

## ИСТОРИЯ НА СВРЪХПРОВОДИМОСТТА В БЪЛГАРИЯ

Е. Назърова

През 2011 г. научната общност отбеляза стогодишнината от откриването на свръхпроводимостта. Холандският физик и Нобелов лауреат Heike Kamerlingh Onnes наблюдавал това забележително явление в 1911 г. В продължение на един век то стои във фокуса на вниманието на много изследователи по света. Подробен преглед на най-важните етапи в развитието на свръхпроводимостта и Нобеловите награди, присъдени на най-значимите постижения, беше вече направен в статията на доц. д-р Михаил Бушев “Сто години свръхпроводимост” („СФ”, № 4, 2011 г.). Затова тук ще се концентрираме върху развитието на свръхпроводимостта в България.

Трябва да отбележим, че изследванията в областта на свръхпроводимостта са повдигнали много важни въпроси, свързани не само с разбирането на самото явление, но и с развитието на физиката на кондензираната материя въобще.

Например, експерименталното наблюдаване на квантуването на магнитния поток в свръхпроводниците от втори род в смесено състояние показва, че квантовите ефекти са присъщи не само на микроскопичните системи, но и на макроскопичните също.

Появяват се предположения, че вероятно носителите в свръхпроводниците имат заряд  $2e^-$ . Но възможно ли е електрон-електронно привличане? По-късно се установило, че съществуват два механизма (електрон-фононен и спин-флукуационен), които водят до привличане между електроните, надхвърляйки Кулоновото отблъскване. И така свръхпроводимостта е резултат от формирането на Куперови двойки ( $2e^-$ ) и последваща Бозе кондензация.

През 2008 г. бяха открити желязо базирани свръхпроводници. Дълго време се е избягвало използването на магнитните елементи като съставни части на новите свръхпроводници, заради антагонизма между свръхпроводимостта и магнетизма. Желязото е силно магнитен елемент и откриването на желязо базирани свръхпроводници с висока критична температура (до 55 K) беше неочаквано. Вероятно нашето фундаментално разбиране за природата на свръхпроводимостта се нуждае от значително усъвършенстване.

Какво се случва в България в началото на 20 век? По това време Българското Книжовно Дружество (основано в Браила, Румъния – 1869 г.) се трансформира в Българска Академия на Науките (6.03.1911). Академик Георги Наджаков основава и оглавява в рамките на БАН първия Физически Институт с Атомна Научно Експериментална База (ФИ с АНЕБ). Научните изследвания в областта на нискотемпературната физика и свръхпроводимостта в България започват с официалното основаване на Лаборатория Ниски Температури (ЛНТ) на 5.07.1963 г. Главен инициатор за това е инж. Евгений Леяровски. Ентусиазмът и усилията на младите колеги е подкрепен от заместник директора на института проф. Саздо Иванов, който става и първият ръководител на лабораторията.



Проф. Саздо Иванов

Конвенционалната свръхпроводимост, открита от Н. К. Onnes, е нискотемпературно явление и изследванията в тази област се нуждаят от специално оборудване. В първия десетгодишен период (до 1973 г.) се усвояват технологиите за получаване и съхраняване на течен азот и хелий. Това иницира изследвания на топлопроводността на чисти свръхпроводящи метали и сплави както и влиянието на кристалните дефекти върху кинетичните свойства на твърдите тела при ниски температури. Провеждат се още изследвания за изучаване процесите на адсорбция/десорбция на инертните газове при криогенни температури, както и за решаването на криогенни инженерни проблеми.

През този период във Физическия факултет на Софийския Университет също е доставен чешки хелиев втечнител. Оказва се, че има проблем с компресора на втечнителя, което се отразява зле на експлоатацията му. На вниманието на студентите се предлага нов избираем курс по свръхпроводимост. Лекциите се четат от младия асистент Петко Василев.

Първоначалните стъпки на новата Лаборатория Ниски Температури са изключителни не само в рамките на страната, но имат и международно признание. Осъществени са два важни проекта между ЛНТ и Националния Комитет за Наука и Технически Прогрес: за изследване и развитие на малък хелиев турбодетандер и метод за получаване на неон и хелий от отпадъчните газове в азот/кислородното производство в индустрията. Тези проекти дават финансова подкрепа за

доставка на ново оборудване, увеличаване на щата и налагат ЛНТ като единствената в България, занимаваща се с нискотемпературна физика и инженерство [1]. На работа в лабораторията са назначени двама специалисти (В. Ковачев и М. Бушев), защитили своите дисертации под ръководството на големи руски учени и впоследствие Нобелови лауреати: П. Капица и А. Абрикосов. Научните резултати от единия проект допринасят за първото международно признание на ЛНТ. Представеният “Нов метод за получаване на неон и хелий от отпадъчни газове” от колектив (доц. Б. Николов и доц. Й. Георгиев) с ръководител проф. Е. Леяровски печели златни медали на Световното изложение за патенти в Женева (1973 г.) и Брюксел (1975 г.) [2].

Друго важно събитие е подписването през 1968 г. на договор между Академията на Науките на Полша, България, бившите ГДР и СССР за основаването на Международна Лаборатория за Силни Магнитни Полета и Ниски Температури във Вроцлав, Полша. Целта на създадената Лаборатория е най-добре описана във въведението на Договора: “С оглед провеждане на теоретични и експериментални изследвания в областта на силните магнитни полета и ниски температури БАН, ПАН и РАН се договориха...”



Проф. Е. Леяровски

Основаването на Международната Лаборатория във Вроцлав има своето голямо влияние върху развитието на нискотемпературните изследвания в България през втория (четирнадесетгодишен) период (1973-1986). Много изследователи от БАН и Софийския Университет посещават Вроцлав, за да използват експерименталното оборудване за провеждане на експерименти и да обменят знания и опит. Голяма чест за българската нискотемпературна физика е избирането на проф. Е. Леяровски за заместник директор на Международната Лаборатория в периода 1974-1977.

В началото на втория период се случват важни административни промени. Бившият Физически Институт с АНЕБ се разделя на две: Институт по физика на твърдото тяло и Институт за Ядрени изследвания и Ядрена Енергетика с решение на Министерския съвет от 16 октомври 1972 г. Реалното съществуване на двата института датира от януари 1973 г. Институтът по физика на твърдото тяло се специализира във фундаментални и приложни изследвания по физика на кондензираната материя, оптика, спектроскопия и лазерна физика. Новият отдел по Магнетизъм и Ниски Температури включва три групи: Магнетизъм от Физическия факултет на Софийския Университет (оглавявана от проф. А. Апостолов), Нискотемпературна физика (оглавявана от проф. Е. Леяровски) и Приложна свръхпроводимост и криогеника (оглавявана от проф. В. Ковачев).

През този период специално внимание се отделя на развитието на експерименталната техника за получаване на ниски температури (под 1 К) и нанокелвиновия обхват е достигнат (300 nK). От днешна гледна точка особено важно е търсенето на свръхпроводимост в металните бориди (в 1979 г.). Изследвани са редица съединения от вида  $MeB_2$  ( $Me=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo$ ). Свръхпроводимост е установена само в  $NbV_2$  с критична температура 0.62 K [3]. За съжаление  $MgB_2$  не е синтезиран и изследван и свръхпроводящ преход при 39 K беше наблюдаван в него едва през 2001 г. Други важни резултати са откриването на нови свръхпроводници в системата Nb-Al [4], установяване механизмите на топлопроводност (фононен под  $T=0.6$  K и електронен над тази температура) в поликристален индий [5] и съществуване на антиферромагнитна и свръхпроводима фази [6].

Друго специфично направление на изследване са променливотоковите загуби в свръхпроводниците от втори род: A-15 ( $Nb_3Sn, Nb_3Ge$ ) [7], C-15 ( $V_2Hf$ ) и някои тройни фази на Лавес [8] и B-1 ( $NbN$ ) [9]. Стойностите на загубите са определяни с електронен ватметър, който умножава два сигнала: единия пропорционален на напрежението, индуцирано в образеца, и втори пропорционален на компонентите на променливото магнитно поле. За пръв път в литературата е докладвано, че е наблюдаван минимум на променливотоковите загуби в  $Nb_3Sn$  при суперпозиция на постоянно и променливо магнитни полета, който е моделиран и анализиран в детайли. Всички резултати по тази тема са представени и дискутирани в монографията на проф. В. Ковачев [10].

Групата по “Приложна свръхпроводимост и криогеника”, оглавявана от проф. Ковачев, участва в програмата по Криогеника на страните от бившия Съвет за Икономическа Взаимопомощ (СИВ). Като водеща група в измерванията на променливотокови загуби в свръхпроводящи материали тя организира работен семинар, на който е представена

измерителната техника пред учени от Москва, Киев, Вроцлав и Братислава. През 1982 г. в рамките на тази програма се организира във Варна конференция “Електропроводимост в електротехниката и електроенергетиката”, в която участват 60 специалисти от СССР, Полша, Чехословакия и България. Измежду руските участници е Алексей Абрикосов, който става Нобелов лауреат за теоретичните си изследвания по свръхпроводимост през 2003 г. България е домакин и на 10-та и 21-та Международни конференции по Нискотемпературна физика и техника на страните от СИВ съответно през 1971 и 1983 г.

С назначаването на М. Бушев, Н. Тончев, Д. Узунов и др. в ИФТТ се формира малка група от теоретици. От голяма важност за тяхната работа в началото е сътрудничеството с водещи съветски институции и особено с Обединения Институт за Ядрени Изследвания в Дубна [11]. По важни теми в теоретичните изследванията са: съществуване на магнетизъм и структурни фазови преходи, свръхпроводимост и феромагнетизъм, флукуационни явления, неконвенционална свръхпроводимост и др. Резултатите са публикувани в монографиите [11, 12], където могат да се намерят цитати и на оригиналните публикации.

Последният период в изследването на свръхпроводимостта в България е свързан с Високотемпературната свръхпроводимост (ВТСП), докладвана в края на 1986 г. от J. Bednorz и K. Muller. Няколко месеца по-късно (на 20 април 1987 г.) специалисти от Института по физика на твърдото тяло регистрират свръхпроводящ преход при  $T_c(0.5R_p) = 86.5 \text{ K}$  в системата Y-Ba-Cu-Pt-O, синтезирана от проф. М. Господинов [13-14]. Така ерата на “азотните” свръхпроводници стартира също в България. В началото съществува голям ентузиазъм, свързан с по-реалистичните перспективи за приложение на това явление. От друга страна част от трудностите, съпровождащи експерименталното изследване на конвенционалните свръхпроводници, са превъзможнати. Много нови научни институции се включиха в получаването и изследването на новите ВТСП материали в различна форма: моно- и поликристали, тънки и дебели слоеве, многослойни структури, ленти и жици. Често изследванията се провеждат в сътрудничество между различни научни институции. Някои бяха започнали изследванията на свръхпроводими материали след откриване на ВТСП: Института по електроника (БАН), Института по обща и неорганична химия (БАН), Химикотехнологичен и металургичен университет, Химически факултет на Софийски университет. Колегите от ИФТТ – БАН и Физическия факултет на Софийския Университет бяха по-опитни. Независимо от това всяка научна организация имаше свой собствен аспект на изследване на ВТСП.

Например в Института по Обща и Неорганична Химия бяха синтезирани различни свръхпроводими материали [15-17], но особен акцент беше поставен върху рентгеноструктурния анализ на ВТСП – качествен и количествен фазов анализ, размер на кристалитите и тяхното разпределение, микронапрежения както и моделиране на спектъра с Rietveld анализ.

Всъщност изследванията по свръхпроводимост в Института по електроника започват няколко години преди откриването на ВТСП [18]. Най-ранните статии по свръхпроводимост са посветени на моделни пресмятания на  $1/f$  шумовия спектър за тънки

слоеве и устройства (болонетри, Джозефсонови функции и SQUID-и) [19], анализ на RF SQUID в режим, при който основната честота  $\omega$  е сравнима с  $R/L$  честотата на SQUID-а [20] и моделиране на явленията в Джозефсонови преходи при много високи честоти [21]. След откриване на ВТСП беше изследвано влиянието на метални субституции и добавки в поликристални образци [22-23], както и технологични аспекти на получаването на тънки слоеве чрез лазерна аблация [24] и магнетронно разпръскване [25], оптичната емисия на лазерно индуцирания плазмен облак [26] и развитие на различни методи за изследване на образците [27]. Въпреки всичко Институтът по електроника има своето специфично поле на изследване, свързано с развитието на криоелектрониката и специално изследване на високотемпературни Джозефсонови преходи и SQUID-и [28] и настройвани микровълнови ВТСП резонаторни структури [29, 30].

Химикотехнологичният и металургичен университет в София се включи в изследването на ВТСП материали почти от самото начало [31]. Систематично беше изследвано влиянието на различни добавки (Ag, Te, Sn) върху микроструктурата и фазообразуването на 1-2-3 и Bi-базираната свръхпроводими системи [32-33]. Образците бяха приготвяни чрез стандартния твърдофазен синтез и “melt-quenching” метода [34]. Чрез сътрудничество на специалисти от катедрата по Аналитична химия и ИФТТ беше разработен спектrophотометричен метод за определяне на кислородното съдържание [35].

След успешния старт във ВТСП, специалистите от ИФТТ продължиха своята работа както в областта на теорията [36], така и в експеримента. Монофазни поликристални образци бяха получени чрез твърдофазен синтез и така наречената “мокра” нитратна методика. Установено беше едновременно съществуване на Майснерови домени и смесено състояние в YBCO системата в магнитни полета по-ниски от земното [37], изследвана е ролята на  $4f$  електроните за формирането и съществуването на свръхпроводимостта и магнетизма, термодинамичните флукуации на параметъра на подреждане в свръхпроводимата система 1-2-3. Систематично е изследвано влиянието на субституциите и добавките върху магнитните свойства на Bi-базираната и 1-2-3 свръхпроводими системи [34, 38]. Бяха синтезирани и изследвани различни нови свръхпроводими системи:  $\text{FeSr}_2\text{YCu}_2\text{O}_z$ ;  $\text{MoSr}_2\text{HoCu}_2\text{O}_{8.8}$ ; Ru-1222 легиран с Sn [39-41]. Провеждани са систематични изследвания на свръхлегираното състояние в системата Y(Ca)BCO [42]. Свръхпроводими ленти от първо поколение, базирани на Bi-система и на Y(Ca)BCO, бяха приготвени и изследвани [43-44]. Тази дейност беше провеждана в рамките на различни проекти с Националния Научен Фонд, НАТО и европейските SCENET и Euratom програми.

Работата по високотемпературна свръхпроводимост във Физическия Факултет на Софийския Университет започва веднага след публикацията на J.G. Bednorz and K. A. Muller в *Zeitachrift fur Physik B* [45]. Усилията са насочени за получаване на свръхпроводимата система La-Ba-Cu-O. По-късно става ясно, че заради взаимното заместване на La и Ba атоми тази система не е лесно да бъде получена. И наистина La-базирано съединение от вида 1-2-3 с критична температура в рамките на 90 K беше едно от последно получените. Въпреки малките разочарования в началото, колегите от Физическия факултет имат своя значим принос в развитие на ВТСП в България. Публикувани бяха

важни теоретични изследвания [46] и монография [47], в които се обсъждат възможни механизми на високотемпературната свръхпроводимост. Огромна експериментална работа беше извършена в областта на Рамановата спектроскопия на новите материали [48-50]. Българската група стана една от водещите в света. Ръководителят на групата, проф. Милко Илиев, беше поканен от Р. Чу да основе Лаборатория по Раманова Спектроскопия в Центъра по Свръхпроводимост на Хюстънския университет в САЩ.

България развива своя собствена школа от специалисти по свръхпроводимост. Много от тях са работили или и в момента работят в авторитетни центрове по свръхпроводимост по целия свят: в САЩ – Texas Center for Superconductivity (М. Илиев), Superconducting Super Collider Laboratory, Dallas (В. Ковачев), University of California, Riverside (Е. Леяровски), Ohio State University (И. Костадинов), Illinois Institute of Technology (Н. Леяровска); в Япония – High Energy Accelerator Research Organization (КЕК) (В. Ковачев); в Австралия – University of Wollongong (К. Константинов); в Швеция – University of Gothenburg (З. Иванов), в Англия: University of Cambridge (Р. Томов и В. Цанева), University of Birmingham (Р. Чакалов), в Германия: Technical University of Braunschweig and KfA Juelich (С. Тинчев), Leibniz Institute for Solid State and Materials Research – Dresden (К. Ненков), Karlsruhe Institute of Technology (С. Терзиева), в Испания: University of Barcelona (К. Залъмова), Catalan Institution for Research and Advanced Studies (В. Скумриев) и много други.

Всъщност изследванията по нискотемпературна физика и свръхпроводимост в България имат приблизително половинвековна история. За този кратък исторически период са получени значителни експериментални и теоретични резултати. Най-често те са плод на успешното международно сътрудничество на нашите водещи научни институции в тази област и престижни лаборатории и институти в различни страни. Особено важен резултат е създаването на квалифицирани специалисти, работещи у нас и в чужбина. По-трудно е въвеждането на свръхпроводимостта в различни области от човешката дейност в страната. Първите научни апаратури, съдържащи свръхпроводими магнити са доставени в Института по Органична Химия с Център по Фитохимия (Bruker Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer с 14 Т магнит) и Института по физика на твърдото тяло при БАН (Physical Properties Measurement System с 9 Т магнит). През последните 10-15 години доста апарати за ядрен магнитен резонанс за медицински цели бяха закупени (в болница Токуда, болница Лозенец, Военна болница в София и някои болници в страната). Българският институт по Метрология планира да закупи еталон за волт, базиран на Джозефсон ефекта. Използването на високотемпературните свръхпроводници в различни апарати и машини ще увеличи приложението на свръхпроводимостта в много области на човешката дейност.

Този материал не претендира за изчерпателност (по разбираеми причини), особено що се отнася до теоретичните изследвания, свързани със свръхпроводимостта. Тяхното проследяване изисква специално разглеждане.

Благодаря на колегите за критичния прочит на този материал и специално на ръководителя на направление “Нискотемпературна физика” в ИФТТ – БАН проф. д-р Н. Тончев.

## Литература

1. V. Kovachev, E. Nazarova, V. Lovchinov, E. Vlachov, B. Terzijska, D. Dimitrov, N. Balchev, *Superconductivity and Superconducting Materials Laboratory, Jubilee Collection 30-th Anniversary of the Institute of Solid State Physics 1972-2002*, ed. A. G. Petrov, p. 125
2. N. Tonchev, K. Kalaydjiev, M. Bushev, Chr. Popov, N. Todorov, M. Kirov, M. Baychev, *Department: “Low Temperature and Magnetic Phenomena” in Jubilee Collection 30-th Anniversary of the Institute of Solid State Physics 1972-2002*, ed. A. G. Petrov, p. 151
3. L. Leyarovska and E. Leyarovski, *A search for superconductivity below 1 K in transition metal borides* J. Less Common Metals v.67, Issue 1 (1979) 249-255
4. E. Leyarovski, L. Leyarovska, E. Krasnopyorov, L. Kokot, R. Horin and T. Midlarz, *Superconductivity and Magnetic Properties of Nb-Al Phases: Nb<sub>2</sub>Al and NbAl<sub>3</sub>*, Z. fur Physik B 27 (1977) 57-60
5. E. Leyarovski, M. Zakharieva, *Топлопроводност на поликристален индий под 1 К*, Izv. Fiz. Inst ANEB (Bulgaria) 19 (1969) 73
6. N. E. Alekseevskii, E. J. Leyarovski, L. N. Leyarovska and V. J. Tsebro, *Magnetic phase transition in Mo<sub>5</sub>SnGa<sub>0.5</sub>S<sub>6</sub>*, J. Phys C 8 (1975) L585
7. V. Kovachev, K. Nenkov: *Power Losses of Nb<sub>3</sub>Ge-clad Tapes in Superposed AC and DC Magnetic Fields*, Materials Lett., 2, 2, 111 (1983).
8. V. Kovachev, D. Dew-Hughes, *AC Losses of V<sub>2</sub>Hf*, Proceed. ICEC 10, July 31– August 3 1984, Helsinki, “Butterworths”, Surrey, 708 (1984)
9. V. Kovachev, V. Lovchinov, K. Nenkov, E. Nazarova, M. Bichkova, A. Korjov: *AC Losses of NbN*, Phys. Stat. Sol. (a), 91, K151 (1985).
10. V. Kovachev, *Energy dissipation in Superconducting Materials*, Oxford Science Publication, Clarendon Press, 1991, Oxford, UK.
11. Н. Н. Боголюбов (мл.), Й. Г. Бранков, В. А. Загребнов, А. М. Курбатов, Н. С. Тончев, *Метод аппроксимирующего гамилтониана в статистической физике*, Издателство БАН, 1981
12. D. Uzunov, *Theory of critical phenomena*, Singapore-New Jersey-London, World Scientific, 1993
13. V. Kovachev, E. Vlachov, K. Nenkov, V. Lovchinov, M. Gospodinov, A. Stojanova, D. Dimitrov, M. Czyczek, T. Mydlarz: *Superconducting Properties of Y-Ba-Cu-Pt-O*, Inter. J. Modern Phys. B, 1, 2, 223 (1987).
14. V. Kovachev, E. Vlachov, K. Nenkov, V. Lovchinov, M. Gospodinov, A. Stojanova, D. Dimitrov, T. Mydlarz: *Antiferromagnetic Ordering in Y-Ba-Cu-Pt-O*, Inter. J. Modern Phys. B, 1, 2, 479 (1987).
15. P. Peshev, G. Gyurov, I. Khristova, K. Petrov, D. Kovacheva, Ya. Dimitriev, N. Nenchewa and E. Vlachov, *Comparative study of some methods of synthesis of the high-T<sub>c</sub> superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>*, Materials Research Buletin, v.23 (1988) 1765

16. 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 162-164 (1989-1227)
17. D. D. Radev, M. Marinov, V. Tumbalev, I. Radev and L. Konstantinov, *Mechanically activated self-propagated high-temperature synthesis of nanometer-structured MgB<sub>2</sub>*, Physica C 418 (2005) 53
18. An Overview Dedicated to the Twenty Fifth Anniversary of the Institute of Electronics, The Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, 1988
19. S. Tinchev, L. Bliciek, V. Kose, *A consistent model for 1/f noise in thin film devices such a bolometers, Josephson junction and SQUIDS*, Phys. Lett., v.94, Nr 8 (1983) 381
20. S. Tinchev, *Input impedance of the SQUID in high bias frequency regime*, IEEE Trans. MAG-19, Nr.3 (1983) 594
21. Zh, Genchev, Z. Ivanov, B. Todorov, *Effect of a periodic perturbation on radio frequency model of Josephson junction*, IEEE Trans. Circuits and Systems, CAS-30, Nr9 (1983) 633
22. Nedkov, I. Iliev, S. Tinchev, M. Taslakov, V. Kojucharov, *Ac susceptibility of monovalent metal substituted high-T<sub>c</sub> superconducting oxides*, (1989) Supercond. Sci. Techn. 1, pp.324-325
23. A. Veneva, I. Nedkov, V. Lovchinov, *Superconducting properties and microstructure of YBCO HTSC materials with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> addition*, Physica C, 235-240 (1994) 805-806
24. P. A. Atanasov, R. I. Tomov and V. S. Serbesov, *Plasma assisted in situ laser deposition of Y<sub>1-x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconducting thin films with laser heating and annealing*, Vacuum v. 45 (1994) 1215
25. Z. Ivanov, T. Nurgaliev, T. Donchev, A. Chernakova and B. Todorov, *Superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O films prepared by RF magnetron sputtering*, Modern Phys. Lett. B (1989) 785
26. V. Tsaneva, T. Donchev, R. Tomov, D. Ouzunov, A. Veneva and T. Nurgaliev, *Plasma optical emission studies of high-T<sub>c</sub> superconducting and buffer thin film physical vapour deposition*, Vacuum v.48 (1997) 803
27. T. Nurgaliev, V. Tsaneva, R. Chakalov, T. Donchev, A. Spasov, *Contactless characterization of YBCO films on different substrates*, Physica C 235-240 (1994) 3215
28. S. Tinchev, *Ion Modified High-T<sub>c</sub> -Josephson Junctions and SQUIDS*, in Superconductivity: Theory, Materials and Applications, ed. Vladimir Rem Romanovskii, Novapublisher, USA, 2011
29. T.Nurgaliev, S.Miteva, A.Jenkins, D.Dew-Huges, *Transmission characteristics of HTS microstrip resonators with a ferrite componen*, IEEE Trans. Appl. Superconduct., 11, No.1 (2001) 446
30. T.Nurgaliev, R.A.Chakalov, Z.Ivanov, A.Spasov, Z.Wu, L.E.Davis *Characteristics of smooth and Periodic HTS Coplanar resonators on Ferroelectric/Dielectric Substrates*, IEEE Trans. Appl. Superconduct., 11, No3 (2001) 4102
31. E. Vlachov, K. Nenkov, Y. Dimitriev, V. Kovachev: *Influence of Ag Additions on Superconducting Transition of R Ba<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>7-x</sub> (R = Y, Eu) Ceramics in Magnetic Field*, Physica C, v. 162-64, pt.2, 975 (1989).
32. E. Vlachov, E. Gattef, Y. Dimitriev, A. Staneva, *Synthesis and superconductivity of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> ceramics doped with Sb, Ag and Te*, J. Matt Sci Lett., 13 (1994) 1654
33. Y. Dimitriev, E. Gattef, E. Kashchieva, A. Staneva, E. Vlachov, *High-T<sub>c</sub> superconducting glass-ceramics prepared by the melt-quenching methods in the bismuthate system with additives*, Matt. Res. Bul., 28 (1993) 1185
34. E. S. Vlachov, K. A. Nenkov, M. Cizek, A. Zaleski, Y. B. Dimitriev, *Superconducting and*

- magnetic properties of melt-quenched Bi-2223 superconductors doped with Pb and Te*, Physica C 225 (1994) 149
35. T. K. Nedeltcheva, S. Iv. Georgieva, L. K. Vladimirova, A. K. Stoyanova-Ivanova, *Increasing the sensitivity of the spectrophotometric determination of the oxygen content in YBCO superconducting samples using the I<sub>3</sub> – starch compound*, Talanta, 77 (2009) 1745
  36. M. Georgiev and M. Borissov, *Vibronic pairing models for high-T<sub>c</sub> superconductors*, Phys. Rev. B 39 (1989) 11624
  37. E. Leyarovski, L. Leyarovska, N. Leyarovska, Chr. Popov and M. Kirov, *Low-field magnetocaloric effects in YBaCuO superconductors*, Physica C 153-155 (1988) 1527-1528
  38. V. Kovachev, E. Vlachov, *High magnetic field studies of high temperature superconductors in Studies of high temperature superconductors*, ed. By A. Narlikar, v.4, p.59
  39. N.Balchev, K.Nenkov, B.Kuney, J.Pirov, A.Souleva, *Synthesis and Phase composition of FeSr<sub>2</sub>YCu<sub>2</sub>O<sub>z</sub>*, J.Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, Vol.16, 3, p. 513 (2003)
  40. N. Balchev, K. Nenkov, G. Mihova, B. Kuney, J. Pirov, *Superconducting and Magnetic Properties of Sn – Doped Ru-1222*, Physica C 467, p. 174-178 (2007).
  41. N.Balchev, K.Nenkov, G.Mihova, B.Kuney, J.Pirov, D.A.Dimitrov, *Structure, Magnetic and Superconducting Properties of MoSr<sub>2</sub>HoCu<sub>2</sub>O<sub>8-δ</sub>*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, V.321, p.388-391 (2009)
  42. E. Nazarova, K. Nenkov, A. Zaleski, K. Buchkov, A. Zahariev, *Investigations of the overdoped state in polycrystalline R<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> samples (R=Y, Eu, Gd, Er)*, in Superconductivity: Theory, Materials and Applications, ed. Vladimir Rem Romanovskii, Novapublisher, USA, 2011
  43. V Lovchinov, D Dimitrov, P Simeonova, G Kallias and E Moraitakis, *Phase formation and microstructure of silver sheathed B(Pb)SCCO– tapes influenced by Te additive*, Superc. Sci Technol.13 (2000) 1042
  44. H. Ignatov, E. Nazarova, A. Zahariev, V. Lazarova, J. Georgiev, A. Stoyanova-Ivanova, S. Terzieva, K. Kliavkov and V. Kovachev, *Deformation effects on the structure and properties of Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (x=0; 0.3) tapes produced by OPIT method in the Ag tube*, J. of Supercond. 21 (2008) 69
  45. J.G. Bednorz and K. A. Muller in Zeitachrift fur Physik B, 64 (1986) 189
  46. I. Kostadinov, M. Mateev, I. V. Petrov, P. Vasilev, J. Tihov, *Superconducting glass behavior in high temperature superconductors*, Physica C 153-155 (1988) 320
  47. Todor M. Mishonov, Evgeni S. Penev, *Theory of high temperature superconductivity : a conventional approach*, Singapore ; Hackensack, N.J. : World Scientific, 2011.
  48. M. N. Iliev, V. G. Hadjiev, V. G. Ivanov, *Raman spectroscopy of local structure and reordering processes in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>-type compound*, J. of Raman Spectroscopy, 27 (1996) 333
  49. M. Iliev, C. Thomsen, V. Hadjiev, M. Cardona, *Resonant Raman scattering of oxygen-deficient YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>: Evidence for the coexistence of ortho-I, ortho-II and tetragonal microstructures*, Phys. Rev B, 47 (1993) 12341
  50. V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, K. Sasmal, Y. –Y. Sun, C. W. Chu, *Raman spectroscopy of RFeAsO (R=Sm, La)*, Phys. Rev B, 77 (2008) 220505 (R)