М.В., Ломов А.В. Исследование особенностей формирования и кинетики Nb₃Sn фазы в технических сверхпроводниках // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 233–241.
 27. Клименко Е.Ю., Круглов В.С., Мартовецкий Н.Н., Москаленко И.В., Новиков С.И., Черноплеков Н.А., Косенко В.П., Кутный В.Е., Проневич В.В., Слободчиков П.И., Гоголя В.Ф., Давыдов И.И., Калинин И.Б., Ковалева В.А., Никулин А.Д., Филькин В.Я., Шестаков В.В., Шиков А.К., Арзуманян Г.Г., Казанчян Г.П., Казаров В.А. Сверхпроводящий провод для тороидального магнита Т-15 // Атомная энергия. 1987. Т. 63. Вып. 4. С. 248–251.
 28. Flükiger R., Uglietti D., Senatore C., Buta F. Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires // Cryogenics. 2008. № 48. P. 293–307.
 29. Pansyrny V., Shikov A., Vorobieva A. Nb₃Sn material development in Russia // Cryogenics. 2008. № 48. P. 354–370.
 30. Shikov A., Pansyrny V., Vorobieva A., Dergunova E., Vogdaev L., Kozlenkova N., Mareev K., Tronza V., Sytnikov V., Taran A., Rychagov A. Development of the Bronze Strand of TF Conductor Sample for Testing in SULTAN Facility // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2009. V. 19. № 3. P. 1466–1469.
 31. Абдюханов И.М., Коновалова Н.В. Исследование микроструктуры и механических свойств бронзы с повышенным до 16 мас. % содержанием Sn, используемой для Nb₃Sn сверхпроводников // ВАНТ. Серия “Материаловедение и новые материалы”. 2019. № 3(99). С. 15–25.
 32. Kudashov D.V., Müller H.R., Zauter R. Macro and Micro structure of Spray Formed Tin-Bronze // Continuous Casting: Proceedings of the International Conference on Continuous Casting of Non-Ferrous Metals, Germany. 2005. Wiley-VCH, Weinheim, 2006. P. 256–264.
 33. Дерягина И.Л., Попова Е.Н., Сударева С.В., Романов Е.П., Елохина Л.В., Дергунова Е.А., Воробьева А.Е., Абдюханов И.М. Структура высокоолеванитой легированной титаном бронзы, полученной оспрей методом // ФММ. 2010. Т. 110. С. 171–183.
 34. Barzi E. Andreev N., Li P., Lombardo V., Turrioni D., Zlobin A.V. Nb₃Sn RRP strand and Rutherford cable development for a 15 T dipole demonstrator // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2016. V. 26. № 4. P. 4804305. <https://doi.org/10.1109/TASC.2016.2535963>
 35. Цаплева А.С., Воробьева А.Е., Абдюханов И.М., Дергунова Е.А., Мареев К.А., Насибулин М.Н. Исследование Nb₃Sn сверхпроводников для сильных магнитных полей // ВАНТ: Материаловедение и новые материалы. 2014. № 2(77). С. 16–24.
 36. Ballarino A., Bottura L. Targets for R&D on Nb₃Sn Conductor for High Energy Physics // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2015. V. 25. № 3. P. 6000906.
 37. Suenaga M., Welch D.O., Sabatini R.L., Kramer O.F., Okuda S. Superconducting critical temperatures, critical magnetic fields, lattice parameters, and chemical compositions of “bulk” pure and alloyed Nb₃Sn produced by the bronze process // J. Appl. Phys. 1986. V. 59. № 3. P. 840. <https://doi.org/10.1063/1.336607>
 38. Suenaga M., Okuda S., Sabatini R., Itoh K., Luhman T.S. Superconducting properties of (Nb,Ti)₃Sn wires fabricated by the bronze process // Advances in Cryogenic Engineering, edited by R.P. Reed and A.F. Clark. Plenum. N.Y., 1982. V. 28. P. 379.
 39. Shikov A.K., Pansyrnyi V.I., Vorob'eva A.V., Dergunova E.A., Sud'ev S.V., Mareev K.A., Belyakov N.A., Abdjukhanov I.M., Sergeev V.V. Microstructure and properties of Nb₃Sn superconductors for international thermonuclear experimental reactor // Metal Sci. Heat Treatment. 2004. V. 46. № 11–12. P. 504–513.
 40. Abdjukhanov I.M., Vorobyeva A.E., Beliakov N.A., Dergunova E., Mareev K., Lomaev V., Tractirnikova N.V., Aliev R., Shikov A. Production of Nb₃Sn bronze route strands with high critical current and their study // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2012. V. 22. № 3. P. 6000404. <https://doi.org/10.1109/TASC.2012.2187320>
 41. Deryagina I.L., Popova E.N., Romanov E.P., Dergunova E.A., Vorobyeva A.E., Balaev S.M. Evolution of the nanocrystalline structure of Nb₃Sn superconducting layers upon two-stage annealing of Nb/Cu-Sn composites alloyed with titanium // Phys. Met. Metal. 2012. V. 113. № 4. P. 391–405.
 42. Dergunova E., Vorobyeva A., Abdjukhanov I., Mareev K., Balaev S. The study of Nb₃Sn phase content and structure dependence on the way of Ti doping in superconductors by bronze route // Phys. Procedia. 2015. № 36. P. 1510–1515.

43. Gregory E., Zeitlin B.A., Tomsic M., Pyon T., Sumption M.D., Collings E.W., Barzi E., Dieterich D.R., Scanlan R.M., Polyanskii A.A., Lee P.J. Attempts to reduce a.c. losses in high current density internal-tin Nb₃Sn // AIP Conference Proceedings. 2004. V. 711. P. 789.
<https://doi.org/10.1063/1.1774643>
44. Dhaka R.K. Sn and Ti diffusion, phase formation, stoichiometry, and superconducting properties of internal – Sn-type Nb₃Sn conductors. The Ohio State University. 2007.
45. Parrell J. The (challenges to) industrialization of HEP-grade Nb₃Sn and BSCCO-2212. Oxford Superconducting Technology Carteret. 2014.
46. Suenaga M., Aihara K., Kaiho K., Luchman T.S. Superconducting properties of (Nb,Ta)₃Sn wires fabricated by the bronze process // Rep. BNL – 29391. 1979. P. 19.
47. Parrell J., Zhang Y., Field M., Meinesz M., Huang Y., Miao H., Hong S., Cheggour N., Goodrich L. Internal tin Nb₃Sn conductors engineered for Fusion and Particle Accelerator Applications // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2009. V. 19. № 3. P. 2573–2579.
48. Abächerli V., Uglietti D. The influence of Ti doping methods on the high field performance of (Nb,Ta,Ti)₃Sn multifilamentary wires using Osprey bronze // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. V. 15. P. 3482–3485.
49. Abächerli V., Butaïet F. Investigation on the Effect of Ta Additions on J_c and n of (Nb, Ti)₃Sn Bronze Processed Multifilamentary Wires at High Magnetic Fields // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2007. V. 17. P. 2564–2567.
50. Abdyukhanov I.M., Pansyrny V.I., Silaev A.G., Tsapleva A.S., Konovalova N.V., Alekseev M., Dergunova E., Mareev K., Nasibulin M., Drobyshev V., Kravtsova M., Lykianov P.A., Krylova M. Study of the superconducting layer microstructure and structure (Nb,Ti,Ta)₃Sn bronze strands properties // IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series. 2019. № 1293. P. 012040.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1293/1/012040>
51. Field M.B., Zhang Y., Miao H., Gerace M., Parrell J.A. Optimizing Nb₃Sn Conductors for High Field Applications // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2014. V. 24. № 3. P. 6001105.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2013.2285314>
52. Wu X., Peng X., Sumption M.D., Tomsic M., Gregory E., Collings E.W. Ti and Sn Diffusion and Its Influence on Phase Formation in Internal-Tin Nb₃Sn Superconductor Strands // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. V. 15. № 2. P. 3399–3402.
53. Heald S. M., Tarantini Ch., Lee P. J., Brown M.D., Sung Zu H., Ghosh A.K., Larbalestier D.C. Evidence from EXAFS for different Ta/Ti site occupancy in high critical current density Nb₃Sn superconductor wires // Scientific Reports. 2018. V. 8. P. 4798.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-22924-3>
54. Banno N., Miyamoto Y., Tachikawa K. Multifilamentary Nb₃Sn wires fabricated through internal diffusion process using brass matrix // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2016. V. 26. № 3. P. 6001504.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2016.2531123>
55. Banno N., Miyamoto Y., Yu Zh., Morita T., Yagai Ts., Nimori Sh., Tachikawa K. Effects of element addition into Cu matrix for IT- processed Nb₃Sn wires // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2018. V. 28. № 4. P. 6000905.
56. Spina T., Ballarino A., Bottura L., Scheuerlein Ch., Flukiger R. Artificial Pinning in Nb₃Sn Wires // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2017. V. 27. № 4. P. 8001205.
57. Dieterich D.R., Kelman M., Litty J.R., Scanlan R.M. High critical current densities in Nb₃Sn films with engineered microstructures – artificial pinning microstructures // ICMC '97, Portland, Oregon, July 28–August, 1997.
58. Rumaner L.E., Benz M.G., Hall E.L. The Role of Oxygen and Zirconium in the Formation and Growth of Nb₃Sn Grains // Metal. Mater. Trans. A. 1994. V. 25A. P. 213–219.
59. Zeitlin B.A., Gregory E., Marte J., Benz M., Pyon T., Scanlan R., Dieterich D. Results on mono element internal tin Nb₃Sn conductors (MEIT) with Nb_{7.5}Ta and Nb(1Zr + Ox) filaments // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. V. 15. № 2. P. 3393–3368.
60. Xu X., Sumption M.D., Peng X. Internally oxidized Nb₃Sn strands with fine grain size and high critical current density // Adv. Mater. 2015. V. 27. P. 1346–1350.
61. Xu X., Peng X., Sumption M., Superconducting wires and methods of making there of. WO/2015/175064 (US2015/016431). 2015.
62. Xu X., Peng X., Sumption M., Collings E.W. Recent progress in application of internal oxidation technique in Nb₃Sn strands // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2017. V. 27. № 4. P. 6000105.
63. Абдюханов И.М., Цаплева А.С., Коновалова Н.В., Лукьянов П.А., Савельев И.И., Алексеев М.В., Новосилова Д.С. Влияние легирования цирконием на микроструктуру сверхпроводящего слоя и электрофизические свойства Nb₃Sn сверхпроводников // ВАИТ. 2020. № 1(102). С. 12–21.
64. Xu X., Rochester J., Peng X., Sumption M., Tomsic M. Ternary Nb₃Sn superconductors with artificial pinning centers and high upper critical fields // Supercond. Sci. Technol. 2019. № 32. P. 02LT01.
65. Balachandran Sh., Tarantini Ch., Lee P.J., Kametani F., Su Yi-Feng, Walker B., Starch W.L., Larbalestier D.C. Beneficial influence of Hf and Zr additions to Nb 4 at. % Ta on the vortex pinning of Nb₃Sn with and without an O source // Supercond. Sci. Tech. 2019. V. 32. № 4. P. 044006.
66. Альтов В.А. Nb₃Sn multifilamentary wires and tapes for high-field magnetic systems // Advances Cryogenic Eng. 1997. № 42(B). P. 521–1487.
67. Kozlenkova N.I., Akimov I.I., Rakov D.N., Shikov A.K. Multifilamentary conductors based on Bi-2212 HTS-compound // Proceeding of International Conference on Magnet Technology (MT-15). China. Oct. 1997. Science Press, 1998. P. 1064–1066.
68. Shikov A.K., Gusakov D.B., Rakov D.N., Vargin V.A., Akimov I.I., Kotova E.V., Medvedev M.I., Kruglov V.S. The influence of processing conditions on the structure and critical properties of Bi-2223 composite tapes // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. V. 15. № 2. P. 2466–2469.

69. Krinitsina T.P., Kuznetsova E.I., Surnin D.V., Blinova Yu.V., Sudareva S.V., Romanov E.P., Rakov D.N., Belotelova Yu.N. Structure and critical currents of multiple-filament composite superconductors Bi,Pb-2223/Ag // *Phys. Metals Metal.* 2010. V. 110. P. 42–51.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X10070069>
70. Никуфоров А.С., Никулин А.Д., Филькин В.Я., Шишков Н.В., Давыдов И.И., Шиков А.К., Антюпова Е.В., Черноплеков Н.А., Клименко Е.Ю. Композиционные проводники на основе сверхпроводящих соединений La-sr-Cu-O и Y-Ba-Cu-O // *Атомная энергия.* 1987. Т. 62. Вып. 6. С. 421–422.
71. Goyal A., Paranthaman M.P., Schoop U. The RABiTS approach: Using rolling-assisted biaxially textured substrates for high-performance YBCO superconductors // *MRS bulletin.* 2004. V. 29. № 08. P. 552–561.
72. Rupich M.W., Li X., Sathyamurthy S., Thieme C.L.H., DeMoranville K., Gannon J., Fleshler S. Second Generation Wire Development at AMSC // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2013. V. 23. № 3. P. 6601205.
73. Selvamani V., Xie Y., Reeves J., Chen Y. MOCVD-Based YBCO-Coated Conductors // *MRS Bulletin.* 2004. V. 29. № 8: High-Performance YBCO-Coated Superconductor Wires. P. 579–582.
74. Kashima N., Niwa T., Nagaya S., Onabe K., Saito T., Muroga T., Miyata S., Watanabe T., Yamada Y. Long tape processing for coated conductors by multiple-stage CVD method // *Physica C: Superconductivity.* 2004. V. 412–414. Part 2. P. 944–947.
75. Ma Y. Present Status of Development of Superconducting Materials in China // *Superconductivity News Forum (SNF).* 2017. № 39.
76. Usoskin A., Freyhardt A., Herbert C. YBCO-Coated Conductors Manufactured by High-Rate Pulsed Laser Deposition // *MRS Bulletin.* 2004. V. 29. № 8. P. 583–589.
77. <https://www.fujikura.co.jp/eng/products/newbusiness/superconductors/01/superconductor.pdf>.
78. Hahakura S., Fujino K., Konishi M., Ohmatsu K. Development of HoBCO coated conductor by PLD method // *Physica C: Superconductivity.* 2004. V. 412–414. P. 931–936.
79. Jae-Hun Lee, Jaemin Kim, Hunju Lee, Seung-Hyun Moon. RCE-DR, a novel process for coated conductor fabrication with high performance // *Материалы конференции “The workshop on Advanced Superconducting Materials and Magnets”.* 2019. P. 044018.
80. <https://www.suptech.com/superconducting-wire/>.
81. <https://www.theva.com/products/#pro-line>.
82. Molodyk A., Samoilonov S., Markelov A., Degtyarenko P., Lee S., Petrykin V., Gaifullin M., Mankevich A., Vavilov A., Sorbom B., Cheng J., Garberg S., Kesler L., Hartwig Z., Gavrilkin S., Tsvetkov A., Okada T., Awaji S., Abraimov D., Francis A., Bradford G., Larbalestier D., Senatore C., Bonura M., Pantoja A.E., Wimbush S.C., Strickland N.M., Vasiliev A. Development and large volume production of extremely high current density YBa₂Cu₃O₇ superconducting wires for fusion // *Sci. Rep.* 2021. № 11. P. 2084.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-81559-z>
83. Hirata W., Muto Sh., Adachi Yu., Yoshida T., Fujita S., Kakimoto K., Iijima Y., Daibo M., Awaji S. Artificial Pinning Centers-doped RE-based Coated Conductors // *Fujikura Technical Review.* 2019. P. 23–28.
84. Zhang Yifei, Yamano Satoshi, Hazelton Drew, Fukushima Toru. REBCO HTS Wire Manufacturing and Continuous Development at SuperPower // *IAS-HEP Mini-Workshop on High Temperature Superconducting Materials and Magnets.* Hong Kong, 2018.
85. Nariki S., Seo S.J., Sakai N., Murakami M. Influence of the size of Gd211 starting powder on the critical current density of Gd-Ba-Cu-O bulk superconductor // *Supercond. Sci. Technol.* 2000. V. 13. P. 778–784.
86. Nariki S., Sakai N., Murakami M. Preparation and properties of OCMG-processed Gd-Ba-Cu-O bulk superconductors with very fine Gd211 particles // *Physica C.* 2001. V. 357–360. Part 1. P. 811–813.
87. Бобылев И.Б., Зюзева Н.А., Кузнецова Е.И., Криуцица Т.П., Сударева С.В., Романов Е.П. Влияние легирования и замещений на низкотемпературный распад нестехиометрического Ва₂YCu₃O_{7-d} // *ФММ.* 2009. Т. 108. С. 63–70.
88. Yokoyama K., Igarashi R., Togasaki R., Oka T. Improvement of the Trapped Field Performance of a Holed Superconducting Bulk Magnet // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2015. V. 25. № 3. P. 6800804.
89. Zhou D., Izumi M., Fujimoto T., Zhang Y., Zhou W.L., Xu K. Introducing Nanosized Pinning Centers Into Bulk Gd-Ba-Cu-O by Infiltration Method // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2015. V. 25. № 3. P. 6800204.
90. Hardy V., Wahl A., Hébert S., Ruyter A., Provost J., Groult D., Simon Ch. Accommodation of vortices to tilted line defects in high-Tc superconductors with various electronic anisotropies // *Phys. Rev. B.* 1996. V. 54. P. 656–664.
91. Sparing M., Backen E., Freudenberg T., Huhne R., Relinghaus B., Schultz L., Holzzapfel B. Artificial pinning centres in YBCO thin films induced by substrate decoration with gas-phase-prepared Y₂O₃ nanoparticles // *Supercond. Sci. Technol.* 2007. № 20. P. S239.
92. Baca F.J., Fisher D., Emergo R.L.S., Wu J.Z. Pore formation and increased critical current density in YBa₂Cu₃O_x films deposited on a substrate surface modulated by Y₂O₃ nanoparticles // *Supercond. Sci. Technol.* 2007. № 20. P. 554.
93. Haugan T., Barnes P.N., Wheeler R., Meisenkothen F., Sumption M. Addition of Nanoparticle Dispersions to Enhance Flux Pinning of YBa₂Cu₃O_{7-x} Superconductors // *Nature.* 2004. V. 430. P. 867–870.
94. Aytug T., Paranthaman M., Gapud A.A., Kang S., Christen H.M., Leonard K.J., Martin P.M., Thompson J.R., Christen D.K., Meng R., Rusakova I., Chu C.W., Johansen T. Enhancement of flux pinning and critical currents in YBa₂Cu₃O_{7-δ} films by nanoscale iridium pretreatment of substrate surfaces // *J. Appl. Phys.* 2005. № 98. P. 114309.
95. Mikheenko P., Sarkar A., Dang V.-S., Tanner J.L., Abell J.S. and Crisan A. c-Axis correlated extended defects and critical current in YBa₂Cu₃O_x films grown on Au and Ag-nano dot decorated substrates // *Physica C.* 2009. V. 469. P. 798.

96. *Aytug T., Paranthaman M., Leonard K.J., Kim K., Ijadoula A.O., Zhang Y., Tuncer E., Thompson J.R., Christen D.K.* Enhanced flux pinning and critical currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films by nanoparticle surface decoration: Extension to coated conductor templates // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 043906.
97. *Yamada K., Mukaida M., Kai H., Teranishi R., Ichinose A., Kita R., Kato S., Horii S., Yoshida Y., Matsumoto K., Toh S.* Transmission electron microscopy characterization of nanorods in BaNb_2O_6 -doped $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 112503.
98. *MacManus Driscoll J.L., Foltyn S.R., Jia Q.X., Wang H., Serquis A., Civale L., Maiorov B., Hawley M.E., Malley M., Peterson D.E.* Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{BaZrO}_3$ // *Nature Materials*. 2004. № 3. P. 439–443.
99. *Goyal A., Kang S., Leonard K.J., Martin P.M., Gapud A.A., Varela M., Paranthaman M., Ijadoula A.O., Specht E.D., Thompson J.R., Christen D.K., Pennycook S.J., List F.A.* Irradiation-free, columnar defects comprised of self-assembled nanodots and nanorods resulting in strongly enhanced flux-pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // *Supercond. Sci. Technol.* 2005. № 18. P. 1533–1538.
100. *Yamada Y., Takahashi K., Kobayashi H., Konishi M., Watanabe T., Ibi A., Muroga T., Miyata S.* Epitaxial nanostructure and defects effective for pinning in $\text{Y}(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. P. 132502.
101. *Kang S., Goyal A., Li J., Gapud A., Martin P., Heatherly L., Thompson J., Christen D., List F., Paranthaman M., Lee D.* High-Performance High-Tc Superconducting Wires // *Science*. 2006. V. 311. № 5769. P. 1911–1914.
102. *Traito K., Peurla M., Huhtinen H., Stepanov Yu.P., Safonchik M., Tse Y.Y., Paturi P., Laiho R.* Magnetic field dependence of the critical current and the flux pinning mechanism in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ films doped with BaZrO_3 // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 224522.
103. *Mele P., Matsumoto K., Horide T., Ichinose A., Mukaida M., Yoshida Y., Horii S., Kita R.* Incorporation of double artificial pinning centers in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // *Physica C: Superconductivity*. 2008. V. 468. P. 1631–1634.
104. *Peurla M., Huhtinen H., Shakhov M.A., Traito K., Stepanov Yu.P., Safonchik M., Paturi P., Tse Y.Y., Palai R., Laiho R.* Effects of nanocrystalline target and columnar defects on flux pinning in pure and BaZrO_3 -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ films in fields up to 30 T // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 184524.
105. *Paturi P., Irjala M., Huhtinen H.* Greatly decreased critical current density anisotropy in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ thin films ablated from nanocrystalline and BaZrO_3 -doped nanocrystalline targets // *J. Appl. Phys.* 2008. № 103. P. 123907.
106. *Wee S.H., Goyal A., Zuev Y.L., Cantoni C.* High performance superconducting wire in high applied magnetic fields via nanoscale defect engineering // *Supercond. Sci. Technol.* 2008. V. 21. P. 092001.
107. *Safonchik M., Traito K., Tuominen S., Paturi P., Huhtinen H., Laiho R.* Magnetic field dependence of the optimal BaZrO_3 concentration in nanostructured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films // *Supercond. Sci. Technol.* 2009. V. 22. P. 065006.
108. *Baca F.J., Barnes P.N., Emergo R.L.S., Haugan T.J., Reichart J.N., Wu J.Z.* Control of BaZrO_3 nanorod alignment in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films by microstructural modulation // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 102512.
109. *Maiorov B., Baily S.A., Zhou H., Ugurlu O., Kennison J.A., Dowden P.C., Holesinger T.G., Foltyn S.R., Civale L.* Synergistic combination of different types of defect to optimize pinning landscape using BaZrO_3 -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ // *Nature Materials*. 2009. № 8. P. 398–404.
110. *Chen Y., Selvamanickam V., Zhang Y., Zuev Y., Cantoni C., Specht E., Parans Paranthaman M., Aytug T., Goyal A., Lee D.* Enhanced flux pinning by BaZrO_3 and $(\text{Gd},\text{Y})_2\text{O}_3$ nanostructures in metal organic chemical vapor deposited GdYBCO high temperature superconductor tapes // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. P. 062513.
111. *Tobita H., Notoh K., Higashikawa K., Inoue M., Kiss T., Kato T., Hirayama T., Yoshizumi M., Izumi T., Shiohara Y.* Fabrication of BaHfO_3 doped $\text{Gd}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors with the high I_c of 85 A/cm-w under 3 T at liquid nitrogen temperature (77 K) // *Supercond. Sci. Technol.* 2012. V. 25. P. 062002.
112. *Matsumoto K., Mele P.* Artificial pinning center technology to enhance vortex pinning in YBCO coated conductors // *Supercond. Sci. Technol.* 2010. V. 23. P. 014001.
113. *Selvamanickam V.* Progress in development of high-performance REBCO tapes and wires // *IEEE/CSC & ES-AS superconductivity news forum (global edition)*. 2019. Invited presentation 1-MO-CS-011.
114. *Selvamanickam V., Chen Y., Xiong X., Xie Y.Y., Recent J.L., Zhang X., Qiao Y., Lenseith K.P., Schmidt R.M., Rar A., Hazelton D.W., Tekletsadik K.* Progress in Second-Generation HTS Conductor Scale-Up at SuperPower // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2007. V. 17. № 2. P. 3231–3234.
115. <https://www.s-innovations.ru/vtsp-provod/>.
116. *Moon S.H.* Coated Conductors by RCE-DR: Process details and scale-up issue / *Материалы конференции “Coated Conductors for Applications Workshop 2018”*. 2018.
117. *Lee J.-H., Lee H., Lee J.-W., Choi S.-M., Yoo S.-I., Moon S.-H.* RCE-DR, a novel process for coated conductor fabrication with high performance // *Supercond. Sci. Technol.* 2017. V. 27. № 4. P. 6603204.
118. *MacManus-Driscoll J.L., Bianchetti M., Kursumovic A., Kim G., Jo W., Wang H., Lee J.H., Hong G.W., Moon S.H.* Strong pinning in very fast grown reactive co-evaporated $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ coated conductors // *APL Materials*. 2014. V. 2. P. 086103.
119. *Yoshida T., Ibi A., Takahashi T., Yoshizumi M., Izumi T., Shiohara Y.* Fabrication of $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} + \text{BaHfO}_3$ coated conductors with 141 A/cm-w under 3 T at 77 K using the IBAD/PLD process // *Physica C*. 2014. V. 504. P. 42–46.
120. *Ballarino A., Flükiger R.* Status of MgB_2 wire and cable applications in Europe // *J. Physics: Conf. Series*.

2017. V. 871. № 1. P. 012098.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/871/1/012098>
121. *Birajdar B., Braccini V., Tumino A., Wenzel T., Eibl O., Grasso G.* MgB₂ multifilamentary tapes: microstructure, chemical composition and superconducting properties // *Supercond. Sci. Technol.* 2006. V. 19. P. 916.
 122. *Oha S., Kim J.H., Lee Ch., Choi H., Kim Chan-Joong, Dou S.X., Rindfleisch M., Tomsic M.* Field, temperature and strain dependence of the critical current for multi-filamentary MgB₂ wire // *Physica C.* 2008. V. 468. P. 1821–1824.
 123. *Alknes P., Hagner M., Bjoerstad R., Scheuerlein C.* Mechanical properties and strain induced filament degradation of ex – situ and in – situ MgB₂ wires // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2016. V. 26. P. 8401205.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2015.2509166>
 124. *Saglietti L., Perini E., Ripamonti G., Bassani E., Carcano G., Giunchi G.* Boron purity effects on structural properties of the MgB₂ obtained by Mg-reactive liquid infiltration // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2009. V. 19. № 3. P. 2739–2743.
 125. *Xu X., Kim J.H., Yeoh W., Zhang Y., Dou S.X.* Improved J_c of MgB₂ superconductor by ball milling using different media // *Supercond. Sci. Tech.* 2006. V. 19. № 11. P. 47–50.
 126. *Kim J.H., Oh S., Kumakura H., Matsumoto A., Yoon-Uk Heo, Kyeongse Song, Yong Mook Kang, Maeda M., Rindfleisch M., Tomsic M., Seyong Choi, Dou S.* Tailored materials for high-performance MgB₂ wire // *Advanced Mater.* 2011. V. 23. P. 4942–4946.
 127. *Marzik J.V., Suplinskas R.J., Wike R.H.T., Canfield P., Finnemore D., Rindfleisch M., Margolies J., Hannahs S.* Plasma synthesized doped B powders for MgB₂ superconductors // *Physica C.* 2005. V. 423. P. 83–88.
 128. *Xu Da, Wang D., Yao C., Zhang X., Ma Y., Oguro H., Awaji S., Watanabe K.* Fabrication and superconducting properties of internal Mg diffusion processed MgB₂ wires using MgB₄ precursors // *Supercond. Sci. Technol.* 2016. V. 29. P. 105019.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/10/105019>
 129. *Matera D., Bonura M., Giannini E., Senatore C.* Electrical connectivity in MgB₂: the role of precursors and processing routes in controlling voids and detrimental secondary phases // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2017. V. 27. № 4. P. 6200806.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2017.2654545>
 130. *Fujii H., Itoh S., Ozawa K., Kitaguchi H.* Improved critical current density in ex- situ processed carbon-substituted MgB₂ tapes by Mg-addition // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2013. V. 23. № 3. P. 6200405.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2012.2234194>
 131. *Vignolo M., Bovone G., Bernini C., Kawale S., Palenzona A., Romano G., Siri A.* High temperature heat treatment on boron precursor and PIT process optimization to improve the J_c performance of MgB₂-based conductors // *Supercond. Sci. Technol.* 2013. V. 26. P. 105022.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/26/10/105022>
 132. *Malagoli A., Braccini V., Tropeano M., Vignolo M., Bernini C., Fanciulli C., Romano G., Putti M., Ferdighini C., Mossang E., Polyanskii A., Larbalestier D.C.* Effect of grain refinement on enhancing critical current density and upper critical field in undoped MgB₂ ex-situ tapes // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 103908.
<https://doi.org/10.1063/1.3021468>
 133. *Wang C., Ma Y., Zhang X., Wang D., Gao Z., C. Yao, Wang C., Oguro H., Awaji S., Watanabe K.* Effect of high-energy ball milling time on superconducting properties of MgB₂ with low purity boron powder // *Supercond. Sci. Technol.* 2012. V. 25. P. 035018.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/25/3/035018>
 134. *Ma J., Sun A., Wei G., Zheng L., Yang G., Zhang X.* Al-doping effects on the structural change of MgB₂ // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2010. V. 23. P. 187–191.
 135. *Rui X.F., Chen J., Chen X., Guo W., Zhang H.* Doping effect of nano-alumina on MgB₂ // *Physica C: Superconductivity.* 2004. V. 412–414. № 1. P. 312–315.
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2004.02.189>
 136. *Karpinski J., Zhigadlo N.D., Schuck G., Kazakov S.M., Batlogg B., Rogacki K., Puzniak R., Jun J., Müller E., Wägli P., Gonnelli R., Daghero D., Ummerino G.A., Stepanov V.A.* Al substitution in MgB₂ crystals: Influence on superconducting and structural properties // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 71. P. 174506.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.174506>
 137. *Cimberle M.R., Novak M., Manfrinetti P., Palenzona A.* Magnetic characterization of sintered MgB₂ samples: effect of substitution or 'doping' with Li, Al and Si // *Supercond. Sci. Technol.* 2002. V. 15. P. 43–47.
 138. *Kuhberger M., Gritzner G.* Effects of Sn, Co and Fe on MgB₂ // *Physica C.* 2002. V. 370. P. 39–43.
 139. *Kea C., Cheng C.H., Yanga Y., Zhang Y., Wang W.T., Zhao Y.* Flux pinning behavior of MgB₂ doped with Fe and Fe₂O₃ nanowires // *Physics Procedia.* 2012. V. 27. P. 40–43.
 140. *Wang D., Gao Z., Zhang X., Yao C., Wang C., Zhang S., Ma Y., Awaji S., Watanabe K.* Enhanced J_c-B properties of MgB₂ tapes by yttrium acetate doping // *Supercond. Sci. Technol.* 2011. V. 24. P. 075002.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/24/7/075002>
 141. *Dyson J., Rinaldi D., Barucca G., Albertini G., Sprio S., Tampieri A.* Flux pinning in Y- and Ag-doped MgB₂ // *Advanc. Mater. Phys. Chem.* 2015. V. 5. P. 426–438.
 142. *Batalu D., Aldica Gh., Burdusel M., Badica P.* Short review on rare earth and metalloïd oxide additions to MgB₂ as a candidate superconducting material for medical applications // *Key Eng. Mater.* 2015. V. 638. P. 357–362.
 143. *Agostino A., Panetta M., Volpe P., Truccato M., Cagliero S., Gozzelino L., Gerbaldo R., Ghigo G., Lavianno F., Lopardo G., Minetti B.* Na substitution effects on MgB₂ synthesized with a microwave-assisted technique // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2007. V. 17. № 2. P. 2774–2777.
 144. *Muralidhar M., Higuchi M., Diko P., Jirsa M., Murakami M.* Record critical current density in bulk MgB₂ using carbon-coated amorphous boron with optimum sintering conditions // *IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series.* 2017. V. 871. P. 012056.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/871/1/012056>
 145. *Li W.X., Li Y., Zhu M.Y., Chen R., Xu X., Yeoh W., Kim J., Dou S.* Benzoic acid doping to enhance electromagnetic properties of MgB₂ superconductors // *IEEE*

- Trans. Appl. Supercond. 2007. V. 17. № 2. P. 2778–2781.
146. Zhang X., Ma Y., Gao Zh., Wang D., Awaji S., Nishijima G., Watanabe K. Effect of nano-C doping on the critical current density and flux pinning of MgB₂ tapes // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2007. V. 17. № 2. P. 2915–2918.
 147. Lim J.H., Lee C.M., Won Seog Kim, Joo J., Seung-Boo Jung, Young Hee Lee, Chan-Joong Kim. Fabrication and characterization of the MgB₂ bulk superconductors doped by carbon nanotubes // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2009. V. 19. № 3. P. 2767–2770.
 148. Kim J.H., Yeoh W.K., Xu X., Shi D., Dou S. Improvement of upper critical field and critical current density in single walled CNT doped MgB₂ Fe wires // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2007. V. 17. № 2. P. 2907–2910.
 149. De Silva K.S.B., Xu X., Li W.X., Zhang Y., Rindfleisch M., Tomsic M. Improving superconducting properties of MgB₂ by graphene doping // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2011. V. 21. № 3. P. 2686–2689.
 150. Parakkandy J.M., Shahabuddin M., Shah M.Sh., Alzayed N., Qaid S.A.S., Madhar N.A., Ramay S., Shar M.A. Effects of glucose doping on the MgB₂ superconductors using cheap crystalline boron // Physica C. 2015. V. 519. P. 137–141.
 151. Ağil H., Aksu E., Ali. G. Role of Aniline Addition in Structural and Superconducting Properties of MgB₂ Bulk Superconductor // J. Supercond. Nov. Magn. 2017. V. 30. P. 2735–2740.
 152. Okur S., Kalkanci M., Yavas M., Egilmez M., Ozyuzer L. Microstructural and electrical characterization of Ti and Mg doped Cu-clad MgB₂ superconducting wires // J. Optoelectronics Advanced Materials. 2005. V. 7. P. 411–414.
 153. Yamada Y., Nakatsuka M., Kato Y. Superconducting properties of in situ PIT MgB₂ tapes with different ceramic powder // International cryogenic materials conference – ICMC. 2006. P. 631–638.
 154. Dou S.X., Horvat J., Soltanian S., Wang X.L., Qin M., Shifang Zhou, Liu H., Munroe P. Transport critical current density in Fe-sheathed nano-SiC doped MgB₂ wires // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2002. V. 13. P. 3199–3202.
 155. Grivel J.-C., Pitillas A., Namažkar S., Alexiou A., Holte O.J. Preparation and characterization of MgB₂ with Pd, Pt and Re doping // Physica C: Superconductivity and its applications. 2016. V. 520. P. 37–41.
 156. Hwang S.M., Sung K., Choi J.H., Kim W., Joo J., Lim J., Kim C., Park Y.S., Kim D. O-free polyacrylonitrile doping to improve the J_c(B) and H_{c2} of MgB₂ wires // Physica C: Superconductivity. 2010. V. 470. № 20. P. 1430–1434.
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2010.05.130>
 157. Grovenor C.R.M., Goodsir L., Salter C.J., Kováč P., Hušek I. Interfacial reactions and oxygen distribution in MgB₂ wires in Fe, stainless steel and Nb sheaths // Supercond. Sci. Technol. 2004. V. 17. P. 479–484.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/17/3/030>
 158. Kovac P., Husek I., Melisek T., Kulich M., Širbik V. MgB₂ composite wires with Fe, Nb and Ta sheaths // Supercond. Sci. Technol. 2006. V. 19. P. 600.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/19/6/031>
 159. Holubek T., Dhalle M., Kovac P. Current transfer in MgB₂ wires with different sheath materials // Supercond. Sci. Technol. 2007. V. 20. P. 123.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/20/3/002>
 160. Fujii H., Kumakura H., Togano K. Influence of MgB₂ powder quality on the transport properties of Cu-sheathed MgB₂ tapes // Physica C. 2001. V. 363. P. 237–242.
 161. Kováč P., Hušek I., Melišek T., Holubek T. Properties of stabilized MgB₂ composite wire with Ti barrier // Supercond. Sci. Technol. 2007. V. 20. № 8. P. 771–776.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/20/8/008>
 162. Jln S., Mavoort H., Bover C. High critical currents in iron-clad superconducting MgB₂ wires // Nature. 2001. V. 411. P. 563–562.
 163. Hušek I., Kováč P., Melišek T., Kopera L. Thermally stabilized MgB₂ composite wires with different barriers // Cryogenics. 2011. V. 51. P. 550–554.
 164. Kopera L., Kováč P., Hušek I. Calculated and measured normal state resistivity of 19-filament MgB₂/Ti/Cu/stainless steel wire // Supercond. Sci. Technol. 2012. V. 25. P. 025021.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/25/2/025021>
 165. Kováč P., Melišek T., Hušek I., Kopera L., Reissner M. Cu stabilized MgB₂ composite wire with an NbTi barrier // Supercond. Sci. Technol. 2010. V. 23. № 4. P. 025014.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/23/2/025014>
 166. Schlachter S.I., Frank A., Ringsdorf B., Orschulko H., Obst B., Liu B., Goldacker W. Suitability of sheath materials for MgB₂ powder-in-tube superconductors // Physica C: Superconductivity and its Applications. 2006. V. 445–448. № 1. P. 777–783.
<https://doi.org/10.1016/j.physc.2006.05.021>
 167. Кузнецова Е.И., Сударева С.В., Криницина Т.П., Блинова Ю.В., Романов Е.П., Акишенцев Ю.Н., Дегтярев М.В., Тихоновский М.А., Кисляк И.Ф. Механизм образования и особенности структуры массивных образцов соединения MgB₂ // ФММ. 2014. Т. 115. № 2. С. 186–197.
 168. Криницина Т.П., Кузнецова Е.И., Блинова Ю.В., Раков Д.Н., Белотелова Ю.Н., Сударева С.В., Дегтярев М.В., Романов Е.П. Структура и стабильность сверхпроводящей сердцевинки одножильного трубчатого композита MgB₂/Cu,Nb с высокими критическим током // ФММ. 2014. Т. 115. № 6. С. 573–582.
 169. Abdyukhanov I.M., Tsapleva A.S., Alekseev M.V., Zubok E.A. Heat Treatment of MgB₂ Superconductors with Different Metal Sheaths // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2018. V. 28. № 3. P. 6200504.
 170. Абдюханов И.М., Цаплева А.С., Борисов А.В., Крымская О.А., Исаенкова М.Г., Физуровский Д.К. Влияние условий синтеза на структуру и фазовый состав диборида магния // Материаловедение. № 6. 2018. С. 40–46.
 171. Abdyukhanov I., Tsapleva A., Bazaleeva K., Lykuanov P., Alekseev M., Potanin A. Microstructure and properties MgB₂ superconductors after heat treatment // IOP

- Conf. Series: J. Physics: Conf. Series. 2018. V. 1134. P. 012062.
172. Kamihara Y., Watanabe T., Hirano M., Hosono H. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. № 11. P. 3296-7.
 173. Chu C.W., Chen F., Gooch M., Guloy A.M., Lorenz B. Lv B., Sasmal K., Tang Z.J., Tapp J.H., Xue Y.Y. The synthesis and characterization of LiFeAs and NaFeAs // Physica C: Supercond. 2009. V. 469. № 9-12. P. 326-331.
 174. Deng Z., Wang X.C., Liu Q.Q., Zhang S.J., Lv Y.X., Zhu J.L., Yu R.C., Jin C.Q. A new "111" type iron pnictide superconductor LiFeP // Europhys. Lett. 2009. V. 87. № 3. P. 37004.
 175. Just G., Paufler P. On the coordination of ThCr_2Si_2 (BaAl_4)-type compounds within the field of free parameters // J. Alloys Compd. 1996. V. 232. № 1-2. P. 1-25.
 176. Dagotto E. Colloquium: the unexpected properties of alkali metal iron selenide superconductors // Rev. Mod. Phys. 2013. V. 85. № 2. P. 849.
 177. Cheng P., Shen B., Mu G., Zhu X.Y., Han F., Zeng B., Wen H.H. High T_c superconductivity induced by doping rare-earth elements into CaFeAsF // Europhys. Lett. 2009. V. 85. № 6. P. 67003.
 178. Iyo A., Kawashima K., Kinjo T., Nishio T., Ishida S., Fujihisa H., Gotoh Y., Kihou K., Eisaki H., Yoshida Y. New-Structure-Type Fe-Based Superconductors: $\text{CaAFe}_4\text{As}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) and $\text{SrAFe}_4\text{As}_4$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 10. P. 3410-3415.
 179. Рослова М.В. Синтез, строение и свойства сверхпроводников на основе арсенидов и селенидов железа с щелочными металлами. Диссертация Москва. 2014. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. 169 с.
 180. Yao Ch., Ma Y. Recent breakthrough development in iron-based superconducting wires for practical applications // Supercond. Sci. Technol. 2018. V. 32. № 2. P. 023002. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aaf351>
 181. Gao Zh., Wang L., Qi Y., Wang D., Zhang X., Ma Y. Preparation of $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ wires by the powder-in-tube method // Supercond. Sci. Technol. 2008. V. 21. P. 105024. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/21/10/105024>
 182. Contarino D., Lohnert C., Johrendt D., Genovese A., Bernini C., Malagoli A., Putti M. Development and Characterization of P-doped Ba-122 Superconducting Tapes // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2017. V. 27. № 4. P. 7300504.
 183. Zhang X., Wang L., Qi Y., Wang D., Gao Zh., Zhang Zh., Ma Y. Effect of sheath materials on the microstructure and superconducting properties of $\text{SmO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{FeAs}$ wires // Physica C. 2010. V. 470. P. 104-108.
 184. Ma Y., Gao Zh., Qi Y., Zhang X., Wang L., Zhang Zh., Wang D. Fabrication and characterization of iron pnictide wires and bulk materials through the powder-in-tube method // Physica C. 2009. V. 469. P. 651-656.
 185. Ma Y., Lei Wang, Qi Y., Gao Zh., Wang D., Zhang X. Development of Powder-in-Tube Processed Iron Pnictide Wires and Tapes // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2011. V. 21. № 3. P. 2878-2881.
 186. Cheng Zh., Liu Sh., Dong Ch., Huang He, Li L., Zhu Y., Awaji S., Ma Y. Effects of core density and impurities on the critical current density of $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ superconducting tapes // Supercond. Sci. Technol. 2019. V. 32. № 10. P. 105014. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab3a87>
 187. Huang H., Yao Ch., Dong Ch., Zhang X., Wang D., Zhe Cheng, Li J., Awaji S., Wen H., Ma Y. High transport current superconductivity in powder-in-tube $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ tapes at 27T // Supercond. Sci. Technol. 2018. V. 31. P. 015017. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa9912>
 188. Yao Ch., Ma Y., Zhang X., Wang D., Wang Ch., He Lin, Zhang Q. Fabrication and transport properties of $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ multifilamentary superconducting wires // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 082602. <https://doi.org/10.1063/1.4794059>
 189. Dong Q., Tian B., Hong W., Ma Y., Xin Y. Critical Currents of 100-m Class Ag-Sheathed $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ Tape Under Various Temperatures, Magnetic Fields, and Angles // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2019. V. 29. № 5. P. 7300705.
 190. Yao Ch., Lin H., Zhang Q., Zhang X., Wang D., Dong Ch., Ma Y., Awaji S., Watanabe K. Critical current density and microstructure of iron sheathed multifilamentary $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2/\text{Ag}$ composite conductors // J. Appl. Phys. 2015. № 118. P. 203909. <https://doi.org/10.1063/1.4936370>
 191. Malagoli A., Wiesenmayer E, Marchner S., Johrendt D., Genovese A., Putti M. Role of heat and mechanical treatments in the fabrication of superconducting $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ex-situ powder-in-tube tapes // Supercond. Sci. Technol. 2015. V. 28. P. 095015. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/28/9/095015>
 192. Xu G., Zhang X., Yao Ch., Huang H., Zhu Y., Li L., Cheng Zh., Liu Sh., Huang Sh., Ma Y. Effects of different directional rolling on the fabrication of 7-flament $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ tapes // Physica C: Superconductivity and its applications. 2019. V. 561. P. 30-34. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2019.03.004>
 193. Pyon S., Suwa T., Park A., Kajitani H., Koizumi N., Tsuchiya Y., Awaji S., Watanabe K., Tamegai T. Enhancement of critical current densities in $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ wires and tapes using HIP technique // Supercond. Sci. Technol. 2016. V. 29. P. 115002. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/11/115002>
 194. Hecher J., Baumgartner T., Weiss J.D., Tarantini C., Yamamoto A., Jiang J., Hellstrom E.E., Larbalestier D.C., Eisterer M. Small grains: a key to high-field applications of granular Ba-122 superconductors // Supercond. Sci. Technol. 2016. V. 29. P. 025004. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/2/025004>
 195. Pyon S., Suwa T., Tamegai T., Takano K., Kajitani H., Koizumi N., Awaji S., Zhou N., Shi Zh. Improvements of fabrication processes and enhancement of critical current densities in $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ HIP wires and tapes // Supercond. Sci. Technol. 2018. V. 31. P. 055016. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aab8c3>

196. Liu Sh., Cheng Zhe, Yao Chao, Dong Ch., Wang D., He Huang, Liu Li, Xu G., Zhu Y., Liu F., Liu H., Ma Y. High critical current density in Cu/Ag composited sheathed $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ tapes prepared via hot isostatic pressing // *Supercond. Sci. Technol.* 2019. V. 32. № 4. P. 044007.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/aaff27>
197. Pyon S., Miyawaki D., Tamegai T., Kajitani H., Koizumi N., Awaji S., Kito H., Ishida S., Yoshida Y. Fabrication and Characterizations of $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ Superconducting HIP Wires // *J. Phys.: Conference Series.* 2020. V. 1590. P. 012026.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1590/1/012026>
198. Li L., Zhang X., Yao Ch., Dong Ch., Wang D., Xu Zh., Ma Y. Large critical current density in Cu/Ag composite sheathed $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ tapes fabricated under ambient pressure // *Supercond. Sci. Technol.* 2019. V. 32. P. 065008.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab0935>
199. Liu Sh., Lin K., Yao Ch., Zhang X., Dong Ch., Wang D., Awaji S., Kumakura H., Ma Y. Transport current density at temperatures up to 25 K of Cu/Ag composite sheathed 122-type tapes and wires // *Supercond. Sci. Technol.* 2017. V. 30. P. 115007.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa87ec>
200. Yuan P., Xu Zh., Li Ch., Quan B., Li J., Gu Ch., Ma Y. Transport properties of ultrathin $\text{BaFe}_{1.84}\text{Co}_{0.16}\text{As}_2$ superconducting nanowires // *Supercond. Sci. Technol.* 2017. V. 31. P. 025002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa9b61>
201. Власенко В.А., Соболевский О.А., Садаков А.В., Перваков К.С., Гаврилкин С.Ю., Дик А.В., Ельцев Ю.Ф. Систематическое исследование пиннинга вихрей Абрикосова и фазового перехода вихревая жидкость—стекло в монокристаллах $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ // *Письма в ЖЭТФ.* 2018. Т. 107. Вып. 2. С. 121–127.
202. Ельцев Ю.Ф., Перваков К.С., Власенко В.А., Гаврилкин С.Ю., Хлыбов Е.П., Пудалов В.М. Магнитные и транспортные свойства кристаллов железосодержащих сверхпроводников семейства 122 // *Успехи физич. наук.* 2014. Т. 184. № 8. С. 897–902.
203. Bioletti G., Williams G.V.M., Susner M.A., Haugan T.J., Uhrig D.M., Chong S.V. The effect of pressure and doping on the critical current density in nickel doped BaFe_2As_2 // *Supercond. Sci. Tech.* 2019. V. 32. № 6. P. 064001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab0b81>
204. Tokuta Sh., Yamamoto A. Enhanced upper critical field in Co-doped Ba122 superconductors by lattice defect tuning // *APL Mater.* 2019. V. 7. P. 111107.
<https://doi.org/10.1063/1.5098057>
205. Tarantini C., Kametani F., Lee S., Jiang J., Weiss J.D., Jaroszynski J., Hellstrom E.E., Eom C.B., Larbaestier D.C. Development of very high J_c in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ thin films grown on CaF_2 // *Scientific Reports.* 2014. V. 4. P. 7305.
<https://doi.org/10.1038/srep07305>
206. Xu Zh., Dong Ch., Fan F., Vlasko-Vlasov V., Welp Ul., Kwok Wai-Kwong, Ma Y. Transport characterization and pinning analysis of $\text{BaFe}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{As}_{2.05}$ thin films // *Supercond. Sci. Technol.* 2020. V. 33. P. 044002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab72c4>
207. Iida K., Kurth F., Chihara M., Sumiya N., Grinenko V., Ichinose A., Tsukada I., Hänisch J., Matias V., Hatano T., Holzapfel B., Ikuta H. Highly textured oxypnictide superconducting thin films on metal substrates // *Appl. Phys. Letters.* 2014. V. 105. P. 172602.
<https://doi.org/10.1063/1.4900931>
208. Si W., Zhou J., Jie Q., Dimitrov I., Solovyov V., Johnston P.D., Jaroszynski J., Matias V., Sheehan C., Li Q. Iron-chalcogenide $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ coated superconducting tapes for high field applications // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 262509.
209. Si W., Han J.S., Shi X., Ehrlich S.N., Jaroszynski J., Goyal A., Li Q. High current superconductivity in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ -coated conductors at 30 tesla // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. P. 1347.
<https://doi.org/10.1038/ncomms2337>
210. Braccini V., Leo A., Bellingeri E., Ferdeghini C., Galluzzi A., Polichetti M., Nigro A., Pace S., Grimaldi G. Anisotropy Effects on the Quenching Current of $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ Thin Films // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2018. V. 28. № 4. P. 7300204.
211. Iida K., Hänisch J., Trommler S., Matias V., Haindl S., Kurth F., del Pozo I.L., Huhne R., Kieszun M., Engelmann J., Schultz L., Holzapfel B. Epitaxial Growth of Superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Thin Films on Technical Ion Beam Assisted Deposition MgO Substrates // *Appl. Phys. Express.* 2011. V. 4. P. 013103.
<https://doi.org/10.1143/APEX.4.013103>
212. Trommler S., Hänisch J., Matias V., Hühne R., Reich E., Iida K., Haindl S., Shultz L., Holzapfel B. Architecture, microstructure and J_c anisotropy of highly oriented biaxially textured Co-doped BaFe_2As_2 on $\text{Fe}/\text{IBAD}-\text{MgO}$ buffered metal tapes // *Supercond. Sci. Technol.* 2012. V. 25. № 8. P. 084019.
<https://doi.org/10.1088/0953-2048/25/8/084019>
213. Katase T., Hiratsma H., Matias V., Sheehan C., Ishimaru Y., Kamiya T., Tanabe K., Hosono H. Biaxially textured cobalt-doped BaFe_2As_2 films with high critical current density over $1 \text{ MA}/\text{cm}^2$ on MgO -buffered metal-tape flexible substrates // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. № 4. P. 242510.
<https://doi.org/10.1063/1.3599844>
214. Sato H., Hiratsma H., Kamiya T., Hosono H. Enhanced critical-current in P-doped BaFe_2As_2 thin films on metal substrates arising from poorly aligned grain boundaries // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 36828.
<https://doi.org/10.1038/srep36828>
215. Iida K., Sato H., Tarantini C., Hänisch J., Jaroszynski J., Hiratsma H., Holzapfel B., Hosono H. High-field transport properties of a P-doped BaFe_2As_2 film on technical substrate // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 39951.
<https://doi.org/10.1038/srep39951>
216. Iida K., Hänisch J., Tarantini C. Fe-based superconducting thin films on metallic substrates: growth, characteristics and relevant properties // *Appl. Phys. Rev.* 2018. V. 5. № 3. P. 031304.
<https://doi.org/10.1063/1.5032258>
217. Wang D., Zhang Zh., Zhang X., Jiang D., Dong Ch., Huang He, Chen W., Xu Q., Ma Y. First performance test of a 30 mm iron-based superconductor single pancake coil under a 24T background field // *Supercond. Sci. Technol.* 2019. V. 32. P. 04LT01.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/ab09a4>

218. *Zhu Y., Wang D., Huang He, Xu G., Liu Sh., Cheng Zhe, Ma Y.* Enhanced transport critical current of iron-based superconducting joints // *Supercond. Sci. Technol.* 2019. V. 32. P. 024002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6668/aaf45a>
219. *Zhang Zh., Wang D., Liu F., Jiange D., Wei Sh., Wang Y., Gong L., Zhang X., Zhang Zh., Liu H., Tian Ch., Ma Y., Xu Q.* Fabrication and Test of Diameter 35 mm Iron-Based Superconductor Coils // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2020. V. 30. № 4. P. 1–4.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2020.2976987>
220. *Qingjin Xu High.* Field Superconducting Magnet Program for Accelerators in China // 10th International particle Accelerator conference. Melbourne, Australia. 2019.
221. *Larbalestier D.C., West A.W., Starch W., Warnes W., Lee P., McDonald W.K., O'Larey P., Hemachalam K., Zeitlin B., Scanlan R., Taylor C.* High critical current densities in industrial scale composites made from high homogeneity Nb_{46.5}T // *IEEE Trans. Mag.* 1985. V. 21. P. 269–272.
222. *Larbalestier D.C., West A.W.* New perspectives on flux pinning in Niobium-Titanium composite superconductors // *Acta Metal.* 1984. V. 32. P. 1871–1881.
223. *McCambridge J.D., Rizzo N.D., Ling X.S., Wang J.Q., Prober D.E., Motowidlo L.R., Zeitlin B.A.* Flux pinning in NbTi/Nb multilayers // *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 1995. V. 5. P. 1697–1699.
224. *Lee P.-J.* Superconductor: Wires and Cables: Materials and Processes // *Encyclopedia of materials: science and technology.* Elsevier. 2003.