



Българска академия на науките
Институт по физика на твърдото тяло
"Академик Георги Наджакое"



ЕЛЕНА КРЪСТЕВА НАЗЪРОВА

**СРАВНИТЕЛНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА КУПРАТИ И ЖЕЛЯЗО-
БАЗИРАНИ СВРЪХПРОВОДНИЦИ**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на научната степен "Доктор на науките"

Професионално направление 4.1. Физически науки
Специалност „Физика на кондензираната материя”

Рецензенти: проф. дфн Марин Мирчев Господинов
проф. дфн Тодор Михайлов Мишоноу
проф. дфн Тимерфаяз Хаматшинович Нургалиев

**София
2016**

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен (със специалисти от външни научни организации) институтски научен семинар на Института по физика на твърдото тяло “Акад. Георги Наджаков”- БАН, състоял се на 12.07.2016 година.

<http://www.issp.bas.bg>

ISSP – BAS – 2016 – Dsci - 003

Дисертацията се състои от 192 страници, 122 фигури, 14 таблици и съдържа 6 глави. Цитирани са 523 литературни източника, като някои се повтарят в различните глави.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 9.12.2016 г. от 11 часа в зала 300 на Института по Физика на Твърдото Тяло “Акад. Г. Наджаков” – БАН, бул. “Цариградско шосе” 72 пред научно жури в състав:

1. проф. дфн Николай Стойчев Тончев – председател (становище)
2. проф. дфн Марин Мирчев Господинов – (рецензия)
3. проф. дфн Тодор Михайлов Мишонов – (рецензия)
4. проф. дфн. Тимерфаяз Хаматшинович Нургалиев – (рецензия)
5. проф. дфн Иван Недков Иванов – (становище)
6. проф. д-р Борис Любомиров Шивачев - (становище)
7. проф. д-р Димитър Атанасов Димитров - (становище)

Въведение

От откриването си през 1911 г. свръхпроводимостта е едно от най-важните и интензивно изследвани явления във физиката на кондензираната материя. Нашето днешно разбиране за свръхпроводимостта е базирано на множество важни открития през годините, като някои от тях са били отличени с Нобелова награда. Тези открития се отнасят главно до предсказване на смесеното състояние, тунелирането, микроскопичната теория на свръхпроводимостта и откриването на високотемпературната свръхпроводимост (ВТСП) през 1986 г. В непосредствена връзка с развитието на теорията на свръхпроводимостта се развива и материалознанието на свръхпроводниците. Започва се със свръхпроводимост на чистите метали, за да се достигне до желязо-базираните свръхпроводници открити през 2008 г. Известните до сега свръхпроводници се групират в 32 различни класа. Тези класове формират 3 големи групи: “конвенционални свръхпроводници”, “възможно неконвенционални свръхпроводници” и “неконвенционални свръхпроводници” [1]. Специално са отбелязани няколко класа, между които интерметалните съединения A15 с най-висока критична температура до 1986 г. и с най-широко практическо приложение; MgB_2 - конвенционален свръхпроводник с най-висока критична температура ~ 39 K и многозонна структура; купратите с първия „азотен” свръхпроводник YBCO, и с рекордната за сега $T_c=134$ K в $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$; желязо базираните свръхпроводници включващи магнитен елемент в състава си.

Напредъкът в свръхпроводимостта е резултат от развитието, както на фундаменталните така и на приложните изследвания. Натрупаната напоследък информация се анализира от гледна точка на установяване на механизма на неконвенционалната свръхпроводимост. Това е от особена важност за практическото приложение на свръхпроводимите материали.

Тези кратки въвеждащи бележки целят да покажат важността на темата и актуалността на изследванията в настоящата дисертация.

Изследванията в дисертацията са концентрирани върху изучаване свойствата на два големи класа неконвенционални свръхпроводници: купрати (главно свръхпроводимата система 1-2-3) и желязо-базираните свръхпроводници (в частност FeSe). **Целта** е чрез сравнителното изследване на свойствата на тези материали да се установят приликите и разликите между тях. Използвайки различни експериментални методи да се определят критичните параметри, да се изследва влиянието на субституциите и добавките, интра- и интер-грануларните свойства, да се изследва флуксонидната динамика в смесено състояние. Получената информация ще спомогне за по-доброто разбиране на физиката на тези материали. Това познание е важно и от гледна точка на практическото приложение на свръхпроводимите материали и в частност за изготвяне на свръхпроводими жици и ленти за силнотоккови приложения.

Направено е кратко описание на организацията на дисертацията. Резюмирано е съдържанието на всяка от шестте глави включени в нея, като са представени основните изследвания и са подчертани получените важни резултати.

В **Глава 1** е направен кратък обзор на достиженията в изучаването на купратите и желязо базираните свръхпроводници. Нашето разглеждане е ограничено само до най-важните резултати и до тези, които имат отношение към изследванията в дисертацията. Подчертан е възобновения интерес към високотемпературната свръхпроводимост след откриването на желязо-базираните свръхпроводници през 2008 г. Изтъкнат е големия потенциал на най-простото бинарно съединение FeSe,

което получено под формата на монослой показва критична температура ~ 100 K [2] и това обосновава нашия интерес към него.

За двата класа ВТСП е характерна слоиста кристална структура. Като типични представители на купратите се разглеждат съединенията от вида $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Re – редкоземен елемент). Тяхната кристална структура представлява кислородно - дефицитен перовскит. Елементарната клетка съдържа две мед-кислородни равнини (CuO_2) разделени от редкоземен елемент, два бариеро-окисни слоя (BaO) и мед-кислородни верижки (CuO) по оста **b**. Установено е, че с увеличаване броя на CuO_2 равнини критичната температура (T_c) нараства (Bi, Tl и Hg-базирани съединения). Слоистата структура оказва съществено влияние върху анизотропията и свръхпроводимите свойства на купратите. Подобно на купратите, желязо базирани свръхпроводници също се характеризират с квази – двуразмерна структура. Фамилията на пниктидите (ReFeAsO) съдържа отрицателно заредени слоеве FeAs (или FeP) и положително заредени слоеве ReO. В различните фамилии желязо базирани свръхпроводници FeAs (или FeP) слоевете са разделени от редкоземни оксиди във фамилията известна като 1111; от алкалоземни метали във фамилията 122 и от алкални метали във фамилията 111. В най-простата в структурно отношение фамилия на селенидите (11) между FeSe слоевете няма сепариращи слоеве. Установено е, че T_c корелира с разстоянието между Se атом и желязните атоми разположени в равнината за почти всички желязо базирани свръхпроводници [3, 4].

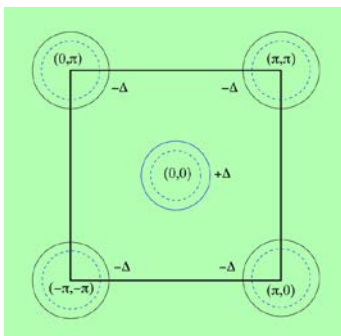
Свръхпроводимостта на материалите корелира с тяхните свойства в нормално състояние. В нормално състояние купратите са Мот изолатори [5]. Важна особеност на легираните Мот изолатори е силната електронна корелация и зависимостта на свойствата им от нивото на легиране. При купратите основното състояние на нелегираните перовскитни оксиди е антиферромагнитен Мот изолатор. В CuO_2 равнини между най-близките съседи Cu^{2+} - Cu^{2+} съществува антиферромагнитно обменно взаимодействие [6]. Легирането на CuO_2 равнини разрушава съществуващото антиферромагнитно подреждане с далечен порядък и води до възникване на свръхпроводимост. Важността на магнитните корелации за свръхпроводимостта на купратите се демонстрира с факта, че медните атоми в структурата не могат да бъдат премахнати без това да се отрази на свръхпроводимостта. При желязо базирани материали също се потвърждава идеята за важността на магнетизма. Различните видове съединения (1111, 122, 111, 11) имат специфични електрични и магнитни свойства в основно състояние. Пниктидите подобно на купратите имат антиферромагнитна колинеарна спин структура [7, 8], халкогенидите от фамилията 11 имат биколинеарна антиферромагнитна структура [9 - 11] и 245 фамилията - антиферромагнетизъм с подредени ваканции [7]. Свръхпроводимостта се появява при легиране или структурно модифициране (чрез външно налягане или вътрешно налягане получено в резултат на химическа субституция). От пресмятания на зонната структура и експерименти с фотоемисионна спектроскопия се установява, че повечето пниктиди и халкогениди са полуметали [12, 7]. Това са вид метали със слабо препокриващи се валентна и проводима зона – Фиг.1. Изходното не легирано съединение е “напълно компенсирани” метал с равен брой електрони и дупки. Между валентната и проводимата зона няма забранена зона и ограничена проводимост се наблюдава дори когато температурата приближава $T=0$. Тази ситуация е различна от купратите, при които изходното съединение е изолатор.



Фиг.1. Енергията на електрона като функция на k_x компонентата на момента. Горната зона е проводимата, а долната – валентната зона. Препечатано от *arXiv:1005.4392v2*

С развитието на материалознанието се откриват голям брой нови материали. Между тях оксидите на преходните метали и по-специално купратните свръхпроводници имат водеща роля. Обща характеристика на тези съединения е съществения принос на $3d$ орбиталите за електронните свойства. Поради малкия размер на $3d$ орбиталите (в сравнение с p орбиталите) се появява силно Кулоново отблъскване между електроните в един и същи йон. Това отблъскване с близък порядък повишава ролята на електронните корелации.

Въпреки многото сходства между купратите и желязо базираните свръхпроводници, съществуват и важни различия между тях. Желязо базираните свръхпроводници с тяхната многозонна структура са съществено различни от еднотонните купрати. Пресмятанията на зонната структура на желязо базираните материали, в рамките на двузонния модел, показват съществуването на малък джоб на дупки съсредоточен около точката Γ ($p=0, 0$) и малки електронни джобове около точката M ($p=Q=(\pi, \pi)$) в зоната на Брилуен (Фиг.2) [13, 14].

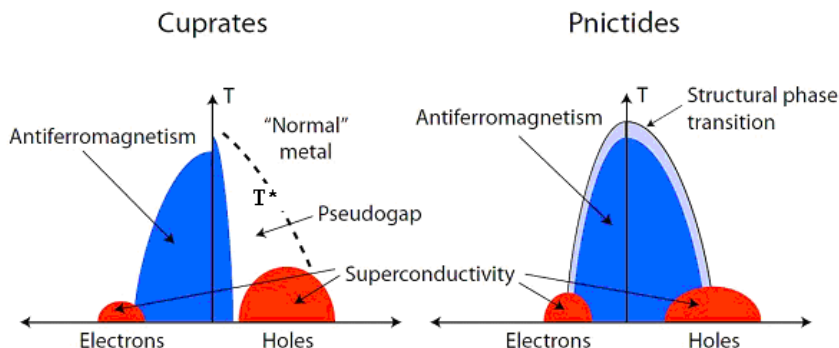


Фиг. 2 Повърхността на Ферми съдържа джобове с електрони ($-\Delta$) и дупки ($+\Delta$). Препечатано от *arXiv:0807.3735v2*.

Легирането с електрони например, нарушава почти перфектното съвпадение между двата вида джобове като води до нарастване на електронните джобове (от пунктирната синя линия до черната плътна линия). Други важни разлики на желязо базираните материали в сравнение с купратите са: висока плътност на състоянията в близост до нивото на Ферми, многочисленост на повърхностите на Ферми и отсъствие на достатъчно доказателства за съществуване на псевдо празнина [15].

Основните свойства на свръхпроводниците като функция на количеството и вида на носителите (n - тип, легирани с електрони или p - тип, легирани с дупки) може синтезирано да се представят с електронната фазова диаграма. Тя оредставя зависимостта на критичната температура от степента на легиране – Фиг.3. При купратите чрез легиране на изходното съединение с електрони ($Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$; $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$, $Sm_{2-x}Ce_xCuO_4$; $LaPr_{1-x}Ce_xCuO_4$) или дупки ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Y_{1-

$x\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$) антиферомагнитния порядък се разрушава и възниква свръхпроводимостта. Както се вижда от Фиг.3 температурата на свръхпроводимия преход отначало нараства с увеличаване на степента на легиране, достига максимална стойност при оптимално легиране и започва да намалява при по-нататъшно увеличаване на допинга.



Фиг.3 Електронна фазова диаграма ($T(n/p)$) за n- и p- тип купрати и желязо базирани свръхпроводници. Препечатано от

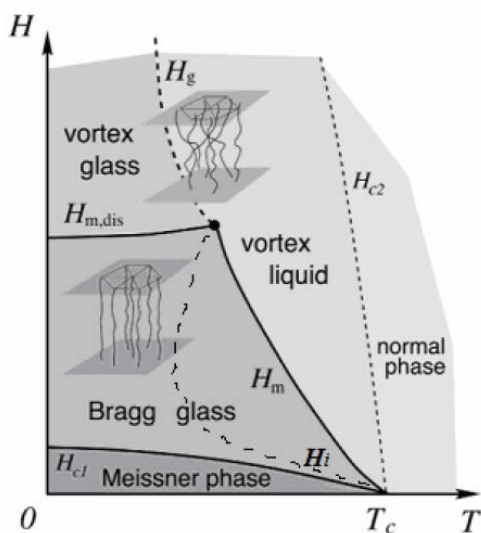
<http://research.physics.berkeley.edu/lanzara/research/pnictide.html>

В желязо базираните материали свръхпроводимостта възниква чрез легиране с електрони ($\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$; $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$) или дупки ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$; $\text{BaFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{As}_2$), но и чрез прилагане на налягане. Макар, че вече има статии, които дават експериментални доказателства за присъствие на псевдо празнина в желязо базираните свръхпроводници (1111 and $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [16]; Ba122 [17]; FeSe [18]) все още няма консенсус по този въпрос. Най-общо двете електронни фазови диаграми (на купратите и на желязо базираните свръхпроводници) са много подобни, което предполага известно подобие при формиране на Куперовите двойки.

Свръхпроводимото състояние се характеризира с параметър на подреждане характеризиращ степента на макроскопическата фазова кохерентност. Концепцията за описание чрез параметър на подреждане е дадена за пръв път от Гинсбург и Ландау (1950) в тяхното феноменологично описание на свръхпроводимото състояние базирано на теорията на Ландау за фазовите преходи от втори род. Доколкото параметърът на подреждане зависи от механизма на формиране на Куперовите двойки, определянето на неговата симетрия е от изключителна важност. Установено е, че за конвенционалните свръхпроводници е характерна s -вълнова симетрия. За купратите доминираща е d -вълнова симетрия на параметъра на подреждане [19], а при желязо базираните свръхпроводници се предполага s_{\pm} вълнова симетрия като се изхожда от експериментални данни и теоретични пресмятания [20, 21].

Базирайки се на феноменологичната теория на Гинсбург и Ландау, Абрикосов първи намира Н-Т фазовата диаграма на свръхпроводниците от 2 род, обосновава съществуването на смесеното състояние и проникването на магнитния поток в образеца под формата на отделни флуксони. При прилагане на ток, заради въздействието на силата на Лоренц флуксоните започват да се движат. Това се случва, когато силата на Лоренц превъзхожда силата на пининг, задържаща флуксоните в потенциалните ями на дефектите. Токът, който привежда в движение флуксоните се нарича критичен, защото движението е дисипативно. При ВТСП заради малката дължина на кохерентност ($\xi \sim \text{nm}$), високата критична температура ($T \sim$

100 K) и слоистата структура термичните флуктуации имат съществено значение за стартиране на процеса на откъсване на флукоидите от центровете на пининг. Този процес е известен като термично асистирано движение на флукоидите. При ВТСП при крайна температура и ток $J \rightarrow 0$ съпротивлението не е нула ($\rho(J \rightarrow 0) > 0$), заради термичните флуктуации. Ако тези флуктуации са от порядъка на константата на флукоидната решетка $a \approx (\Phi_0/B)^{0.5}$ това предизвиква появата на нова течно – флукоидна фаза (Фиг.4). Най-общо H-T фазовата диаграма на ВТСП е доста по сложна в сравнение с диаграмата на конвенционалните свръхпроводници, съдържа различни фази и преходи между тях водещи до наблюдаване на редица нови ефекти: разширяване на резистивния преход в магнитно поле [22]; различни преходи между фазите, бързо намаляване на J_c при нарастване на температурата [23]; поява на квантови ефекти при приближаване на $T=0$ [24]. Особено важна от практическа гледна точка е линията на необратимост (H_i) определяща областта на приложение на материала.



Фиг.4. H-T фазова диаграма на Y-123. (Препечатана от [25].)

Материалознанието на свръхпроводниците е важна част от изучаването на свръхпроводимостта, като е тясно свързано и с възможното практическо приложение на тези материали. Необходимо е да се овладеят най-добрите експериментални методи за получаване на свръхпроводими образци в различна форма: поликристали, монокристали, тънки слоеве, жици и ленти. Те са необходими и за определяне на основни характеристики на материалите като кристална структура, критични параметри (T_c , H_{c1} , H_{c2} , J_c), различни параметри на теорията (Лондоновска дълбочина на проникване на магнитния поток λ , дължина на кохерентност ξ , параметър на Гинсбург – Ландау), коефициент на анизотропия и др. В тази връзка е направен преглед на най-използваните методи за получаване на образци: твърдофазен синтез и израстване от стопилка (за поликристални образци), флукс метод (за израстване на кристали), лазерна аблация (за отлагане на тънки слоеве), окисен прах в тръба (за жици и ленти).

Методът на химическите субституции и добавки в свръхпроводимите съединения може да се използва за различни цели: за увеличаване броя на носителите, за повишаване на критичните параметри, за изследване природата на

свръхпроводимостта, за подобряване връзките между зърната и др. Беше показано, че замяната на редкоземния елемент в съединението $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{Re}=\text{Y}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$) води до получаване на свръхпроводими съединения с почти еднаква критична температура. Не свръхпроводими са само съединенията Tb-123 и Pr-123 [26]. По-интересна е частичната субституция на тривалентния редкоземен елемент с двувалентния Ca в $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [27, 28]. Това внася определен брой p носители и може да доведе до свръхлегиране. Подобен ефект има частичното заместване на La със Sr в La_2CuO_4 . Показано е, че критичната температура има зависимост подобна на парабола от концентрацията на Sr [29]. Оптимално легирания $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ всъщност е леко свръхлегиран [30]. По-нататъшното му свръхлегиране може да се постигне чрез частична субституция на Y с Ca и да се опише цялата параболична зависимост, която се дава от емпиричната формула [31]:

$$\frac{T_c}{T_{c,max}} = 1 - 82.6 (p - 0.16)^2 \quad (1)$$

При желязо базираните свръхпроводници ReFeAsO , подобно на купратите смяната на редкоземния елемент ($\text{Re}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) води до получаване на свръхпроводимо съединение, но се забелязва нарастване на T_c . Максимално $T_c=55$ К е достигнато за SmFeAsO [32]. Легиране с дупки в тези съединения може да се постигне чрез субституция на редкоземния елемент с Ca [33], а субституцията на кислорода с F води до легиране с електрони [34]. Частичното заместване на Se с Te в най-простата структура 11 води до откриването на FeSeTe – свръхпроводник с $T_c=14$ К [35]. Това е една изоелектронна субституция и увеличаването на T_c се дължи на химическото налягане.

Изследването на влиянието на Ag върху свръхпроводимите свойства на поликристален YBCO започва в нашата лаборатория много скоро след откриването на ВТСП [36]. Увеличаването на критичния ток беше най-важният ефект от присъствието на среброто. По късно беше показано, че това води до формиране на свръхпроводник – нормален метал – свръхпроводник междугрануларни връзки. Ag не реагира с останалите химични елементи в съединението и то е „прозрачно“ за кислорода [37]. Това са много важни характеристики от гледна точка на приготвянето на свръхпроводими ленти от първо поколение, защото сребърната обвивка позволява на кислорода да достигне до свръхпроводимата сърцевина. Сегрегиралото по границите на зърната Ag помага за тяхното обогатяване с кислород [38]. Много скоро след като синтезирахме FeSe свръхпроводника ние започнахме да изследваме възможността за добавка на Ag в нея. Главната разлика с купратите се състоеше в това, че Ag присъстваше не само по границите на зърната, но и в елементарната клетка и формира примесна фаза. Все пак се оказа, че то има съществен принос за повишаване на редица свръхпроводими параметри на материала.

Купратите и желязо базираните свръхпроводници са грануларни материали. Беше показано, че дори във формата на тънки слоеве, плътността на критичния ток драстично намалява, когато ъгъла между границите на зърната се увеличава над $3-5^\circ$ [39]. Висока степен на подреденост на зърната (текстура) в тънките слоеве може да се постигне при използване на подложки, чийто параметри на елементарната клетка са много близки до тези на свръхпроводимия слой. Известна степен на текстуриране при поликристалните образци може да се постигне по метода за израстване от стопилка

[40]. Изучаването на интергрануларните връзки, техните свойства и методите за тяхното подобряване е от изключително значение.

В края на тази глава са обсъдени критичните параметри на свръхпроводниците и методите за тяхното определяне. Тази информация е изключително важна особено когато става дума за нови свръхпроводими материали.

В Глава 2 са описани подробно различните технологични методи използвани за получаването на образците. Поликристалните образци са получавани чрез твърдофазен синтез или чрез израстване от стопилка. При купратите от вида YBCO особено внимание е отделено на отгряването при около 450° C в кислородна атмосфера, целящо постигане на оптимално кислородно съдържание както в поликристалните образци, така и при тънките слоеве. Обратно при получаване на слабо легирани образци термичната им обработка се извършва в инертна (азотна) атмосфера.

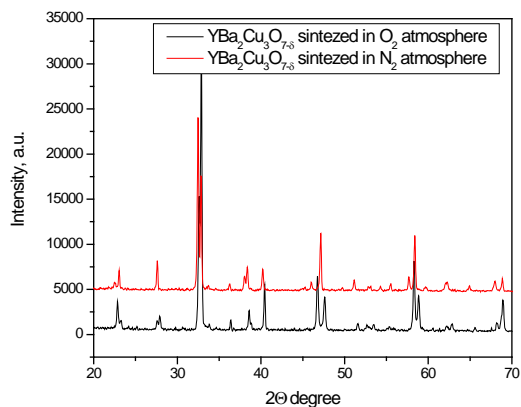
При получаване на FeSe изходните вещества са под формата на фин прах. За предотвратяване на възможно оксидиране всички процедури по претегляне, хомогенизиране и пресоване се извършват в Glove box изпълнен с инертен газ Ar и при влажност не по-голяма от 18-20 %. Образците се поставят в кварцови ампули и след подходящо затваряне се изваждат навън. Вакуумират се до около 10⁻⁴ тора и кварцовата ампула се затварят с горелка. С оглед защита от евентуално разхерметизиране по време на синтеза ампулата с образците се поставя във втора ампула, която също се вакуумира и затваря. Самият синтез се извършва в хоризонтална пещ „Carbolite” при затворена тръба, свързана с вакуумна инсталация, за съблюдаване на изискванията за безопасност. Всичко това усложнява значително синтеза на желязо базираните свръхпроводници в сравнение с купратите.

FeSe се топи неконгруентно около 1075 °C [9]. Няколко фази се детектират: FeSe₂, Fe₃Se₄ и Fe₇Se₈ по време на трансформирането на изходната смес от Fe – Se в β-FeSe при 350–370 °C [10]. При охлаждането β-FeSe се трансформира в δ-FeSe около 480 °C и обратно в β-FeSe at 405 °C . Последната трансформация обикновено е непълна и хексагоналната, феромагнитна, NiAs-тип, δ-фаза присъства в малки количества в образците FeSe получени от стопилка както и в кристалите.

Нашата Лаборатория притежава опит в изследване влиянието на добавките (Pt и Ag) върху получаването и свръхпроводимите свойства на системата YBa₂Cu₃O_{7-δ} [41]. Ние успешно пренесохме този подход към системата FeSe. Синтезирахме FeSe с добавка на различно количество Ag, получавайки на практика нов свръхпроводим материал. Той съдържа главно свръхпроводимата тетрагонална фаза, като липсват дори следи от наблюдаваната хексагонална фаза, когато образците се получават от стопилка и без добавка на Ag [42].

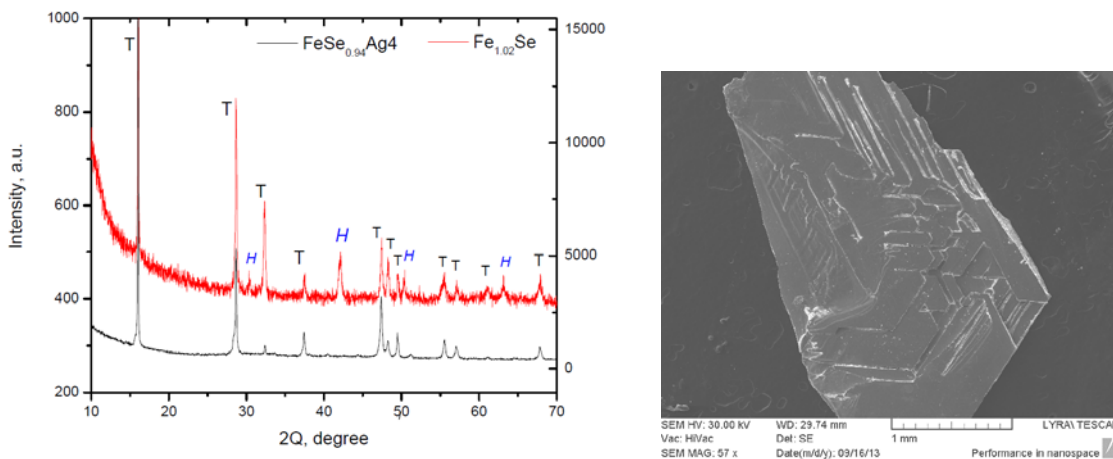
Кристалната структура на всички получени образци беше определяна чрез рентгенова дифракция, а сканиращата електронна микроскопия (SEM) с възможност за елементарен анализ беше използвана за визоализация на разпределението на елементите и определяне на тяхното съотношение в определени точки.

Беше показано, че стехиометричните поликристални образци YBCO получени чрез твърдофазен синтез в кислородна атмосфера обикновено съдържат орторомбичната свръхпроводима фаза (Фиг.5). Образците синтезирани в азотна атмосфера са тетрагонални, характерните пикове на фазата са леко отместени към по-малки ъгли като отсъства и характерното орторомбично разцепване при 2θ = 46.632; 46.724 и 47.579.



Фиг.5 Рентгенограми на стехиометричен YBCO синтезиран в атмосфера на кислород и атмосфера на азот. Използвано е $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ лъчение с дължина на вълната $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$.

На Фиг.6 (а) са представени рентгенограмите на кристал $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}$ (получен по флукс метода) и на поликристален образец $\text{FeSe}_{0.94} + 4$ тегл. % Ag (черната линия). Пиковите характерни за тетрагоналната фаза са отбелязани с (Т), а тези на хексагоналната – с (Н). В поликристалните образци с добавка на Ag пикове на хексагоналната фаза не се индексират. В кристалите се установяват няколко не много интензивни пика на хексагоналната фаза и нейното количество се оценява на около 18 %. Въпреки това по времето на получаване на тези кристали те бяха измежду най-големите (~2-3 mm) (Фиг.6 (б)) докладвани в литературата и само в няколко статии се докладваха кристали с 100% тетрагонална фаза.



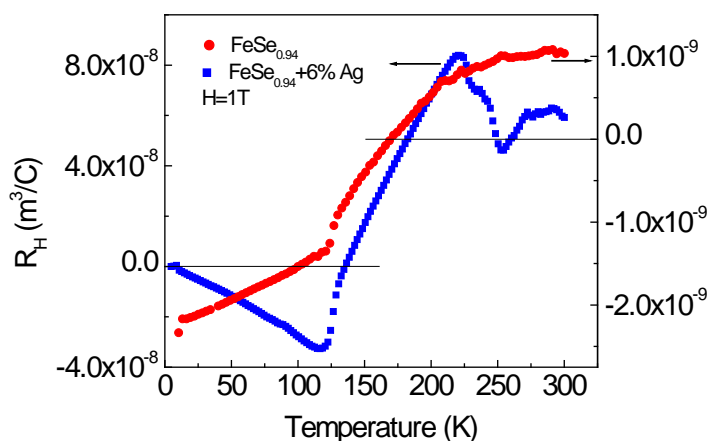
Фиг. 6 (а) Рентгенограми на поликристален образец $\text{FeSe}_{0.94} \text{Ag}4$ и на парченце от кристал $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}$ (стрит преди изследването) $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$; (б) СЕМ на кристал $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}$.

Трябва да отбележим още, че за разлика от YBCO системата, в която Ag не формира примесни фази и не влиза в елементарната клетка, в системата FeSe заради голямата реактивност на Se се формира малко количество (~1 %) Ag_2Se . Установено е малко но систематично отместване на (001) пиковите, което е указание за внедряване на Ag в елементарната клетка.

Концентрацията на носителите е от съществено значение за свойствата на образците. Затова нейното определяне е важно. В системата YBCO кислородно съдържание повече от 6.5 увеличава положителните носители и предизвиква поява на свръхпроводимост. Ние използвахме няколко различни метода за определянето на

кислородното съдържание. В серия образци $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0-0.3$) кислородното съдържание беше определено чрез спектрофотометричен метод [43] и при направеното сравнение с резултатите на други автори установихме добро съгласие [44]. Оценка на кислородното съдържание сме правили и като сме използвали връзката между размера на константата c на елементарната клетка и кислородното съдържание [45].

За определяне концентрацията на носителите в $FeSe_{0.94}$ и $FeSe_{0.94} + 6 \text{ wt } \% \text{ Ag}$ сме използвали ефекта на Хол. За целта беше определена областта от полета, при кото аномалния ефект на Хол (АХЕ) достига насищане и при по-нататъшно повишаване на полето неговият принос става по-малък от този на нормалния Хол ефект. Ако приемем, че наклона на зависимостта $\rho_{xy}(B)$ (ρ_{xy} – съпротивление на Хол) не се променя при високи полета и адаптираме класическия израз за Хол коефициента за случая на два типа носители (електрони и дупки) [46] може да пресметнем ефективната концентрация на носителите. Получените стойности са: $1.82 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ при $B \geq 0$ and $2.25 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ при $B \geq 2.5 \text{ T}$ и при $T=300 \text{ K}$. Разликата между тези стойности е малка и те са в съгласие с получените от Feng et al. [47] за тънки слоеве $FeSe$. Те са също близки до получените за купратите: $p=(0.73 \pm 0.13) \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ за $YBCO$ [48] и $\sim (1 \div 2) \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ за 2223-BiSCCO [49]), подчертавайки подобие то между двата класа ВТСП. Фиг.7 показва температурната зависимост на коефициента на Хол (R_H) за образците $FeSe$ без и със Ag . Кривите са получени от две независими сканирания по температурата, съответно при полета $H = \pm 1 \text{ T}$.



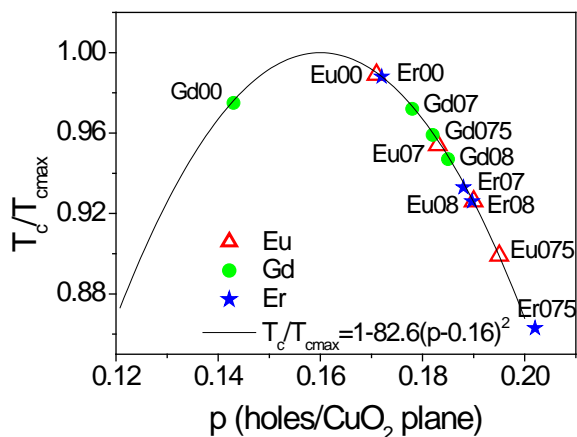
Фиг.7. Коефициента на Хол като функция на температурата за $FeSe_{0.94}$ и $FeSe_{0.94} + 6\% \text{ Ag}$ и $H=1 \text{ T}$.

При нормалните метали зависимостта $R_H(T)$ е константна [50]. $R_H(T)$ варира с температурата при многозонни материали (като MgB_2 [51]) или образци не подчиняващи се на поведението на Ферми течност (като купратите например [52]). При изследваните желязо базирани образци R_H се изменя с температурата нелинейно. От Фиг.7 се вижда още, че R_H променя знака си при около $T = 170 \text{ K}$ за образца без Ag и 130 K за образца със Ag . Тези температури са по-високи от температурата на структурен преход в съединението (около 80 K) следователно промяната на знака на R_H не се дължи на сруктурен преход, както и на принос на АХЕ. Тази промяна показва, че при високи температури носителите в материала са дупки, а при ниски температури – електрони. Това се обяснява с различната подвижност на носителите. При високи температури $\mu_h > \mu_e$ и канала на дупките доминира транспорта; при ниски

температури $\mu_h < \mu_e$ и транспорта се доминира от електроните. Wu et al [53] разглеждат смяната на знака на R_H като неуспоримо доказателство за многозонната структура на тези материали. В нашия случай добавката на Ag, която повишава електроните се явява стимулираща за свръхпроводимостта (T_c расте).

От Фиг.7 се вижда, че R_H за образца със Ag е по-голяма от тази за образца без Ag (скалите на R_H за двата образца са различни). Следователно ефективната концентрация на носителите $n_H = p - n$ в образца със Ag е по-малка. Това може да се обясни с нарастания брой на електроните в образца със Ag. Нарушеният баланс между двата типа носители предизвиква повишаване на магнито съпротивлението наблюдавано в образците със Ag [54].

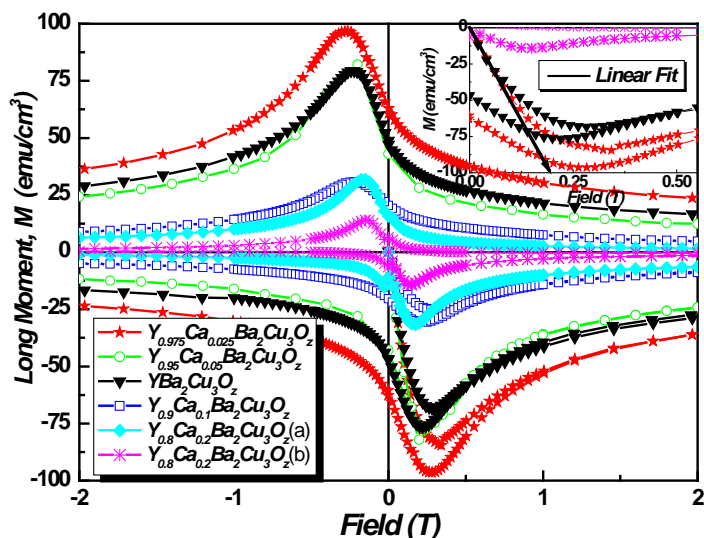
Зависимостта на редуцираната критична температура (T_c/T_{cmax}) от концентрацията на носителите в CuO_2 равнини (p) е една универсална зависимост характерна за купратите. Тя е параболична функция с начало, максимум и край при $p=0.05, 0.16$ и 0.27 , съответно [55]. Оптималното легиране при $p=0.16$ е свързано с максимална стойност на $T_{c,max}$. Стехиометричния $YBa_2Cu_3O_7$ е леко свръхлегиран [56], докато за получаването по силно свръхлегиран образци е необходим допълнителен източник на носители. Частичното заместване на редкоземния елемент R^{3+} с Ca^{2+} с подобен йонен радиус но с по-ниска валентност доставя допълнителни носители и дава възможност да се достигне свръхлегираната област на фазовата диаграма $T(p)$ с необходимите образци за изследване. Ние сме изследвали серии от Ca субституирани образци $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_z$ ($R = Y, Eu, Gd$ и Er). Емпиричната зависимост $T(p)$ и позицията на някои от изследваните образци са представени на Фиг.8.



Фиг.8. Редуцираната критична температура T_c/T_{cmax} като функция на концентрацията на носителите в мед-кислородните равнини (p).

Изследванията на хистерезисните криви на серията образци $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_z$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.1$ и 0.2) при $T=4.2$ К са представени на Фиг.9. От Фиг.9 могат да се извлекът следните важни факти: (А) Образецът $Y_{0.975}Ca_{0.025}Ba_2Cu_3O_z$ показва най-широка $M(H)$ зависимост. (В) Линеен участък в областта на начално намагнитване се наблюдава за образците $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_z$ с $x=0; 0.025$ и 0.05 . (С) За образца $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_z$ -(b) (получен при допълнително отгряване в кислородна среда от $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_z$ -(a)), който е доста свръхлегиран този линеен участък отсъства.

Това показва, че H_{c1} е практически нула за този образец. (Д) Пикът свързан с проникването



Фиг.9. Хистерезисните криви на серия Ca субституирани образци получени при $T=4.2$ К. Въмъкването показва краткия линеен участък в областта на начално намагнитване за образца без субституция, по който се определя първото критично магнитно поле H_{c1} .

на магнитния поток в образца при него е най-малък, а при смяна на знака на магнитното поле намагнитването е практически нула, заради отсъствието на центрове на пининг и захванат поток. (Е) Пикът на проникване съвпада с централния пик за $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_z$ -(b), което може да се тълкува, че малкия критичен ток на образца се дължи на перкулационна свръхпроводимост. Възможно е да се образуват свръхпроводими острови в море от фермиони. В ВТСП заради малката дължина на кохерентност енергията необходима за създаване на фазови граници е малка и това улеснява фазовата сепарация [57]. В случай на слабо свръхлегираны образци не свръхпроводимите области са малки и вероятно техните размери са сравними с дължината на кохерентност. Те могат да играят ролята на пининг центрове и като резултат от ефективен пининг се наблюдават широки хистерезисни криви. Когато легирането надхвърли значително оптималното обема на несвръхпроводимите области нараства и те не са в състояние да захващат магнитния поток и критичния ток значително се понижава. Всъщност критичния ток е величина, която силно зависи от условията и начина на получаване на образците.

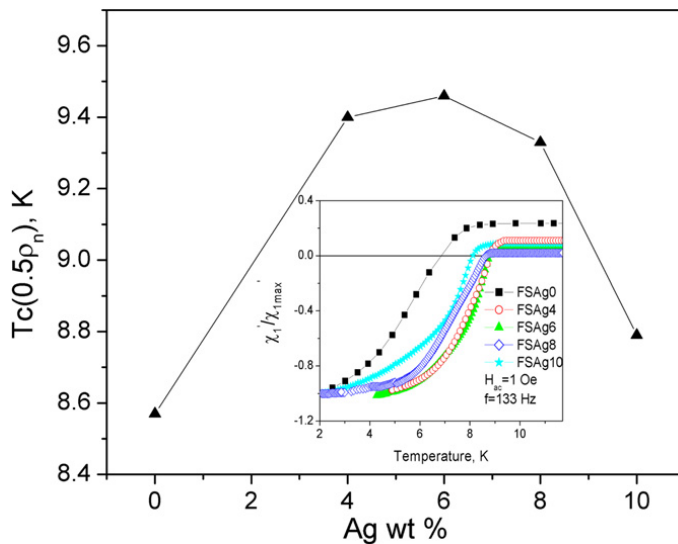
Ние проведехме систематично изследване на ролята на добавката на Ag върху свойствата на поликристалния $FeSe_{0.94}$. Бяха приготвени серия от образци с различно съдържание на Ag (0, 4 wt%, 6 wt%, 8 wt% and 10 wt%), които за краткост ще отбелязваме като $FeSeAg_0$, $FeSeAg_4$, $FeSeAg_6$, $FeSeAg_8$ и $FeSeAg_{10}$ съответно. Рентгеноструктурният анализ показва едно нарастване на интензивността на пиковите (001), което може да се приеме като указание за подобряване текстурата на образците. Когато сравнявахме пиковите (001) за образца $FeSeAg_0$ и $FeSeAg_{10}$ (или $FeSeAg_6$) забелязахме малко, но систематично отместване на пиковите представено в Табл.1. Подобно отместване на пиковите, но на порядък по-малко е наблюдавано от Sudesh et al [58] и Pandya et al [59] в $FeSe_{1-x}Sb_x$. Това е резонно, защото атомния радиус на Ag

е по-голям от този на Sb (160 и 145 pm съответно). Наблюдаваното отместване в [58] се

Таблица 1. Стойността на ъгъла 2Θ за рефлексите (00 l) на образеца без Ag и образците с 6 и 10% Ag. $\Delta(2\Theta)$ е разликата между 2Θ за нелегирувания и съответния легиран с Ag образец.

00l reflection	2Θ for FeSeAg0	2Θ for FeSeAg10	$\Delta(2\Theta)$ Ag0-Ag10	2Θ for FeSeAg6	$\Delta(2\Theta)$ Ag0-Ag6
001	16.120	16.028	0.092	16.052	0.068
002	32.455	32.383	0.072	32.414	0.041
003	49.523	49.473	0.050	49.492	0.031
004	67.822	67.806	0.016	67.838	0.016

приписва на субституцията на Se от Sb. В нашия случай то трябва да е индикация за внедряване на Ag в елементарната клетка. Оказва се, че Ag присъства в изследваните образци като нереагирано, под формата на примесна фаза Ag_2Se и в елементарната клетка на съединението. Регистрираното отместване на пиковите (00l) предполага малко нарастване на параметъра c на елементарната клетка. Тази ситуация е точно обратна на наблюдаваното намаляване на разстоянието между слоевете под налягане от 8.9 GPa, при което критичната температура нараства от 8.5 до 36.7 K [60]. Наблюдавано е нарастване на $T_c(\rho_0=0)$ от 7.3 K за образеца FeSeAg0 до 9.05 K за образеца FeSeAg6. Това нарастване е потвърдено и от изследване на променливотоковата магнитна възприемчивост като функция на температурата (виж инсета на Фиг.10). И така регистрираното увеличаване на T_c с ~ 2 K може да се смята като индиректно доказателство за внедряване на Ag в елементарната клетка.



Фиг.10. T_c (определена от резистивни измервания) като функция на количеството на Ag добавено в образците FeSe_{0.94}. Вмъкването показва нормализираната реална част на променливотоковата магнитна възприемчивост като функция на температурата за всички образци с добавка на Ag.

Трябва да отбележим, че стехиометричното съединение FeSe има равен брой електрони и дупки [61]. Този баланс обаче е нарушен в изследвания селенодефицитен FeSe_{0.94}. Включването на Ag в елементарната клетка засилва още повече този дебаланс. В подкрепа на това предположение представяме зависимостта на T_c като функция на концентрацията на Ag – Фиг.10. Критичната температура е определена от резистивни измервания (при V=0) като е използван критерия $0.5\rho_n$ (ρ_n – съпротивлението в нормално състояние). Получената крива наподобява параболичната зависимост при купратите, в която критичната температура е представена като функция на концентрацията на носителите. Наблюдаваното подобие между 1-2-3 купратите и FeSe е много важно. То показва, че съществува общо поведение в характеристиките на тези два големи класа свръхпроводници.

В **Глава 3** се разглеждат свойствата на изследваните свръхпроводими образци в смесено състояние. Съгласно модела на Бийн за критичното състояние в свръхпроводниците от II род съществува нелинейна хистерезисна връзка между намагнитването и външното магнитно поле, като резултат от пининга на магнитните флуксони в свръхпроводника [62]. В присъствието на променливо (AC) магнитно поле колинеарно с приложеното постоянно (DC) магнитно поле нелинейните процеси във флуксонидната динамика водят до генерация на високи хармоници на AC магнитна възприемчивост. В този случай сигнала на третата хармоника е свързан с депининг на флуксонидите и се използва за определяне линията на необратимост [63–65]. Доколкото честотната зависимост на AC магнитен отклик не е отчетена в модела на Бийн, създадени са разширени версии на този модел, в които честотно зависимите динамични загуби са отчетени [66–73]. Основните динамични процеси са: термично активирано движение на флуксонидите (TAFF – thermally assisted flux flow), движение на флуксонидите (FF – flux flow) и „пъзене“ на флуксонидите (FC – flux creep). В зависимост от отношението H_{dc}/H_{ac} тези процеси могат да бъдат линейни (FF и TAFF) и не линейни (FC) [74], като последните дават принос за генериране на високите хармоници на AC магнитна възприемчивост*.

Ние сме използвали модула на третата хармоника на AC магнитна възприемчивост като функция на DC магнитното поле при различни фиксирани температури, за да определим линията на необратимост в серия образци Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_z (с x = 0.025, 0.10, 0.20), както и образец Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba₂Cu₃O_z термично обработен в инертна среда. Използвайки връзката на параметъра c на елементарната клетка и кислородното съдържание определихме количеството на присъстващия в образците кислород както и концентрацията на носителите в CuO₂. Установихме, че Ca субституираните образци са свръхлегираны, а обработения в инертна среда образец е слабо легиран. Получените линии на необратимост са представени на Фиг.11. С нарастване степента на свръхлегиране те се отместват към по-ниска температура.

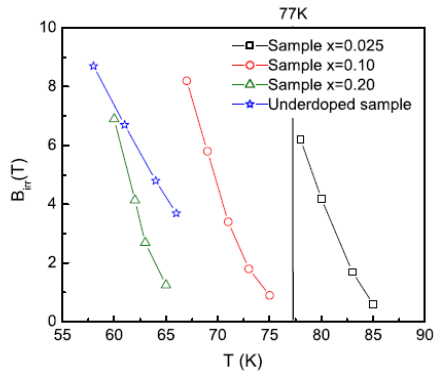


Fig.11. Полето на необратимост като функция на температурата за изследваните образци. Означена е и границата 77К.

(*) Ефектите на повърхностния и геометричния бариер на входа на магнитния поток в образца също са нелинейни и дават принос в сигнала на високите хармоники.

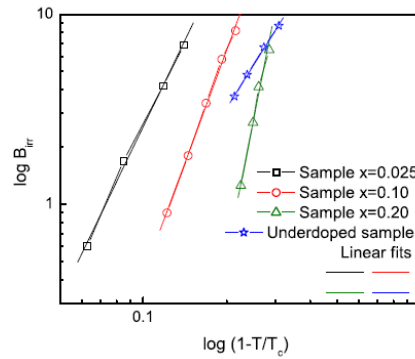


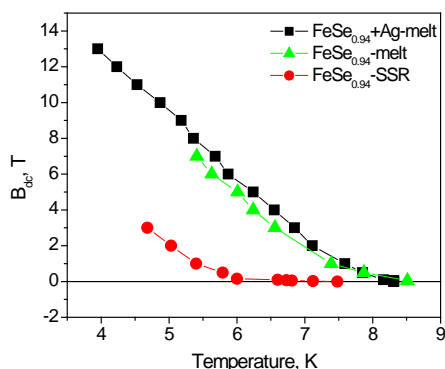
Fig.12. Полето на необратимост като функция на $[1-(T/T_c)]$ в двойно логаритмичен мащаб за всички образци.

Най-силно свръхлегирания образец ($x = 0.20$) има същото поле на необратимост, както образца $Y_{0.975}Ca_{0.025}Ba_2Cu_3O_z$ но при около 20 К по ниска температура. Полето на необратимост на образца $Y_{0.975}Ca_{0.025}Ba_2Cu_3O_z$ при 77 К е около 7 Т. Тази стойност е по-висока от докладваната за поликристален YBCO, която е около 5 Т [75]. Обикновено линията на необратимост се фитва със зависимостта:

$$B_{irr}(T) = B_{irr}(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (2)$$

предсказана от теорията за колективния пининг [76], където 'n' е параметър. При предположение за 3D–2D преход във флуксидната решетка, заради прекъсване на връзката между проводимите CuO_2 равнини параметърът приема стойност $n = 3/2$ [77]. При „разтопяване“ на флуксидната решетка параметърът приема стойност $n = 2$ [78]. От наклона на линиите на необратимост представени като функция на $[1-(T/T_c)]$ в двойно логаритмичен мащаб е определена стойността на 'n'. Тя е близка до 2 за образците $Y_{0.975}Ca_{0.025}Ba_2Cu_3O_z$ и третирания в азотна атмосфера, което съответства на преход стъкло – течност.

Сигналят на третата хармоника на AC магнитна възприемчивост, като функция на температурата при различни магнитни полета (0-13 Т) беше изследван и за $FeSe_{0.94}$ образци. Беше установено, че добавката на Ag значително повишава полето на необратимост в сравнение с това на образца без Ag получен чрез твърдофазен синтез – Фиг. 13.



Фиг.13. Полето на необратимост като функция на температурата за образци FeSe_{0.94} с и без добавка на Ag.

Методът на АС магнитна възприемчивост позволява да индуцираме промени в динамиката на флуксоните, като променяме температурата, амплитудата и честотата на АС магнитно поле и стойността на DC магнитно поле. Пикът на имагинерната част на АС магнитна възприемчивост ($\chi_1''(T)$) се появява, когато честотата на АС сигнал е от порядъка на $1/\tau$, където τ е времето на релаксация на флуксонната система [79]. Позицията на пика зависи логаритмично от честотата и тази зависимост се използва за определяне енергията на активация, необходима за започване на FC процеса, когато термичните флукутации надхвърлят бариера на пиннинг. Енергията на активация е:

$$E_a = k_B T_p \ln \left(\frac{f}{f_0} \right), \quad (3)$$

където k_B е константата на Болцман, T_p е температурата на пика в $\chi_1''(T)$ и f_0 е характерна честота в интервала $10^9 - 10^{12}$ Hz.

За да установим как се отразява различната степен на легиране на образците върху енергията на активация ние изследвахме серия образци. Някои от образците са слабо легирани в различна степен (GdBa₂Cu₃O_z и Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba₂Cu₃O_z –термично третиран в азотна атмосфера - Y0.8-N), а други са свръхлегираны в различна степен (YBa₂Cu₃O_z, Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba₂Cu₃O_z –термично третиран в кислород 48 часа (Y08-48) и 100 часа (Y08-100)). Получените резултати са представени в Таблица 2.

Трябва да отбележим, че с увеличаване степента на легиране нараства и енергията на активация. За YBCO системата тя варира в широк интервал (1 – 10 eV) [80, 81] и зависи силно от кислородното съдържание и магнитното поле. Стойността на E_a за нашия изследван образец Y123 е около долната граница на интервала и вероятно причина за това може да е ниската плътност на образца, което понижава интергрануларния ток.

Ние определихме енергията на активация за серия поликристални образци FeSe_{0.94} без и с добавка на различно количество Ag като използвахме резистивни измервания. Получените резултати са представени в Таблица 3.

Таблица 2 Образците, техните кратки обозначения, интра- и интергрануларната им критична температура и активационната енергия, определена от $\chi_1''(T)_{f=const}$ измервания.

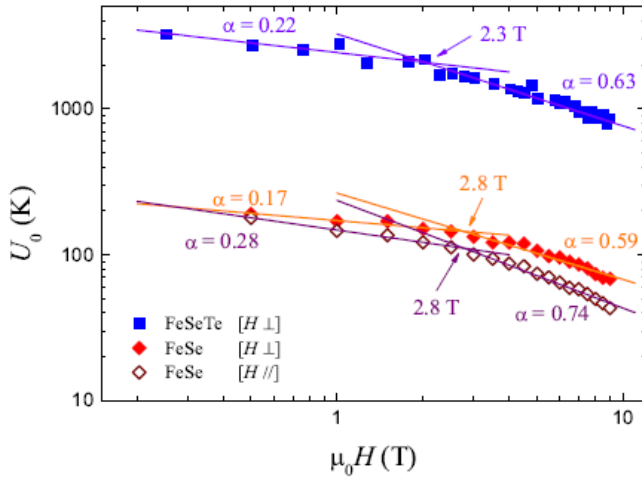
Sample	Symbol	T _{c,intra} (K)	T _{c,inter} (K)	E _a (eV)

$Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_z$	Y08-N	~50.0	-	0.004
$Gd_1Ba_2Cu_3O_z$	Gd123	91.7	85.8	0.397
$Y_1Ba_2Cu_3O_z$	Y123	92.0	90.1	1.118
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_z$	Y08-48	82.7	69.4	2.646
$Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_z$	Y08-100	81.5	66.6	2.837

Таблица 3. Изследваните образци, критичната им температура, определена от критерия $0.5 \rho_n$ и активационната енергия при поле 1 Т представена в Келвини и eV.

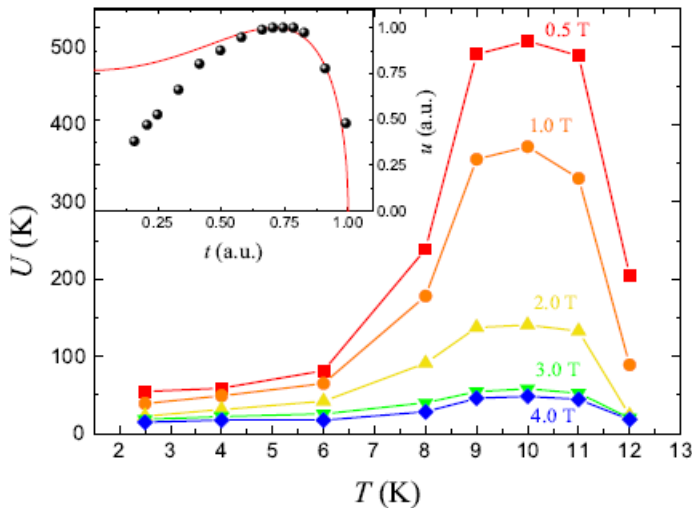
Samples	T_c at $0.5\rho_n$, К	U at 1T, К	U at 1T, eV
FeSeAg0	8.57	150	0.0129
FeSeAg4	9.40	350.6	0.0301
FeSeAg6	9.46	503.19	0.0434
FeSeAg8	9.33	326.37	0.0281
FeSeAg10	8.79	295.67	0.0255

Макар, че добавката на Ag увеличава няколко пъти енергията на активация (в сравнение с образца без сребро - FeSeAg0) тя все пак остава за това бинарно съединение по-ниска от тази за YBCO. Чувствително покачване на активационната енергия се получава при частична субституция на Se с Te в тънки слоеве FeSeTe – Фиг.14. Стойностите на активационната енергия в FeSeTe доближават стойностите докладвани в литературата за BiSrCaCuO [82]. Следвайки подхода на Tinkham [83] функцията $U(T, H)$ е разложена на следните два множителя $U(T, H) = U_0(H)g(t)$, където $U_0(H)$ е приноса на магнитното поле, а $g(t)$ е зависимостта от температурата ($t = T/T_c$). Представените на Фиг.14 зависимости на $U_0(H)$ са фитвани с релацията $U_0(H) \propto H^\alpha$, в която α добива различни стойности в зависимост от доминиращия пининг режим: $\alpha \approx 0$ – пининг на единични флуксони [84]; $\alpha > 0.5$ колективен пининг [77]. В нашия случай $U_0(H)$ е почти постоянно за FeSeTe и FeSe до полета $H = 2.3$ Т и 2.8 Т съответно, което е индикация за силен пининг и в двата образца. Все пак стойностите на $U_0(H)$ са по-големи с един фактор около 6 за FeSeTe. За кристала FeSe активационната енергия $U_0(H)$ показва много добра изотропност, както се вижда от Фиг.14. Температурната зависимост на пининг енергията за кристала FeSe беше получена от релаксационни магнитни измервания [85, 86] и $U(T, H)$ е представена на Фиг.15.



Фиг. 14. Энергията на активация като функция на магнитното поле. Плътните линии са фитове съгласно зависимостта $U_0(H) \propto H^\alpha$. Представени са данни за кристал FeSe и тънък слой FeSeTe.

Чрез фитване на тази температурна зависимост при фиксирано магнитно поле може да се определи експонентата n в общата формула $g(t) = (1-t^2)^2[(1+t^2)/(1-t^2)]^{n/2}$. В инсета на Фиг.15 с червена линия е показан резултата от фита при $n = 3$, който дава много добро съвпадение поне до $t = 0.5$, вместо често срещаното в литературата $n = 1$. Фитвайки, като използваме общата формула и $n = 1, 2, 3$ ние установихме, че зависимостта от магнитното поле не се променя, само абсолютната и стойност се понижава 3 пъти, когато изберем $n = 3$ вместо $n = 1$. Физическият смисъл на константата n е, че свързания с енергията на пининг съответен обем, зависи от ξ в едно или три направления съответно при $n=1$ и $n = 3$. Като имаме предвид изотропността на кристала FeSe резултатът $n = 3$ изглежда резонен.



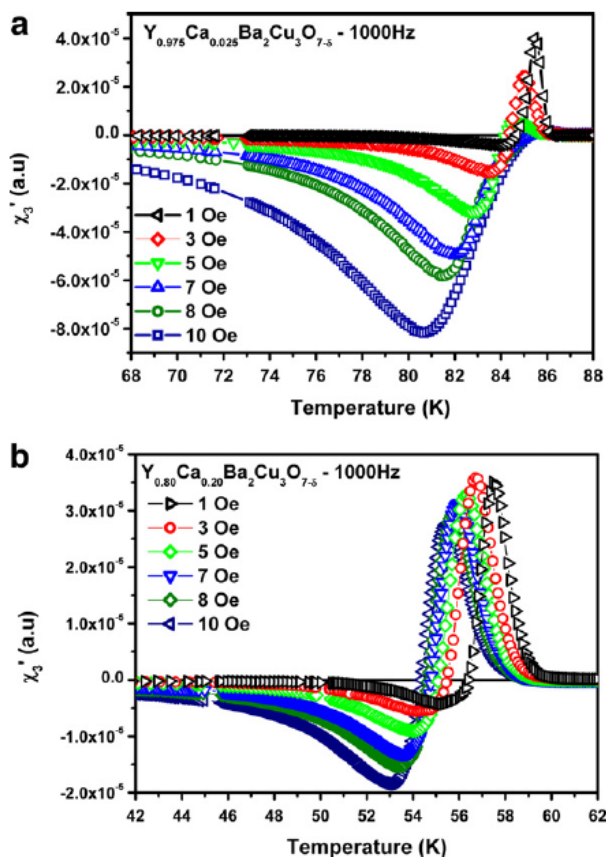
Фиг.15. Активационната енергия като функция на температурата при различни магнитни полета за кристала FeSe. Вмъкване: Нормализираната пининг енергия $u = U(T, H \rightarrow 0)/U_{max}(T, H \rightarrow 0)$ като функция на температурата и фит-кривата за $n=3$.

Използвайки комбинирания анализ на фундаменталната и трета хармонична на АС магнитна възприемчивост ние изследвахме флуксонидната динамика в поликристални Y(Ca)BCO образци и в кристали FeSe.

(A) $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_z$ образци

При вариране амплитудата на АС магнитно поле установихме, че формата на зависимостите $\chi_1'(T)$ и $\chi_1''(T)$ не се изменя съществено. Интергрануларният сигнал, обаче, много по-силно зависи от тази амплитуда, от колкото интрагрануларния. Сравнявайки интергрануларните сигнали от зависимостта $\chi_1'(T)$ за образците с $x=0.025$ и $x=0.20$ установяваме, че ширината на интергрануларния преход в първия образец при $h_{ac}=10$ Oe е два пъти по-голяма ($\Delta T=20$ K) от тази на втория образец ($\Delta T=10$ K). Отместването на пика на зависимостта $\chi_1''(T)$ към по-ниските температури с увеличаване на амплитудата на АС магнитно поле (от 1 до 10 Oe) също е по-значимо ($\Delta T=4$ K) за първия образец, отколкото за втория ($\Delta T=2.5$ K).

Много по-забележимо е влиянието на амплитудата на АС поле върху сигнала на третата хармоника ($\chi_3'(T)$ и $\chi_3''(T)$) представен на Фиг.16 (a, b). Първоначалният пик в зависимостта $\chi_3'(T)$ се отмества към по-ниските температури, неговата интензивност намалява и той съвсем изчезва при $H_{ac} \sim 7$ Oe за образца с $x=0.025$. Следващият го минимум също се отмества към по-ниските температури, разширява се и става по-дълбок. И при двата образца преходът от положителни стойности (свързани с критично състояние и стабилен пининг) към отрицателни стойности (свързани с доминирането на динамичните режими) се виждат отчетливо. Температурната зависимост на имагинерната част на третата хармоника, $\chi_3''(T)$, при повишаване на амплитудата на АС полето е подобна. Първоначалният минимум се отмества към по-ниските температури и интензивността му намалява, докато следващия го максимум нараства по интензивност и ширината му се увеличава. Всички обсъждани промени в сигнала на третата хармоника са по-силно изразени в образца $Y_{0.975}Ca_{0.025}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.



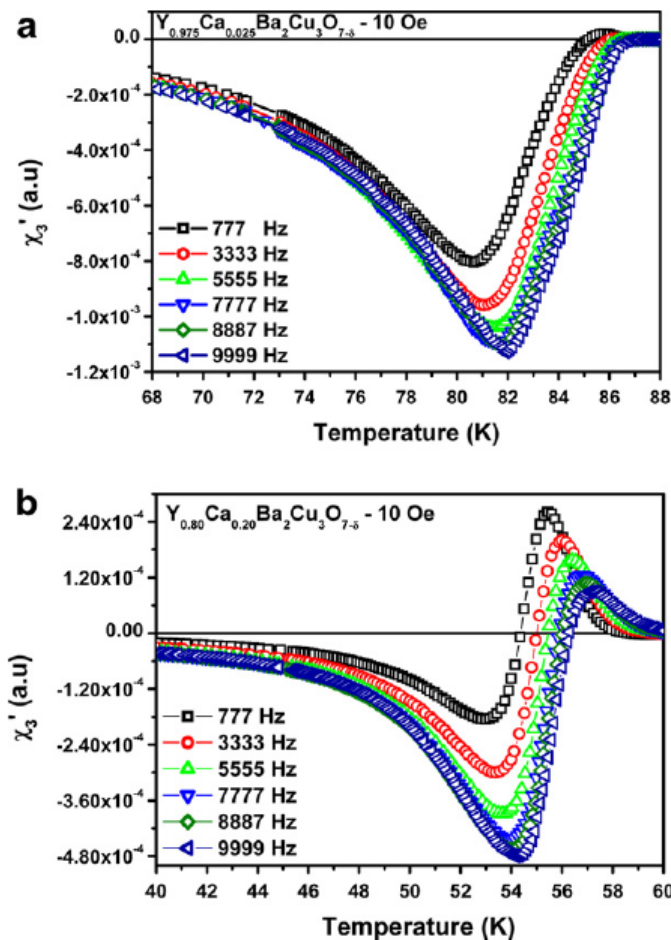
Фиг. 16 (a, b) Температурната зависимост $\chi_3'(T)$ при различни амплитуди на АС маг. поле и фиксирана честота 1000 Hz, за $Y_{0.975}Ca_{0.025}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (a) и $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (b).

Поведението на получените зависимости на фундаменталната и третата хармоника на АС магнитна възприемчивост на изследваните образци е много подобно на това за грануларни Bi-2212 образци [87]. Експериментите са в добро съгласие със съществуващите теоретични модели. Строги заключения обаче не могат да бъдат направени, защото в литературата няма резултати за амплитудната и честотна зависимост на интергрануларната трета хармонична базирани на FF критичен модел или на модели основани на мрежа от Джозефсонови преходи.

Влиянието на изменението на честотата на АС магнитно поле върху $\chi_1'(T)$ сигнала не е много ясно изразено. Затова ще се фокусираме на ефекта на честотата върху $\chi_1''(T)$. С увеличаване на честотата, пика на тази зависимост нараства по интензитет и се отмества към по-високите температури. За образца $Y_{0.975}Ca_{0.025}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ това отместване е $\Delta T_p = 0.65$ K, а за образца $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ то е $\Delta T_p = 0.45$ K. Много по-забележимо е влиянието на честотата върху сигнала на третата хармоника. На Фиг. 17 (a, b) е представена зависимостта на $\chi_3'(T)$ при нарастване на честотата от 777 Hz до 9999 Hz за образца с $x=0.025$ и $x=0.20$ съответно при $H_{ac}=10$ Oe. С нарастване на честотата първоначалният пик намалява (и дори съвсем изчезва за образца $Y_{0.975}Ca_{0.025}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$) и се отмества към по-високите температури. Следващият го минимум става по-дълбок, което се очаква при засилване на динамичните процеси. И при двата образца се наблюдава преход от положителни към отрицателни стойности с нарастване на честотата. Изразеното

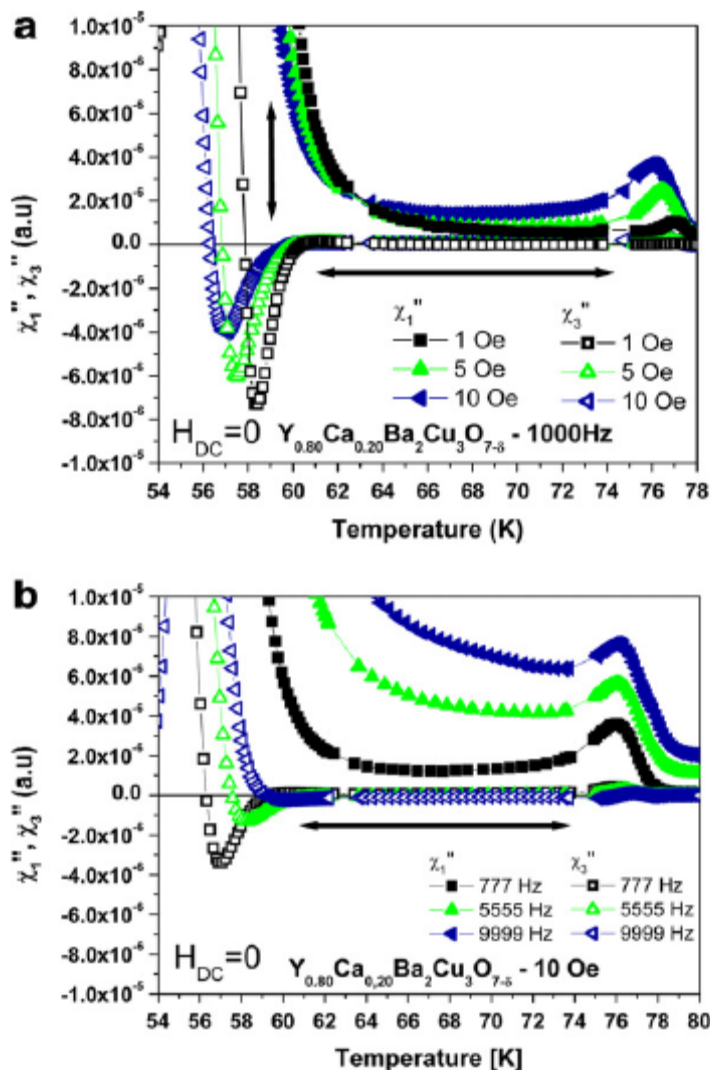
присъствие на динамични процеси при високи температури е следствие от намаляване на интергрануларната пининг енергия. Имагинерната част, $\chi_3''(T)$, показва намаляване на интензитета на първоначалния максимум, който също се отмества към по-високите температури и е последван от минимум. Нека отбележим, че честотното поведение на $\chi_3(T)$ е подобно на симулираните зависимости в рамките на модела флукс-стъкло [88].

Сравнителното изследване на имагинерните компоненти на фундаменталната и трета хармоника на АС магнитна възприемчивост показва ясно изразено температурно несъответствие на двете зависимости за образеца $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ – Фиг. 18 (а, b). В широк температурен интервал (от 60 до 70 К) $\chi_3''(T)$ сигнала отсъства, докато силен $\chi_1''(T)$ сигнал е налице, който се влияе от промяна на амплитудата и честотата на АС магнитно поле. Ние направихме допълнителен контролен експеримент на съсептометър Oxford 7000, който също потвърди наблюдаваното отместване. Макар, че не можем да изключим влиянието на земното магнитно поле и на ‘замръзения’ поток в образеца, то дори и това не може да доведе до изпълнение на условието $H_{dc} \gg H_{ac}$ осигуряващо линеен отклик. Ако се приложи АС магнитно поле без присъствие на силно DC магнитно поле се получава нелинейна дифузия на потока и всички динамични процеси (TAFF, FF, FC) присъстват и дават принос в сигнала на третата хармоника на АС магнитна възприемчивост.



Фиг. 17 (а, b) Температурната зависимост на $\chi_3''(T)$ при различни честоти и АС амплитуда 10 Oe за образец $Y_{0.975}Ca_{0.025}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (а) and $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (b).

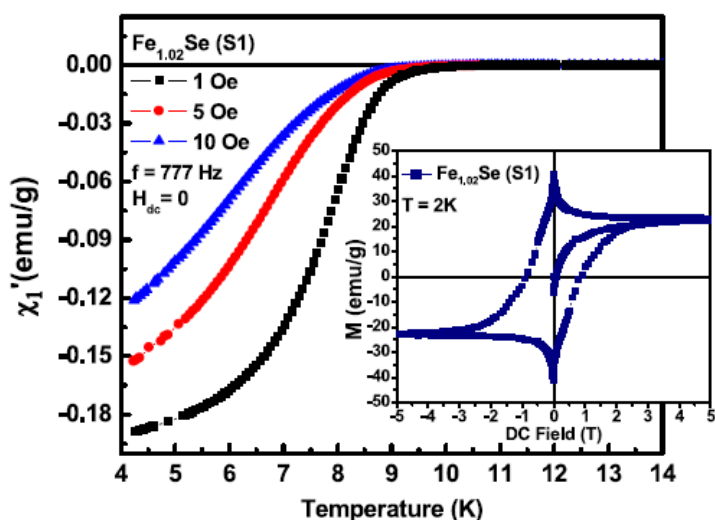
Съществуването на линейния TAFF режим [89, 90] (присъстващ само ако $H_{dc} \gg H_{ac}$ не може да обясни голямото температурно разминаване между $\chi_1''(T)$ и $\chi_3''(T)$. От друга страна присъствието на TAFF е характерно за температури близо до T_c . Налице е и силно влияние на честотата (Фиг.18- b). При тези експериментални условия единствения линеен процес, който оказва силно влияние на $\chi_1''(T)$ сигнала и не генерира високи хармонични може да се дължи на вихрови токове протичащи по периферията на зърната. Вероятно това е следствие от сегрегацията на Ca по границите на зърната, което променя баланса на заряда и химическия състав [91, 92]. Ние предполагаме, че в този температурен интервал свръхпроводимите свойства (по-специално диамагнитното екраниране) по границите на зърната са повлияни от ефекта на сегрегация на Ca. Този ефект може да обясни наблюдаваното температурно несъответствие между $\chi_1''(T)$ и $\chi_3''(T)$.



Фиг.18 (а, б) Сравнение между $\chi_1''(T)$ и $\chi_3''(T)$ за образца $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ при различни амплитуди на AC магнитно поле и честота 1000 Hz (а) и при различни честоти и амплитуда на AC магнитно поле 10 Oe (б).

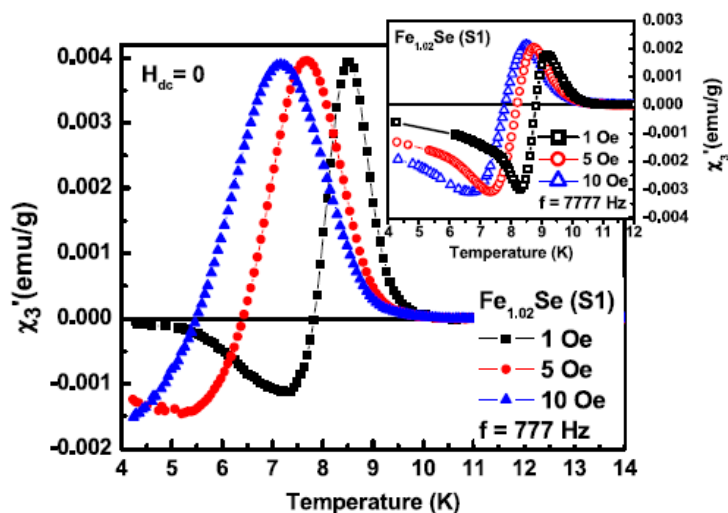
(b) $Fe_{1.02}Se$ кристали

Както вече споменахме кристалите $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}$ съдържат определено количество хексагонална несвърхпроводима фаза. Комплексната магнитна природа на кристалите е повлияна не само от феромагнитната хексагонална фаза Fe_7Se_8 , но и от магнетизма на тетрагоналната фаза, индуциран в отделни кластери от съществуващите ваканции [93, 94]. На Фиг.19 е представена температурната зависимост на реалната част на фундаменталната хармоника на АС магнитна възприемчивост при различни H_{ac} амплитуди. Наблюдава се характерното разширяване на прехода с нарастване стойността на H_{ac} и отместването му към по-ниските температури. Не се наблюдава проява на магнетизъм в нормално състояние, вероятно заради $H_{dc} = 0$. За сравнение, обаче е приведена хистерезисната крива на образеца при $T=2$ К, която при ниски полета е повлияна от диамагнетизма на свърхпроводимата фаза, а при високи полета контура се определя от същественния принос на магнетизма.



Фиг.19. Температурната зависимост на χ'_1 при $H_{ac} = 1$ Oe, 5 Oe и 10 Oe и фиксирана честота 777 Hz за $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}$ кристала. Вмъкването показва хистерезисната крива $M(H)$ същия кристал при $T=2$ К.

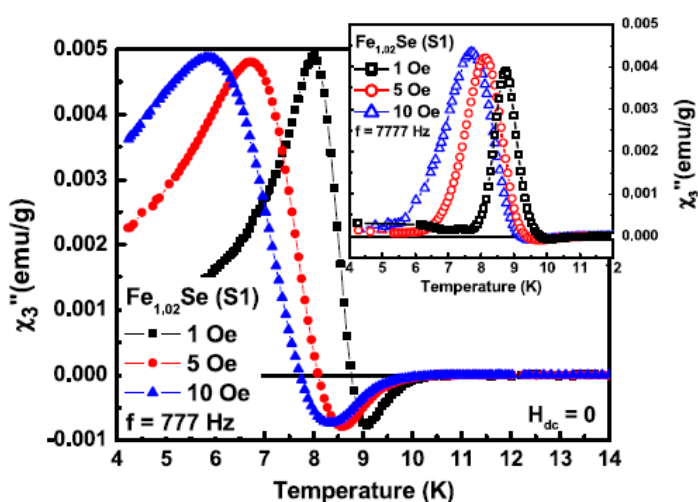
В рамките на очакванията се изменя и зависимостта $\chi''_1(T)$, когато H_{ac} расте – пика нараства по височина и ширина и се отмества към по-ниските температури. В рамките на модела на Бийн за критичното състояние, пика маркира достигането на флуксонидния фронт до центъра на образеца и този ефект се използва за определяне на $J_c(T)$ [95]. Реалната част на $\chi''_3(T)$ при различни H_{ac} амплитуди е представена на Фиг.20. С нарастване на H_{ac} първоначалния пик (в близост до T_c) се отмества към по-ниските температури и става по-широк без видимо изменение на височината. Последващият го минимум става по-дълбок и също се отмества към по-ниските температури, като не се изписва целия при достигане на минималната температура на експеримента. За сравнение в инсета са представени същите зависимости, но при по-голяма честота – 7777 Hz.



Фиг.20. Температурната зависимост на χ_3' при различни H_{ac} амплитуди и честота 777 Hz. Вмъкването показва същата зависимост при честота 7777 Hz за кристала $Fe_{1.02}Se$.

Ефекта на честотата ще бъде дискутиран по-нататък, но тук искаме да отбележим, че при по-високата честота първоначалния пик е по-малко доминиращ, височината му нараства с нарастване на H_{ac} , а следващият го минимум доминира зависимостта и дълбочината му слабо нараства с нарастване на H_{ac} . В инсета максимумите и минимумите се появяват при малко по-високи температури, от съответните им при 777 Hz.

Имагинерната компонента на χ_3'' като функция на температурата показва малък първоначален минимум, който с нарастването на H_{ac} става по-широк, но и по-плитък. Всяка от кривите при нарастване на AC амплитудата се доминира от последващия максимум, който става по-широк, но видимо не променя интензитета си. Покачването на честотата на 7777 Hz води до почти пълното изчезване на първоначалния минимум-Фиг.21.



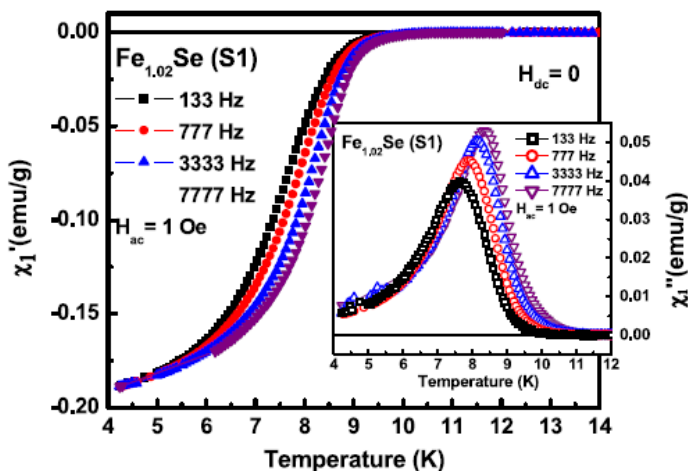
Фиг.21. Температурната зависимост на χ_3'' при различни H_{ac} амплитуди и честота 777 Hz. Вмъкването показва същата зависимост при честота 7777 Hz за кристала $Fe_{1.02}Se$.

АС магнитен отклик на свръхпроводника се базира на индуцирания критичен ток от

АС магнитното поле ($J_c \propto H_{ac}$) и от линейната / нелинейната връзка между енергията на пининг $U_p(J, T, H_{ac})$ и критичния ток J_c [89, 96]. Съществува разнообразие от линейни и нелинейни процеси, определящи магнитния отклик при промяна на H_{ac} [96]. Един такъв пример е формирането на геометричен или повърхностен бариер при ниски H_{ac} амплитуди, който препятства проникването на вихрите (в образци със слаб обемен пининг).

Качественният анализ на зависимостите на АС магнитна възприемчивост и сравняването им с експерименталните резултати за YBCO, BSCCO, MgB₂ и с численно симулираните криви базирани на теоретични модели, предполага установяване на типично критично състояние в използвания интервал от АС амплитуди и честота 777 Hz. В подкрепа на това твърдение може да приведем и следния пример: независимостта на положителния пик на $\chi_3'(T)$ от амплитудата H_{ac} (свързващ се със стабилен пининг и критично състояние) и неговото преобладаване над минимума (свързващ се с ефекта от динамичните процеси). Все пак се наблюдават и някои специфични отклонения от модела на критичното състояние при изменение на H_{ac} . Така например в показаната в инсета на Фиг. 21 зависимост височината на пика зависи от H_{ac} и първоначалния минимум съвсем отсъства, което е различно от типичното поведение на критичното състояние. Нека отбележим, че при анализ на резултатите в рамките на модела на Kim–Anderson [97] се предполага линейна $U_p(J)$ зависимост, а в модела флукс-стъкло нелинейна $U_p(J)$ зависимост. Феноменологичния модел на Adesso et al [98] се базира на логаритмична и на степенна зависимост на $U_p(J)$ и резултатите се съгласуват много добре с магнитния отклик при идентични експериментални условия за YBCO и MgB₂.

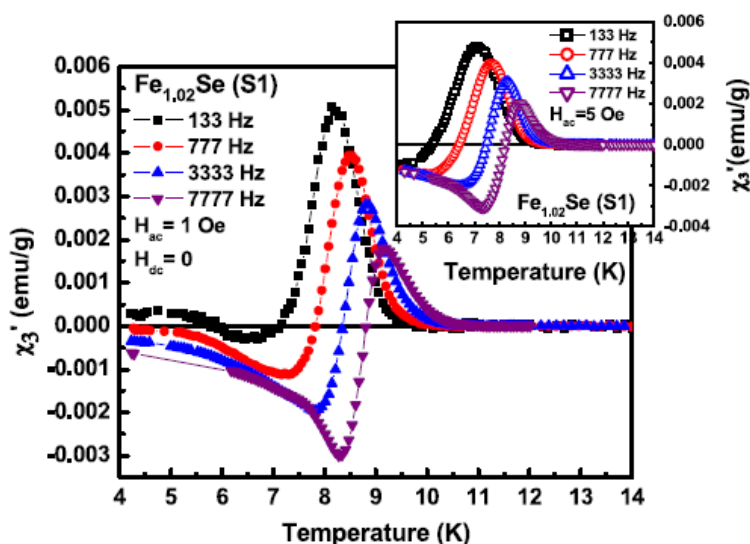
Температурната зависимост на фундаменталната и третата хармоника на АС магнитна възприемчивост беше изследвана при фиксирана амплитуда $H_{ac} = 1$ Oe и различни честоти (133 Hz, 777 Hz, 3333 Hz, 7777 Hz и $H_{dc} = 0$), което съответства на нарастване на електричното поле E в свръхпроводника [96]. Температурната зависимост на компонентите на фундаменталната магнитна възприемчивост са представени на Фиг.22. С нарастване на честотата, диамагнитния преход и пика отразяващ АС загуби се отместват към по-високите температури, като интензивността на пика нараства.



Фиг.22. Температурната зависимост на χ_1' при $H_{ac} = 1$ Oe и различни честоти за кристала Fe_{1.02}Se. Вмъкването показва температурната зависимост на χ_1'' при същите условия.

Наблюдаваното отместване се дължи на релаксацията на крипа на потока. С нарастване на честотата намалява времевия интервал за релаксация на флуксoidната система на едно по-високо равновесно състояние [99]. Температурното отместване на позицията на пика при използваната най-малка (133 Hz) и най-голяма (7777 Hz) честота е $\Delta T_{peak} = 0.75$ K. Зависимостите $\chi_1''(T)$ се различават добре една от друга при $T > T_{peak}$, което се свързва с бързото намаляване на енергията на пининг при нарастване на температура [100, 101]. Подобен ефект е наблюдаван и при поликристални образци FeSe [102].

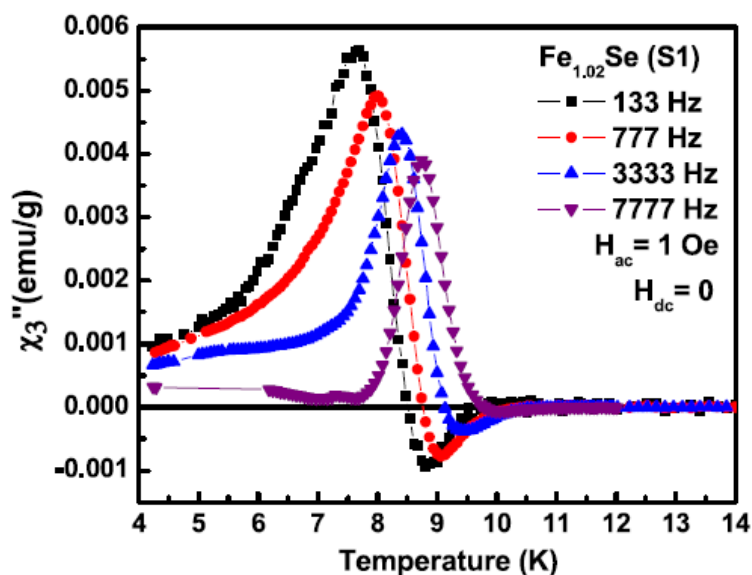
Третата хармоника е твърде чувствителна към промяната на честотата. Забелязва се редукция на интензитета на първоначалния максимум (в близост до T_c) в зависимостта $\chi_3'(T)$ и нарастване на дълбочината на следващия го минимум- Фиг.23. Смяната на положителните с отрицателни стойности става при все по-високи температури, когато честотата расте, което отразява прехода от стабилен пининг (критично състояние) при ниски честоти към доминиране на дисипативните режими при високи честоти. Въмъкването демонстрира подобно поведение на зависимостта, но с по-малко фазово изоставане, заради по-високата амплитуда на АС магнитно поле.



Фиг. 23. Температурната зависимост на χ_3' при $H_{ac} = 1$ Oe и различни честоти за кристала Fe_{1.02}Se. Въмъкването показва същите зависимости, но при $H_{ac} = 5$ Oe.

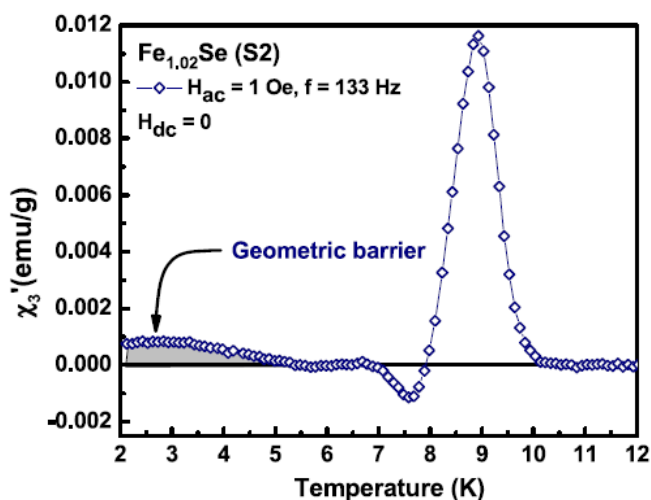
Имагинерната компонента $\chi_3''(T)$ също показва силна честотна зависимост- Фиг.24. Първоначалния минимум намалява и съвсем изчезва, а интензитета на следващият го максимум намалява, когато честотата расте. Тази форма на зависимостта се различава от геометрията типична за критичното състояние [103]. Засиленото влияние на динамичните режими при високи честоти може да се обясни с наличието на ограничен брой дефекти (подходящи за центрове на пининг) в кристалите.

Друга важна особенност на АС магнитен отклик на кристалите е свързана с тяхната геометрия, обикновено това са образци с форма на тънка пластинка. Това е причина за получаване на силно не хомогенен профил на магнитното поле, когато то е приложено перпендикулярно на повърхността на кристала. Преминването на магнитните флуксoidи през геометричен или повърхностен бариер е нелинеен процес, който доминира магнитния отклик и генерира високи хармоники, когато обемния пининг е слаб.



Фиг.24. . Температурната зависимост на χ'_3 при $H_{ac} = 1$ Oe и различни честоти за кристала $Fe_{1.02}Se$.

Проявлението на този ефект се състои в промяна на знака на χ'_3 сигнала при ниски температури – Фиг.25.

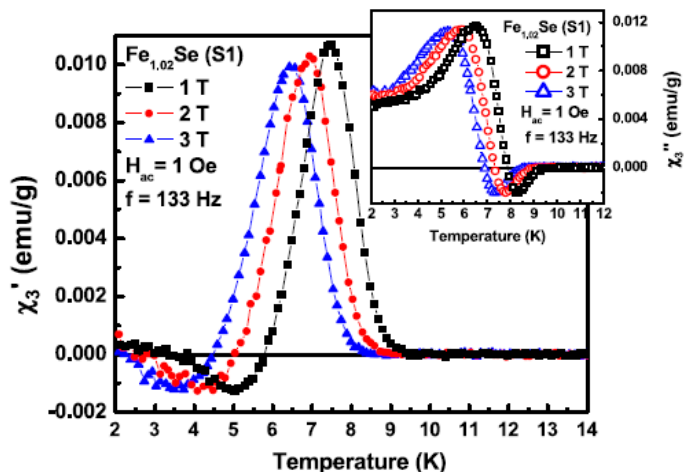


Фиг.25. Температурната зависимост на χ'_3 при $H_{ac} = 1$ Oe и $f = 133$ Hz за кристала $Fe_{1.02}Se$ (S2). Областта оцветена в сиво е индикация за присъствието на геометричен бариер.

Смяната на знака на $\chi'_3(T)$ е предизвикано от смяна на доминиращия механизъм от повърхностен пининг към обмен пининг [104] и обикновено се проявява при ниски честоти. С нарастване на честотата сигналът дължащ се на геометричния бариер изчезва, заради доминацията на другите динамични режими (главно FC) [105, 106].

Разгледаните до тук зависимости на АС магнитна възприемчивост бяха получени при отсъствие на постоянно магнитно поле ($H_{dc}=0$). За да установим неговото влияние върху фундаменталната и третата хармоника наред с АС магнитно

поле $H_{ac} = 1$ Oe и $f = 133$ Hz беше приложено и постоянно магнитно поле $H_{dc} = 1$ T, 2 T, 3 T. Ефекта на DC полето върху χ_1' и χ_1'' се изразява в очакваното разширяване на прехода и преместването му към по-ниските температури. На Фиг. 26 е представен ефекта на DC полето върху компонентите на третата хармоника. Нарастването на постоянното поле води до отместване към по-ниските температури, както на реалната така и на имагинерната част на третата хармоника. Наблюдава се слаба промяна на височината и ширината на положителния пик и отсъствие на промяна на стойностите на отрицателния пик. Това показва, че установеното критично състояние е доминиращо при избраната ниска честота и има много малък принос от динамични процеси. Наблюдаваното поведение на третата хармоника е подобно на това за класически свръхпроводими материали (сплави на Nb) и за ВТСП [66, 73].

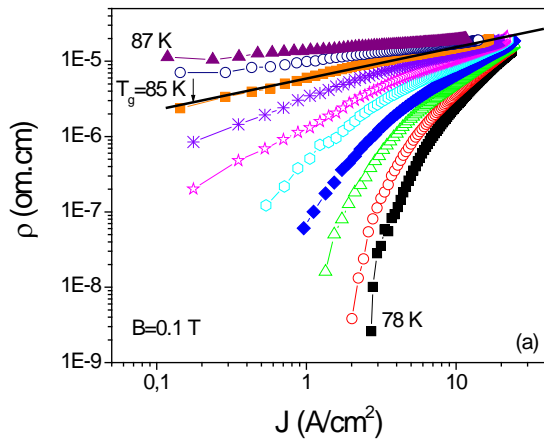


Фиг.26. Температурната зависимост на χ_3' при $H_{dc} = 1$ T, 2 T и 3 T и фиксирано $H_{ac} = 1$ Oe и $f = 133$ Hz за кристала $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}$ (S1). Вмъкването показва температурната зависимост на χ_3'' при същите условия.

В същност промяната на амплитудата на AC магнитното поле при ниски честоти води до доминиране на критичното състояние и малък принос на динамичните режими (основно FC). С увеличаване на честотата се наблюдава преход от стабилен пининг към доминиране на динамичните процеси (от FC до FF).

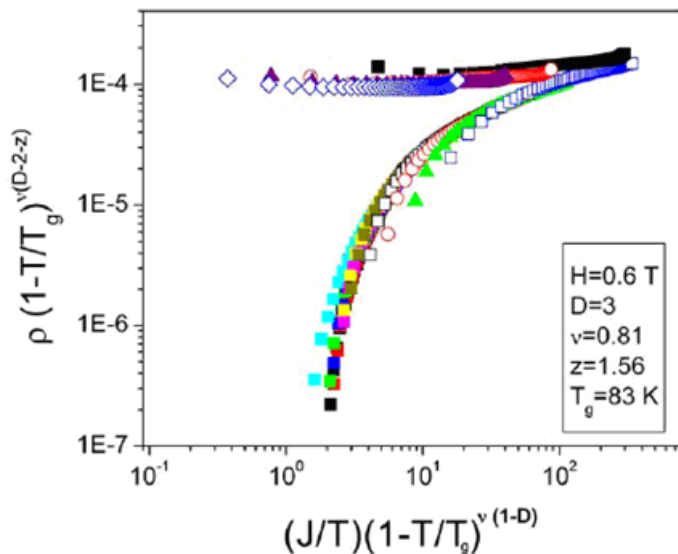
При ВТСП флуксидната решетка е по-неподредена в сравнение с класическите свръхпроводници. Заради малката дължина на кохерентност съществува голям брой дефекти с атомарни размери, които са ефективни центрове на пининг [107]. Предполага се, че в подобна обемна неподредена система съществува фазов преход от втори род с рязки граници между термодинамичните фази флукс-стъкло и флукс-течност [107, 108]. Фазата флукс – стъкло се характеризира с $\rho_{lin} = (E/J)_{J \rightarrow 0} = 0$, нелинейна I-V характеристика и се разглежда като „истински” свръхпроводник, докато за фазата флукс-течност е характерно наличието на не нулева стойност на ρ_{lin} и линейна I-V характеристика.

За да потвърдим съществуването на двете фази в образците $\text{Y}_{0.975}\text{Ca}_{0.025}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ние изследвахме I-V характеристики при фиксирано магнитно поле и различни температури. На Фиг. 27 в двойно логаритмичен мащаб е представена зависимостта $\rho(J)$ при различни температури.



Фиг.27. ρ - J зависимостите за образец $Y_{0.975}Ca_{0.025}Ba_2Cu_3O_{7.8}$ при $B=0.1$ Т и различни температури.

От фигурата се вижда отрицателния наклон на кривите при ниски температури, характерен за флукс-стъкло фазата. Най-добър линеен фит се получава на зависимостта при $T=T_g=85$ К и това е всъщност температурата на прехода към флукс-течност фазата. При подходящо мащабиране на волт-амперните характеристики те почти се събират в една зависимост (при ниските температури) описваща флукс-стъкло фазата и във втора зависимост (при по-високите температури) описваща флукс-течност фазата, както това е показано на Фиг.28 за образца $Y_{0.975}Ca_{0.025}Ba_2Cu_3O_7$.



Фиг.28. Мащабирано представяне на волт-амперните характеристики получени при $B=0.6$ Т за образца $Y_{0.975}Ca_{0.025}Ba_2Cu_3O_7$.

Изследваните образци са поликристални и Са субституирани. Те притежават относително добри интергрануларни връзки и ние приемаме размерността на системата $D=3$. Критичните експоненти ν и z бяха определени за няколко различни стойности на магнитното поле. Беше установено, че в съгласие с модела [107, 108] z почти не зависи от полето и за двата образца. Съществува обаче известна разлика между стойностите на z за двата образца: $z \sim 3$ за образца $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7.8}$, който има по-малък размер на зърната и $z \leq 2$ за образца $Y_{0.975}Ca_{0.025}Ba_2Cu_3O_7$, който има

по-голям размер на зърната. Това потвърждава известната морфологична зависимост на \mathbf{z} и за Ca субституираните образци.

Подобен колапс на волт-амперните характеристики в две криви беше наблюдаван и за кристали $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}$ при $B = 3 \text{ T}$, а температурата на смяна на кривината от отрицателна (флуks-стъкло) към положителна (флуks-течност) беше определена на $T_g = 10.5 \text{ K}$.

В **Глава 4** се разглеждат интра- и интер- грануларните свойства на купратите и желязо базираните свръхпроводими материали (в частност FeSe). Грануларната природа на ВТСП е голямо препятствие пред тяхното практическо приложение. Затова задълбоченото изучаване на проблемите свързани с границите на зърната, интергрануларния транспорт и начините за неговото подобряване е от особена важност. Ние сме изследвали някои аспекти на интра- и интер- грануларните свойства на 1-2-3 свръхпроводимата система и на FeSe и сме използвали добавката на Ag като полезен метод за подобряване на интергрануларните връзки.

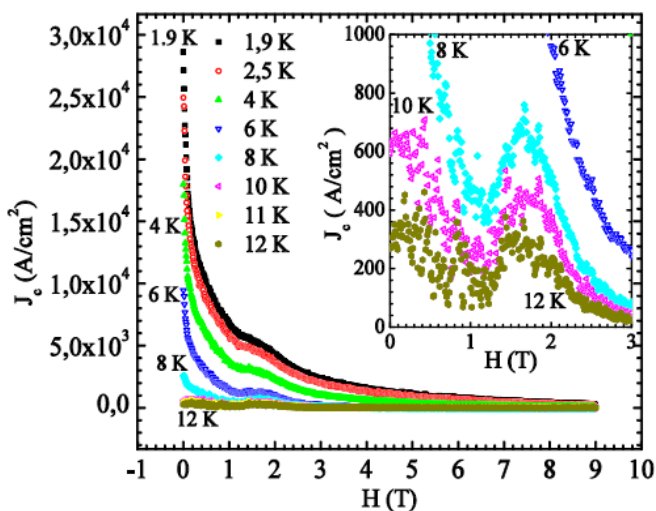
Химическите субституции създават наноразмери дефекти, сравними с дължината на кохерентност. Така се увеличава плътността на дефектите притежаващи способността да захващат флуксоните и да ги задържат, което увеличава плътността на критичния ток [109]. Ние сме изследвали интрагрануларния ток на серия поликристални образци $\text{Y}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0; 0.05; 0.20; y=0; 0.025; 0.05; 0.25$) при субституция на Y с магнитен елемент (Pr), с немагнитен (Ca) и при едновременната субституция и с двата. Установихме, че субституция с малки количества Pr ($x=0.05$) или Ca ($y=0.025$) увеличава почти еднакво ширината на хистерезисната крива (респективно интрагрануларния ток) в сравнение с не субституирания образец. Субституцията на Y с по-големи количества Pr ($x=0.20$) или Ca ($y=0.25$) свива хистерезисната крива и респективно намалява интрагрануларния ток. Изглежда, че еднакъв деструктивен механизъм действа във втория случай не зависимо от вида на субституцията (магнитна, немагнитна). Като се има предвид, че интрагрануларният ток се определя от силата на пининг възникваща в резултат на въведените от субституцията дефекти и от декуплиращия ток ($J_d \sim H_c/\lambda$) може да се предполага, че последния има решаващо значение. Вероятно това се дължи на факта, че в субституираните образци намалява термодинамичното критично магнитно поле и расте дълбочината на проникване [110, 111].

Изследвахме поведението на зависимостта $M(H)$ при различни температури и за кристали $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}$. Заради присъствието на феромагнитната хексагоналната фаза (~18%) в образеца $M(H)$ има типичната за магнитните материали форма. Необходимо е да се отдели приноса на магнитната фаза от приноса на свръхпроводимата. След като е определена точно критичната температура зависимостта $M(H)$ се записва при $T > T_c$ (в нашия случай $T=15 \text{ K}$). Получената $M(H)$ зависимост отразява приноса само на магнитната фаза. Всички останали хистерезисни криви получени при температури $T < T_c$ се корегират, за да се получи приноса на свръхпроводимата фаза. Използвайки модела на Бийн от получените хистерезисни криви определяме интрагрануларния ток, като функция на магнитното поле при различни температури – Фиг. 29 или като функция на температурата при различни магнитни полета – Фиг.30. От Фиг.29 се вижда един доста шумов сигнал, който показва аномален „пик ефект”. За да се обясни това поведение, температурната зависимост на тока беше внимателно изследвана особено в областта на „пик ефекта”. Различни модели бяха използвани, за да се

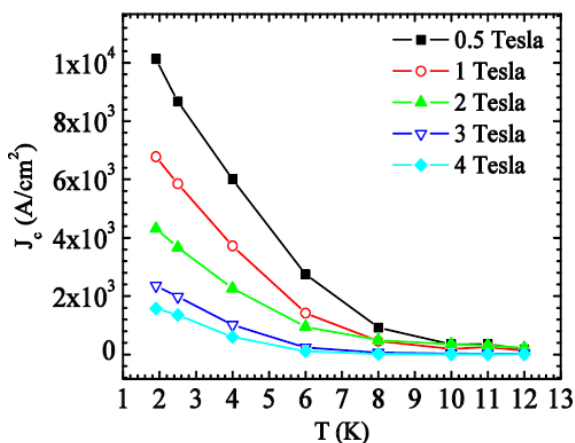
фитват зависимостите $J_c(T)$. Най-добър фит се получи при използване на зависимостта:

$$J_c = J_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 e^{-cT} \quad (4)$$

описваща кристала като система от свръхпроводник – нормален метал – свръхпроводник (S-N-S) Джозефсонови преходи и базирана на теорията на Де Жен за проксимити ефекта [112]. J_0 представлява критична плътност на тока характерна за материала. Като имаме предвид сложната морфология на кристала приемаме, че той се състои от отделни зърна със S-N-S връзка между тях, които формират домейн. Връзката между домейните е също на базата на S-N-S преходи. Така стойността J_0 има смисъл на интрагрануларен критичен ток (характеристика на материала), а J_c е интер-домейн ток. Приноса на тези два типа критичен ток в кривата на намагнитването формира наблюдавания псевдо „пик ефекта” представен на Фиг.29.



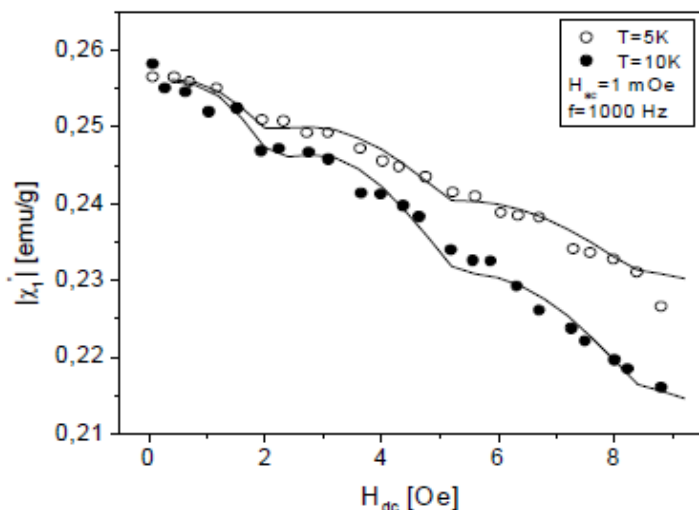
Фиг. 29. Критичната плътност на тока J_c като функция на магнитното поле при различни температури. Въмъкването показва увеличено началото на кривите и факта, че J_c не е нула дори при $T=12$ К.



Фиг. 30 Температурната зависимост на J_c при различни магнитни полета. Линиите са само ориентир за очите.

С цел подобряване на интергрануларните връзки в поликристални образци $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ към тях беше добавено различно количество Ag. Установено беше чрез изследване на зависимостта $J_c(T)$, че в образците без сребро интергрануларните връзки са от вида свръхпроводник-изолатор-свръхпроводник (S-I-S). Добавката на сребро води до формиране на нов тип интергрануларни връзки в материала и те са от вида S-N-S. Като използвахме теорията развита за едичен Джозефсонов преход ние се опитахме да интерпретираме израза за критичния ток представен като функция на температурата, сечението и дебелината на нормалния слой за случая на поликристален образец. При малки концентрации на Ag дебелината на нормалния слой между зърната е малка (до няколко пъти ξ) и това подобрява връзките между зърната и критичния ток расте. Може да се счита, че нараства и ефективното сечение т.е. все повече зърна се свързват помежду си чрез S-N-S преходи. С по нататъшното покачване на концентрацията на Ag се увеличава дебелината на нормалния метал между зърната и когато тя значително превиши дължината на кохерентност връзката между част от зърната се нарушава и критичния ток започва да намалява.

Грануларният характер на купратите е демонстриран нагледно чрез изследване на реалната част на фундаменталната АС магнитна възприемчивост, като функция на магнитното поле при различни достатъчно ниски температури. Резултатът е показан на Фиг.31. Възприемчивостта намалява с полето с видими осцилации, заради

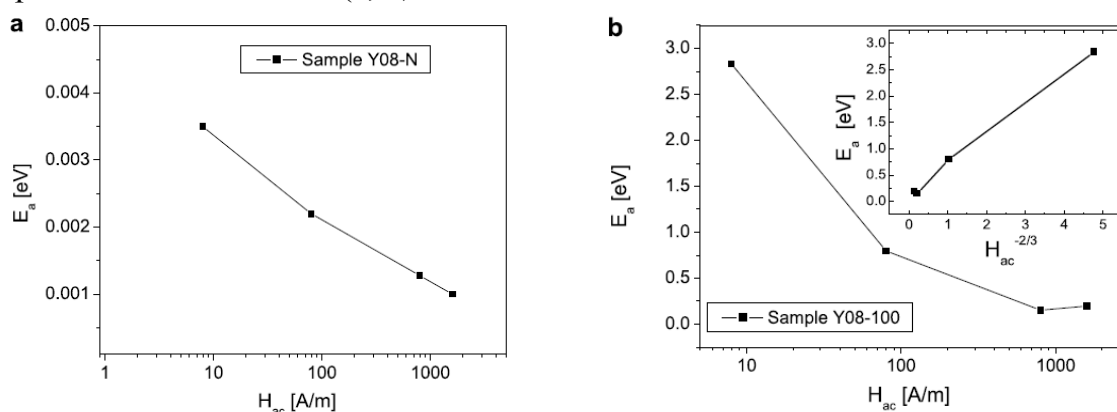


Фиг.31. Поведението на модула на χ_1' като функция на магнитното поле при $T=5$ K и 10 K за образца La123. Линиите представят апроксимация на експеримента с теоретичната зависимост $\sin(x)/x$ подходящо нормализирана и увеличена.

ефектите на Джозефсон, както в образца La123, така и в образца La123+20 тегл % Ag. Осцилациите се подтискат с увеличаване на полето и температурата, заради прекъсване на връзките между зърната.

Подобна трансформация на вида на интергрануларните връзки от S-I-S в S-N-S беше наблюдавана и в Ca субституирани образци съответно слабо легиран $(Y(Ca)BCO$ синтезиран в азотна атмосфера) и свръхлегиран $(Y(Ca)BCO$ продължително оксидиран). Изследвана беше зависимостта $\chi_1'(T)$ при изменение на амплитудата на АС магнитно поле. При увеличаване на H_{ac} тази зависимост се отмества към по-ниските температури. Това отместване се използва за определяне на температурната

зависимост на интергрануларния ток, $J_c(T)$. Получените зависимости добре се апроксимират с линеен фит (подказващ наличието на S-I-S тип интергрануларни връзки) за слабо легирания образец и с квадратичен фит (подказващ наличието на S-N-S тип интергрануларни връзки) за свръхлегирания образец. Едно възможно обяснение на наблюдавания S-N-S тип интергрануларни връзки е сегрегацията на Ca по границите на зърната, чийто ефект е подобен на ефекта на добавеното сребро. Разбира се от съществено значение е и увеличението брой на носителите по границите на зърната, дължащо се на присъствието на Ca. Използвайки отместването на пика на $\chi_1''(T)$ при изменение на честотата определихме енергията за TAFF в двата образца и това беше направено при различни стойности на амплитудата на AC магнитното поле. Зависимостта на енергията на активация от магнитното поле за двата образца е представена на Фиг.32 (a, b).

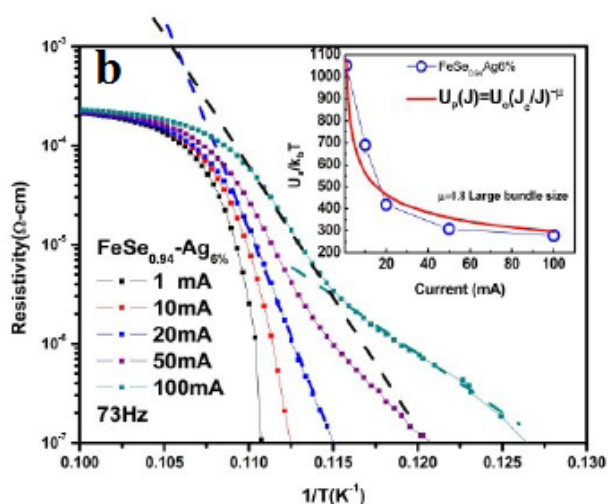


Фиг. 32 (a) Активационната енергия като функция на амплитудата на AC магнитно поле за слабо легирания образец. (b) Същата зависимост за свръхлегирания образец. Вмъкването показва активационната енергия като функция на $H_{ac}^{-2/3}$.

Наблюдаваната зависимост на E_a от магнитното поле за слабо легирания образец е характерна за 2D флукоидна система [113]. Този резултат корелира с малката концентрация на носителите, по-голямата дължина на параметъра ξ на елементарната клетка и силната анизотропия на образца. Обратно в свръхлегирания образец зависимостта на E_a от магнитното поле съответства на 3D флукоидна система [114]. Всъщност този резултат показва, че съществува тясна връзка между интергрануларния критичен ток и интергрануларната флукс динамика. Слаболегираният образец притежава ниска активационна енергия, S-I-S интергрануларни връзки и 2D (pancake) флукоидна система. При свръхлегирания образец активационната енергия е по-голяма, интергрануларните връзки са от вида S-N-S и флукоидната система е 3D. Всъщност Ca субституция не само увеличава концентрацията на носителите, но подобрява интергрануларния критичен ток и флукс пининг.

Изследвано е влиянието на добавката на Ag (0, 4, 6, 8 и 10 тегл. %) и в свръхпроводимата система $FeSe_{0.94}$. Ефектът на Ag се изразява в повишаване на критичните параметри (T_c , H_{irr} и H_{c2}) и подобряване на други свръхпроводими характеристики, като оптимални резултати бяха получени за образца $FeSe_{0.94} + 6$ тегл. % Ag. За този образец е изследвана зависимостта на съпротивлението от температурата при нарастване амплитудата на приложения променлив ток. Наблюдавано беше очакваното разширяване и отместване на свръхпроводимия

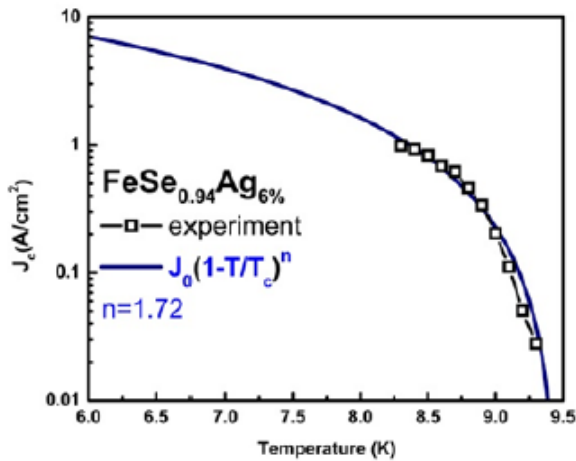
преход към по-ниски температури с увеличаване на I_{ac} . Това е свързано с нарастване на индуцираното магнитно поле, когато амплитудата на тока расте. Резистивният преход е повлиян от динамиката на флукоидите проникнали в образеца. Представяйки зависимостта в координати $\ln(\rho)$ като функция на $1/T$ се очаква линейна зависимост съответстваща на TAFF област [115]. Тази зависимост е представена на Фиг.33 и наистина за малките амплитуди на тока ($I_{ac}=1-10-20$ mA) се наблюдава област на линейна зависимост. При по-високите амплитуди на тока $I_{ac}=50$ and 100 mA, обаче се формира двустъпален преход. Второто стъпало е свързано с флукоидната динамика в интергрануларната област при ниски температури последвано от преход към интрагрануларната област при по-висока температура [116]. Подобно поведение е наблюдавано и в оксипниктидната система $NdFeAsO_{0.88}F_{0.12}$ [117], където дискутирания преход се активира при подобни стойности на амплитудата на тока. Всъщност при купратите влиянието на слабите връзки се активира при много по-малки стойности на приложени ток (μA) [116, 118].



Фиг.33. Зависимостта на съпротивлението от $1/T$ при различни стойности на амплитудата на тока. Вмъкването представя зависимостта на активационната енергия за TAFF от амплитудата на тока.

Като се използва Арениус представянето на Фиг.33 е определена активационната енергия и е представена нейната зависимост от амплитудата на тока. Най-добър фит на експеримента се получава със зависимостта $U_p \propto U_0 \left(\frac{J_c}{J} \right)^{-\mu}$ при $\mu=0.8$, което е признак на доминирането на колективен пининг на снопчета от вихри с голям размер [119].

Базирайки се на волт-амперните характеристики е определена температурната зависимост на J_c в близост до T_c . Тя е представена на Фиг.34. Получената зависимост е нелинейна и е апроксимирана с функция от вида $J_c = J_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^n$ като $n=1.72$. Тази стойност е между $n=1.5$ [120] типична за Джозефсонови преходи от вида микро-мост и $n=2$ съответстваща на проксимити ефект и преходи от вида SNS.



Фиг.34. Температурна зависимост на критичния ток за образец $\text{FeSe}_{0.94} + 6$ тегл. % Ag. Плътната линия представя апроксимация от вида $J_c = J_0(1-T/T_c)^n$.

Последното корелира с ефекта на добавеното сребро, което подобрява интергрануларните връзки. Оценката на критичния ток показва, че неговата стойност е много ниска $J_c \sim 1 \text{ A/cm}^2$. Всъщност тока е определен при температури по-ниски, но много близки до критичната, което е едно от обясненията за ниската му стойност. Трябва да добавим още ниската плътност на поликристалните образци и произволната ориентация на кристалитите, които също понижават тока.

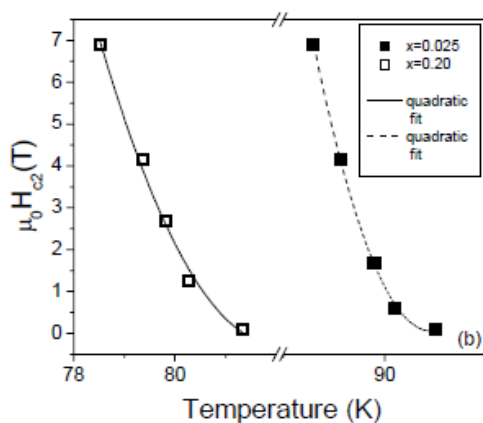
В **Глава 5** се обсъждат критичните параметри на изследваните образци – критична температура, критично магнитно поле и критичен ток. Съгласно микроскопичната теория на конвенционалните свръхпроводници, критичната температура зависи от силата на електрон-фононното взаимодействие (λ), Кулоновото отблъскване (μ^*) и характеристичната фононна честота (Ω). Този резултат корелира с установения изотопен ефект, който пък подсказва че свръхпроводимостта е свързана не само с електронната система, но и с вибрациите на решетката. В рамките на теорията за слабо електрон-фононно взаимодействие е намерена горна граница на T_c , която може да се достигне чрез този механизъм на удвояване [121-123]. Намерени са обаче свръхпроводими материали с големи стойности на λ , например : $\lambda \approx 2.1$ за $\text{Pb}_{0.65}\text{Bi}$ и $\lambda \approx 2.6$ за $\text{AmPb}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}$ [123]. Всъщност ако материала се характеризира с големи стойности на λ и Ω едновременно той може да има доста високи стойности на T_c . Важна разлика между конвенционалните свръхпроводници и ВТСП е тази, че при конвенционалните свръхпроводници всички носители кондензират, когато температурата се понижи под T_c . Това не е така при ВТСП. При слабо легираните образци с нарастване на концентрацията на носителите T_c расте, докато при свръхлегираните с нарастване на концентрацията на носителите T_c намалява, заради нарастване на броя на не сдвоените носители. Независимо, че купратите са открити отдавна скоро беше установено, че нивото на допинг оказва влияние върху повърхността на Ферми. Установено беше, че повърхността на Ферми в слабо легираните $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [124] и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ [125] съдържа малки джобове, за разлика от нейната форма в режим на свръхлегиране, която е цилиндрична [126]. Предложеният модел с два типа носители в купратите [6-125] показва важно сходство между тях и желязо базираните свръхпроводници. В контекста на сравнението нека

отбележим и подобиеето между параболичната зависимост $T(p)$ при купратите и зависимостта на T_c от концентрацията на Ag при $FeSe_{0.94}+Ag$ (Fig.2.11). Всъщност максималното нарастване на T_c при добавяне на Ag е само около 2 K в сравнение с образеца без Ag, но то представлява повече от 20% повишение. Това показва, че подобно на купратите критичната температура на FeSe също силно зависи от концентрацията на носителите. Класическите свръхпроводници обикновено имат един тип носители. Откриването на MgB_2 и причисляването му към конвенционалните свръхпроводници показва, че те могат да притежават и два типа носители. В този смисъл MgB_2 се превърна в своеобразен мост към неконвенционалните свръхпроводници, за които са характерни два типа носители. Дали това е необходимо условие за повишаване на T_c за сега е неясно.

Второто критично магнитно ($B_{c2} = \mu_0 H_{c2}$) е важна характеристика, както от фундаментална така и от практична гледна точка. Съгласно теорията на Гинсбург-Ландау то е свързано с дължината на кохерентност ($B_{c2}(0) = \Phi_0/2\pi\xi^2$) и тя може да бъде определена ако $B_{c2}(0)$ бъде оценено. Това обикновено се прави с помощта на формулата на Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) [127]:

$$B_{c2}(0) = 0.69 T_c \left. \frac{dB_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c} \quad (5)$$

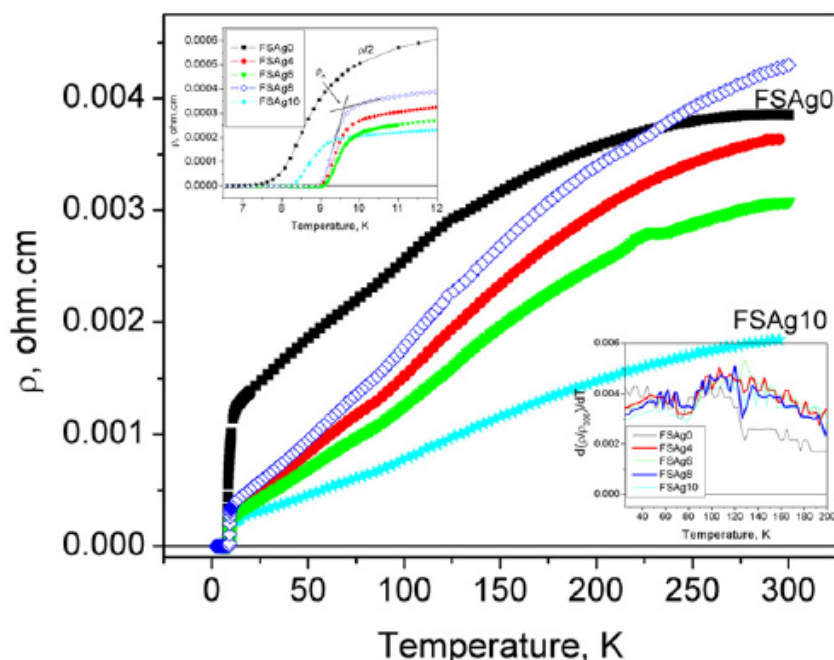
Трябва да отбележим обаче, че WHH теорията се отнася за класическите свръхпроводници със сдвояване от s тип и трябва да се прилага при ВТСП с определено внимание. Друг проблем при определяне на B_{c2} от транспортни и магнитни измервания е свързан с големите термични и квантови флукуации във ВТСП (допълнително усилен в магнитно поле) [128]. За да се преодолее необходимостта от много силни магнитни полета резистивния преход в купратите се изследва в образци с понижени T_c и $B_{c2}(0)$, каквито са слабо или свръхлегираните образци. Ние изследвахме поликристални Ca субституирани образци $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с различна степен на свръхлегиране $x=0.025$ и $x=0.20$. За да се установи влиянието на нивото на легиране върху линията на не обратимост, $B_{c2}(T)$ линията и дължината на кохерентност изследвахме зависимостта $\rho(T)$ при различни магнитни полета. При определяне линията на необратимост използвахме критерия $0.01 \cdot \rho_n$ (ρ_n – съпротивлението в нормално състояние), а за $B_{c2}(T)$ линията – критерия $0.9 \cdot \rho_n$. Оказа се, че линията на необратимост и $B_{c2}(T)$ линията са по-близко разположени една до друга за образеца с $x=0.025$, което се съгласува с направения по-рано извод за по-силен пининг в този образец. На Фиг. 35 са представени $B_{c2}(T)$ линиите за двата образца.



Фиг.35. Зависимостта на второто критично магнитно поле от температурата в близост до T_c за двата образца с $x=0.025$ и $x=0.20$.

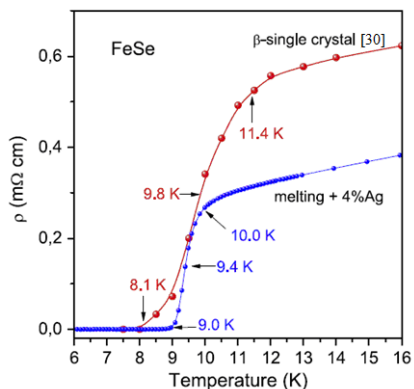
Трябва да отбележим положителната кривина на тази зависимост в близост до T_c , което е в противоречие с предсказаното от WHH модела за конвенционалните свръхпроводници. Това може да се приеме като едно указание за неконвенционалния характер на свръхпроводимостта в изследваните образци и като резултат от d – вълновата симетрия на параметъра на подреждане [129]. Беше установено, че $V_{c2}(0)$ намалява, а дължината на кохерентност расте с увеличаване степента на легиране. Това потвърждава предположението, че важни характеристики на купратите зависят от концентрацията на носителите.

Изследвана е $\rho(T)$ зависимостите на поликристални образци $FeSe_{0.94}$ без и с добавка на различно количество Ag (0, 4, 6, 8 и 10 тегл. %) в присъствието на магнитно поле (0 – 14 T). Преди да използваме тези зависимости за определяне на второто критично магнитно поле ще обсъдим някои важни техни особености. На Фиг. 36 са представени зависимостите $\rho(T)$ при $H=0$ за изследваните образци. Наблюдава се характерна неравност на съпротивлението в нормално състояние около 90 K. Това се свързва със структурен преход от тетрагонална (при стайни температури) към орторомбична кристална структура при ~ 80 K.



Фиг.36. Температурната зависимост на съпротивлението на образци $FeSe_{0.94}$ без и със сребро. Вмъкването от ляво показва увеличен свръхпроводимия преход, а от дясно – температурната зависимост на производната на съпротивлението.

Отпечатъка на този структурен преход добре се вижда на температурната зависимост на производната на съпротивлението, както за образца без Ag, така и за образците с различна добавка на Ag. Трябва да отбележим още чувствителното понижаване на съпротивлението на образците с добавка на Ag. На вмъкната от ляво графика се вижда, че съпротивлението на образца без Ag е редуцирано 2 пъти, за да попадне в скалата на съпротивлението на образците със Ag. Това чувствително понижение на съпротивлението на образците със Ag се дължи, както на отсъствието на хексагоналната фаза, така и на свързаните чрез проксимити ефекта зърна. Последното осигурява обемна свръхпроводимост в най-висока степен. На Фиг.37 е представена зависимостта на $\rho(T)$ за монокристал и поликристален образец $FeSeAg_4$.



Фиг.37. Сравнение на свръхпроводимия преход на монокристал [130] и FeSeAg4.

Съпротивлението в нормално състояние и ширината на прехода за образеца FeSeAg4 са по-малки от тези на монокристала, а $T_c(\rho=0)$ е с $\sim 1\text{K}$ по-висока от тази за монокристала. Прави впечатление и линейната зависимост на $\rho(T)$ в интервала ($T_c - 90\text{ K}$). Подобно поведение е характерно и за купратите над T_c . Двата типа ВТСП показват поведение над T_c различно от това на Ферми течностите. За Ферми течностите електрон – електронното разсейване доминира и зависимостта на съпротивлението от температурата е от вида T^2 при ниски температури. Друг интересен и неочакван резултат е чувствително увеличение на магнитосъпротивлението (МС) регистрирано особено в образците със Ag. Данните от магнитосъпротивлението са дадени на Фиг.38 в известното Кохлер представяне ($\Delta\rho/\rho_0$ като функция на $B.\rho(300\text{K})/\rho_0$). За Ферми течности, зависимостите на МС от магнитното поле при различни температури, представени в Кохлер координати се събират в една линия. От Фиг.38 се вижда, че Кохлер представяне не съществува за образеца FeSeAg4. Подобен резултат беше получен и за образеца FeSeAg8. Отсъствието на Кохлер плот е още едно указание, че поведението на образеца е различно от това на Ферми течност. Това корелира с установената чрез теоретични разглеждания многозонна структура на този материал [127]. Обсъдените особености (линейна $\rho(T)$ зависимост над T_c ; поява на МС; отсъствие на Кохлер представяне) са указание за поведение несъвместимо с това на Ферми течност, наличие на многозонна структура и нарушаване баланса между електроните и дупките. Тези свойства предполагат един неконвенционален характер на свръхпроводимостта в FeSe.

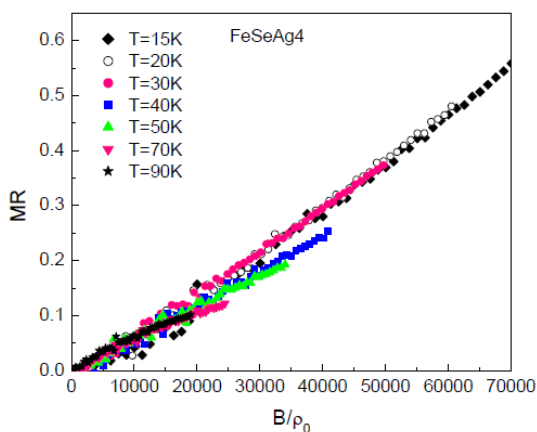
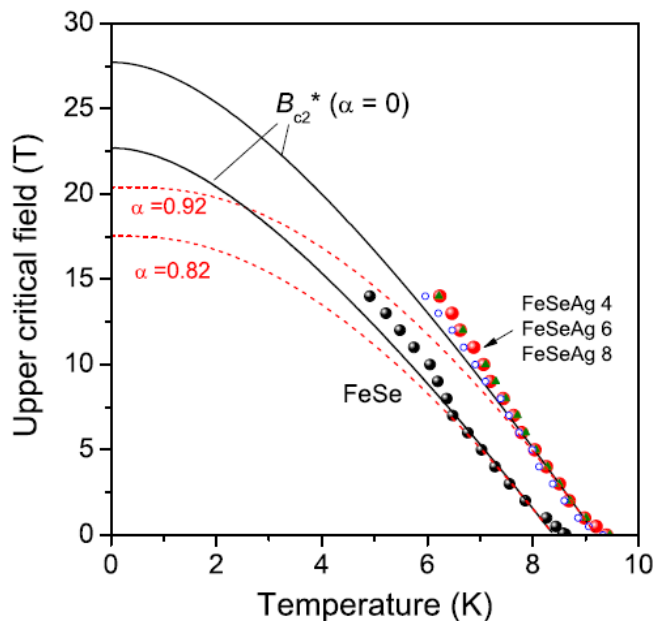


Fig.38. Кохлер представяне за образеца FeSeAg4.

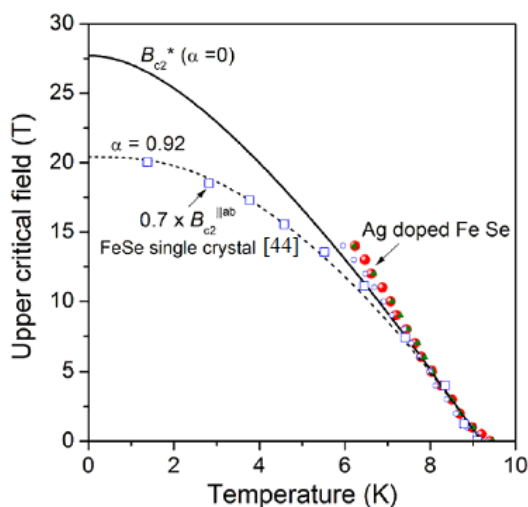
Връщайки се към въпроса за второто критично магнитно поле нека разгледаме представените на Фиг.39 $B_{c2}^{50}(T)$ зависимости, където данните за всички образци са получени при използване средата на свръхпроводимия преход – $0.5\rho_n$. За образците с добавка на Ag $B_{c2}^{50}(T)$ линиите се отместват към по-високите полета, в сравнение с образеца без Ag. $B_{c2}^{50}(T)$ линиите за образците с Ag почти съвпадат. Подобно на друг многозонен свръхпроводник, MgB_2 [131], $B_{c2}(T)$ линиите показват положителна кривина в близост до T_c и линейно поведение при по-ниски температури. $B_{c2}(T)$ линиите бяха фитвани с WHH приближение за еднозонен класически свръхпроводник. Черните плътни линии на Фиг.39 представят фит при отчитане влиянието само на орбиталния ефект на разрушаване на Куперовите двойки.



Фиг.39. Температурната зависимост на второто критично магнитно поле за нелегирания образец (черни кръгчета) и легираните със Ag образци (червени кръгчета – FeSeAg4, зелени триъгълници – FeSeAg6 и сини кръгчета – FeSeAg8). Черните линии маркират WHH фит с Маки параметър $\alpha=0$, а червените пунктир с $\alpha=0.82$ и 0.92 .

Силното магнитно поле разрушава куперовите двойки (респективно свръхпроводимостта) по два начина: орбитален ($B_{c2}^*(0)$) и спинов ($B_p(0)$), като параметъра на Маки $\alpha = \sqrt{2} B_{c2}^*(0)/B_p(0)$ определя тяхната относителна сила. Едната черна линия е фит към данните за образеца без Ag, а другата е общ фит към данните за всички образци със Ag. И в двата случая добро съгласие между експеримента и фит кривата се наблюдава за полета до 5-7 Т. При по-високи полета експерименталните данни превишават пресметнатото орбиталното $B_{c2}^*(T)$ ($\alpha=0$), като резултат от многозонната структура на изследваните образци. При отчитане приноса и на спиновия механизъм за разрушаване на Куперовите двойки се очаква едно “заравняване” на зависимостта при ниски температури (червените пунктирни линии). Експерименталните данни обаче показват отклонение от това поведение, заради многозонния характер на образците в експериментално достижимия обхват от полета. Подобно “заравняване” обаче е наблюдавано за монокристали, когато приложеното магнитно поле $H \parallel ab$ и достига стойности доста по-големи от тези в нашия експеримент. На Фиг.30 се сравняват $B_{c2}(T)$ линиите на монокристал FeSe и на поликристални образци FeSe със Ag. Стойността на критичната температура е почти

еднаква в двата случая, но $dB_{c2}/dT \sim -6.2$ Т/К (в близост до T_c) е по-голяма с един фактор 1.4 в сравнение с тази на образците със Ag. За да сравним формата на $B_{c2}(T)$ (получена чрез фит с $\alpha=0.92$) и данните за монокристала, последните бяха мащабирани с един коефициент $1/1.4 \sim 0.7$. От Фиг.30 се вижда, че точките получени за монокристала (за случая $H \parallel ab$) много добре се описват с модела на WHH при $\alpha=0.92$. Слабо отклонение се забелява само около 6 К свързано с многозонната структура, но “заравняване” при ниски температури е видимо и то е индикация за доминиращата роля на втория механизъм на разрушаване на Куперовите двойки известен като спинов или Паули предел. Следователно чрез допинг на поликристалните образци FeSe със Ag е получена зависимост $B_{c2}(T)$ подобна в известен смисъл на тази за монокристал при $H \parallel ab$. Всъщност използвайки “onset” сигнала на свръхпроводимия преход ($\rho(T)$) за поликристалните образци получаваме $B_{c2}(T)$ линия, чийто производна в близост до T_c е $dB_{c2}/dT \sim -5.5$ Т/К, което се



Фиг.30. Температурната зависимост на второто критично магнитно поле за образците със Ag (червени кръгчета – FeSeAg₄, зелени триъгълници – FeSeAg₆ и сини кръгчета – FeSeAg₈).

Линиите представят апроксимации по WHH модела (плътната за $\alpha = 0$, а пунктирната - $\alpha = 0.92$ и мащабирана с фактор 1.4). За сравнение са приведени данните за монокристал FeSe [132] означени със сини квадратчета.

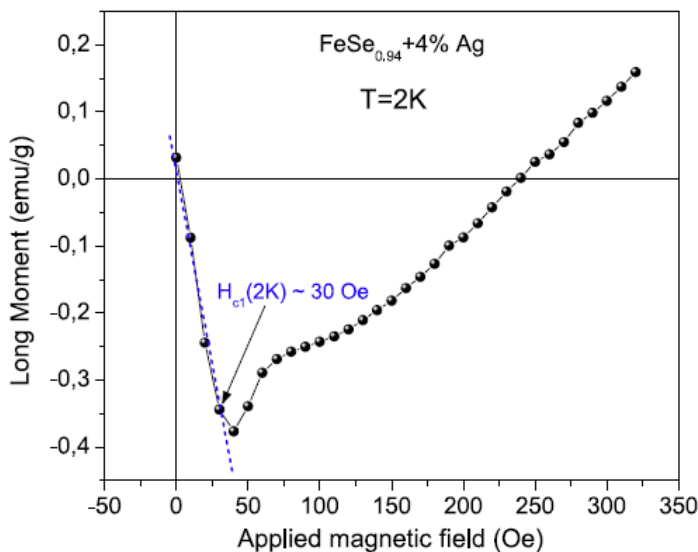
доближава до стойността за монокристала $dB_{c2}/dT \sim -6.2$ Т/К (при $H \parallel ab$). Това означава, че стойностите на B_{c2} определени за поликристалните образци от началото на резистивния преход са свързани със сигнал от онези кристали, чийто ab равнина е успоредна на приложеното поле. В Таблица 4 са приведени конкретните стойности на критичната температура и производната на $B_{c2}(T)$ линията определени в точките на 50% и 90% от височината на свръхпроводимия преход, стойностите T_c^* , $B_{c2}^*(0)$, $B_p(0)$ и α използване при фит процедурата. От таблицата се вижда, че в образците със сребро орбиталния и спинов лимит се увеличава в сравнение с образца без Ag. Стойностите на орбиталния лимит обаче остават по-малки от тези на спиновия и за двата типа образци, което означава, че определящ за второто критично магнитно поле е орбиталния механизъм на декуплиране.

Таблица 4. Критичната температура определена по критерия $0.5\rho_n$ и $0.9\rho_n$, производната на съответните $B_{c2}(T)$ линии в близост до T_c , както орбиталния ($B_{c2}^*(0)$) и спинов лимит ($B_p(0)$), параметъра на Маки и критичната температура T_c^* използвани при фита.

Sample	T_c^{10} (K)	dB_{c2}^{90}/dT (T/K)	T_c^{50} (K)	dB_{c2}^{50}/dT (T/K)	T_c^* (K)	$B_{c2}^*(0)$ (T)	$B_p(0)$ (T)	α
FeSeAg0	7.9	-4.5	8.6	-3.9	8.4	22.7	39.1	0.82
FeSeAg4	9.2	-5.43	9.4	-4.35	9.2	27.7	42.8	0.92
FeSeAg6	9.2	-5.07	9.5	-4.35	9.2	27.7	42.8	0.92
FeSeAg8	9.1	-5.19	9.3	-4.35	9.2	27.7	42.8	0.92
FeSeAg10	8.4	-5.14	8.8	-4.35				

Като използвахме стойностите на второто критично магнитно поле определихме дължината на кохерентност която се оказа $\xi \sim 10 \text{ \AA}$ (където \AA е параметъра на елементарната клетка). Това показва, че ефектът на слабите връзки в FeSe не може да бъде така силен, както при купратите.

Чрез изследване на $M(H)$ зависимостта при фиксирана температура (Фиг.31) определихме и стойността на първото критично магнитно поле (H_{c1}). При $T=2\text{K}$ първото критично магнитно поле за образца FeSeAg4 беше оценено на $H_{c1}(2\text{K}) \sim 30 \text{ Oe}$.



Фиг.31. Зависимост на магнитния момент от приложеното поле за образца FeSeAg4 при $T = 2 \text{ K}$.

Като използвахме уравнението $H_{c1}(T) = H_{c1}(0)[1 - (T/T_c)^2]$ оценихме стойността на $H_{c1}(0) \sim 31.7 \text{ Oe}$. От уравнението на Гинсбург-Ландау $H_{c1}(0) = [\Phi_0/4\pi\lambda(0)^2] \ln \kappa$, където $\lambda(0)$ е дълбочината на проникване на Лондон, $\kappa = \lambda(0)/\xi(0)$ – е параметъра на Гинсбург Ландау и като използвахме вече определената стойност на $H_{c1}(0)$ определихме $\lambda(0) \approx 326 \text{ nm}$ and $\kappa \sim 104$. За сравнение стойността на $\kappa \sim 72$ за $\beta\text{-FeSe}$ [130]. По-голямата стойност на κ в образците със Ag е резултат от по-голямата дълбочина на проникване в грануларния материал с тънък слой нормален метал по границите на зърната. Високите стойности на κ в образците FeSe показват, че те са типични свръхпроводници от II род.

Подобно на магнитното поле, токът също може да подтисне или да разруши свръхпроводимостта. В свръхпроводниците от II род в смесено състояние, флуксоните проникнали в материала изпитват сила на Лоренц. Тя е перпендикулярна на посоката и пропорционална на амплитудата на приложния ток. При ниски стойности на приложния ток силата на Лоренц успешно противодейства силата на пининг. Когато тока расте, силата на Лоренц расте и става доминираща. Под нейно действие започва дисипативно движение на флуксоните, а стойността на тока, при която то започва е критичната плътност на тока за материала. При по-нататъшно повишаване на тока кинетичната енергия на електроните става по-голяма от енергията на кондензация, Куперовите двойки се разрушават и системата преминава в нормално състояние. Тази стойност на тока се нарича декупираща плътност на тока. Тя е фундаментален параметър на материала наред с критичната температура и второто критично магнитно поле. Съгласно [133] изразът $J_d = (2/3)^{3/2} B_c/\lambda$ може да се използва за оценка на декупиращия ток. Използвайки определените стойности на λ , k и $B_{c2}(0)$ ($B_{c2}(0)=B_c/\sqrt{2.k}$) ние оценихме плътността на декупиращия ток за FeSeAg4 и показахме, че той е от порядъка на 10^{11} Am^{-2} . Стойност от същия порядък се получи и когато използвахме данните за монокристал [130]. В реалните свръхпроводници обаче критичната плътност на тока е винаги по-малка. Критичната плътност на тока за образец FeSeAg6, определена от $\chi_1''(T)_{\text{нас}}$ зависимостите е около $3.5 \times 10^5 \text{ Am}^{-2}$ при 4.5 К. Критичната плътност на тока е силно занижена по няколко причини: отсъствие на текстура на кристалитите, присъствие макар и в малко количество на несвръхпроводима фаза (Ag_2Se) и ниска плътност на образците. Трябва да отбележим обаче стабилността на J_c в магнитно поле за желязо базирани свръхпроводници. J_c достига стойности 5.10^6 A/cm^2 и 4.10^5 A/cm^2 в $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ монокристал [134] и в $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_2\text{As}_2$ [135] съответно при $T=4.2 \text{ K}$. Критичния ток превишава 1.10^5 A/cm^2 в $\text{FeTe}_{0.61}\text{Se}_{0.39}$ при ниски температури [136].

За YBCO типичните стойности на термодинамичното критично магнитно поле и дълбочината на проникване са 0.9 T и 140 nm, съответно [137]. Това дава J_d около 5.10^8 A/cm^2 за ток в **ab** равнината. Обикновено при купратите зависимостта $J_c(H)$ има три режима: начална област, където тока бързо намалява с нарастване на полето, област с линейна зависимост и област, където тока спада до нула.

В конвенционалните свръхпроводници декупиращия ток е от порядъка на $10^{12}-10^{13} \text{ Am}^{-2}$ [138]. Ние изследвахме дисипацията в тънки слоеве NbN при суперпозиция на AC и DC магнитни полета. Добър фит на зависимостта на загубите от амплитудата на AC поле получихме за стойност на тока $J_c = 1.3.10^{11} \text{ A/m}^2$. Това е реалистична стойност за този материал и е само с един фактор 1.5 по-малка от най-високата стойност докладвана за NbN [139]. Тя е доста по-голяма обаче от обсъжданите стойности за купрати и желязо базирани свръхпроводници. Тоа е резултат от голямата стойност на дължината на кохерентност и отсъствието на слаби връзки в конвенционалните свръхпроводници. Доколкото декупиращия ток на тези големи класове свръхпроводими материали се доближават, може да имаме надежда за повишаване на стойността на критичния ток в купрати и желязо базирани свръхпроводници с различни технологични похвати.

В **Глава 6** се обсъждат изследвания свързани с практическото приложение на свръхпроводимостта и свръхпроводимите материали. Това приложение може да бъде в много и различни области: енергетика, околна среда, транспорт, медицина, промишленост, информатика, комуникации и др. Свръхпроводимите устройства

използвани в различни области могат да се разделят на две категории: силнотоккови и слаботокови [140]. Най-важните силнотоккови приложения на свръхпроводимостта са свързани със свръхпроводимите магнити за научно оборудване, за магнитна сепарация в минната индустрия и фармацевцията. Големи свръхпроводими магнити се конструират за ускорители (Large Hadron Collider, CERN) и за контролиран термоядрен синтез (International Thermonuclear Experimental Reactor in Cadarache, France). Maglev е магнитно левитираща влакова система в Япония развиваща скорост до 603 км/час. Слаботокковите приложения се свързват главно с медицината, комуникациите, системи за наблюдение в космическото приборостроене, диагностика на повреди в големи конструкции и др.

След откриване на ВТСП много усилия бяха положени за създаване на свръхпроводими жици и ленти от тези материали необходими за различни технически приложения. Така наречените ленти от първо поколение получени чрез метода окисен прах в тръба (ОРІТ) се базират на свръхпроводимата система Bi-2223 и Bi-2212. YBCO съединението обаче е по-обещаващо с неговите по-високи критични параметри (J_c , H_{irr} и H_{c2}) и по-ниска анизотропия. Бяха създадени ленти от второ поколение базирани на съединението YBCO. Този метод е високотехнологичен, за получаването на текстура на кристалитите се използват специални подложки и технологии за отлагане на буферни слоеве и това оскъпява крайния продукт. При ОРІТ технологията определена текстура се създава естествено при процеса на валцоване на лентите.

Приложението на ОРІТ технологията стартира с YBCO. Свръхпроводимият прах се пакетира в сребърна тръба, която се изтегля и валцова до лента, която се обработва термично в кислородна атмосфера, за да се възстанови кислородното съдържание в свръхпроводимата сърцевина [141]. По този метод бяха получени и изследвани YBCO ленти от различни автори [141-143]. Основен проблем пред технологията е ниската плътност на критичния ток в лентите. За да се постигне текстуриране на кристалитите и по-добри интергрануларни връзки в свръхпроводимата сърцевина се използва израстване от стопилка. YBCO обаче се топи при около 1050 °С, което е повече от температурата на топене на среброто ~ 960 °С. Са субституция в тази система увеличава броя на носителите, подобрява интергрануларните връзки [144] и понижава температурата на топене. В областта на интерфейса на свръхпроводимата сърцевина и сребърната обвивка е възможна дифузия на Ag към сърцевината. За да преценим влиянието на Са субституция и на Ag върху температурата на топене изследвахме серия образци с различно съдържание на Са и 10 тегл. % Ag чрез диференциален термичен анализ. Резултатите са показани в Таблица 5.

От Таблица 5 се вижда, че е възможно значително понижаване на температурата на топене на свръхпроводника, като тя може да стане сравнима с температурата на топене на среброто. Това беше основание да се опитаме да приготвим лента чрез ОРІТ метода със свръхпроводима сърцевина Y(Ca)BCO. За целите на сравнението такава лента беше изготвена и с чиста YBCO сърцевина. Рентгеноструктурният анализ показва много по-висока степен на текстуриране на лентата със сърцевина Y(Ca)BCO, отколкото в тази със сърцевина YBCO. Установена беше и важността на оксидирането при $T=875^{\circ}\text{C}$ след последния деформационен процес. Това отгряване предизвиква леко влошаване на текстурата в лентите и с двата вида сърцевина. Това се дължи на процеса на рекристализация, който става при температура $0.30 - 0.45T_m$.

Таблица 5. Температурата на топене (T_m) и разликата между температурата на топене и температурата на втвърдяване (T_s) за образци само със субституция на Са и за субституирани образци с добавка на сребро 10 тегл. %.

$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	T_m (°C)	$\Delta T = T_m - T_s$
x=0.025	1000	183
x=0.05	992	160
x=0.20	988	155
$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta} + 10wt\% Ag$		
x=0.025	963	176
x=0.05	973	196
x=0.20	975	186

Рекристализацията на сребърната обвивка нарушава частично постигната текстура на свръхпроводимата сърцевина и създава напрежения в нея. Процесът на последното оксидиране обаче е важен от гледна точка на кислородното съдържание. Рентгеноструктурният анализ показва, че след последния деформационен процес свръхпроводимата сърцевина е по-скоро с тетрагонална кристална структура, докато след осидирането при $T = 875$ °C структурата е орторомбична, т.е. възстановено е началното кислородно съдържание в свръхпроводника. Изследването на критичния ток показва на порядък по-висока стойност на тока ($H=0$ и $T = 77$ K) в лентата с $Y(Ca)BCO$ сърцевина, като тази стойност нараства след 2 и след 6 месеца достигайки $733 A/cm^2$. Това се дължи на частичното затопяване на свръхпроводимата сърцевина и на освобождаване на вътрешното напрежение създадено от рекристализацията на Ag. Все пак получените стойности не са достатъчни за практически приложения.

Изследването на променливотоковата магнитна възприемчивост ($\chi'(T)$) на лентите показва двустъпален преход. Като сравним $\chi'(T)$ зависимостите на чисто сребро и на двете свръхпроводими ленти със сърцевини $YBCO$ и $Y(Ca)BCO$ може да заключим, че първият преход (близо до T_c и при ниски честоти) е свързан със свръхпроводимия преход в сърцевината, а втория (при по-ниски температури) е сигнал от сребърната обвивка. Доказателство за това са зависимостите $\chi(T)$ получени за чисто сребро, както и отсъствието на нискотемпературна свръхпроводима фаза в лентите установено чрез изследване на $M(T)$ зависимостта в режим на охлаждане без поле (ZFC) и охлаждане в поле (FC). Свръхпроводимият преход в лентата $Y(Ca)BCO$ е по-тясен, което е указание за по-добри интергрануларни връзки като резултат от присъствието на Са по границите на зърната.

Използването на ялението свръхпроводимост за датиране в археометрията беше предложено от Reich et al. [145]. Методът може да бъде прилаган за оловни артефакти, тъй като оловото е свръхпроводник. При престоя на оловните предмети в почвата те са подложени на корозионно въздействие. Съществува корелация между количеството на корозионните продукти (главно PbO и $PbCO_3$) и времето на престой на предмета в почвата. Чрез контролиран корозионен експеримент на оловни тръби в различни почви за период до 10 години е установено, че темпа на корозия е между $4 \cdot 10^{-5}$ и $6 \cdot 10^{-5}$ cm/година в почви с $pH > 6.5$. В кисели почви този темп е 50 пъти по-голям [146]. При изследване зависимостта $M(H)$ на оловни артефакти при $T < T_c$, като

използваме ефекта на Майснер може много точно може да определим масата на чистия метал, на чието присъствие се дължи свръхпроводимия сигнал. Така изваждайки от масата на целия образец масата на чистото олово ще определим точно и почти недеструктивно (необходимата част за изследване е диск с диаметър 4 мм) масата на корозионните продукти. Зависимостта

$$y(t) = \frac{m_c(t)}{S} = k.t^{\frac{1}{\alpha+1}} \quad (6)$$

(в която $m_c(t)$ е масата на корозионните продукти, S е площта изложена на корозионно въздействие, а стойностите на $\kappa=0.07$ и $\alpha=0.12$ са определени като даващи най-добър фит към определени експериментални данни) се използва за определяне на t - времето на корозия. За налагането на метода в архиметрията е необходимо датирането на множество образци, особено на такива, за които има независими данни (например ако в близост са намерени монети), за да може да се прецени верността на получените резултати. Ние сме изследвали оловни образци от Софийския амфитеатър и от разкопките около операта в Стара Загора. Получените резултати според археолозите изглеждат правдоподобни.

References

- [1] J. E. Hirsch, M. B. Maple, F. Marsiglio, *Physica C* **512** (2015) 1
- [2] Jian-Feng Ge, Zhi-Long Liu, Canhua Liu, Chun-Lei Gao, Dong Qian, Qi-Kun Xue, Ying Liu, Jin- Feng Jia, *Nature Materials*, **14** (2015) 285-289
- [3] Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou and Y. Takano, *Supercond. Sci. Technol.* **23** (2010) 054013
- [4] X. F. Lu, N. Z. Wang, G. H. Zhang, X. G. Luo, Z. M. Ma, B. Lei, F. Q. Huang and X. H. Chen, *Phys. Rev. B* **89** (2013) 020507(R)
- [5] Nai-Chang Yeh, *arXiv cond-math 0210656*
- [6] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, G. Shirane, Y. Endoh et al.: *Rev. Mod. Phys.* **70**, (1998) 897
- [7] P. Dai, J. Hu, E. Dagotto, *Nature Physics*, **8** (2012) 709
- [8] Q. Huang, Jun Zhao, J.W. Lynn, G.F.Chen, J.L.Luo, N.L.Wang and Pengcheng Dai, *Phys. Rev. B* **78** (2008) 054529
- [9] Pengcheng Dai, *Rev. Mod. Phys.* **87** (2015) 85529.
- [10] Wei Bao, Y. Qiu, Q. Huang, M.A. Green, P. Zajdel, M.R. Fitzsimmons, M. Zhernenkov, M. Fang, B. Qian, E.K. Vehstedt, J. Yang, H.M. Pham, L. Spinu, Z.Q. Mao, *arXiv:0809.2058*
- [11] Fengjie Ma, Wei Ji, Jiangping Hu, Zhong-Yi Lu and Tao Xiang, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 177003
- [12] Charles Day, *Physics Today*, August 2009 p.36
- [13] A. Subedi, L. Zhang, D. J. Singh and M. H. Du, *arXiv:0807.4312*
- [14] S. Lebedev, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 035110
- [15] D. H. Lu, M. Yi, S.-K. Mo, A. S. Erickson, J. Analytis, J.-H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher, and Z.-X. Shen, *Nature* **455** (2008) 81
- [16] K. Ishida, Y. Nakai and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) 062001
- [17] S. J. Moon, Y. S. Lee, A. A. Schafgans, A. V. Chubukov, S. Kasahara, T. Shibauchi, T. Terashima, Y. Matsuda, M. A. Tanatar, R. Prozorov, A. Thaler, P. C. Canfield, S. L. Bud'ko,

- A. S. Sefat, D. Mandrus, K. Segawa, Y. Ando, and D. N. Basov, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 014503
- [18] Y.-C. Wen, K.-J. Wang, H.-H. Chang, J.-Y. Luo, C.-C. Shen, H.-L. Liu, C.-K. Sun, M.-J. Wang and M.-K. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **108** (2012) 267002
- [19] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, *Rev. Mod. Phys.* **72** (2000) 969
- [20] Xiaohang Zhang, Yoon Seok Oh, Yong Liu, Liqin Yan, Kee Hoon Kim, Richard L. Greene, and Ichiro Takeuchi, *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009) 147002
- [21] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, *Phys. Rev. Lett.*, **101** (2008) 057003
- [22] T. T. M. Palstra, B. Batlogg, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 1662
- [23] S. Senoussi, M. Oussena, G. Collin, and I. A. Campbell, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 9792
- [24] L. Fruchter, A. P. Malozemoff, * I. A. Campbell, J. Sanchez, M. Konczykowski, R. Griessen, F. Holtzberg, *Phys Rev. B* **43** (1991) 8709
- [25] K.H. Bennemann, J.B. Ketterson: Superconductivity, Volume 1: Conventional and Unconventional Superconductors, 2008 Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [26] M. W. Pieper, F. Wiekhorst, T. Wolf, *Phys. Rev. B* **62** (2000) 1392;
- [27] Y. Tokura, J. B. Torrance, T. C. Huang, and A. I. Nazzal, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 7156
- [28] A. Manthiram, S.-J. Lee, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* **73** (1988) 278
- [29] M. W. Shafer, T. Penney and B. L. Olson, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 4047
- [30] J. L. Tallon and N. E. Flower, *Physica C* **204** (1993) 237
- [31] M. R. Presland, J. L. Tallon, R. G. Buckley, R. S. Liu and N. E. Flower, *Physica C* **176** (1991) 95
- [32] Zhi-An Ren, Guang-Can Che, Xiao-Li Dong, Jie Yang, Wei Lu, Wei Yi, Xiao-Li Shen, Zheng-Cai Li, Li-Ling Sun, Fang Zhou and Zhong-Xian Zhao, *Eur.Phys. Lett.*, **83** (2008) 17002
- [33] Gang Mu, Bin Zeng, Peng Cheng, Xiyu Zhu, Fei Han, Bing Shen, and Hai-Hu Wen, *arXiv:0909.5571*
- [34] G. R. Stewart, *arxiv:1106.1618*
- [35] M. H. Fang, H. M. Pham, B. Qian, T. J. Liu, E. K. Vehstedt, Y. Liu, L. Spinu, and Z. Q. Mao, *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 224503
- [36] V. Kovachev, E. Vlahov, K. Nenkov, V. Lovchinov, Proc. ISCMP 5 "Disordered Systems and New Materials", World Sci. Publ. Inc., Singapore, (1988) 841.
- [37] Handbook of Superconducting Materials, eds., David A Cardwell and David S Ginley, IOP Publishing Ltd 2003
- [38] Dhananjay Kumar and M. Sharon, P. R. Apte, R. Pinto, S. P. Pai, S. C. Purandare, C. P. D'Souza, L. C. Gupta, and R. Vijayaraghavan, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 1349
- [39] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F. K. LeGoues, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 219
- [40] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. B. van Dover, M. E. Davis, G. W. Kammlott, and R. A. Fastnacht, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 7850
- [41] V. T. Kovachev, E. S. Vlahov, K. A. Nenkov, V. A. Lovchinov, M. M. Gospodinov, A. K. Stojanova, D. A. Dimitrov, M. Czychek, T. Mydlarz, *Int. J. Mod. Phys. B* **1** (1987) 223-229.
- [42] E. Nazarova, N. Balchev, K. Nenkov, K. Buchkov, D. Kovacheva, A. Zahariev, G. Fuchs, *Supercond. Sci. Technol.* **28** (2015) 025013
- [43] T. Nedeltcheva, L. Vladimirova, *Anal. Chem. Acta* **437** (2001) 259

- [44] E. K. Nazarova, A. J. Zaleski, A. L. Zahariev, A. K. Stoyanova-Ivanova, K. N. Zalamova, *Physica C* **403** (2004) 283
- [45] J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K. M. Rabe, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr. and L. W. Rupp Jr., *Physica C* **165** (1990) 419
- [46] K. K. Huynh, Y. Tanabe, T. Urata, H. Oguro, S. Heguri, K. Watanabe and K. Tanigaki, *Phys.Rev. B* **90** (2014) 144516
- [47] Q.J. Feng, D.Z. Shen, Y.J. Zhang, B.S. Li, B.H. Li, Y.M. Lu, X.W. Fan, H.W. Liang, *Appl. Phys. Lett.* **88** (2006) 012505
- [48] D.M. Eagles, *Sol.St.Commn.* **69** (1989) 229
- [49] M. Rateau, R. Suryanarayanan, Q. Gorochov, and H. Pankowska, *Phys Rev B* **41** (1990) 857
- [50] Peng Cheng, Huan Yang, Ying Jia, Lei Fang, Xiyu Zhu, Gang Mu, and Hai-Hu Wen *Phys. Rev. B* **78** (2008) 134508
- [51] Huan Yang, Yi Liu, Chenggang Zhuang, Junren Shi, Yugui Yao, Sandro Massidda, Marco Monni, Ying Jia, Xiaoxing Xi, Qi Li, Zi-Kui Liu, Qingrong Feng, and Hai-Hu Wen, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 067001
- [52] N. P. Ong, in *Physical Properties of High-Temperature Superconductors*, edited by D. M. Ginsberg _World Scientific, Singapore, 1990_, p. 459
- [53] M.K. Wu, F.C. Hsu, K.W. Yeh, T.W. Huang, J.Y. Luo, M.J. Wang, H.H. Chang, T.K. Chen, S.M. Rao, B.H. Mok, C.L. Chen, Y.L. Huang, C.T. Ke, P.M. Wu, A.M. Chang, C.T. Wu, T.P. Perng, *Physica C* **469** (2009) 340
- [54] E. Nazarova, N. Balchev, K. Nenkov, K. Buchkov, D. Kovacheva, A. Zahariev and G. Fuchs, *Supercond. Sci. Tech.* **28** (2015) 125013
- [55] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 12911
- [56] J. L. Tallon and N. E. Flower, *Physica C* **204** (1993) 237
- [57] Y. J. Uemura, *Physica C* **282-287** (1997) 194
- [58] Sudesh, S. Rani, G. D. Warma, *Physica C* **485** (2013) 137
- [59] Swati Pandya, Siya Sherif, L S Sharath Chandra and V Ganesan, *Supercond. Sci. Technol.* **24** (2011) 045011
- [60] S. Medvedev, T. M. McQueen, I. Trojan, T. Palasyuk, M. I. Eremets, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann and C. Felser, *Nat. Mater.* **8** (2009) 630; arXiv:0903.2143
- [61] G. R. Stewart, *Rev. Mod. Phys.* **83** (2011) 1589
- [62] C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys.*, **36** (1964) 31; *Phys. Rev. Lett.*, **8** (1962) 250
- [63] D. Di Gioacchino, A. Mrcelli, S. Zhang, M. Fratini, N. Poccia, A. Ricci, A. Bianconi, *cod-math-0905-1633*.
- [64] J. Deak, M. McElfresh, J.R. Clem, Z. Hao, M. Konczykowski, R. Muenchausen, S. Foltyn, R. Dye, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 6270.
- [65] K. Waki, T. Higuchi, S.I. Yoo, M. Murakami, *Appl. Supercond.* **5** (1997) 133.
- [66] Qin M. and Ong C., *Phys.Rev. B* **61** (2000) 9786
- [67] M. Polichetti, M.G. Adesso, S. Pace, *Eur. Phys. J. B – Condens. Matter* **36** (2003) 27.
- [68] D.Di. Gioacchino, F. Celani, P. Tripodi, A.M. Testa, S. Pace, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 11539.

- [69] Ozogul O and Aydinuraz A., *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) 184
- [70] Fabbriatore P, Farinon S, Gemme G, Musenich R, Parodi R and Zhang B., *Phys. Rev. B* **50** (1994) 3189
- [71] Di Gioacchino D, Tripodi P, Celani F, Testa A M and Pace S., *IEEE Trans. Applied Supercond.* **11** (2001)3924
- [72] Senatore C, Polichetti M, Zola D, Matteo T, Di, Giunchi G and Pace S *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) 183
- [73] Adesso M G, Polichetti M and Pace S., *J. Phys.: Condens. Matter.* **20** (2008) 385211
- [74] S. Dubois, F. Carmona, S. Flandris, *Physica C* **260** (1996) 19
- [75] T. Nakane, M. Karppinen, H. Yamauchi, *Physica C* **375-360** (2001) 226
- [76] A. I. Larkin, Yu. N. Ovchinnikov, *J. Low Temp. Phys.*, **34** (1979) 409
- [77] Y. Yeshurun, A. P. Malozemoff, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 2202
- [78] A. Houghton, R. A. Pelcovits, A. Sudbo, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 6763
- [79] V.B. Geshkenbein, V.M. Vinokur, R. Fehrenbacher, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 3748.
- [80] M. Nikolo, R.B. Goldfarb, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 6615.
- [81] H. B. Sun, G. J. Russell, K. N. R. Taylor, *Physica C* **241** (1995) 219
- [82] T. T. M. Palstra, B. Batlogg, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 1662
- [83] Tinkham M., *Rhys. Rev. Lett.*, **61** (1988) 1658
- [84] G. Blatter, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, V.M. Vinokur, *Rev.Mod. Phys.* **66** (1994) 1125.
- [85] Yue Sun¹, Sunseng Pyon, Tsuyoshi Tamegai, Ryo Kobayashi, Tatsuya Watashige, Shigeru Kasahara, Yuji Matsuda, and Takasada Shibauchi, arXiv:1510.05753
- [86] Lan M.D., Liu J. Z. and Shelton R. N., *Phys. Rev. B* **44** (1991) 2751
- [87] O. Ozogul, *Phys. Stat. Sol.* **202** (2005) 1793.
- [88] R B. Goldfarb, A. F. Clark A. I. Braginski and A. J. Panson, *Cryogenics*, **27** (1987) 475
- [89] M. Polichetti, M. Adesso, S. Pace, *Eur. Phys. J. B* **36** (2003) 27
- [90] D. Di Gioacchino, P. Tripodi, U. Gambardella, V. Sandu, S. Popa, L. Miu, D. Vinko, *Physica C* **408-410** (2004) 120-122.
- [91] J.Y. Laval, T.S. Orlova, *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) 1244.
- [92] J.Y. Laval, T.S. Orlova, *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) 1139.
- [93] Hu R, Lei H, Abeykoon M, Bozin E S, Billinge S J L, Warren J B, Siegrist T and Petrovic C., *Phys. Rev. B* **83** (2011) 224502
- [94] Lee K-W, Pardo V and Pickett W., *Phys. Rev. B* **78** (2008) 174502
- [95] Francavilla T L and Hein R A L 1991 *Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems* (Berlin: Springer)
- [96] Van der Beek C, Geshkenbein V and Vinokur V., *Phys. Rev. B* **48** (1993) 3393
- [97] P. W. Anderson and Y. B. Kim, *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 39
- [98] Adesso M G, Senatore C, Polichetti M and Pace S., *Physica C* **404** (2004) 289
- [99] Malozemoff A P, Worthington T K, Yeshurun Y, Holtzberg F and Kes P., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 7203
- [100] Senatore C, Polichetti M, Zola D, Di Matteo T, Giunchi G and Pace S., *Physica C* **388-389** (2003) 161
- [101] Lee C Y and Kao Y H., *Physica C* **256** (1996) 183
- [102] Di Gioacchino D and Puri A., *IEEE Trans. Applied Supercond.* **23** (2013) 7300505
- [103] Rysak A and Korczak S Z., *J. Magn. Magn. Mater.* **231** (2001) 323
- [104] Maksimova G, Vodolazov D and Maksimov I., *Physica C* **356** (2001) 67
- [105] Qin M J and Ong C K., *Physica C* **334** (2000) 107

- [106] Zhang Y J, Ong C K, Qin M J and Sun X F., *Physica C* **350** (2001) 97
- [107] Fisher M., *Phys Rev Lett*; **62** (1989) 1415.
- [108] Fisher D, Fisher M, Huse D., *Phys Rev B*; **43** (1991) 130
- [109] T. J. Haugan, J. C. Toli.Wer, J. M. Evans, J. W. Ken, Studies of High Temperature Superconductors, V. 49, 2005, Nova Science Publishers, Inc., p.193
- [110] Yi Zhuo, Jae-Hyuk Choi, Mun-Seog Kim, Jin-Nam Park, myoung-Kwang Bae and Sung-Ik Lee, *Phys Rev B* **56** (1997) 8381
- [111] T. Ishiguro, K. Kajimura, Adv. In Supercond. II, Procc. of the 2nd Intern. Symposium on Supercond., Nov.14-17, 1989, Tsukuba, p.60
- [112] De Gennes P G., *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 225
- [113] O. Brunner, L. Antognazza, J.-M. Triscone, L. Mieville, O. Fischer, *Phys. Rev. Lett.*, **67** (1991) 1354.
- [114] Xiaojun Xu, Lan Fu, Liangbin Wang, Yuheng Zhang, Fang Jun, Xiaowen Cao, Kebin Li, Sekine Hisashi, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 608.
- [115] T.T.M. Palstra, B. Batlogg, R.B. van Dover, L.F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 6621
- [116] T. Henning, H. Kliem, A. Weyers, and W. Bauhofer, *Supercond. Sci. Technol.*, **10** (1997) 721
- [117] Y. Sun, Y. Ding, J.C. Zhuang, L.J. Cui, X.P. Yuan, Z.X. Shi, and Z.A. Ren, *Supercond. Sci. Technol.* **24** (2011) 085011.
- [118] P. Vanderbemden, A.D. Bradley, R.A. Doyle, W. Lo, D.M. Astill, D.A. Cardwell, and A.M. Campbell, *Physica C* **302** (1998) 257.
- [119] M. V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, and V.M. Vinokur, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 2303.
- [120] V. Ginzburg and L. Landau., *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **20** (1950) 1064.
- [121] W. L. McMillan, *Phys Rev* **167** (1968) 331
- [122] Migdal A., *JETP* **37** (1960) 176
- [123] V. Z. Kresin, S. A. Wolf, *arxiv:0904.2038*
- [124] J. Chang, R. Daou, C. Proust, D. LeBoeuf, N. Doiron-Leyraud, F. Laliberté, B. Pingault, B.J. Ramshaw, R.X. Liang, D.A. Bonn, W.N. Hardy, H. Takagi, A.B. Antunes, I. Sheikin, K. Behnia, L. Taillefer, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 057005.
- [125] P.M.C. Rourke, A.F. Bangura, C. Proust, J. Levallois, N. Doiron-Leyraud, D. LeBoeuf, L. Taillefer, S. Adachi, M.L. Sutherland, N.E. Hussey, *Phys. Rev. B* **82** (2010) 020514(R).
- [126] D. LeBoeuf, N. Doiron-Leyraud, J. Levallois, R. Daou, J.-B. Bonnemaïson, N.E. Hussey, L. Balicas, B.J. Ramshaw, R. Liang, D.A. Bonn, W.N. Hardy, S. Adachi, C. Proust, L. Taillefer, *Nature* **450** (2007) 533
- [127] N. R. Werthamer, E. Helfand, P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147** (1996) 295
- [128] J. L. Luo, J. W. Loram, J. R. Cooper and J. Tallon, *Physica C* **341-348** (2000) 1837
- [129] T. Koyama, M. Tachiki, *Physica C* **263** (1996) 25
- [130] Lei H, Hu R and Petrovic C *Phys. Rev. B* **84** (2011) 014520
- [131] Rowell John M., *Supercond. Sci. Technol.* **16** (2003) R17
- [132] Her J L, Kohama Y, Matsuda Y H, Kindo K, Yang W-H, Chareev D A, Mitrofanova E S, Volkova O S, Vasiliev A N and Lin J-Y, *Supercond. Sci. Technol.* **28** (2015) 045013
- [133] Matsushita T 2007 Flux Pinning in Superconductors (Berlin:Springer) p. 35
- [134] Yang H, Luo H, Wang Z. And Wen H H., *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 142506

- [135] Yamamoto A, Jarosznski J, Tarantini C, Balicas L, Jiang J, Gurevich A, Larbalestier D C, Jin R, Sefat A S, McGuire M A, Sales B C, Christen D K and Mandrus D, *Appl. Phys. Lett.* **94** (2009) 062511
- [136] Taen T, Tsuchiya Y, Nakajima Y and Tamegai T, *Phys. Rev. B* **80** (2009) 092502
- [137] D. Larbalestier, *Physics Today*, June 1991, p.74
- [138] D. Dew-Hughes, *Low Temp. Phys.* **27** (2001) 713
- [139] D. W. Deis, J. R. Gavaler and C. K. Jones, *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 5710
- [140] O. Tsukamoto, *Physica C* 468 (2008) 1101
- [141] S. Jin, R. C. Sherwood, R. B. van Dover, T. H. Tiefel and D. W. Johnson Jr. *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 203
- [142] P. Müller, M. Schubert, Ch. Rodig, G. Fuchs and K. Fischer, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1989) 396
- [143] P. Paturi, J. Raittila, J.-C. Grivel, H. Huhtinen, B. Seifi, R. Laiho, N.H. Andersen, *Physica C* **372–376** (2002) 779
- [144] Y. Zhao, C. H. Cheng, M. Xu, C. H. Choi, X. Yao in : *Studies of High Temperature Superconductors* Ed. A. V. Narlikar, v.41, NOVA Science Publishers, New York, 2002 p.45
- [145] Reich, S., Leitus, G., Shalev, S., *New Journal of Physics* **5**, (2003) 99.1
- [146] Gilbert, P. T. Corrosion of copper, lead, and lead-alloy specimens after burial in a number of soils for periods up to 10 years, *J. Inst. Met.*, (1946) 139-174

Основни приноси:

1. Синтезиран беше нов поликристален свръхпроводим материал $\text{FeSe}_{0.94} + \text{Ag}$ с подобрени интергрануларни връзки и с по-добра обемна свръхпроводимост, отколкото получената до този момент. Подадена е заявка за патент.
2. Новият материал ($\text{FeSe}_{0.94} + \text{Ag}$) беше изследван обстойно, като бяха определени неговите критични параметри и други важни характеристики. Показано беше, че добавката на Ag в поликристалния FeSe подобрява: T_c , $B_{c2}(0)$, линията на необратимост, енергията на пининг за термично активиране на флуксоните, параметъра на Гинсбург-Ландау (k) и магнитосъпротивлението и намалява ширината на свръхпроводимия преход. Някои от тези характеристики са сравними с тези за монокристал или дори по-добри.
3. Използвайки ефекта на Хол установихме, че свръхпроводимостта в $\text{FeSe}_{0.94} + \text{Ag}$ е свързана с два типа носители (електрони и дупки). Ефективната концентрация на носителите в образците със Ag е от порядъка $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ и е подобна на тази в купратите. Ефективната концентрация на носителите в образците със Ag е по-малка от тази в образците без Ag, което е индикация на нарастващия брой на електроните в образците със Ag.
4. Използвайки различни методи определихме концентрацията на носителите, слабо легираните и свръхлегираните образци и потвърдихме параболичната зависимост на T_c от носителите (p) при купратите, която показва близко сходство със зависимостта на T_c от съдържанието на Ag в образците $\text{FeSe}_{0.94} + \text{Ag}$.
5. Установихме различни свойства потвърждаващи неконвенционалната природа на свръхпроводимостта в $\text{Y}(\text{Ca})\text{BCO}$ и FeSe : положителна кривина на $B_{c2}(T)$ линията в близост до T_c (в $\text{Y}(\text{Ca})\text{BCO}$ и FeSe); поведение различно от това на Ферми течност, а именно линейна зависимост на $\rho(T)$ над T_c (за FeSe със и без добавка на Ag) и типичните за многозонната структура – магнитосъпротивление, отсъствие на Кохлер плот и комплицирана температурна зависимост на коефициента на Хол.
6. Субституциите (Ca, Pb, Sn) и добавките (Ag) бяха успешно използвани за подобряване фазовата чистота ($\text{Bi}(\text{Pb})\text{CaSrCuO}$, $\text{FeSe}_{0.94} + \text{Ag}$), понижаване температурата на топене ($\text{Y}(\text{Ca})\text{BaCuO} + \text{Ag}$), промяна на концентрацията на носителите ($\text{Y}(\text{Ca})\text{BaCuO}$, $\text{FeSe}_{0.94} + \text{Ag}$), респективно свръхпроводимите свойства), увеличаване на второто критично магнитно поле и линията на необратимост ($\text{Ho}(\text{Sn})\text{BaCuO}$, $\text{FeSe}_{0.94} + \text{Ag}$).
7. Добавката на Ag и в двете свръхпроводими системи (купратите и FeSe) формира интергрануларни връзки от вида S-N-S. Подобен резултат в купратите се постига и със субституцията на Ca, заради неговата сегрегация по границите на зърната, като води до свръхлегиране, понижаване на анизотропията и 3D флуксонидна динамика.

8. Променливотоковия магнитен отклик на образците беше анализиран чрез използване на фундаменталната и третата хармоника на АС магнитна възприемчивост. Чрез промяна на амплитудата и честотата на АС магнитно поле беше наблюдаван прехода от състояние на стабилен пининг през междинните режими (на пълзене на флуксоните) накрая до доминиране на движение на флуксоните (FF) в различни образци (Y(Ca)BaCuO и за първи път в кристали Fe_{1.02}Se).
9. От гледна точка на практическото приложение на свръхпроводимостта беше натрупан полезен технологичен опит за приготвяне на монофиламентарни свръхпроводими ленти по ОПТ метода и беше тествано приложението на свръхпроводимостта в архиметрията.

Публикации, на които е базирана дисертацията:

1. V. T. Kovachev, K. A. Nenkov, V. A. Lovchinov, **E. K. Nazarova**, M. Bichkova, A. Korjov, AC Losses of NbN, Phys. St. Sol. (a), v. 91, (1985) pp. K151 - K154 [citations 2]
2. D. Kovacheva, K. Petrov, V. Lovchinov, **E. Nazarova**, P. Dochev, G. Melnikliev, V. Kovachev, Phase Formation and Superconductivity in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, Physica C, v.162-164, (1989) pp.1227-1228 [citations 3]
3. D.Valkov, **E. Nazarova**, S. Savchenko, V. Lovchinov, R. Gerassimov, Y-Ba-Cu-O Thin Films Produced by Nd:YAG Laser Ablation, Mater. Sci. and Eng. B14 (1992) pp 11-16 [citations 3]
4. **E. Nazarova**, A. Zahariev, A. Angelow, K. Nenkov, Proximity Effect in Bulk $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-y)}$ Samples with Ag Additions, J. of Supercond., 13 (2000) pp.329-334; <http://xxx.lanl.gov/cond-mat/0005140> [citations 3]
5. **E. Nazarova**, K. Nenkov, Harmonic Generation in Pure and Ag Doped $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{(7-y)}$, Proceed. of the Eleven International School on Condensed Matter Physics, Varna, Bulgaria 2000, Eds. J. M. Marshall et al. p.388
6. **E. Nazarova**, A. Zaleski, A. Zahariev, A. Stoyanova-Ivanova, K. Zalamova, Effects of substituting calcium for yttrium on the superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ bulk samples, Physica C 403 (2004) 283 – 289 <http://xxx.lanl.gov/cond-mat/0401584> [citations 11]
7. **E. Nazarova**, K. Nenkov, A. Angelow, A. Zahariev, Effect of Silver Addition on the Superconducting Properties of $\text{LaBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Oxides, J. of Optoelectr. & Adv. Matter., v.7, N1 (2005) 427-430 [citations 1]
8. **E. Nazarova**, K. Nenkov, G. Fuchs, K.H. Muller, Effects of calcium substitution on the superconducting properties of $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (R=Eu, Gd, Er; $0 \leq x \leq 0.3$) polycrystalline samples, Physica C 436 (2006) 25-31 <http://xxx.lanl.gov/cond-math/0601697> [citations 9]
9. **E. Nazarova**, A. Zaleski, A. Zahariev, K. Buchkov, Improvement of flux pinning by nanosized defects in $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, Nanoscience & Nanotechnology, 8, eds. E. Balabanova, I. Dragieva, Prof. M. Drinov Acad. Publ. House, Sofia, 2008, p.158-161
10. **E. K. Nazarova**, K. A. Nenkov, Dating of lead artifacts based on its diamagnetic response in superconducting state, Archaeologia Bulgarica, v.XI, N3 (2007) 101-106 (Archaeologia Bulgarica is ranked “INT2” by the European Reference Index for the Humanities and covered in Scopus.) [citations 1]
11. H. Ignatov, **E. Nazarova**, A. Zahariev, V. Lasarova, J. Georgiev, A. Stoyanova-Ivanova, S. Terzieva, K. Kliavkov, V. Kovachev, Deformation effects on the structure and properties of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x=0; 0.3$) tapes produced by OPIT method in the Ag-tube J. of Supercond. and Novel Magnetism. V 21 (1) (2008) 69-73 [citations 3]

12. **E. Nazarova**, K. Buchkov, A. Zahariev, J. Georgiev, K. Nenkov, H. Ignatov, V. Kovachev, E. Burzo, I. Balasz, AC magnetic susceptibility studies of Ag-sheathed $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ tapes, *J. Mater. Sci. Technol.* V.17, N 3 (2009) 226-235
13. **E. Nazarova**, A. Zaleski, K. Nenkov, A. Zahariev, Intergranular flux pinning in underdoped and overdoped $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_z$ (R=Y, Gd; x=0, 0.2) samples, *Physica C* 468/13 (2008) 955-960 [citations 12]
14. **E. Nazarova**, A. Zaleski, A. Zahariev, K. Buchkov, V. Kovachev, Implication for phase separation in overdoped Y-Ca-Ba-Cu-O superconducting system, *J. of Optoelectr. & Adv. Matter.* V. 11, N 10 (2009) 1545-1548 [citations 2]
15. A. Zahariev, **E. Nazarova**, K. Nenkov, T. Mydlarz and V. Kovachev, Intragranular critical current density in YBCO substituted with Pr and Ca, *7th International Conference of the Balkan Physical Union*, edited by A. Angelopoulos and T. Fildisis © 2009 American Institute of Physics 978-0-7354-0740-4/09/, pp 367-372 [citations 1]
16. **E. Nazarova**, A. Zaleski, K. Buchkov, Doping dependence of irreversibility line in $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, *Physica C* 470 (2010) 421-427 [citations 5]
17. **E. Nazarova**, K. Nenkov, K. Buchkov, A. Zahariev, Scaling behavior of current-voltage characteristics of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ polycrystalline samples, *The Open Supercond. Journal*, 3 (2011) 1-6; arXiv:1012.5267 [citations 2]
18. **E. Nazarova**, K. Nenkov, A. Zaleski, K. Buchkov, A. Zahariev, Chapter 5 of Book "Superconductivity: Theory, Materials and Applications"- ed. by V. Romanovskii, 2012, Nova Science Publishers, USA, pp.327-361
19. K. Buchkov, K. Nenkov, A. Zaleski, **E. Nazarova**, M. Polichetti, Fundamental and 3-rt harmonic AC magnetic susceptibility of overdoped polycrystalline $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (x=0.025 and x=0.20) samples, *Physica C* 473 (2012) 48-56 [citations 2]
20. K. Buchkov, **E. Nazarova**, K. Gurova, A. Zahariev, H. Sechenski, K. Nenkov, Reduction of YBCO melting temperature by simultaneous Ca substitution and Ag addition, *J. Optoelect. Adv. Mater.* 6 (2012) 1061-1062
21. **E. Nazarova**, K. Buchkov, K. Nenkov, S. Terzieva, Doping Dependence of Magnetoresistivity in polycrystalline Y(Ca)BCO, *J. Optoelect. Adv. Mater.* 7 (2013) 69-71 [citations 1]
22. N.Balchev, **E. Nazarova**, K. Buchkov, K. Nenkov, J. Pirov, B. Kunev, Effect of Sn-doping on the superconducting properties of $HoBa_2Cu_3O_y$, obtained by the MTG method, *Journal of Supercond. and Novel Magnetism*, 27 (2014) 763
23. **E. Nazarova**, New iron based superconductors, *Bulg. J. Phys.* 40 (2013) 247-252 [citations 1]

24. **E. Nazarova**, K. Buchkov, S. Terzieva, K. Nenkov, A. Zahariev, D. Kovacheva, N. Balchev and G. Fuchs, "The effect of Ag addition on the superconducting properties of the FeSe system", A part of this paper is reported at the International Conference of Superconductivity and Magnetism (ICSM) in Antalya, Turkey (2014) and published in Journal of Supercond. and Novel Magnetism, v.28 (2015) 1135-1138; arXiv:1401.6296 [citations 1]
25. **E. Nazarova**, N. Balchev, K. Nenkov, K. Buchkov, D. Kovacheva, A. Zahariev, G. Fuchs, Transport and pinning properties of Ag-doped FeSe_{0.9}, Supercond. Sci. Technol. 28 (2015) 025013, arXiv:1407.8472 [citations 3]
26. K. Buchkov, M. Polichetti, K. Nenkov, **E. Nazarova**, D. Mancusi, N. Balchev, D. Kovacheva, A. Zahariev, S. Pace, Vortex dynamics of Fe_{1.02}Se crystals by fundamental and 3-rd harmonic AC magnetic susceptibility analysis, Supercond. Sci. Technol. 28 (2015) 035009
27. A. Galluzzi, M. Polichetti, K. Buchkov, **E. Nazarova**, D. Mancusi and S. Pace, Evaluation of the intragrain critical current density in a multidomain FeSe crystal by means of DC magnetic measurements, Supercond. Sci. Technol. 28 (2015) 115005
28. A. Leo, G. Grimaldi, A. Guarino, F. Avitabile, A. Nigro, A. Galluzzi, D. Mancusi, M. Polichetti, S. Pace, K. Buchkov, **E. Nazarova**, S. Kawale, E. Bellingeri, C. Ferdeghini, Vortex pinning properties in Fe-chalcogenides, Supercond. Sci. Technol. 28 (2015) 125001 [citations 1]
29. **E. Nazarova**, N. Balchev, K. Nenkov, K. Buchkov, D. Kovacheva, A. Zahariev, G. Fuchs, Improvement of the superconducting properties of polycrystalline FeSe by silver addition, Supercond. Sci. Technol. 28 (2015) 125013, arXiv:1510.02003 [citations 1]
30. K. Buchkov, **E. Nazarova**, N. Balchev, D. Gajda, K. Nenkov, A. Zahariev, Electro-transport studies of silver doped FeSe_{0.94} superconducting system, AIP Conference proceedings 1722 (2015) 080002
- N. Balchev, **E. Nazarova**, K. Nenkov, K. Buchkov, D. Kovacheva, A. Zahariev, G. Fuchs, **Заявка за патент** N 111870/ 10.12.2014, Желязо базиран свръхпроводим материал.

Благодарности

Тази дисертация е резултат от дългогодишен труд и сътрудничество с много колеги, на които съм изключително благодарна. С риск да пропусна някои от тях не мога да не спомена имената на първите си учители по свръхпроводимост – доц. П. Василев (ФФ на СУ) и проф. В. Ковачев (ИФТТ). Неоченима помощ в моята работа въобще и в частност за тази дисертация ми оказа д-р К. Ненков, съавтор на почти всички мои публикации от първата до последната, за което съм му безкрайно задължена. Важна част от тази работа беше извършена в сътрудничество с

проф. Г. Фукс и проф. А. Залески, на които съм много благодарна за тяхното гостоприемство в Дрезден и Вроцлав, за техния интерес и полезни дискусии. Искам да изразя моите специални благодарности на проф. М. Поликети, на всички съавтори от Университета в Салерно и особено на младите колеги Д. Манкузи, А. Лео и А. Галуци за изключително плодотворното сътрудничество през последните три години. За мен беше удоволствие и привилегия да работя в екип с моите колеги проф. Д. Ковачева, доц. Н. Балчев, Гл. Асистент А. Захариев, Гл. Асистент С. Терзиева и моя бивш докторант, сега вече Гл. Асистент К. Бучков. Те са изключителни специалисти и аз съм им много благодарна за тяхния принос и подкрепа. Изказвам своята благодарност на проф. Н. Тончев, ръководител на направление “Нискотемпературна физика”, който ме насърчи и подкрепи да подготвя тази дисертация. Специални благодарности дължа на Международната лаборатория за силни магнитни полета и ниски температури, Вроцлав, Полша, където имахме възможност да провеждаме експериментална работа преди българската страна да закупи прибора PPMS-9 за характеризиране свойствата на материалите. Изключително важно за реализацията на нашите идеи беше финансовата подкрепа в рамките на проект, Евратом, за което също сме много благодарни.