Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П. Н. Лебедева
Российской академии наук

На правах рукописи

Власенко Владимир Александрович

ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ СИСТЕМЫ 11 ($FeSe_{1-x}S_x$)

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Садаков Андрей Владимирович

Научный консультант:
доктор физикоматематических наук,
член-корреспондент РАН
Пудалов Владимир Моисеевич

Москва – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……..... 4

Актуальность темы …… ……..4

Цели и задачи …… …….....6

Научная новизна …….. 7

Научная и практическая значимость…….……...…..……..…… 8

Положения, выносимые на защиту ……..…… 9

Личный вклад автора ……..... 9

Степень достоверности результатов ……..... 10

Апробация работы ……. 10

Публикации автора по теме диссертации……..…….……..... 11

ГЛАВА 1. Обзор литературы……13

1.1 Явление сверхпроводимости в различных соединениях …….. 13

1.2 Вихри Абрикосова в сверхпроводниках II рода……..…… 15

1.3 Пиннинг вихрей Абрикосова в сверхпроводниках II рода…… 19

1.4 Второй пик намагниченности и пик эффект…… 21

1.5 Изготовление сверхпроводящих проводов методом «порошок в трубе» …….. 23

ГЛАВА 2**.** Экспериментальные методики и теоретические модели…… 27

2.1 Синтез монокристаллов FeSe и $FeSe_{1-x}S_x$. ……..…….. 27

2.2 Синтез поликристаллического FeSe. ……... 28

2.3 Транспортные измерения ……..…… 29

2.4 Измерение магнитного момента образцов……..... 30

2.5 Измерение магнитной восприимчивости …… 31

2.6 Измерение теплоемкости. ……..... 32

2.7 Измерения первого критического поля…… 33

2.8 Модель BXX ……... 37

2.9 Двузонная модель …… 37

2.10 Лондоновская глубина проникновения и симметрия параметра порядка ……. 38

2.11 Теплоемкость и симметрия параметра порядка …… 41

2.12 Модель критического состояния для сверхпроводников II рода …… 42

2.13 Обобщенная инверсионная схема …….. 45

2.14 Модель вихревого стекла …… 48

2.15 Расширенная модель перехода вихревая жидкость-вихревое стекло…….……. 51

ГЛАВА 3. Симметрия параметра порядка в системе $FeSe_{1-x}S_x$ …..……. 53

3.1. Характеризация образцов $FeSe_{1-x}S_x$ …….…….…….…….…….……. 53

3.2 Верхнее критическое поле $FeSe_{1-x}S_x$ …….…….…….…….…….……..... 56

3.3 Лондоновская глубина проникновения ……... 56

3.4 Исследование природы симметрии параметра порядка при помощи измерений теплоемкости……..... 59

ГЛАВА 4. Пиннинг и фазовые переходы в системе $FeSe_{1-x}S_x$ …….……..... 64

4.1 Механизмы пиннинга …….. 64

4.2 Природа центров пиннинга в системе 11…….…….…… 68

4.3 Второй пик намагничивания и пик эффект ……..…….. 70

4.4 Фазовый переход вихревая жидкость-вихревое стекло …… 72

4.5 Верхнее критическое поле и обобщенная фазовая диаграмма…….…… 76

ГЛАВА 5. Перспективы практического применения железосодержащих сверхпроводников ……..... 80

5.1 Адаптация метода горячей газовой экструзии для изготовления сверхпроводящих проводов ……... 80

5.2 Деградация сверхпроводящих проводов с течением времени ……..….. 86

5.3 Промышленный метод изготовления сверхпроводящих проводов ……..... 88

5.4 Влияние размола на сверхпроводящие свойства FeSe …….. 90

ЗАКЛЮЧЕНИЕ …… 92

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ……... 94

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Одним из наиболее простых, но в тоже время интересных соединений класса железосодержащих сверхпроводников, являются соединения т.н. системы “11”, в частности соединение *FeSe*. Данный материал, в зависимости от легирования, проявляет интригующие и неординарные физические свойства с точки зрения высокотемпературной сверхпроводимости, которые в данный момент являются предметом многочисленных исследований. При температуре около 90 К фаза *β-FeSe* испытывает фазовый переход из тетрагональной в орторомбическую структуру. Ниже 90 К фаза *β-FeSe* обладает нематическим упорядочением [1] и далее становится сверхпроводящей при температуре 8-9 К [2]. Приложение внешнего гидростатического давления порядка 8,9 ГПа приводит к увеличению критической температуры сверхпроводящего перехода до 36,7 К [3]. Методика управления плотностью состояний с помощью жидких электролитических затворов, путем приложения электрического поля к тонкой пленке *FeSe* толщиной до 100 нм [4], позволяет повысить величину критической температуры сверхпроводящего перехода до 40-50 К. Монослой *FeSe* на подложке титаната стронция проявляет сверхпроводящие свойства при температурах до 90-100 К [5]. К настоящему времени известно, что комбинация родительских фаз *FeTe, FeS, FeSe* с кристаллической решеткой типа *PbO* позволяет получить сверхпроводники семейства 11 ($FeTe_{1-x}Se_x$, $FeTe_{1-x}S_x$, $FeSe_{1-x}S_x$, *FeSe, FeS*) с максимальной критической температурой до 15 К при легировании *FeSe* теллуром [6]. Следует отметить, что несмотря на схожесть в кристаллической структуре, родительские фазы проявляют различные физические свойства. Селенид железа - «плохой» металл и становится сверхпроводником при T_c~9 К, теллурид железа напротив проявляет антиферромагнитное свойства при 70 К и не обладает сверхпроводящим переходом. Соединение *FeS* в тетрагональной фазе представляет собой парамагнитный металл с температурой сверхпроводящего перехода порядка 5 К [7]. Сверхпроводящие свойства соединений системы 11 значительно различаются в зависимости от легирующего материала и степени легирования. Например, монокристаллы сверхпроводящего *β-FeSe* имеют довольно низкие значения плотности критического тока J_c=10^3-10^4 А/см^2 и величину верхнего критического поля до 25-30 Тл. Влияние легирования серой в этом соединении проявляется в незначительном повышении критической температуры до 10,5 К. В то же время, при оптимальном легировании серой значения плотности критического тока и верхнего критического поля значительно не изменяются по сравнению с чистым *FeSe*. В соединении $FeTe_{1-x}S_x$ критическая температура не превышает 10 К, оценка величины верхнего критического поля в данном типе соединений достигает 47 Тл в направлении поля *H//c* и 55 Тл в направлении *H//ab* [8]. При легировании атомами теллура значительно повышается критическая температура до

15 К, оценка верхнего критического поля достигает 50-60 Тл, а плотность критического тока достигает 10^5 А/см^2 [9].

Одним из важнейших фундаментальных вопросов современной физики сверхпроводимости является вопрос о природе сверхпроводящего спаривания, а также о симметрии и структуре параметра порядка. Существуют различные экспериментальные методики исследования симметрии параметра порядка в сверхпроводниках [10]. Что касается системы 11 железосодержащих сверхпроводников, то исследования поведения теплопроводности [11], проводимые на монокристаллах *β-FeSe*, не показали наличие значительных минимумов щели на поверхности Ферми (“нодальности”), а данные хорошо описывались моделью двузонной сверхпроводимости с вкладом от спин парамагнитного эффекта, что говорит о многозонной сверхпроводимости в данном соединении. Эксперименты на основе эффекта Андреевского отражения указывают на существование двух энергетических щелей [12]. Результаты экспериментального исследования соединения *β-FeSe* на низкотемпературном сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) подтверждают многозонный тип сверхпроводимости [13]. Таким образом, многозонный характер сверхпроводящего конденсата в системе 11 определен, однако с симметрией параметра порядка все не так однозначно. Описанные в литературе эксперименты дают различные варианты структуры и величины энергетической щели. Например, низкотемпературная сканирующая туннельная спектроскопия, проведенная на монокристаллах и тонких пленках *β-FeSe*, дает V-образный спектр в сверхпроводящем состоянии, что указывает на наличие минимумов щели на поверхности Ферми [14], кроме того данные полученные на низкотемпературном СТМ указывают на наличие большой изотропной и малой анизотропной s-волновой щели [13]. Согласно исследованиям поведения теплоемкости, μSR, оптической проводимости в многозонном сверхпроводнике $FeSe_{1-x}Te_x$ отсутствуют заметные минимумы щели на поверхности Ферми [15,16]. С другой стороны, эксперименты по измерению Лондоновской глубины проникновения [17] свидетельствуют о наличие минимумов сверхпроводящей щели, модулированной в к- пространстве. К настоящему моменту нет единого мнения о симметрии параметра порядка в соединениях системы 11 и ее возможном изменении при легировании, что определяет актуальность исследований симметрии параметра порядка на монокристаллах семейства 11 ($FeSe_{1-x}S_x$) с различной степенью легирования.

Для практических применений важнейшей характеристикой является пиннинг вихрей Абрикосов, зависящий от материала. Важной проблемой поэтому является выяснение природы сильного пиннинга в железосодержащих ВТСП, обеспечивающего в этих сверхпроводниках большие значения критического тока. Возникает вопрос, связано ли это их свойство со сложной электронной структурой пниктидов, которая характеризуется многозонностью и влиянием магнитного момента *Fe*, или носит несобственный характер и зависит от условий роста и качества

кристаллов. Для решения данной задачи важно изучить особенности динамики вихревых структур в зависимости от состава, температуры и магнитного поля.

Одним из проявлений особого характера вихревой динамики в ферропниктидах является возникновение второго пика намагниченности (ВПН) на кривых гистерезиса при исследовании зависимости величины магнитного момента от приложенного внешнего магнитного поля ($M(H)$). Сущность ВПН состоит в увеличении плотности критического тока (J_c) при увеличении величины приложенного внешнего магнитного поля. Данный эффект наблюдался в различных соединениях железосодержащих сверхпроводников $Ba_{1-x}Na_xFe_2As_2$ [18], $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$ [19], $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ [20], $Ca_{0.8}La_{0.2}Fe_{1-x}Co_xAs_2$ системы 122 [21], и $FeSe_{1-x}Te_x$ [22] системы 11. Предполагается, что появление ВПН связано с процессом перехода между двумя различными режимами существования вихревой структуры, причем причина данного перехода может отличаться в различных соединениях. В соединениях железосодержащих сверхпроводников семейства 11, к которым относится $FeSe_{1-x}S_x$, наблюдается второй пик намагничивания, и, несмотря на значительное количество работ по данной тематике, природа которого также до конца не изучена. Наблюдаемый эффект ВПН в железосодержащих сверхпроводниках системы 11 на данный момент недостаточно исследован, поэтому необходимы и актуальны дополнительные всесторонние исследования данного вопроса.

Критическая область существования закрепленной вихревой структуры, а именно фазовый переход из твердого вихревого состояния в жидкое, вызывает значительный научный интерес как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения. Исследования критической области фазового перехода вихревой структуры были проведены на железосодержащих сверхпроводниках семейства 122, $(Ba, K)Fe_2As_2$[23], $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$ [24], семейства 1111 $SmFeAsO_{0.85}$ [25] и представителе системы 11 $FeSe_{1-x}Te_x$ [26]. В то же время отсутствуют систематические исследования, посвящённые поведению магнитной вихревой структуры в соединении системы 11 в зависимости от степени легирования. Таким образом, понимание процессов, протекающих в слоистых железосодержащих сверхпроводниках в процессе фазового перехода вихревой структуры, остается актуальной задачей.

Цели и задачи

Целью данной диссертационной работы является экспериментальное исследование структуры параметра порядка в соединении $FeSe_{1-x}S_x$: получение термодинамическими методами экспериментальных данных, несущих информацию о симметрии модуля параметра порядка, и о количестве щелей в сверхпроводящем спектре, и сравнение измеренных данных с результатами, вытекающими из теоретически предсказанных механизмов сверхпроводящего спаривания.

Дополнительными целями являются (i) исследование особенностей вихревой структуры, пиннинга магнитных вихрей и фазовой диаграммы железосодержащих сверхпроводников системы 11 ($FeSe_{1-x}S_x$) с различной степенью легирования серой, знание которых позволит определить факторы, влияющие на токонесущие свойства сверхпроводящего материала, и (ii) изготовление модельных образцов сверхпроводящего провода и исследование влияние термообработки на токонесущие свойства сверхпроводящей жилы.

Для достижения данных целей в рамках диссертации решались следующие задачи:

1. Проведение измерений температурных зависимостей теплоемкости, верхнего критического поля и Лондоновской глубины проникновения в слоистых железосодержащих сверхпроводниках системы “11” ($FeSe_{1-x}S_x$) в зависимости от степени легирования (до $x<0.11$) для определения типа симметрии сверхпроводящего параметра порядка изучаемой системы.

2. Исследование особенности гистерезисных петель намагниченности монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ в широком диапазоне температур, и установление причины возникновения второго пика намагничивания в слабых магнитных полях. Поведение гистерезисных петель намагниченности позволяет определить тип пиннинга и изучить особенности структуры вихрей Абрикосова.

3. Определение области существования фазы вихревой «жидкости» на фазовой диаграмме *H-T* в соединениях $FeSe_{1-x}S_x$ путем анализа их вольтамперных характеристик (ВАХ) и данных измерений *R(T, H)*. Разработка метода численной обработки ВАХ для определения статической и динамической констант, описывающих фазовый переход согласно модели вихревого стекла. Построение фазовых диаграмм соединений системы $FeSe_{1-x}S_x$ в широком диапазоне температур и магнитных полей.

4. Синтез поликристаллического материала *FeSe* и получение модельных образцов сверхпроводящего провода методом горячей газовой экструзии, а также изготовление образцов длинномерного провода методом адаптированной промышленной технологии. Исследование влияния термообработки и факторов, негативно влияющих на токонесущие свойства модельного провода.

Научная новизна

1. На основании аппроксимации экспериментально полученных температурных зависимостей Лондоновской глубины проникновения, верхнего критического поля и теплоемкости в соединениях системы $FeSe_{1-x}S_x$, сделан вывод о том, что параметр порядка не может быть описан однозонными моделями «*s*» и «*d*» типа симметрии в приближении слабой

связи. Впервые показано, что двузонная модель *s*-типа хорошо описывает экспериментальные данные в соединении $FeSe_{1-x}S_x$, что подтверждает многозонную сверхпроводимость, сделан вывод, что «*s*» симметрия параметра порядка практически не зависит от степени легирования серой (до x <0.11).

2. Впервые для сверхпроводящих соединений $FeSe_{1-x}S_x$ показано, что возникновение второго пика на гистерезисных петлях намагничивания связано с перестройкой магнитной вихревой структуры.

3. Впервые для сверхпроводника $FeSe_{1-x}S_x$ проведены детальные исследования зависимости верхнего критического поля от температуры и степени легирования серой. Детально исследован фазовый переход типа «вихревая жидкость-твердое вихревое состояние» в соединении $FeSe_{1-x}S_x$ в широком интервале температур и магнитных полей. Обнаружено, что фазовый переход из вихревого жидкого состояния в закрепленное имеет квазидвумерную природу.

4. Впервые на основе промышленно-адаптированной технологии изготовления длинномерных проводов («порошок в трубке») и методом горячей газовой экструзии изготовлены модельные образцы сверхпроводящего провода из синтезированного железосодержащего сверхпроводника *FeSe*, проведены систематические исследования влияния низкотемпературной термообработки в аргоновой атмосфере на его критические параметры. Установлена связь между временем термообработки и деградацией контакта между сверхпроводящей жилой и оболочкой провода. Выявлены факторы, негативно влияющие на сверхпроводящие свойства модельного провода *FeSe*.

Научная и практическая значимость

Научная значимость работы заключается в установлении не зависящей от степени легирования серой (до x <0.11) «*s*» типа симметрии параметра порядка в сверхпроводящих соединениях системы 11—$FeSe_{1-x}S_x$. Этот вывод сделан по результатам измерений Лондоновской глубины проникновения, теплоемкости, верхнего критического поля в широком диапазоне температур (до 0.3 К) и магнитных полей (до 19 Тл).

Практическая значимость работы заключается в том, что результаты и выводы диссертационной работы могут быть использованы при разработке промышленной технологии изготовления проводников для магнитов с высокими значениями магнитного поля и иных сверхпроводниковых устройств, работающих в сильном постоянном магнитном поле. В работе

показано негативное влияние остаточного инертного газа в объеме поликристаллического материала на однородность и плотность жилы сверхпроводящего провода, а также, что отсутствие буферных инертных слоев в композитном проводе приводит к деградации провода после термообработки.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальные данные по температурной зависимости Лондоновской глубины проникновения, теплоемкости и верхнего критического поля в соединении $FeSe_{1-x}S_x$ в широком (до x <0.11) диапазоне легирования серой согласуются с моделями на основе многозонной «s»-волновой симметрии параметра порядка, причем в исследуемом интервале не наблюдается заметного изменения «s» симметрии параметра порядка.

2. Возникновение второго пика намагничивания, в соединениях системы 11 ($FeSe_{1-x}S_x$), при температуре меньше 3 К связано с перестройкой магнитной вихревой решетки. Перестройка вихревой решетки во всех исследованных случаях происходит при росте внешнего магнитного поля от 1 до 3 Тл, и практически не зависит от степени легирования серой.

3. Результаты магнитотранспортных измерений *R(T, H)* и *I(V)* , свидетельствуют о том, что фазовый переход «вихревая жидкость-вихревое стекло» в образцах монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ имеет квазидвумерный характер.

4. Характеристики образцов провода изготовленных на основе *FeSe* методом горячей газовой экструзии и технологическая возможность изготовления длинномерных проводов по технологии ПВТ (применяемой для Nb_3Sn), подтверждают перспективность использования железосодержащих сверхпроводников в качестве материала для практического применения. Сверхпроводник *FeSe* при размоле до частиц размерами >1-2 мкм или облучении низкоэнергетическими протонами претерпевает фазовый переход в гексагональную не сверхпроводящую фазу. При низкотемпературной (350^{o}C) термообработке значительно (до 60 %) увеличивается плотность критического тока в изготовленном проводе. При этом контакт между стальной оболочкой и сердцевиной сверхпроводящего провода необратимо деградирует при хранении в течении года на воздухе.

Личный вклад автора

Данная диссертационная работа является результатом исследований автора свойств железосодержащих сверхпроводников системы 11. Автор сформулировал цели и задачи исследований; лично или при его непосредственном участии были проведены транспортные

измерения *R(T, H)* в магнитных полях до 19 Тл, измерения вольт-амперных характеристик, магнитные измерения петель необратимости, восприимчивости, первого критического поля, проведена обработка, анализ экспериментальных данных различными теоретическими моделями и сделаны выводы (ссылки [А1] – [А5]).

Поликристаллический материал селенида железа был синтезирован автором и его коллегой Перваковым К.С. Синтез монокристаллов *FeSe* был проведен сотрудником Института экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка, д.х.н. Чареевым Д.А. Рентгеноструктурные исследования поликристаллических образцов железосодержащих сверхпроводников системы 11 были проведены автором. Измерения первого критического поля на установке PPMS-9 были проведены автором совместно с С.Ю. Гаврилкиным. Образцы провода методом горячей газовой экструзии были изготовлены автором совместно с Бербенцевым В.Д. (ИФВД), опытный длинномерный образец сверхпроводящего провода изготовлен из синтезированного автором материала на установках ВНИИНМ им. Бочвара Цаплевой А.С., Лукьяновым П.А. и Абдюхановым И.М.

Степень достоверности результатов

Достоверность обеспечена хорошей воспроизводимостью результатов, полученных с использованием общепринятых методик и высокоточного измерительного оборудования, а также согласием полученных результатов с работами других авторов (в тех случаях, когда такие данные доступны). Достоверность выводов диссертации подтверждается обширным количеством научных публикаций автора в рецензируемых научных изданиях, а также докладах на конференциях по тематике исследования.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на семинарах в Физическом институте им. П. Н. Лебедева РАН. Материалы диссертационной работы были представлены на конференциях:

1. EUCAS (European Conference on Applied Superconductivity 11th) Генуя, Италия, 15-19 сентября, 2013г;

2. V международная конференция «Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости» ФПС’15., Малаховка, Московская область, 05-09 октября 2015г.;

3. V международная молодёжная научная школа-конференции «Современные проблемы физики и технологий», г. Москва, 18-23 апреля 2016г.;

4. XXIII международная конференция "Ломоносов 2016", г. Москва, 11-15 апреля 2016г.;

5. XXVI Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа, г. Москва 8-11 ноября 2016г.;

6. VI международная молодёжная научная школе-конференции «Современные проблемы физики и технологий», г. Москва, 16-21 апреля 2017г.;

7. Международная конференция PASREG 2017, Токио, Япония, 11-12 декабря 2017г.

Публикации автора по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ в рецензируемых научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, а также 6 тезисов докладов в сборниках трудов конференций.

Статьи в рецензируемых журналах по теме диссертационной работы:

A1. Abdel-Hafiez M., Zhang Y.-Y., Cao Z.-Y., Duan C.-G., Karapetrov G., Pudalov V. M., **Vlasenko V. A**., Sadakov A. V., Knyazev D. A., Romanova T. A., Chareev D. A., Volkova O. S., Vasiliev A. N., and Chen X.-J., Superconducting properties of sulfur-doped iron selenide //Physical Review B. – 2015. – Т. 91. – №. 16. – С. 165109.

DOI: 10.1103/PhysRevB.91.165109

A2. **Vlasenko V. A.**, Sadakov A. V., Romanova T. A., Gavrilkin S. Yu., Dik A. V., Sobolevskiy O. A., Massalimov B. I., Chareev D. A., Vasiliev A. N., Maltsev E. I. and Kuzmicheva T. E., Evolution of vortex matter, phase diagram, and upper critical field in the $FeSe_{1-x}S_x$ system //Superconductor Science and Technology. – 2021. – Т. 34. – №. 3. – С. 035019.

DOI:10.1088/1361-6668/abd574

A3. **Vlasenko V.**, Pervakov K., Pudalov V., Prudkoglyad V., Berbentsev V., Gavrilkin S., and Eltsev Yu., Effect of heat treatment on superconducting properties of FeSe wire fabricated by PIT method //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2014. – Т. 507. – №. 2. – С. 022044.

DOI: 10.1088/1742-6596/507/2/022044

A4. **Vlasenko V. A.**, Pervakov K. S., Eltsev Yu. F., Berbentsev V. D., Tsapleva A. S., Lukyanov P. A., Abdyukhanov I. M., and Pudalov V. M., Critical current and microstructure of FeSe wires and tapes prepared by PIT method // IEEE Trans. Appl. Supercond. – 2019. – Т. 29. – №. 3. – С. 6900505.

DOI: 10.1109/TASC.2019.2902362

A5. Burkhanov G. S., Lachenkov S. A., Kononov M. A., **Vlasenko V. A.**, Mikhaylova A. B., and Korenovsky N. L., Hydrogen intercalation of compounds with FeSe and MoS_2 layered crystal structures //Inorganic Materials: Applied Research. – 2017. – Т. 8. – №. 5. – С. 759-762.

DOI: 10.1134/s2075113317050082

Тезисы докладов в сборниках трудов конференций:

B1. **В. А. Власенко**, С. Ю. Гаврилкин «Особенности транспортных и магнитных свойств сверхпроводящих халькогенидов системы 11», тезисы докладов V международной молодежной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий» ч.2, г. Москва, 2016г. С. 176-178.

B2. **В. А. Власенко** «Особенности механизма пиннинга вихрей в железосодержащих сверхпроводниках системы 11», Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» секция «ФИЗИКА», ISBN 978-5-317-05237-9, г. Москва, 2016г. https://lomonosov.msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_29_8544.htm

B3. **V. A. Vlasenko**, S. Yu. Gavrilkin, Yu. F. Eltsev, D. A. Chareev « The features of the physical properties in iron-based superconducting single crystal FeSex and FeSe1-xSx of 11 family», ФПС'15, V международная конференция Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости, Книга расширенных тезисов, Малаховка, Московская область, 2015г. С. 153-154.

B4. **В. А. Власенко**, А. В. Садаков, С. Ю. Гаврилкин «Фазовая диаграмма и динамика вихрей в системе 11», тезисы докладов VI международной молодёжной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий» ч.2, г. Москва, 2017г. С. 183-184.

B5. К. С. Перваков, **В.А. Власенко**, Ю.Ф. Ельцев, В.М. Пудалов «Деградация и восстановление сверхпроводящих свойств после измельчения», тезисы доклада XXIV Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы, г. Москва, 2016г. С. 282.

B6. **V.A. Vlasenko**, Yu.F. Eltsev, K.S. Pervakov, V. D. Berbentsev, A.S. Tsapleva, P.A. Lukyanov, I.M. Abdyukhanov and V.M. Pudalov «Superconducting properties of FeSe wires fabricated by PIT method», Abstracts of the 10th International Workshop on Processing and Applications of Superconducting (RE)BCO Large Grain Materials (PASREG 2017), Tokio, Japan, 2017, P. 38.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

1.1 Явление сверхпроводимости в различных соединениях

Одной из ключевых задач физики конденсированного состояния является поиск и исследование новых материалов с необычными свойствами, таких как магнетики, топологические материалы и сверхпроводники. Ртуть – первый обнаруженный сверхпроводник с температурой сверхпроводящего перехода 4,2 К. К настоящему моменту, наивысшая температура сверхпроводящего перехода порядка 288 К достигнута в системе *C–S–H*, под давлением порядка 270 ГПа [27].

История открытия сверхпроводимости неразрывно связана с историей развития криогеники. Началом истории сверхпроводимости можно считать 1823 год, когда Майкл Фарадей впервые смог получить сжиженый газ. Прошел почти век, прежде чем 10 июля 1908 года, в лаборатории Лейденского университета, голландский физик Хейке Камерлинг Оннес (1853-1926) смог получить жидкий гелий, что открыло новую главу в физике низких температур. А спустя всего три года (26 октября 1911 года) при охлаждении металлической ртути К. Оннес наблюдал падение сопротивления до 0. В 1913 году Оннес обнаружил, что существует некоторая критическая плотность тока (J_c), которая разрушает сверхпроводимость и возвращает металл в нормальное состояние. Было показано, что J_c возрастает с уменьшением температуры. В 1914 году Оннес провел серию экспериментов и сделал вывод о том, что магнитное поле аналогично току разрушает сверхпроводящее состояние [28]. Значение магнитного поля, при котором исчезает сверхпроводящее состояние, назвали критическим магнитным полем (H_c), которое также увеличивается с уменьшением температуры. В итоге переход между сверхпроводящим и нормальным состоянием определяется критическими параметрами H_c, T_c и J_c.

Начиная с 1911 года начался активный поиск сверхпроводящих материалов. К 1940 году ниобий считался сверхпроводником с наивысшей критической температурой (порядка 10 К). За последующие 70 лет была обнаружена сверхпроводимость среди простых металлов, сплавов, двойных, и более сложных химических соединений. Сверхпроводящее состояние научились использовать в прикладных областях. Одновременно с этим развивалось и теоретическое описания процессов, связанных с явлением сверхпроводимости. Разработана феноменологическая теория сверхпроводимости Гинзбурга-Ландау [29], создана теория сверхпроводимости на основе электрон-фононного взаимодействия - теория Бардина-Купера-Шиффера (БКШ) [30], которая хорошо описывала известные в то время низкотемпературные сверхпроводники (до 20 К). Значительный прорыв произошел в сентябре 1986 при изучении соединений типа *La-Ba-Cu-O* с пониженным содержанием *Ba*. Температура перехода соединения La_2CuO_4 допированного Ba, полученная в 1986 году составила 35 К [31], что стало абсолютным

рекордом на тот момент и привлекло значительный научный интерес. Беднорз и Мюллер за открытие высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) были удостоены Нобелевской премии уже в следующем году. К настоящему времени известно более 200 купратных соединений с критической температурой (T_c) до 134 К при нормальных условиях и 164 К при 30 ГПа [32]. Следующим важным открытием стало сообщение о сверхпроводимости в хорошо известном соединении MgB_2 с T_c порядка 39 К [33] в 2001 году. Данная критическая температура была наивысшей обнаруженной в бинарных соединениях. Более того MgB_2 стал первым материалом, в котором обнаружено несколько сверхпроводящих конденсатов (энергетических щелей). В 2006 году открыты железосодержащие высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), а именно в соединение *LaFePO* проявился сверхпроводящий переход при температуре порядка 4 К [34]. В 2007г. при замещении кислорода на фтор была получена сверхпроводимость с T_c порядка 32 К [35]. Максимальная критическая температура, достигнутая в железосодержащих сверхпроводниках при нормальных условиях, достигает 58 К [36].

Железосодержащие ВТСП слоистые и обладают некоторым сходством с купратными ВТСП: атомы переходных элементов (*Fe/Cu*) расположены в решетке, которая индуцирует сверхпроводимость. В купратных ВТСП слои *Cu-O* являются «резервуаром» заряда. В железосодержащих сверхпроводниках «резервуаром» заряда оказываются атомы *Fe,* окруженные тетраэдром атомов *P, As, Se, Te*. Таким образом, атомы *Fe* образуют с атомами *P / As / Se / Te* сеть регулярных пирамид. Для обоих сверхпроводящих семейств, оптимальная T_c наблюдается при наиболее симметричном расположении элементов в сверхпроводящем слое. Это справедливо как для плоских слоев CuO_2 [37], так и для тетраэдров *Fe (P / As / Se / Te)* (рис. 1.1) [38].

Купратные ВТСП при легировании значительно отличаются в поведении от железосодержащих сверхпроводников. А именно, при легировании (замещении) переходных *Me*: в купратных ВТСП 10 % замещение атомов *Cu* на *Zn* полностью подавляет сверхпроводимость. Напротив, в железосодержащих сверхпроводниках, электронное легирование родительского соединения $BaFe_2As_2$ атомами *Co* слоев *Fe* способствует возникновению сверхпроводимости, вплоть до T_c = 24 К, при концентрации *Co* x = 0,06 [39]. Данные соединения также более устойчивы к искажениям в плоскостях *FeAs*, по сравнению с *CuO* купратных сверхпроводников. Физические свойства родительских соединений также значительно различаются. Родительские соединения купратных ВТСП являются антиферромагнитными изоляторами, тогда как пниктиды и халькогениды проявляют металлические свойства. [40].

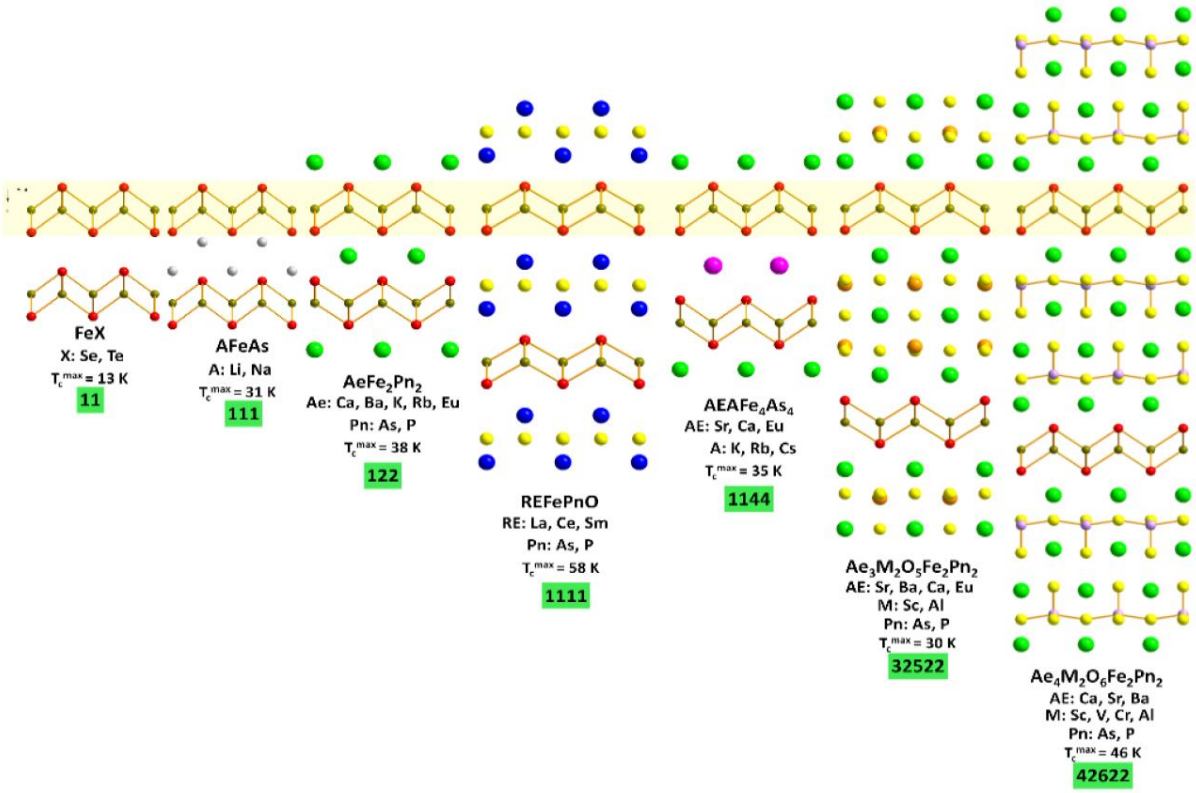


Рис.1.1. Кристаллические структуры основных семейств железосодержащих сверхпроводников, где *A, Ae, Ln*, и *M* щелочные, щелочноземельные, лантаноиды и переходные металлы соответственно [41].

К очевидным преимуществам для практического применения железосодержащих сверхпроводников можно отнести высокое верхнее критическое поле (H_{c2}) до 150-200 Тл [42], низкую анизотропию, и высокие значения плотности критического тока (J_c), превышающие 10^6 А/см^2 при 4,2 К в нулевом поле [19, 43]. Еще одним важным преимуществом для практического применения по сравнению с купратными ВТСП является значительно более слабая зависимость от угла касания между границами зерен. В купратных ВТСП критический угол составляет 3-4 градуса, тогда как в железосодержащих ВТСП достигает 9 градусов [44]. Все вышеперечисленные факторы указывают на то, что железосодержащие сверхпроводники интересны не только с точки зрения фундаментальной физики, но и с точки зрения практического применения.

1.2 Вихри Абрикосова в сверхпроводниках II рода

Все известные сверхпроводящие соединения подразделяют на сверхпроводники I и II рода. В сверхпроводниках I рода магнитное поле $H<H_c$ полностью экранируется (полный эффект Мейснера) и нулевое сопротивление сохраняется вплоть до достижения H_c. Большинство сверхпроводников I рода являются простыми металлами: *Al, Pb, Sn, In* и т.д.[45] Введение

понятия Лондоновской глубины проникновения $\lambda_L = \sqrt{m/(\mu_0 n q^2)}$ - характеризующая глубину проникновения магнитного поля в сверхпроводник и длины когерентности $\xi_{BCS} = \sqrt{\hbar v_f / (\pi\Delta)}$ равная размеру куперовской пары позволяет разделить сверхпроводники на 2 группы– I и II рода. Для сверхпроводников первого рода выполняется соотношение $\lambda_L \ll \xi$ [46] и параметр Гинзбурга Ландау $\kappa \approx \lambda/\xi \leq 1/\sqrt{2}$ [47]. Сверхпроводники первого рода обладают «идеальным» эффектом Мейснера – полным вытеснением магнитного поля из объема сверхпроводника. В реальных условиях значительную роль играет геометрия сверхпроводника. Зачастую может возникать локальное увеличение плотности магнитных линий на краях образца в магнитном поле меньше H_c, создавая области с магнитным полем выше H_c. Это приводит к частичному переходу объёма сверхпроводника в нормальное состояние – наблюдается, так называемое, промежуточное состояние. Влияние формы образца на локальное увеличение магнитного поля называется размагничивающим фактором.

В сверхпроводниках II рода, в том числе ВТСП- купратах и железосодержащих сверхпроводниках, - существуют две различные сверхпроводящие фазы в рамках стандартной модели Гинзбурга-Ландау [29]. В малых магнитных полях $H<H_{c1}(T)$ магнитный поток полностью экранирован. Выше H_{c1} магнитное поле начинает проникает в объем сверхпроводника, образуя множество параллельных магнитных вихрей, каждый из которых содержит один квант магнитного потока

$$\Phi_0 = {hc}/{2e}\,. \tag{1.1}$$

Такое состояние называется смешанным, а магнитные вихри – вихрями Абрикосова [47]. При отсутствии примесей и тепловых флуктуаций, вихревые линии образуют идеальную треугольную вихревую решетку, как и было предсказано Абрикосовым. По мере увеличения приложенного магнитного поля вихри становятся все ближе и ближе друг к другу и, в конце концов, при достижении верхнего критического поля

$$H_{c2}(T) = {\Phi_0}/{2\pi\xi^2}\,, \tag{1.2}$$

система переходит в нормальное состояние. Связь между первым и верхним критическим полем определяется соотношением вида:

$$\frac{2H_{c1}}{H_{c2}(0)} = \frac{\ln\kappa + 0.5}{\kappa^2}\,, \tag{1.3}$$

где κ- константа ГЛ. В сверхпроводниках II рода параметр ГЛ

$$\kappa \approx \frac{\lambda}{\xi} > 1/\sqrt{2}\,. \tag{1.4}$$

Классическая фазовая диаграмма для сверхпроводников I и II рода показана на рис. 1.2.

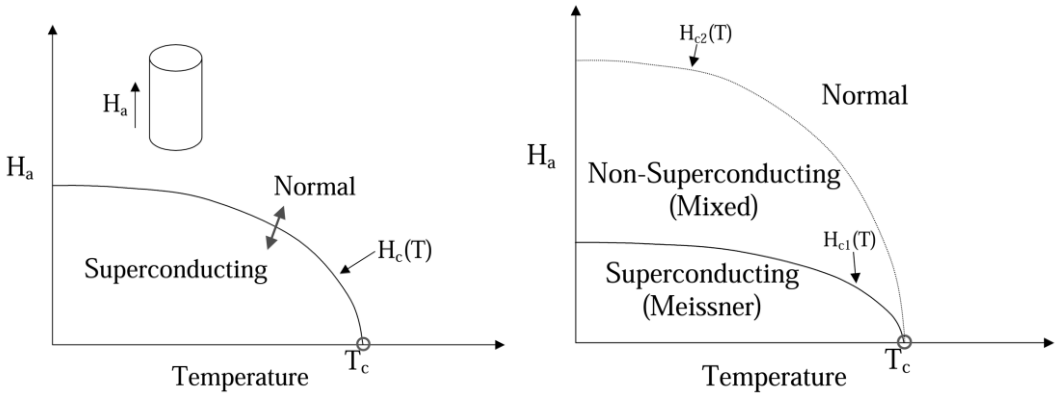


Рис. 1.2. Принципиальная схема фазовой диаграммы обычного идеального (т.е. чистый) сверхпроводника I и II рода в зависимости от приложенного внешнего магнитного поля *H* и температуры [48].

Известно, что тепловые флуктуации могут разрушить (расплавить) вихревую решетку Абрикосова при температурах близких к границе раздела фаз $H_{c2}(T)$. Таким образом в сверхпроводниках II рода, возникает новое сверхпроводящее состояние, при котором магнитный вихри не закреплены в объеме сверхпроводника, под названием вихревая жидкость.

В идеально чистом сверхпроводнике II-рода в малых магнитных полях ($H<H_c$), наблюдается линейная пропорциональность между приложенной силой Лоренца и протекающему току [49]. Получается, что конечная линейная проводимость обратно пропорциональна подвижности вихрей. Поэтому, в идеальном сверхпроводнике второго рода смешанное состояние неспособно переносить ток без диссипации. В реальных кристаллических структурах сверхпроводников всегда содержатся примеси и другие дефекты, которые захватывают вихри и препятствуют их свободному движению [50]. Проблема поведения уединенной вихревой линии в случайном потенциале кристаллической решетки, вызванного примесями, хорошо изучена экспериментально и решена теоретически. Особенностью поведения заключается в том, что вихревая линия может изгибаться в двух поперечных направлениях. Однако, вся вихревая структура находится в неподвижном закрепленном состоянии [51]. Исследование Ларкина [52] поведения взаимодействующих вихревых линий в случайном потенциале показало, что любое количество неоднородностей разрушает дальний порядок вихревой решетки на расстояниях порядка некоторого масштаба длины L_p. Предполагалось, что на масштабах больших, чем L_p, кристаллические области размера порядка L^3_p будут двигаться практически независимо друг от друга, образуя жидкую фазу, и движение каждой такой области через примесный потенциал связано с сопротивлением соотношением вида [53]:

$$\rho \sim e^{-U_p/T} \ . \qquad (1.5)$$

Позднее, значительно переработанный теоретический подход о вихревом состоянии был выдвинут Мэтью Фишером и Дэвидом Хусом [51; 54]. Постулировалось существование новой фазы под названием "вихревое стекло" по аналогии со спиновыми стеклами [55]. Вихревое стекло описывалось как взаимодействие вихрей со случайным потенциалом и было аналогично поведению спинов в спиновом стекле [56]. Следуя этой аналогии, Мейснеровская фаза с $B = 0$ (которая существует при $H<H_{c1}$) описывалась аналогично ферромагнетику, фаза Абрикосова аналогично антиферромагнетикам, в то время как фаза вихревого стекла станет аналогом спинового стекла. Таким образом, на фазовой диаграмме в области смешанного состояния выделялись жидкая и твердая (решетка/стекло) вихревые фазы (рис. 1.3).

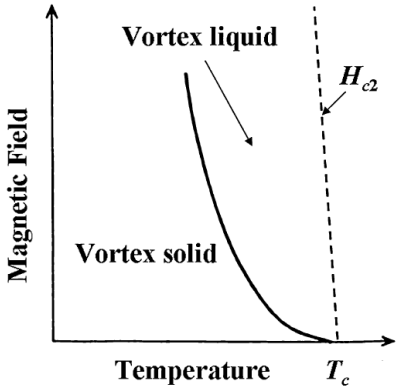


Рис. 1.3. Схематичный вид фазовой диаграммы сверхпроводника II типа с учетом промежуточных состояний.

На практике разница между вихревой решеткой и стеклом выглядит следующим образом: если каждый квантованный вихрь садится на кристаллические дефекты, которые существуют в сверхпроводнике, вихри будет стабилизированы в «твердом» состоянии. Когда центры удержания вихрей (пиннинга) распределены случайным образом, например, кислородные вакансии в купратных ВТСП, образуется фаза вихревого стекла [57].

Условие перехода из жидкого состояния в твердое определяется формулой:

$$\rho = \lim_{J \to 0}(E / J) = 0 \ . \qquad (1.6)$$

где E - электрическое поле и J является плотностью тока. Таким образом истинное сверхпроводящее состояние при $\rho=0$ достигается при $J \rightarrow 0$. Переход из состояния вихревой жидкости к вихревому стеклу является фазовым переходом второго рода. В случае, если кристалл имеет дефекты корреляции по оси c: колонные дефекты, вызванные облучением тяжелыми ионами или двойникованием кристаллов, вихри могут захватываться этими дефектами, когда магнитное поле $B||c$ - оси. Это вихревое состояние, в котором вихри стабилизируется по оси с, называется фазой вихревого стекла Бозе. Вихревое состояние данного типа наблюдалось в купратных ВТСП [57] и $(K,Ba)BiO_3$ [58].

1.3 Пиннинг вихрей Абрикосова в сверхпроводниках II рода

Все сверхпроводники второго рода по типу захвата магнитных вихрей можно разделить на два типа: жесткие и мягкие. Мягкие сверхпроводники II рода отличаются малой силой закрепления (пиннинга) магнитных вихрей и низкой плотностью критического тока (J_c). Напротив, в жестких сверхпроводниках II рода сила пиннинга значительна, что ведет к высокой J_c, достигающей порядка 10^6-10^7 А/см^2 [59; 18].

Как было сказано ранее, если сверхпроводник, не содержит дефектов, то в смешанном состоянии поток вихрей будет создаваться индуцируемой магнитным полем силой Лоренца. Однако, всегда существует некоторое количество кристаллических дефектов, которые создают силы, препятствующие движению потока магнитных вихрей. Эти дефекты называются центрами пиннинга, которые можно разделить по их размерности:

1) точечные дефекты, вакансии, междоузлия т.д.

2) дислокации, колонные дефекты, нанонити и т.п.

3) границы зерен, планарные дефекты, интерфейсы и т.д.

Взаимодействие между дефектом и вихрем происходит с помощью различных механизмов. В приближении уединенного вихря энергию пиннинга можно посчитать согласно следующему выражению:

$$U_p = (1/2)\mu_0 {H_c}^2 \pi \xi^2 d \,, \tag{1.7}$$

где d длина вихря, пересекающегося с дефектом. Зная, что сила, действующая на магнитный вихрь, определяется максимальным значением изменения энергии при движении вихря на дефекте [50; 60.] можно получить оценку силы пиннинга вида:

$$f_p \approx U_p / \xi = (1/2)\mu_0 {H_c}^2 \pi \xi d \,. \tag{1.8}$$

В случае макроскопического размера сверхпроводника за силу пиннинга принимают максимальное значение f_p всех вихрей на единицу объема. Значение общей силы пиннинга определяется из выражения:

$$F_p = J_c \times B. \tag{1.9}$$

Причем F_p является функцией элементарной силы пиннинга f_p и количества связующих центров N_p [61]:

$$F_p = \left|F_p\right| = \sum f_p = N_p f_p \,. \tag{1.10}$$

Очевидно, что F_p растет с увеличением N_p или f_p, которое связано с типом центров пиннинга (сильных или слабых см. рис. 1.4) .

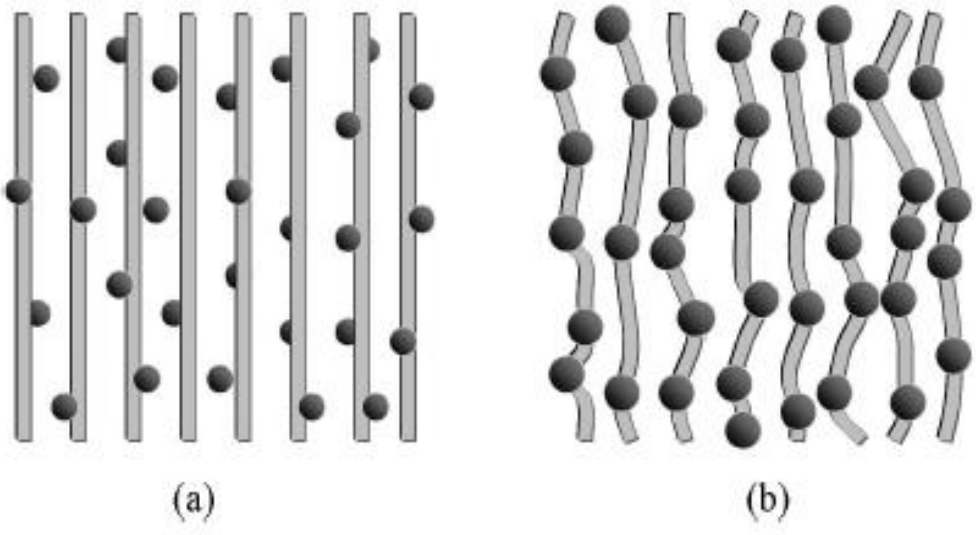


Рис. 1.4. Расположение захваченных магнитных вихрей в случае: а) слабых центров пиннинга б) сильных центров пиннинга [62].

Одной из первых моделей описывающих пиннинг магнитных вихрей была модель предложена Крамером[63]. Согласно его модели, в общем случае связь между силой пиннинга и приложенным внешним магнитным полем описывается соотношением вида:

$$F_p(B,T) = K_p H_{c2}{}^m(T)\, f(h) \qquad (1.11)$$

Это так называемый закон подобия (скейлинга) пиннинга магнитных вихрей, где $K_p \sim H_{c2}{}^{5/2}$, а *f(h)* является функцией нормированного магнитного поля. Развитие теории Крамера привело к функциональной форме скейлинга вида:

$$f(h) = A \times h^p (1-h)^q, \qquad (1.12)$$

где *A, p* и *q* параметры. Приближение Крамера позволяет оценить верхнее критическое поле по соотношению вида:

$$F_p{}^{1/2} B^{-1/4} = J_c^{1/2} B^{-1/4} = K_s^{1/2} (\mu_0 \mathrm{H}_{c2})^{-1/4} (1-h), \qquad (1.13)$$

путем экстраполирования линейной части экспериментальных данных на графике $J_c^{1/2} B^{-1/4}(B)$ к нулю. Модель Крамера получила свое развитие в работах Иветса, Пламмера [64] и Дью-Хугса (ДХ) [65], где пиннинг магнитных вихрей связывался с конкретным типом пиннингующих центров. Применимость данной модели в железосодержащих ВТСП для качественного анализа силы пиннинга (F_p) обуславливается следующим: а) в железосодержащих сверхпроводниках различных семейств наблюдается скейлинг в широком диапазоне температур и магнитных полей; б) магнитная релаксация в большинстве соединений значительно меньше, по сравнению с купратными ВТСП.

К настоящему моменту известно 6 различных функций *f(h)* (см рис. 1.5) описывающих центры пиннинга в формуле (1.11): (1) в случае значения показателей $p = 0$, $q = 2$; преобладает нормальный объемный пиннинг; (2) при $p = 1$, $q = 1$: *Δκ*-пиннинг, объемные дефекты; (3) $p = 1/2$, $q = 2$- нормальный пиннинг, поверхностные центры, согласно работе Крамера данный тип может быть связан с наличием планарных дефектов (4) $p = 3/2$, $q = 1$: *Δκ* -пиннинг, поверхностные дефекты; (5) $p = 1$, $q = 2$: нормальный пиннинг, точечные дефекты и (6) $p = 2$, $q = 1$: *Δκ* -пиннинг, точечные дефекты [65; 66]. Следует отметить, что в настоящее время *Δκ* –пиннинг в основном называют ΔT_c пиннингом.

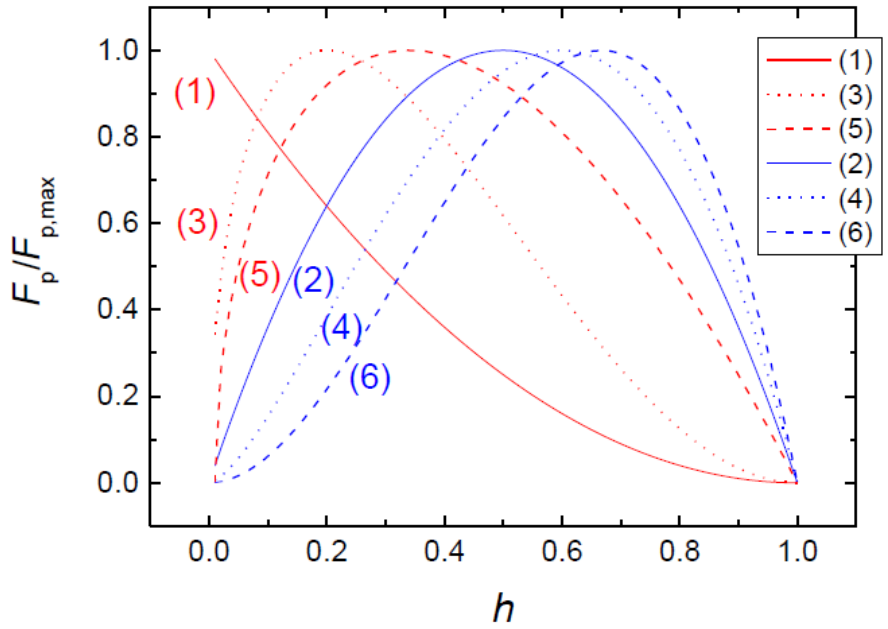


Рис. 1.5. Основные шесть моделей пиннинга предложенные ДХ [65, 66].

В случае, если данные, не могут быть описаны одним доминирующим механизмом пиннинга возможно использование весовых подгоночных параметров:

$$F_p / F_{p,\max} = x(A_1 \times h^{p1}(1-\mathrm{h})^{q1}) + (1-\mathrm{x})(A_1 \times h^{p2}(1-\mathrm{h})^{q2}); \qquad (1.14)$$

где p_1, p_2, q_1 ,q_2 – определяют функцию пиннинга, A_1, A_2 – константы, h – нормированное поле.

1.4 Второй пик намагниченности и пик эффект

Одним из наиболее интересных явлений в поведении вихрей Абрикосова является существование второго пика намагничивания и пик эффекта на петлях необратимости *M(H, T)*. Величина магнитного момента в зависимости от приложенного магнитного поля пропорциональна величине плотности критического тока ($J_c(H)$). Кроме того, известно, что

существование пик эффекта неразрывно связано с пиннингом магнитных вихрей. Таким образом, сущность этих явлений состоит в увеличении плотности критического тока с возрастанием приложенного внешнего поля. В отсутствии вышеуказанных эффектов происходит монотонное снижение $J_c(H)$. Пик эффект наблюдается в металлических низкотемпературных сверхпроводниках, дибориде магния (MgB_2), купратных и железосодержащих сверхпроводниках [67-73]. Экспериментально пик эффект в основном наблюдается в высококачественных монокристаллах со значительным количеством слабых пиннингующих дефектов в ориентации магнитного поля $H||c$. В купратных ВТСП семейства 2212 возникновение пик эффекта (ПЭ) связывают со структурными особенностями (высокая анизотропия, слоистая структура), в семействе 123 с кислородным легированием. Были предложены различные механизмы возникновения пик эффекта: 1) взаимодействие сильных и слабых центров пиннинга 2) синхронизация вихревой решетки [74] 3) уменьшение модуля упругости магнитной линии вследствие его нелокальной природы 4) механизм согласования 5) фазовый переход порядок-беспорядок [75] 6) переход из одного типа пиннинга в другой и т.д.

Механизм синхронизации работает в том случае, когда расстояние между вихрями Абрикосова равно расстоянию между дефектами, на которых закреплены магнитные вихри Абрикосова. Такой механизм может наблюдаться только в высококачественных образцах с периодическими слабыми центрами пиннинга. В большинстве случаев наблюдается изменение положения пик эффекта с температурой и скейлинг в широком диапазоне температур. Считается, что ПЭ сдвигается в область низких полей с увеличением силы пиннингующих дефектов, т.е. наблюдается значительное различие в поведении с механизмом согласования. В случае механизма согласования, расстояние между магнитными линиями уменьшается при увеличении количества центров пиннинга. Это в свою очередь приводит к сдвигу пика в область более высоких магнитных полей. В случае существования в объеме примесей более «слабого» сверхпроводника пик эффект наблюдается при переходе примеси из сверхпроводящего состояния в нормальное. Аналогичным случаем является сосуществование двух фаз, у которых одинаковое термодинамическое критическое поле, но различаются значения параметра к. Таким образом, в данном случае возникновение пик эффекта связано с локальным разбросом элементарных сил пиннинга в объеме сверхпроводника под воздействием внешнего магнитного поля или поля связанного с индуцированным механизмом пиннинга. Например, предполагается, что пик эффект в ВТСП *YBCO-123* вызван схожим механизмом и связанным с недостатком кислорода в некоторых областях сверхпроводника [76].

Второй пик намагничивания наблюдался в монокристаллических образцах высокотемпературных железосодержащих и купратных сверхпроводников различных семейств, MgB_2 и в низкотемпературных сверхпроводниках [71; 77-80]. В железосодержащих

сверхпроводниках второй пик намагничивания был найден в соединениях системы 122 [79; 80], в системе типа 111 [81]; 1111 [82]; а также в халькогенидах системы 11 [83]. Считается, что малая анизотропия в железосодержащих сверхпроводниках позволяет наблюдать второй пик намагничивания как в перпендикулярном, так и параллельном направлении оси, приложенном внешнем магнитном поле. В случае если анизотропия велика, то второй пик намагничивания появляется, только если направление магнитного поля параллельно оси *c*. Основными предполагаемыми причинами возникновения второго пика намагничивания считаются: фазовый переход в вихревой решетке (порядок-беспорядок) [84], который может возникать на фоне существования слабых или нормальных областей в объеме сверхпроводника, возможная перестройка кристаллической структуры, смена типа пиннинга от эластичного к пластичному крипу магнитных вихрей [21].

Учитывая вышесказанное, в четвертой главе будет исследоваться вопрос влияния легирования серой соединения $FeSe_{1-x}S_x$ на магнитную фазовую диаграмму, причины возникновения второго пика намагничивания и пик эффекта.

1.5 Изготовление сверхпроводящих проводов методом «порошок в трубе»

Что касается практического применения пниктидов и халькогенидов, то наиболее перспективными являются семейства 122, 1111 и недавно открытое семейство 1144 [85, 86], обладающие наибольшей критической температурой и плотностью критического тока, и верхним критическим полем. ЖСВ обладают следующими преимуществами: малой анизотропией физических свойств, значительной плотностью критического тока и верхнего критического поля [87, 88]. Более того, проблема слабой связи и разориентации кристаллитов в железосодержащих сверхпроводниках намного меньше. Например, в *YBCO* критический угол для кристаллитов составляет 3-5 градусов, тогда как в пниктидах и халькогенидах он возрастает до 9-10 [44]. Значительный критический угол разориентации значительно снижает требования при изготовления сверхпроводящих проводов и пленок. На рисунке 1.6 представлена фазовая диаграмма зависимости критической температуры от приложенного магнитного поля для различных сверхпроводящих материалов [44]. Очевидно, что по величине верхнего критического поля и критической температуры ЖСВ находятся в промежуточном положении между высокотемпературными купратными сверхпроводниками и классическими низкотемпературными Nb_3Sn, *NbTi*. Учитывая малую анизотропию (1-2), значительной плотности критического тока (выше 10^6 А/см^2), достаточно простую методику синтеза сверхпроводящего материала, ЖСВ являются перспективными материалами для создания устройств и постоянных магнитов, работающих в сильных магнитных полях до 50 Тл.

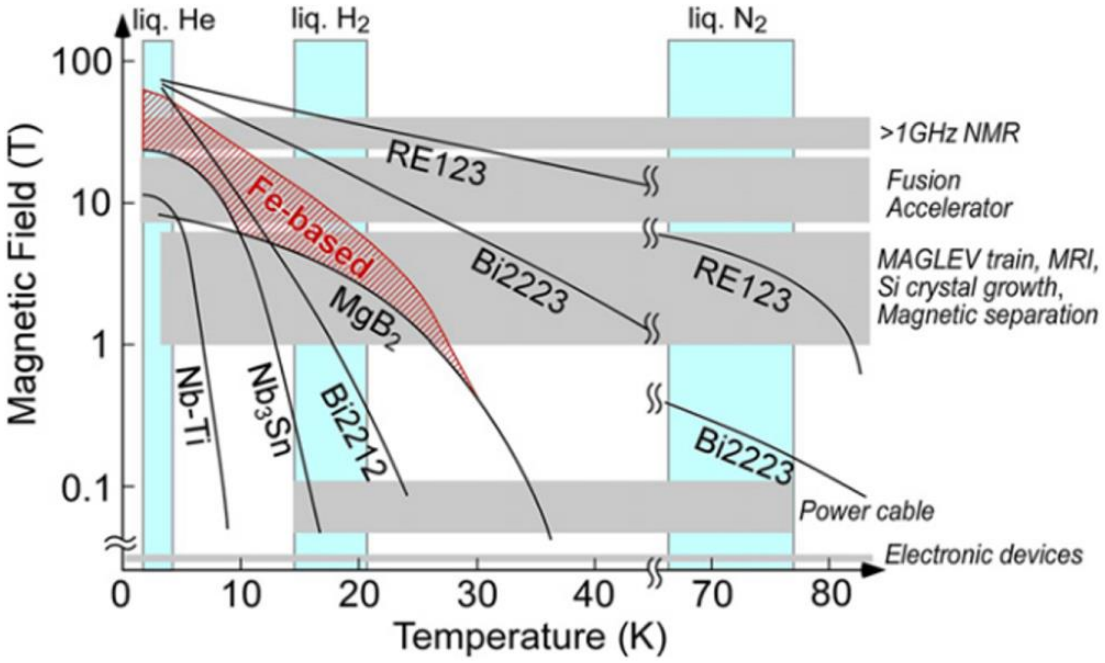


Рис. 1.6. Фазовая диаграмма различных сверхпроводящих соединений с точки зрения возможностей практического применения [89].

Известно, что наиболее часто используемый способ изготовления сверхпроводящего провода является метод «порошок в трубе» (ПВТ). Данный метод широко использовался для изготовления проводов и лент из сверхпроводников MgB_2 и *Bi-2223* длиной до нескольких километров.

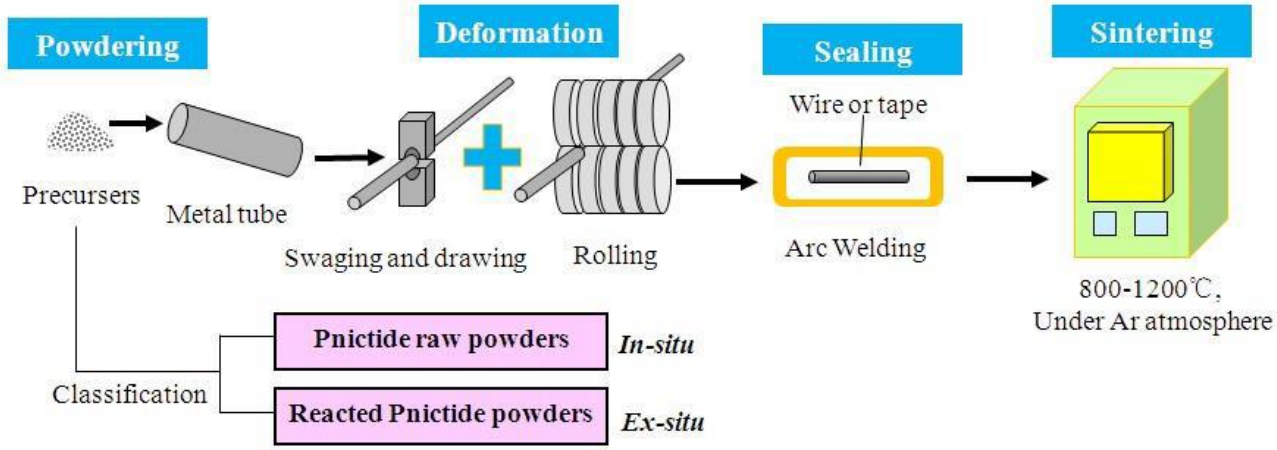


Рис. 1.7. Основные способы изготовления сверхпроводящих проводов и лент [90].

Существует две основных разновидности данного процесса. Один из них так называемый способ «in-situ», при котором смешанный порошок элементов синтезируется в сверхпроводник уже после изготовления провода. Второй способ «ex-situ», в нем используется порошок готового

сверхпроводника. Типичный технологический процесс изготовления сверхпроводящей ленты или провода представлен на рисунке 1.7.

Первым этапом измельченный прекурсор или готовый сверхпроводник запрессовывается в предварительно подготовленный металлический контейнер. Затем через систему фильер заготовка вытягивается в провод заданного диаметра. Изготовленный провод подвергается дополнительной механической прокатке, обжиму для увеличения плотности жилы и приданию нужной формы (лента или провод). Заключительным этапом проводится термообработка. В случае «in-situ» метода основная задача термообработки заключается в синтезе прекурсора внутри провода. Для «ex-situ» ПВТ термообработка необходима в основном для улучшения контакта между зернами сверхпроводника, что приводит к значительному увеличению плотности критического тока.

Первоначально для изготовления образцов сверхпроводящего провода из ЖСВ использовался метод ПВТ «in situ». Однако после изготовления лабораторных образцов провода появлялись многочисленные трещины, поры, включения, неоднородности в сверхпроводящей жиле, реакция при нагреве между сверхпроводником и материалом оболочки, низкое качество исходных компонентов, разориентация кристаллитов сверхпроводящего материала, что в свою очередь приводило к не высоким значениям плотности критического тока. Для решения данных проблем, разработаны различные методики отжига, прессования, использование промежуточных барьеров из инертных материалов (*Ag, Nb* и т.д.), текстурирования проводов/лент для снижения дефектности и увеличения плотности критического тока [90] позволило значительно улучшить качество лабораторных образцов сверхпроводящего провода. К главным преимуществам метода «ex situ» ПВТ можно отнести наличие незначительного количество загрязнителей в сверхпроводящем материале, более большой и однородный объём сверхпроводящей фазы, меньшее количество пор и более плотная жила получаемого провода. Однако следует отметить, что все еще существует значительное количество проблем, негативно влияющих на значения J_c. Максимальная полученная плотность тока в проводах и лентах в большинстве своем на порядок меньше значений критического тока в монокристаллических образцах. Типичные значения плотности критического тока изготовленных образцов провода из сверхпроводников системы 122 при гелиевой температуре составляют J_c (4.2 K) $>10^4 - 10^5$ А/см^2 в магнитных полях до 14 Тл [91; 92].

Из сверхпроводников системы 11 (*FeSe, $FeSe_{1-x}Te_x$, $FeSe_{1-x}S_x$*) также пытались сделать образцы сверхпроводящего провода, ленты и тонких [93, 94]. Однако максимальные значения плотности критического тока, полученные на данном типе соединений, составляют порядка 10^5 А/см^2 при температуре 4,2 K [95] в тонких пленках, причем объемные изделия из поликристаллического *FeSe* давали плотность критического всего лишь 100-1000 А/см^2 [96].

Основным фактором, ограничивающим критический ток, оказалась довольно слабая связь между кристаллитами. Оказалось, что сверхпроводящие свойства *β-FeSe* очень чувствительны к условиям синтеза: температуре, давлению, составу и примесям в исходном материале. Небольшие изменения параметров изготовления могли значительно поменять критические свойства получаемого сверхпроводника. Таким образом, вопрос остается открытым вопрос оптимальных условий изготовления и последующей обработки сверхпроводящего провода. С другой стороны, учитывая схожие механические свойства между сверхпроводниками семейств 122 и 11, а также отсутствие токсичного мышьяка, *FeSe* является хорошим кандидатом для отработки технологии изготовления длинномерных сверхпроводящих проводов.

В данной работе, в 5 главе будут показаны результаты исследования влияния термообработки на сверхпроводящие свойства лабораторного образца провода, полученного методом ПВТ. Дополнительно будет исследоваться микроструктура сверхпроводящего материала, влияние размола и деградация. А также исследована возможность адаптации промышленной технологии ПВТ для изготовления длинномерных проводов из пниктидов и халькогенидов.

ГЛАВА 2: Экспериментальные методики и теоретические модели

2.1. Синтез монокристаллов *FeSe* и $FeSe_{1-x}S_x$

В отличие от сверхпроводников семейства 122 синтез качественных монокристаллов соединений $FeSe_{1-x}$ и $FeSe_{1-x}S_x$ представляет собой не простую задачу. Известно, сверхпроводящая фаза чистого *FeSe* существует только при температурах ниже 730 К в довольно узком диапазоне. Причем зачастую наблюдается присутствие примесей *Fe*, Fe_7Se_8, и Fe_3O_4. Наши образцы системы 11 были синтезированы Д. Чареевым во флюсе $KCl/AlCl_3$ в градиенте температуры. Синтез $FeSe_{1-x}S_x$ состоял из нескольких этапов. Сначала в боксе с аргоновой атмосферой, содержанием кислых газов и воды менее 0,1ppm взвешивался, перемешиваются и прессуются исходные компоненты. А именно кусочки железа и селена в пропорции 1:0,94, и флюс $AlCl_3/KCl$ в пропорции 2:1 закладываются в кварцевую ампулы, откачиваются и запаиваются. Далее запаянные ампулы помещаются в трубчатую печь, нагреваются до температуры синтеза в течении нескольких часов и поддерживаются в градиенте температур в течении 40-50 дней. Температура горячего конца ампулы составляла 700-740 К, горячего конца 650-680 К [12].

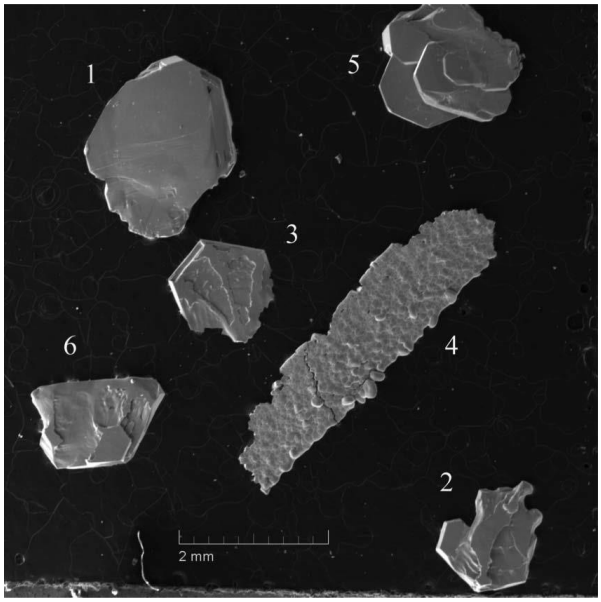


Рис. 2.1 Внешний вид монокристаллов *FeSe*, где 1, 2, 3, 4, 6 – гексагональная Fe_7Se_8, 5 – тетрагональный $FeSe_{1-x}$ [12].

После окончания синтеза ампулы вытаскивались из печки и охлаждались на воздухе. После вскрытия ампулы остатки флюса вымывались в дистиллированной воде, спирте и далее сушились. Типичный внешний вид получаемых таким способом кристаллов *FeSe* представлен на

рисунке 2.1. Следует отметить, что максимальная степень легирования серой, которую можно получить вышеописанным способом составляет примерно 20 %.

2.2. Синтез поликристаллического FeSe

Процесс изготовления сверхпроводящих поликристаллических порошков состоит из нескольких этапов. Первым этапом, исходные материалы или предварительно синтезированные бинарные соединения смешиваются в определенной пропорции и затем следует размол, для получения максимальной гомогенности или предварительного синтеза сверхпроводящей фазы. Размол материала имеет ограничения по размеру из-за эффекта слипания мелкоразмерных частиц. Предельный размер частиц при обычном механическом размоле составляет 0,5-1 мкм. Для получения ультратонких порошков (с размерами частиц гораздо меньшими 1 мкм) необходимо использовать жидкую среду для подавления эффекта сегрегация частиц, ухудшающих их перемешивание. Кроме того, к положительным особенностям жидкофазного перемешивание можно отнести минимизацию загрязняющего влияния среды при размоле и перемешивании порошков.

К особенностям синтеза и размола большинства железосодержащих ВТСП на основе пниктидов и халькогенидов следует отнести необходимость использования инертной атмосферы (например, аргоновую). Которая в свою очередь предохраняет прекурсоры и исходные вещества от окисления.

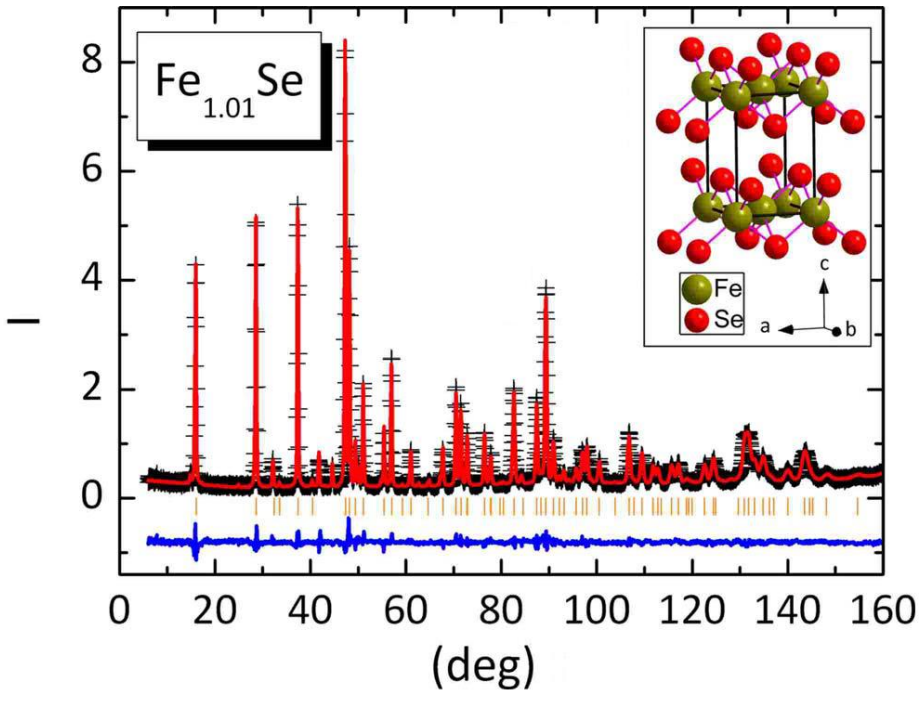


Рис. 2.2. Типичная рентгенограмма *FeSe* [97].

Поликристаллический сверхпроводящий $FeSe_{1-x}$ синтезируется при условиях схожих с ростом монокристаллов *FeSe*. Исходные материалы железо и селен высокой чистоты путем смешиваются в аргоновой атмосфере. Далее полученную смесь запаиваются в кварцевые ампулы с остаточным давлением аргона 0,2 атмосферы и помещают в печь для синтеза. Синтез осуществляется в постепенно повышающейся температуре от 600 до 1000^0C, с прохождением реакции вида:

$$Fe + (1 - x)Se \; = \; FeSe_{1-x} \, . \qquad (2.1)$$

Синтез качественного поликристалла из не размолотого *Fe* и *Se* требует времени порядка 7-10 суток, при использовании мелкодисперсного порошка достаточно времени не более суток. В отличие от монокристаллических образцов, в поликристаллическом *FeSe* на рентгенограмме из-за особенностей синтеза всегда присутствует заметное количество орторомбической фазы порядка 5-10 % (см рис. 2.2).

2.3. Транспортные измерения

Измерение сопротивления *R(T), R(H)* и вольтамперных характеристик (ВАХ) *I(V)* проводилось стандартным способом с использованием двух потенциальных и двух токовых контактов на постоянном или переменном токе. Данный метод является наиболее эффективным для изучения транспортных свойств сверхпроводников. Транспортные измерения вышеупомянутым способом позволяет исследовать образцы, обладающими малым сопротивлением, а также исключает омический вклад подводящих проводов. Возможно проводить исследования как монокристаллических, так поликристаллических и аморфных образцов. Транспортные измерения проводились на приборах PPMS-9 в полях до 9 Тл и на магните Oxford в полях до 19 Тл. На рис. 2.3 представлена принципиальная схема измерений и пак для транспортных измерений на постоянном или переменном токе для установки PPMS-9 и контактная площадка для транспортной вставки в магнит Oxford. Контакты на образцах для измерений должны обладать сопротивлением не более 1 Ом.

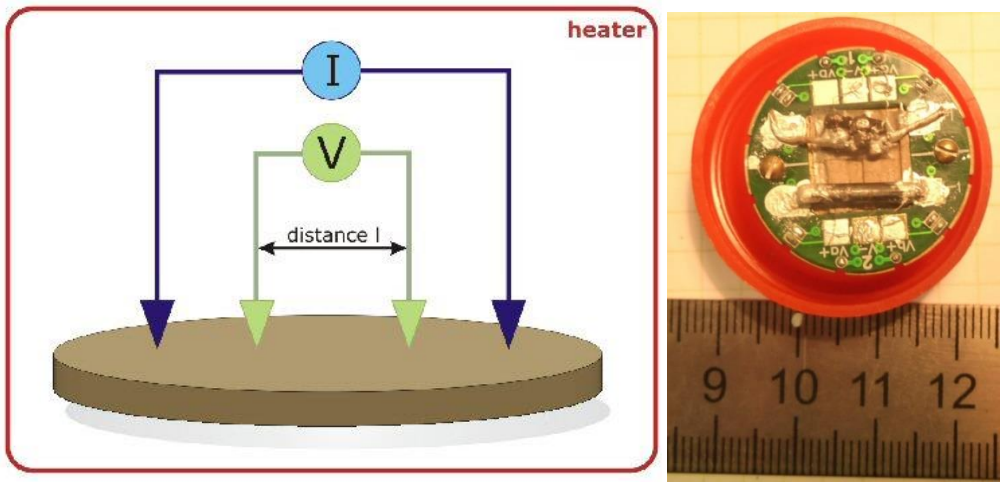


Рис. 2.3. Принципиальная схема транспортных измерений (слева). Резистивный пак с образцами (справа).

2.4. Измерение магнитного момента образцов

Одним из наиболее известных способов измерения магнитного момента *M(H)* при различных температурах является использование вибрационного магнетометра (ВМ). Принцип работы ВМ состоит в следующем: образец осциллирует внутри детектирующего кольца, сигнал с которого передается и обрабатывается на ЭВМ. А именно образец помещается между жестко закрепленными измерительными кольцами (обмотками) и производится синусоидальное механическое перемещение образца (механическая вибрация). В результате изменяется магнитный поток и на сенсорных кольцах появляется напряжение, которое пропорционально магнитному моменту образца.

Измерения на ВМ системы PPMS-9 проводились в температурном интервале 2-300 К, в полях до 9 Тл. В сделанном ВМ Нижанковским и др. [98] проводились измерения в полях до 14 Тл и температуре до 1,45 К. Данный тип исследований позволяет изучать порошки, растворы, монокристаллы и тонкие пленки. Современные ВМ работают в автоматическом режиме, что существенно расширяет возможности применения в эксперименте. При развертывании и сворачивании поля в сверхпроводниках 2 рода захватывается магнитное поле и возникают петли магнитного гистерезиса (ПМГ). ПМГ измеряются при различных температурах и приложенных внешних магнитных полях. Измерение петлей магнитной намагниченности позволяет оценить плотность и поведение критического тока в зависимости от поля и температуры при известных геометрических размерах. На рис. 2.4 представлен типичный вид кривой гистерезиса зависимости магнитного момента от приложенного магнитного поля, где ΔM – ширина (размах) петли гистерезиса, поле H_{irr} - соответствует магнитному полю необратимости. Полем необратимости называют такое приложенное магнитное поле, выше которого наблюдается срыв

магнитных вихрей с центров пиннинга и их движение под действием силы Лоренца. При движении вихрей Абрикосова происходит диссипация энергии и значение критической плотности тока стремится к нулю.

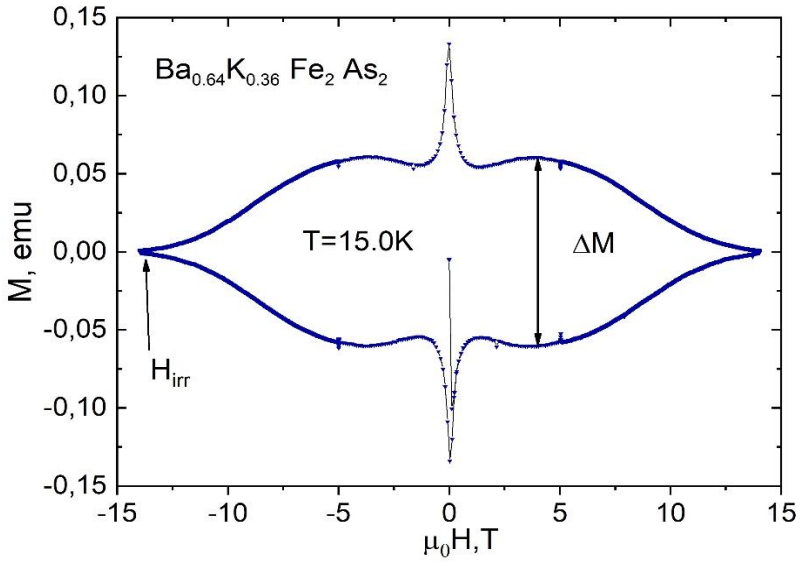


Рис. 2.4. Характерная петля магнитного гистерезиса для сверхпроводника $Ba_{0.64}K_{0.36}Fe_2As_2$ при температуре 15 К.

2.5. Измерение магнитной восприимчивости

Магнитная восприимчивость качественно описывает физические свойства материала во внешнем магнитном поле. Магнитная восприимчивость определяется как пропорциональность между намагниченностью образца (M) и приложенным внешним магнитным полем интенсивности (H).

$$M=\chi*H \tag{2.2}$$

Все материалы могут быть разделены по виду восприимчивости на группы:

-диамагнитные материалы,

-парамагнитные материалы,

-ферромагнитные материалы,

- ферримагнитные материалы.

Существуют несколько основных способов измерения магнитной восприимчивости, такие как метод Фарадея, Гуи или индуктивный метод.

В нашей работе использовался индуктивный метод измерения магнитной восприимчивости. Сущность метода заключается в изменении индуктивности катушки, вызываемой вложенным образцом в мост из пары уравновешенных катушек, работающих на

стабильном генераторе синусоидального тока, с возможностью перемены частоты. Образец вставляется в одну из катушек. При изменении восприимчивости образца наблюдается изменение получаемого сигнала.

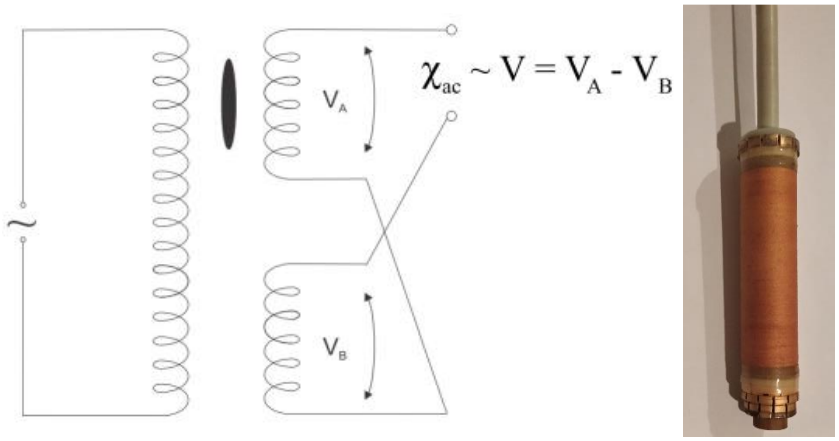


Рис. 2.5. Принципиальная схема измерения магнитной восприимчивости (слева). Внешний вид опции ACMS для измерения магнитной восприимчивости на установке PPMS-9.

Следует отметить, что методика измерения восприимчивости образцов не позволяет получить напрямую значение магнитного момента образца, а показывает некоторую относительную величину. Для получения абсолютных величин магнитной восприимчивости необходимо использовать калибровку и образец должен обладать простой геометрической формой: цилиндр, шар и т.д.

Используемая в данной работе установка измерений магнитной восприимчивости на переменном токе (ACMS) создает небольшое переменное поле (как правило, не более 20 Э) и измеряет отклик магнитного момента образца (см. рис. 2.5). Регистрируются амплитуда и фаза полученного сигнала. Полученная амплитуда показывает изменения магнитного момента *dM*, однако не является абсолютным значением магнитного момента или восприимчивости. Для получения количественного значения восприимчивости, необходимо разделить амплитуду изменения момента на амплитуду переменного поля *dH*

$$\chi = dM / dH. \qquad (2.3)$$

2.6. Измерение теплоемкости

Измерения теплоемкости проводились на вставке установки PPMS-9. Принципиальная схема измерительной части представлена на рис. 2.6. Измерение теплоемкости осуществлялось при постоянном давлении:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p . \qquad (2.4)$$

Как и в других измерительных методиках [99, 100] измеряется приток и отток тепла в образец, с одновременным измерением температуры. Во время измерения известное (откалиброванное) количество тепла поступает за определённое время в образец, а затем исследуется период охлаждения за определенное время. Погрешность измерения абсолютной величины теплоемкости составляет на приборе PPMS-9 составляет около 3 %. Измерение теплоемкости возможно осуществлять на интервале температур от 1,9-300 К в приложенном внешнем магнитном поле до 9 Тл.

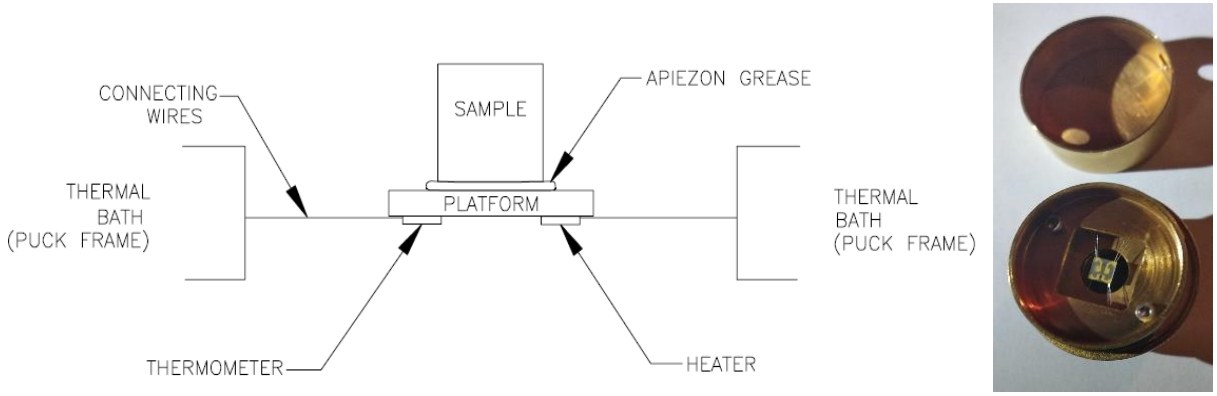


Рис.2.6 Экспериментальная измерительная схема на опции измерения теплоемкости установки PPMS-9 и внешний вид опции измерения теплоемкости.

2.7. Измерение первого критического поля

В настоящее время хорошо развита методика экспериментального определения Лондоновской глубины проникновения $\lambda(0)$ путем измерения первого критического поля (H_{c1}), что является довольно сложной задачей [101]. Одним из наиболее широко используемых способов измерения H_{c1} является отслеживания отклонения кривой $M(H)$ в малых полях от линейной зависимости, которое будет соответствовать проникновению первых вихрей Абрикосова в объем образца (см. рис. 2.7).

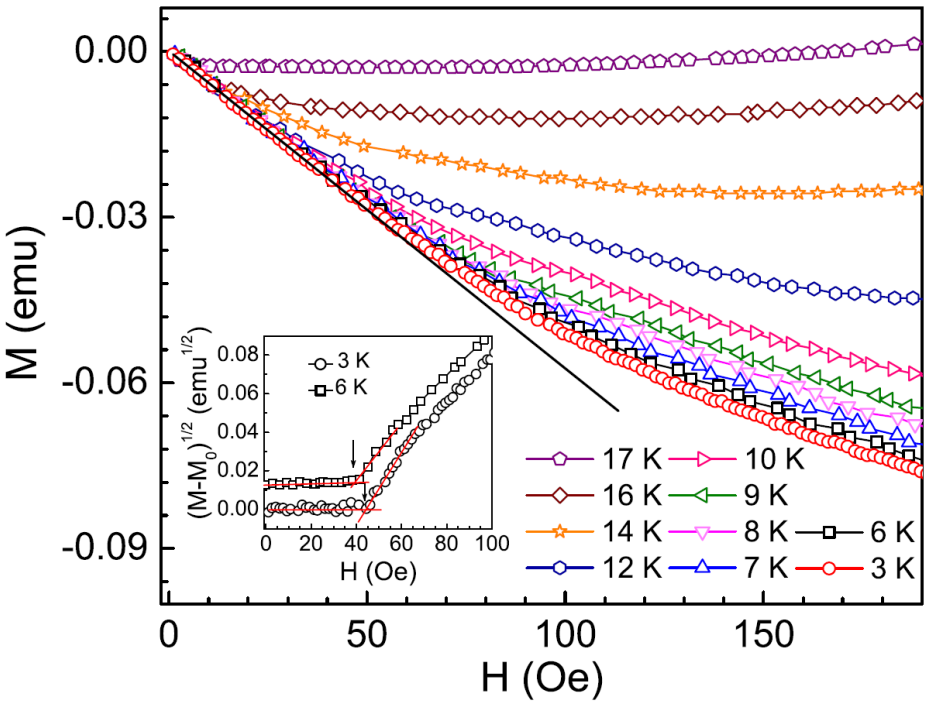


Рис.2.7. Температурная зависимость намагниченности в малых полях при различных температурах соединения $Eu_{0.3}K_{0.7}Fe_2As_2$. Прямая линия показывает линейную интерполяцию начального участка [102].

Данный метод опирается на предположение, что нет значительных поверхностных барьеров (например барьер Бина-Левинстона)[103]. Подтверждением гипотезы об отсутствие поверхностных барьеров может служить высокая симметрия кривых гистерезиса *M(H)* (см. рис. 2.4.), это также говорит об отсутствии значительного количества магнитных включений. В случае преобладания захвата вихрей поверхностью образца, первоначальный вход вихря происходил бы только при значительно более высоком магнитном поле (~H_c), а именно возникал бы дополнительный вклад в истинное значение первого критического поля. Поэтому, отсутствие поверхностных барьеров является важным условием для получения надежных оценок первого критического поля. Переход от линейного поведения *M(H)* к нелинейному обычно определяют следующим способом: в прямом ходе постепенно увеличивают внешнее магнитное поле при заданной температуре до тех пор, пока не возникнет гистерезис. Отклонение от линейного хода (линии Мейснера) интерпретируется как проникновение первых вихрей в объем сверхпроводника. Для получения более точного значения первого критического поля также используют измерения обратного хода, где постепенно уменьшают величину магнитного поля и ищут точку исчезновения гистерезиса. На пересечении двух кривых и определяется первое критическое поле при данной температуре (рис. 2.7). Для получения более точного значения H_{c1} используется процедура вычисления коэффициента регрессии R и линейной интерполяции полученных данных [102].

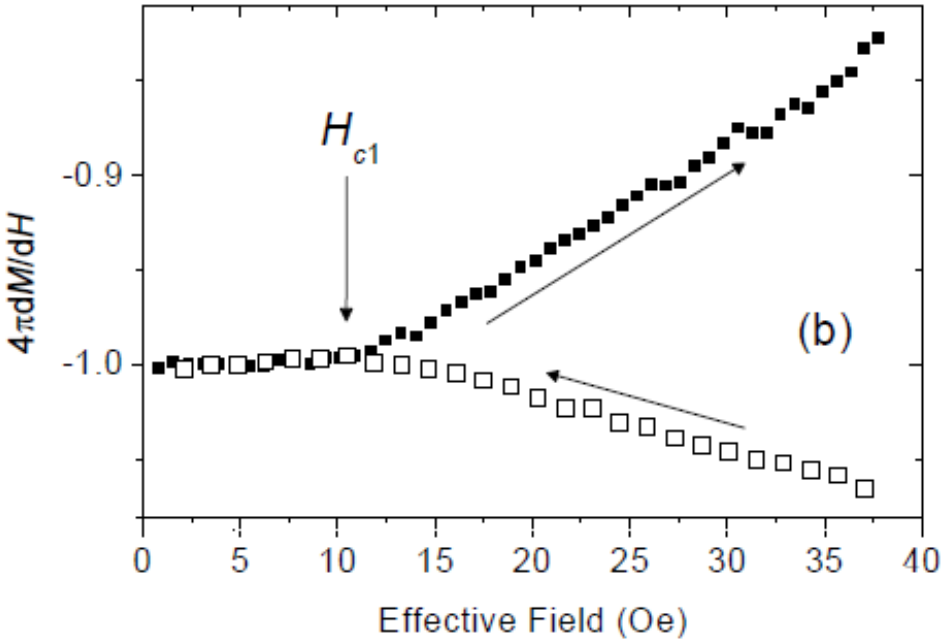


Рис. 2.8. Данные намагничивания кристаллов $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ при температуре T = 2 K. Стрелочками указано определенное первое критическое поле [104].

Сущность метода заключается в следующем: полученные исходные данные перестраиваются в виде $(M\text{-}M_0)^{1/2}$ от H, где M_0 – величина начальной намагниченности. Затем, экстраполируя данные $\sqrt{(M - M_0)} \to 0$ определяется величина H_{c1} (рис 2.8, 2.9).

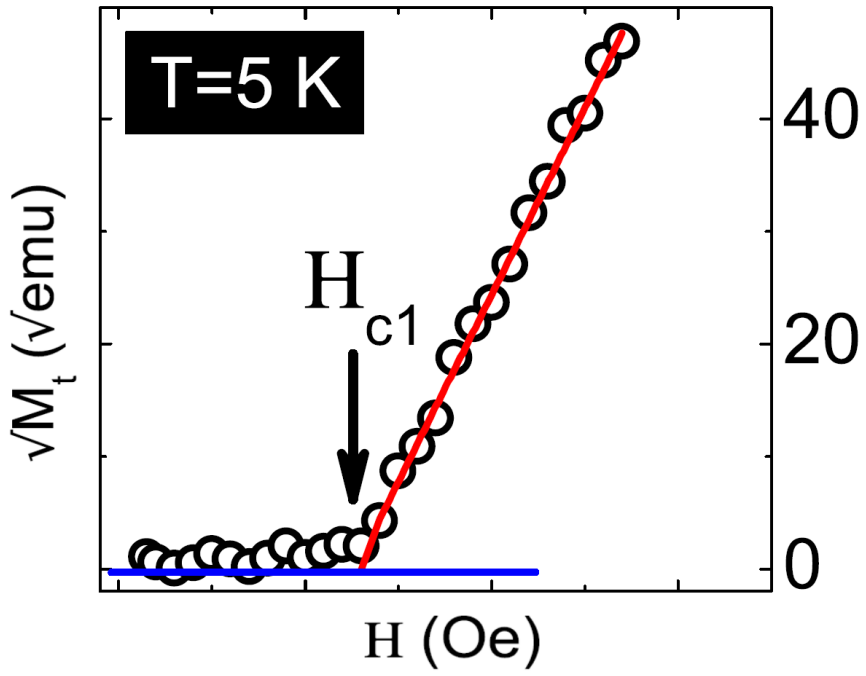


Рис. 2.9. Нормированный магнитный момент в координатах $\sqrt{M_t(H)}=(M\text{-}M)^{1/2}(H)$ [106].

В измеренные значения H_{c1} должна быть внесена поправка, связанная с эффектом размагничивания. Известно, что сгущение силовых линий вокруг образца приводит к более сильному наклону кривой *M(H)*. Поправка задается формулой вида

$$M / H_a = -1/(1-N), \tag{2.5}$$

где N является коэффициентом размагничивания, а $M=m/V$ – нормированный на объём магнитный момент. В случае жестких сверхпроводников 2 рода ($H_{c1} << H_{c2}$; $k>>1$) Брандт из первых принципов вывел поправки для тонкого диска и длинного цилиндра [105].

Коэффициент размагничивания принимает вид:

$$N = 1-1/(1+qab), \tag{2.6}$$

где b-высота цилиндра, a – радиус. Геометрическая функция q в свою очередь имеет вид:

$$q = \frac{\pi}{4} + 0,64 \tanh[0.64 \frac{b}{a} \ln(1,7+1,2\frac{a}{b})], \tag{2.7}$$

- для длинного цилиндра.

$$q = \frac{4}{3\pi} + \frac{2}{3\pi} \tanh[1,27 \frac{b}{a} \ln(1+\frac{a}{b})]. \tag{2.8}$$

-для диска

В случае образцов эллипсоидной формы суммарный размагничивающий имеет вид:

$$N=N_x+N_y+N_z. \tag{2.9}$$

Аналитически были рассчитаны 3 формы:

1) В случае если $a=b<c$ (сигарообразная форма):

$$N_z = \frac{1-e^2}{e^3}(\arctan(e)-e), e = |1-c^2/a^2|^{1/2}, \tag{2.10}$$

2) Если $a=b>c$ (диск):

$$N_z = \frac{1-e^2}{e^3}(e-\arctan(e)). \tag{2.11}$$

3) Для тонкого эллипсоидного диска ($a>b>>c$):

$$N_z = 1-\frac{c}{b}E(k), \tag{2.12}$$

где *E(k)* интеграл по эллипсу второго порядка.

Еще один вариант оценки поправки был предложен Энрико Пардо и др. [107]. Их подход основывается на численном моделировании размагничивающего фактора для образцов в виде прямоугольной призмы.

2.8. Модель BXX

Модель Вертхаммера-Хелфанда-Хохенберга [108] (BXX) концентрирует свое внимание на описании поведения верхнего критического поля. В модели предполагается: а) предел слабой связи; б) фазовый переход II рода в) отсутствие анизотропии щели на Ферми поверхности; в) учитывается вклад спин-парамагнетизма и спин-орбитального

рассеяния.

Модель BXX хорошо описывает поведение $H_{c2}(T)$ в традиционных сверхпроводниках с одной энергетической щелью, в «грязном» пределе, когда длина свободного пробега носителей заряда l сопоставима или меньше длины когерентности ξ_0, принимает следующий вид:

$$\ln(\frac{1}{t})+\psi(\frac{1}{2})=(1+\frac{i\lambda_{so}}{4\gamma})\psi(\frac{1}{2}+\frac{h+\lambda_{so}/2+i\gamma}{2t})+c.c.,\ h=-4H_{c2}/\pi^2(dH/dT) \qquad (2.13)$$

$$\alpha=3\hbar/2m{v_F}^2\tau_{tr},\ \lambda_{so}=2\hbar/3\pi k_B T_c\tau_{so},\ \gamma=\sqrt{(\alpha h)^2-\lambda_{so}^2/4},\ \ t=T/T_c\ . \qquad (2.14)$$

В выражениях (2.13-2.14) α - параметр Маки, описывающий отношение между орбитальной силой разрушения пар и парамагнитным пределом, λ_{so} - сила спин-орбитального спаривания. В случае, когда можно пренебречь спин-орбитальным рассеянием и парамагнетизмом Паули, то $\alpha = 0$, $\lambda_{so} = 0$. При $\lambda_{so} > 0$, наблюдается спин-орбитальный парамагнитный эффект. Согласно теории BXX значение H_{c2} ограничивается орбитальным распариванием, в «грязном» пределе ограничение задается соотношением:

$$H_{c2}^{orb}(0)=-0.693T_c\times dH_{c2}/dT\big|_{T=Tc}\ . \qquad (2.15)$$

В этом случае сверхпроводящее состояние разрушается, когда кинетическая энергия куперовской пары начинает превосходить энергию конденсации.

2.9. Двузонная модель

Известно, что железосодержащие сверхпроводники системы 11 относятся к классу многозонных сверхпроводников, и однозонная модель BXX не может правильно описать ход кривой $H_{c2}(T)$ [109]. Для решения данной проблемы Гуревич разработал двузонную модель [110], которая в «грязном» пределе, с учетом спин орбитального взаимодействия и малым межзонным взаимодействием имеет следующий вид:

$$a_1(\ln t + U(h)\ ) + a_2(\ln t + U(\eta h)) + a_0(\ln t + U(h))(\ln t + U(\eta h)) = 0, \quad (2.16)$$

$$t = T/T_c,\ h = D_1\hbar H/2\phi_0 k_B T, \quad (2.17)$$

t – нормированная температура, h – безразмерное магнитное поле, D_n – коэффициент диффузии носителей зарядов в нормальном состоянии, возникающий вследствие рассеяния на не магнитных включениях, $\eta = D_2/D_1$ – отношение коэффициентов диффузии, которые позволяют сравнивать рассеяние между зонами, в случае, если $\eta=1$, то данная модель сводится к традиционной BXX модели.

$$a_1 = 1 + \lambda_-/\lambda_0,\ \ a_2 = 1 - \lambda_-/\lambda_0, \qquad a_0 = 2w/\lambda_0,\ \lambda_- = \lambda_{11} - \lambda_{22},$$

$$\lambda_0 = \sqrt{\lambda_-^2 + 4\lambda_{12}\lambda_{21}},\ \ w = \lambda_{11}\lambda_{22} - \lambda_{12}\lambda_{21}, \quad (2.19)$$

Выражения (2.19) определяют параметры модели, в которых λ_0 – матрица констант спаривания, диагональные элементы которой описывают внутри- и межзонное спаривание, а элементы на побочной диагонали – межзонное,

$$U(x) = \psi\left(x + \frac{1}{2}\right) - \psi(1/2), \text{ а } \psi(x) \quad (2.20)$$

– Дигамма функция. К недостаткам модели можно отнести симметричность двузонной модели относительно знака λ_{12} и λ_{21}, что делает невозможным различение $s^{\pm}$ и s^{++} симметрии параметра порядка. В то же время это позволяет снизить число свободных параметров, используя условие $\lambda_{12} = \lambda_{21}$.

2.10. Лондоновская глубина проникновения и симметрия параметра порядка

Согласно феноменологической теории Гинзбурга-Ландау (ГЛ) [29], Лондоновская глубина проникновения связана с первым критическим полем H_{c1} для изотропных сверхпроводников соотношением вида:

$$\mu_0 H_{c1} = (\phi_0 / 4\pi\lambda^2)\ln\kappa \quad (2.21)$$

– для поля приложенного параллельно кристаллографической оси с, где $\varphi_0 = 2{,}07 \times 10^{-7}$ см^2 Э, и $\kappa_c = \lambda/\xi$ является параметром Гинзбурга -Ландау. Связь между первым критическим полем и термодинамическим полем имеет вид:

$$H_{c1}(\mathrm{T}) \approx \frac{H_c}{\sqrt{2}}\frac{\ln\kappa}{k}; \quad (2.22)$$

между вторым критическим полем и термодинамическим

$$H_{c2}(\mathrm{T}) = \sqrt{2}\kappa H_c. \quad (2.23)$$

Таким образом зная значения H_{c1} и H_{c2} можно определить к из уравнения:

$$\frac{2H_{c1}}{H_{c2}(0)} = \frac{\ln\kappa}{\kappa^2} \quad (2.24)$$

Вычисляя к получаем значение Лондоновской глубины проникновения (λ) и оценку термодинамического поля из уравнений (2.21) и (2.22) соответственно. Лондоновскую глубину проникновения можно представить в виде функции

$$\lambda\,(T) = \lambda\,(T=0) + \delta\lambda(T). \tag{2.25}$$

В случае, если она ведет себя при низких температурах, как:

$$\delta\lambda(T) \propto T^{-1/2} \exp(\frac{-\Delta}{k_B T}), \tag{2.26}$$

то это говорит о *s*-волновой симметрии щели. В случае *d*-волновой симметрии, с учетом нодальности, изменение глубины проникновения при низких температурах в «чистом» пределе пропорциональна температуре [111]:

$$\delta\lambda(T) \propto T^{-1}. \tag{2.27}$$

В то же время известно, что глубина проникновения чувствительна к абсолютным значениям параметра порядка (Δ). То есть λ чувствительна к любым нодам или локальным минимумам энергетической щели. Для удобства обычно используют график зависимости вида $\lambda^{-2}(T)$ (см. рис. 2.10.)

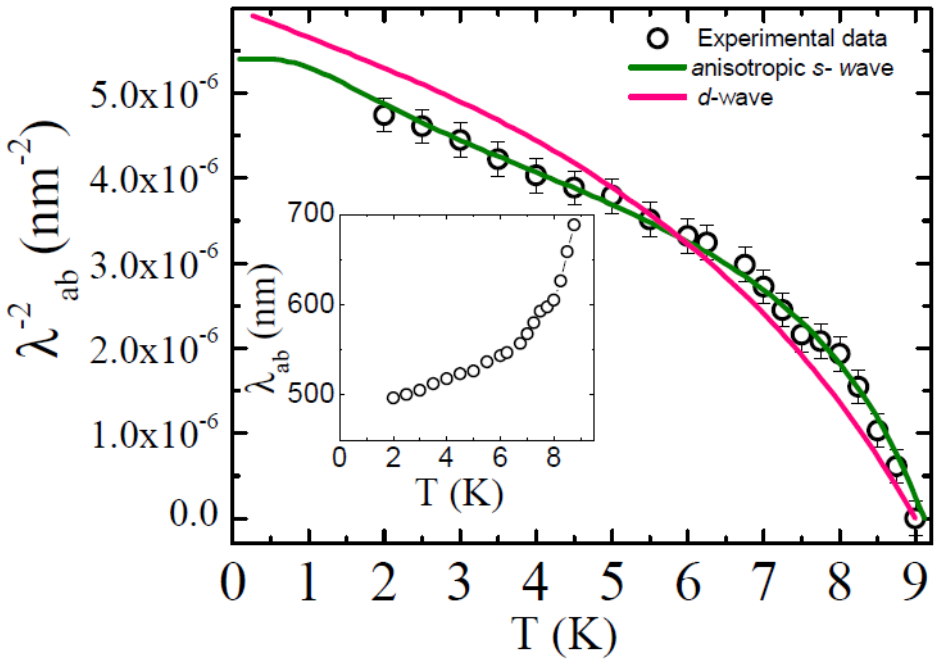


Рис. 2.10. Температурная зависимость Лондоновской глубины проникновения $\lambda_{ab}^{-2}(T)$ для монокристалла *FeSe*[101].

Кривые показывают интерполяцию данных анизотропной *s*-волновой и *d*-волновой моделью симметрии энергетической щели. Во вставке представлены данные $\lambda(T)$ полученные из соотношения (2.32 и 2.35).

Существую несколько теоретических моделей описывающие зависимость $\lambda_{ab}^{-2}(T)$ в зависимости от типа симметрии. Стандартная однощелевая БКШ модель предполагает выполнение соотношения:

$$\frac{\lambda^2(0)}{\lambda^2(\mathrm{T})} = \frac{\Delta(\mathrm{T})}{\Delta(0)} \tanh\left[\frac{\Delta(\mathrm{T})}{2k_B T}\right] \tag{2.28}$$

- в «грязном» пределе;

$$\frac{\lambda^2(0)}{\lambda^2(\mathrm{T})} = 1 + 2\int_{\Delta(\mathrm{T})}^{\infty}\left[\frac{\delta f}{\delta E}\right]\frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta(\mathrm{T})^2}}dE \tag{2.29}$$

- «чистом» пределе, где $\lambda(0)$ является нормированной Лондоновской глубиной проникновения, $k_в$ постоянная Больцмана. Для двузонной сверхпроводимости модель была усовершенствована (так называемая альфа модель) [112]. Предполагалось, что для каждого сверхпроводящего конденсата величина $\lambda_i^{-2}(\mathrm{T})$ задается выражением вида:

$$\lambda_i^{-2}(T) = \frac{\Delta_i(T)\tanh(\frac{\Delta_i(T)}{2k_B T})}{\lambda_i^2(0)\Delta_i(0)}, \tag{2.30}$$

учитывая разные вклады от каждого сверхпроводящего конденсата в общую $\lambda(T)$ в приближении двузонной модели было использовано следующее выражение:

$$\lambda_{ab}^{-2}(T) = r\lambda_1^{-2}(T) + (1-\mathrm{r})\lambda_2^{-2}(T), \tag{2.31}$$

где r является весовым коэффициентом, определяющим вклад каждого сверхпроводящего конденсата. Особенностью данного подхода является предположение о независимости сверхпроводящих щелей друг от друга.

Температурную зависимость поведения Лондоновской глубины проникновения при условии $\lambda >> \xi$ можно описать следующим функциональным выражением[113]:

$$\frac{\lambda^{-2}(T)}{\lambda^{-2}(0)} = 1 + \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi}\int_{\Delta(T,\varphi)}^{\infty}(\frac{\delta f}{\delta E})\frac{EdEd\varphi}{\sqrt{E^2 - \Delta(T,\varphi)^2}}, \tag{2.32}$$

$$f = [1 + exp\,(E / к_в T)]^{-1}, \tag{2.33}$$

f– функция Ферми, φ - угол вдоль поверхности Ферми и

$$\Delta(T,\varphi) = \Delta_0(T)\,\mathrm{g}(\varphi). \tag{2.34}$$

Температурную зависимость энергетической щели можно оценить, используя двузонную феноменологическую модель, предложенную Каррингтоном и Мансано [114]. Согласно этой модели температурная зависимость каждой энергетической щели может быть аппроксимировано как:

$$\Delta i(T) = \Delta i(0)\tanh\{1.82\bullet[1.018\bullet(\frac{T_{ci}}{T}-1]^{0.51}\} \quad (2.35)$$

Функциональный вид $g(\varphi)$ задается:

$$g(\varphi) = \left|\cos(2\varphi)\right| \quad (2.36)$$

- в случае *d* волновой симметрии;

$$g(\varphi) = (1 + a\cos(4\varphi)) / (1 + a) \quad (2.37)$$

для анизотропной *s*- волновой щели (см. рис. 2.10.) [115].

2.11. Теплоемкость и симметрия параметра порядка

Исследование поведения теплоемкости позволяет получать информацию о симметрии, структуре и параметре порядка сверхпроводника. В теплоемкость при низкой температуре заметный вклад, кроме решеточной компоненты, оказывают электроны. Таким образом теплоемкость сверхпроводника в общем виде можно записать: $C_{tot} = C_{el} + C_{ph}$. Информация о симметрии спаривания связана с электронным спариванием, поэтому необходимо исключить решеточную составляющую для изучения данного процесса. Для этого необходимо оценить вклад решеточной теплоемкости в общую теплоемкость. При низких температурах C_{el} ведет себя практически линейно, тогда как $C_{ph} \sim T^3$. Следует отметить, что довольно сложно оценить решеточный вклад на фоне сверхпроводящего перехода (СП). Необходимо иметь образцы или реперные кривые, в которых подавлен сверхпроводящий переход. Существует несколько подходов для решения данной проблемы. Один из них предполагает использовать образцы такой же структуры с подавленным СП при помощи магнитного легирования [116]. В случае если H_{c2} мало, возможно подавление СП при помощи магнитного поля. Еще один способ работает в случае, если значение критической температуры меньше 20 К, тогда можно использовать аппроксимацию вида:

$$C_{el} + C_{ph} = \gamma T + \alpha T^3 + \beta T^5, \quad (2.38)$$

в которой решеточный вклад связан с $\alpha T^3 + \beta T^5$ [117]. В формуле (2.38) γ -называется константой Зоммерфельда, она в свою очередь отвечает за электронный вклад теплоемкости. Предполагается, что электронная компонента не изменяется при низких температурах.

В приближении двузонной сверхпроводимости используется так называемая двузонная альфа модель, где термодинамические свойства представляются в виде суммы вкладов двух БКШ сверхпроводящих конденсатов [118]:

$\Delta(0) = \gamma_1\Delta_1(0) + \gamma_2\Delta_2(0)$, т.е. $\alpha_1 = 2\Delta_1 / k_B T_c$ и $\alpha_2 = 2\Delta_2 / k_B T_c$. (2.39)

Для получения численных значений величины энергетической щели из данных теплоемкости используется формула вида:

$$\frac{S}{\gamma_n T_c} = -\frac{6\Delta_0}{\pi^2 k_B T_c}\int_0^\infty \left| f \ln f + (1-f)\ln(1-f)\right| dy, \text{ где } \frac{C}{\gamma_n T_c} = t\frac{d(\frac{S}{\gamma_n T_c})}{dt}, \quad y = \varepsilon/\Delta_0 \qquad (2.40)$$

Δ_0 – энергия каждой из двух дискретных сверхпроводящих щелей при Т=0, согласно двузонной альфа модели;

$t = T/T_c$, $f = [\exp[E/k_B T]+1]^{-1}$ и энергия квазичастиц $E = [\varepsilon^2 + \Delta^2(t)]^{0.5}$. (2.41)

В выражении (2.41) ε -энергия нормальных электронов на поверхности Ферми. Расчёты значений $\Delta_{1,2}$ аналогичны, представленным в п. 2.10.

То есть, в двузонной модели вся теплоемкость рассматривается в виде суммы вкладов каждой зоны рассчитанных независимо друг от друга согласно формуле (2.40), пренебрегая межзонным взаимодействием. Каждая зона обладает собственной константой Зоммерфельда γ_i, причем $\gamma_n = \gamma_1 + \gamma_2$. Аппроксимация экспериментальных данных осуществляется при помощи трех свободных параметров Δ_1, Δ_2 и весового коэффициента вида $\gamma_1/\gamma_n = x$, $\gamma_2/\gamma_n = 1-x$.

2.12. Модель критического состояния для сверхпроводников II рода.

Сверхпроводники II рода в приложенном магнитном поле характеризуется двумя основными состояниями. В случае если магнитное поле ниже первого критического поля (H_{c1}), то наблюдается полная экранировка магнитного потока (эффект Мейснера). При

$H > H_{c1}$ происходит проникновение силовых линий в объем сверхпроводника. Возникает так называемое смешанное сверхпроводящее состояние. Согласно теории, оно наблюдается в диапазоне приложенных полей $H_{c1} < H < H_{c2}$, где H_{c2} - верхнее критическое поле. Когда приложенное магнитное поле становится больше H_{c2}, система переходит в нормальное состояние. В области $H_{c1} < H < H_{c2}$ наиболее энергетически выгодным состоянием для сверхпроводников II рода является формирование уединенных вихрей. Каждый вихрь обладает центром радиуса ξ находящимся в нормальном состоянии, который соответствует длине корреляции характерной для данного материала. Напряженность поля максимальна в центре вихря, размер вихря определяется глубиной проникновения λ. Центры пиннинга, такие как границы зерен, различные включения, дефекты кристаллической решетки и т.д. создают

локальные отклонения ξ, λ. Что в свою очередь вызывает локальные изменения свободной энергия линии магнитного потока. В результате чего неоднородности в материале притягивают и задерживают магнитные вихри. Типичный размер неоднородностей порядка λ или $\xi \sim 10^{-6}$ – 10^{-5} см. В случае достаточно сильного пиннинга вихрей сверхпроводник начинает себя вести практически как идеальный проводник с минимумом потерь. Однако в сильном или переменном токе всегда есть «крип» магнитных вихрей, при котором вихри Абрикосова перепрыгивают с одного центра пиннинга на другой, что вызывает заметную диссипацию энергии. В случае слабого пиннинга по сравнению с приложенной силой Лоренца вихри перемещаются в виде потока (вихревая жидкость). Таким образом, для практического применения следует избегать режима потока вихрей и свести крип магнитных вихрей к минимуму. Поле необходимое для начала движения магнитных вихрей определяется из соотношения:

$$\vec{\alpha} = (\Delta \times \vec{H}) \times \frac{\vec{B}}{4\pi} = \vec{J} \times \frac{\vec{B}}{c}, \tag{2.42}$$

a – плотность силы, J – транспортный ток, B – внутреннее магнитное поле. Приложив максимально возможную силу пиннинга α_c, при условии отсутствия диссипации, сила Лоренца не будет превышать α_c:

$$\left|\vec{a}\right| = \left|\vec{J} \times \frac{\vec{B}}{c}\right| \le a_c, \tag{2.43}$$

Таким образом критическое состояние можно определить, как:

$$\left|\vec{J} \times \frac{\vec{B}}{c}\right| = a_c, \tag{2.44}$$

в общем случае a_c определяется внутренним магнитным полем B. Для описания этой зависимости Бином и др. [119] была предложена модель для жестких сверхпроводников II рода, в которой градиент плотности вихрей, вызываемый пиннингом считался постоянным по всему образцу и не зависел от величины приложенного поля.

$$\left(\frac{\delta B}{\delta H}\right)_{rev}^{-1} \left[\vec{B} \times \nabla \times \vec{B}\right] = B J_c(B) = F_p \tag{2.45}$$

Теория, описанная выше и называется моделью критического состояния для сверхпроводников II рода. Условия применимости приближения для сверхпроводников следующие: параметр ГЛ значительно больше единицы ($\kappa = \lambda / \xi \gg 1,$), пренебрегается влиянием экранирующих токов и значение H_{c1} считается пренебрежимо малым по сравнению с верхним критическим полем. Связь плотности критического тока и магнитного момента в этом случае имеет вида:

$$\Delta M = m / V = (1/2)\int |J_c \times r| dV, \quad (2.46)$$

m – измеренный магнитный момент, r - расстояние (размер области) по которому бежит ток, V – объем образца. Следовательно, значения плотности критического тока зависят, согласно модельным приближениям, только от величины магнитного момента и геометрии образца:

$$J_c = \Delta M / \mathrm{D}, \quad (2.47)$$

ΔM – ширина петли магнитного момента, D- геометрический фактор. К настоящему времени аналитически рассчитаны геометрические поправки значений плотности тока для различных типов геометрий (см. Таблицу №1).

Таблица №1

Форма измеряемого объекта	Практические единицы измерения [emu cm^{-3}], [A cm^{-2}]	Система СИ [A m^{-1}], [A m^{-2}]
Диск или цилиндр радиуса R, в поле перпендикулярном плоскости диска или цилиндра.	$\Delta M = \frac{RJ}{15}$	$\Delta M = \frac{RJ}{1.5}$ (2.48)
Сфера радиуса R.	$\Delta M = \frac{RJ}{30}$	$\Delta M = \frac{RJ}{3}$ (2.49)
Прямоугольная пластинка размерами a*b, a>b, в поле перпендикулярном поверхности.	$\Delta M = \frac{bJ}{20}(1-\frac{b}{3a})$	$\Delta M = \frac{bJ}{2}(1-\frac{b}{3a})$ (2.50)
Бесконечная плоскость толщины h в параллельном поле	$\Delta M = \frac{hJ}{20}$	$\Delta M = \frac{hJ}{2}$ (2.51)

Необходимо отметить, что в модели Бина постулируется равенство экранирующего и критического тока $J_s \approx J_c$. В модели также не учитывается спонтанное движение вихрей и магнитная релаксация, вклад которых есть даже при низких температурах. Модель Бина пренебрегает зависимостью J_c от приложенного внешнего магнитного поля B и влиянием поверхностных экранирующих токов. В результате всегда измеренная магнитная плотность

экранирующего тока отличается от истинной и может варьироваться в зависимости от условий эксперимента. А именно в реальных системах $J_s<J_c$, где J_c истинный экранирующий ток (см. рис. 2.11).

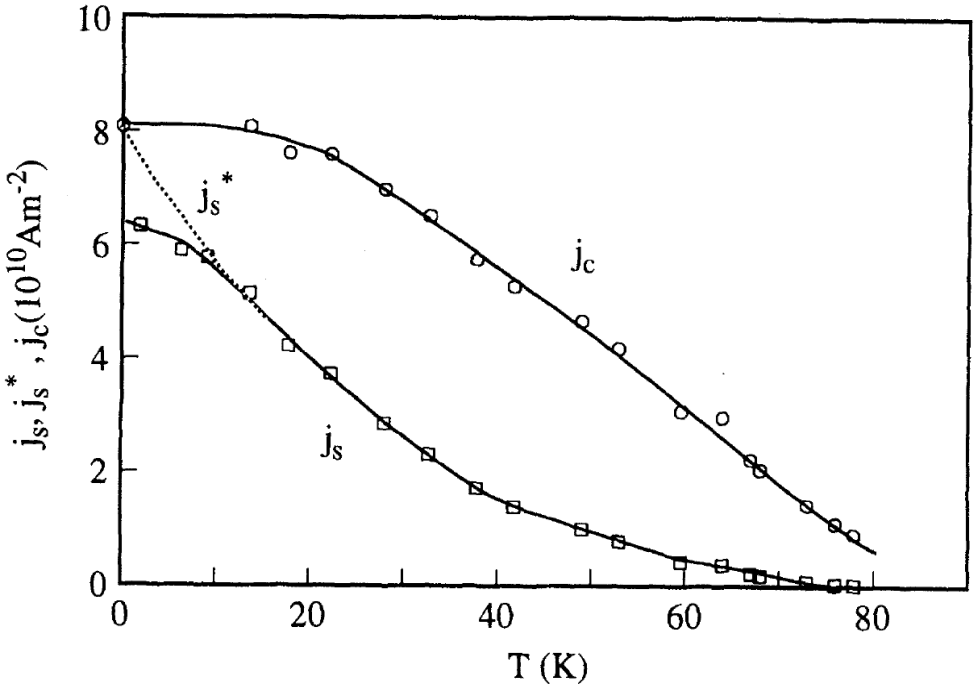


Рис. 2.11. Реальный (экранирующий) критический ток (j_c) и величина критического тока, полученная из измерений магнитного момента (j_s) [120].

В заключение можно сказать, что модель позволяет получить количественную оценку снизу плотности критического тока в жестких сверхпроводниках II рода с высоким вторым критическим полем.

2.13. Обобщенная инверсионная схема

На основе приближений модели коллективного пиннинга в сверхпроводниках Ю. Шнак и др [121] и Вэнь и др [122; 120] разработали модель под названием "Обобщенная инверсионная схема», которая в качестве отправной точки использует выражение для потенциала пиннинга вида *U(J, B, T)*, разделенное на две функции: одна зависит от плотности тока, а другая содержит в явном виде зависимости от *B* и *T*. Согласно модели разделение переменных не должно налагать никаких ограничений на общий вид функции *U*. Кроме того, должно выполняться условие зависимости критической плотности тока от поля и температуры. С учетом этих соображений выражение для потенциала пиннинга принимает вид:

$$U(J,T,B) = g(T,B)\, f\left[J / J_c(T,B), B\right] \qquad (2.52)$$

С учетом соотношения 2.45 кинетическое уравнение

$$U_{eff} / k = -T \ln\left|d(\Delta M) / dt\right| + T \ln(B\omega d / R) \tag{2.53}$$

можно представить в виде:

$$U(J,T,B) = kTC\,, \tag{2.54}$$

логарифмический множитель $\ln(B\omega d / R)$ заменяется константой C. В данном случае это разумное допущение, так как частота $-T \ln\left|d(\Delta M) / dt\right|$ не сильно меняется с температурой. Таким образом, получаем соотношение:

$$CkT = g(T,B)\, f\left[J(T,B) / J_c(T,B), B\right] \tag{2.55}$$

Из уравнения (2.55) путем дифференцирования получаем:

$$(1 - \frac{d \ln g}{d \ln T})CS = \frac{d \ln J_c}{d \ln T} - \frac{d \ln J}{d \ln T}. \tag{2.56}$$

Дальнейший анализ фокусируется на уравнении (2.56). В области низких температур предполагается, что $\frac{d \ln g}{d \ln T}$ стремится к 0, тогда скобки слева стремятся к 1. Это упрощает задачу, оставляя всего две неизвестных величины (C и J_c), которые могут быть определены из двух экспериментальных наборов данных ($S(T)$ и $J(T)$). В работах Вэна и др. было показано, что значения C находятся в диапазоне от 20 ± 5, что подтверждается другими проведенными исследованиями [123]. В работе Вэнь и др [124] была определена функциональная форма $g(T,B)$, используя форму, предсказанную для теории коллективного пиннинга:

$$g(T,B) \propto [J_c(T,B)]^p \times G(T,B) \tag{2.57}$$

Следует отметить, что функциональное разделение критического тока действует для различных режимов коллективного пиннинга (КП), причем различие закладывается в значение показателя p. Согласно теории КП, значение показателя степени p = 1/2 соответствует режиму уединённого вихря. В малых полях функция $G(T)$ принимает вид:

$$G_{SV}(t) = (1+t^2)^{5/4}(1-t^2)^{-1/4}\,,\ t=T/T_c \tag{2.58}$$

В случае трехмерного режима коллективного крипа малых вихревых пучков $G(T)$ принимает вид:

$$G_{SB}(t) = (1-t^2)^{3/4}(1+t^2)^{17/4} \tag{2.59}$$

и p=-3/2. И наконец для больших вихревых пучков:

$$G_{LB}(t) = (1-t^2)^{-3/4}(1+t^2)^{7/4} \tag{2.60}$$

и p=-1/2. Уравнения 2.52 и 2.53 используются в промежуточных и высоких магнитных полях, когда взаимодействие между вихрями играет значительную роль. В квазидвумерных системах типа «блинчиков» [124],

$$p=1 \text{ и } G(t)=\sqrt{(1+t^2)/(1-t^2)} \tag{2.61}$$

Следовательно, ОИС позволяет определить значение истинной плотности критического тока, аппроксимируя температурную зависимость магнитной плотности критического тока *($J_S(T')$)* соотношением вида:

$$j_c(\mathrm{T}) = j_c(0)\times\exp\left[\int_0^T \frac{CQ(T')\left[1-d\ln G(T')/d\ln T'\right]+d\ln j_s(T')/d\ln T'}{1+pQ(T')C}\times\frac{dT'}{T'}\right] \tag{2.62}$$

В данной формуле $j_c(0)$ критическая плотность тока при *0 K*, а $Q(T')$ и $J_S(T')$ - измеряемые значения, $G(T)$ – функция зависящая от типа пиннинга. В приближении уединенных вихрей в малых полях пиннинг можно разделить на два основных типа: пиннинг связанный с пространственным колебанием критической температуры сверхпроводящего перехода или dT_c пиннинг. Второй связан с пространственным изменением длинны свободного пробега носителей заряда или *dl* пиннинг. В работах [120; 126; 127] показано, что

$$J(\mathrm{t})=(1-\mathrm{t}^2)^{7/6}(1+t^2)^{5/6},\ \ g(\mathrm{t})=(1-\mathrm{t}^2)^{1/3}(1+t^2)^{5/3} \tag{2.63}$$

для для dT_c пиннинга и

$$J(\mathrm{t})=(1-\mathrm{t}^2)^{5/2}(1+t^2)^{-1/2},\ \ g(\mathrm{t})=1-t^4 \tag{2.64}$$

для *dl* пиннинга соответственно (рис. 2.12). Используя нормировку пересчитанной плотности критического тока можно качественно оценить вклад каждого типа пиннинга.

Ограничения на применимость ОИС следующие: данная модель позволяет исследовать $J_c(T, B)$, $U(J, B, T)$ в зависимости от температуры и приложенного внешнего поля в случае, если нет противоречий с моделью коллективного пиннинга. А именно, в модели коллективного пиннинга рассматривает потенциал взаимодействия с дефектом уединенного вихря.

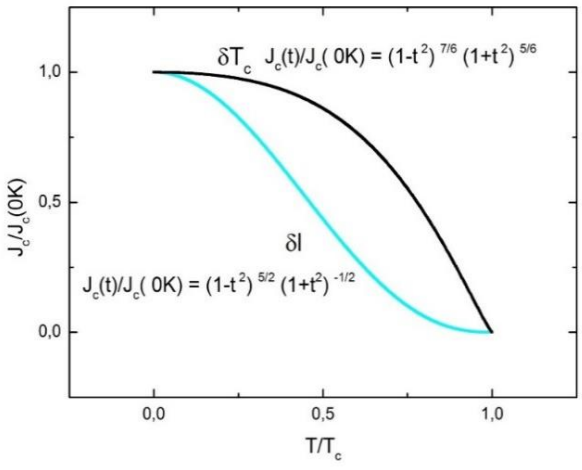


Рис. 2.12. График зависимости нормированной плотности критического тока $J_c/J_c(0\ K)$ от нормированной температуры T/T_c для модели δl и δT_c пиннинга соответственно.

2.14. Модель вихревого стекла

Как было показано в п.1.6 фазовая диаграмма сверхпроводников II рода отличается от сверхпроводников I рода наличием смешанного состояния и значительной областью так называемой «вихревой жидкости». Фазовый переход второго рода от жестко закрепленного вихревого состояния к жидкому незакрепленному представляет значительный научный интерес. Модель, предложенная Фишером и др. [54; 128], описывающая данный фазовый переход, называется моделью вихревого стекла (ВС). Согласно модели, должна существовать температура T_g, при которой происходит плавление вихревой структуры и образование вихревой жидкости. В модели ВС постулируется, что корреляционная длинна ξ_g связана с температурой T_g соотношением $\xi_g \propto \left|T - T_g\right|^{-\upsilon}$, а время релаксации соотношением $\tau_g \propto \xi_g^z$. Из которых определяется ν и z – статическая и динамическая компонента соответственно. Модель ВС предполагает, что существует закон подобия между током и напряжением электрического поля, из которого можно получить искомые значения T_g вида:

$$E\xi_g^{z+1} \approx \varepsilon_{\pm}(J\xi_g^{D-1}) \tag{2.65}$$

$\varepsilon_{\pm}$ функция скейлинга (подобия) выше и ниже T_g, D-размерность системы. Таким образом, в области вихревого стекла ($T<T_g$) зависимость напряжения от тока принимает вид:

$$E(J) \propto e^{-(J_T/J)^{\mu}}, \tag{2.66}$$

при температуре T_g:

$$E(J) \propto J^{(z+1)/(D-1)} \tag{2.67}$$

при $T>T_g$ при малых значениях тока вольт амперные характеристики должны быть линейны току.

На экспериментальных данных показанных на рисунке 2.13 хорошо видно, что в логарифмических координатах тока и напряжения при $T>T_g$ наблюдается положительная кривизна (вверх), при $T=T_g$ – прямая линия, при $T<T_g$ отрицательная кривизна (вниз).

Кроме изменения поведения кривых ВАХ, согласно теории ВС, должна существовать функция подобия вида:

$$\frac{E}{J}\frac{1}{\left|T - T_g\right|^{\nu(z+2-D)}} = \varepsilon_{\pm}\left(\frac{J}{\left|T - T_g\right|^{\nu(D-1)}}\right). \tag{2.68}$$

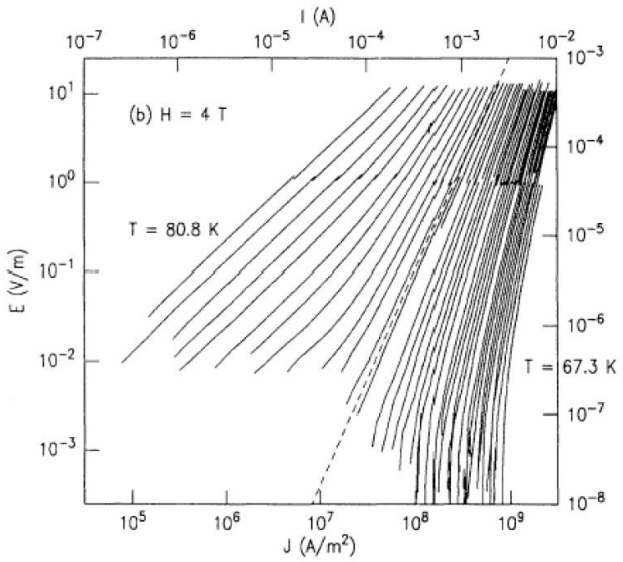


Рис. 2.13. Вольтамперные характеристики пленки $YBa_2Cu_30_y$ в магнитном поле 4 Тл [129].

Для этого необходимо перестроить полученные данные в координатах

$$X_{scale} = \frac{E}{J}\frac{1}{\left|T-T_g\right|^{\nu(z+2-D)}}; Y_{scale} = (\frac{J}{\left|T-T_g\right|^{\nu(D-1)}}) \tag{2.69}$$

как показано на рисунке 2.14.

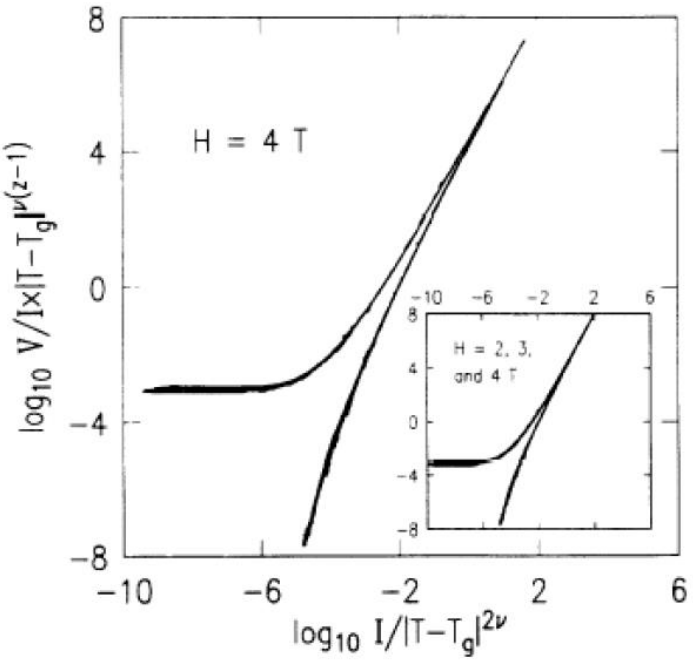


Рис. 2.14. Скейлинг вольтамперных характеристик в приложенном магнитном поле 4 Тл в температурном интервале от 84,5 К до 72,7 К с шагом 0,1 К. Во вставке в полях 2 и 3 Тл [130].

Теоретически было описано 3 различных случая скейлинга ВАХ: трехмерный, квази-двумерный и двумерный. В 3Д случае (D=3)

$$\xi_g = \sqrt{\xi_\perp \xi_\parallel}\,, \tag{2.70}$$

перпендикулярная и параллельная компоненты корреляционной длинны проявляют скейлинг при одинаковых показателях степени υ. В случае сильно анизотропных или слоистых соединений возможно нарушение скейлинга по одному из направлений, в этом случае возможно применение квазидвумерной модели (D=2). Истинный двумерный случай наблюдается только в очень тонких пленках. Он характеризуется отсутствием полного *R(T)* перехода, все ВАХ должны собираться в верхнюю кривую, находящуюся в области вихревой жидкости. Теоретически Фишером и др. было показано, что T_g в данном случае равно 0 К.

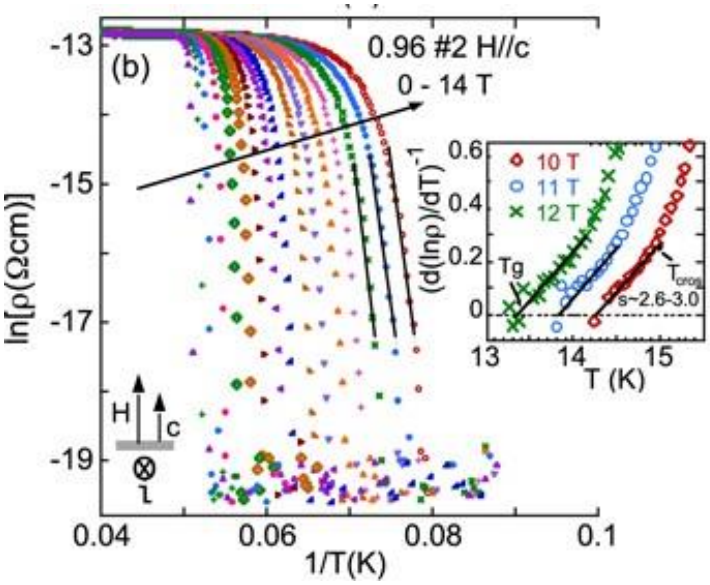


Рис. 2.15. График зависимости *ρ(T)* в координатах Аррениуса (*ln(ρ)*от *1/T*) в полях до 14 Тл. Во вставке представлен пересчет выбранной линейной части данных и способ определения T_g [131].

При помощи модели ВС возможно исследовать фазовый переход из вихревого жидкого состояния в вихревое твердое состояние используя данные магниторезистивных (*R(T, H)*) измерений. Согласно модельному приближению область температур выше T_g сопротивление должно подчиняться закону

$$R / R_0 = (\frac{T}{T_g} - 1)^{(z+2-D)\nu}\,, \tag{2.71}$$

где d - размерность системы; v и z – статическая и динамическая компонента соответственно. Преобразуя вышеуказанное соотношение, приходим к выражению вида:

$$(\frac{d\ln\rho}{dT})^{-1} = \frac{1}{s}(T - T_g) \tag{2.72}$$

$$s = \nu(z + 2 - D) \tag{2.73}$$

s-критический показатель. Для получения величины T_g необходимо совершить следующие операции:

1) график *R(T, H)* перестроить в координатах Аррениуса как показано на рисунке 2.15.

2) выбираются данные из линейной части графика.

3) Выбранные точки перестраиваются в координатах $(\frac{d\ln\rho}{dT})^{-1}$ от T

и экстраполируются к 0.

4) точка пересечения линейной экстраполяции данных с 0 линией и определяет значение T_g (см. вставку 2.14). Значение критического показателя *s* определяют из наклона линейной экстраполяции.

2.15. Расширенная модель перехода вихревая жидкость- вихревое стекло

Согласно стандартному приближению вихревого стекла [128] сопротивление выше температуры T_g изменяется согласно закону вида:

$$\rho = \rho_0 \left| T / T_g - 1 \right|^s \tag{2.74}$$

Однако данное приближение не учитывало влияния изменения энергии пиннинга с изменением приложенного магнитного поля. Обобщение предложенное Рид и др. [132] в котором предполагалось, что движущей силой перехода из жидкой вихревой фазы в стекло зависит от энергетической разницы между $K_BT - U_0(B,T)$, где U_0 – не зависящая от тока средняя энергия пиннинга, а не от разницы температур T-T_g. Таким образом выражение (2.67) преобразуется к виду:

$$\rho = \left| \frac{k_BT}{U_0(B,T)} - 1 \right|^s . \tag{2.75}$$

В данном случае переход вида вихревая жидкость – вихревое стекло возникает при равенстве энергий $k_BT \approx U_0(B,T)$. К настоящему времени связь между температурной зависимостью U_0 и полем однозначно не определена, однако хороший скейлинг резистивных кривых получают при помощи эмпирической формулы эффективной энергии пиннига :

$$U_0 = k_BT_c \frac{1 - T/T_c}{(B/B_0)^\beta} = U_\beta \left(1 - T/T_c\right). \tag{2.76}$$

В данной формуле B_0 и β константы, не зависящие от температуры и магнитного поля, энергия U_β не зависит от температуры [133]. Учитывая равенство энергий во время фазового

перехода возможно напрямую получить функциональную зависимость

$$B_g(T) = B_0(\frac{1-T/T_c}{T/T_c})^{1/\beta}, \tag{2.77}$$

$$U_0 = k_B T_g \frac{T_c - T}{T_c - T_g}. \tag{2.78}$$

В итоге мы получаем новый вид закона зависимость сопротивления от температуры

$$\rho = \rho_0 \left| \frac{T(T_c - T_g)}{T_g(T_c - T)} - 1 \right|^s. \tag{2.79}$$

Аналогичным образом меняется функция для определения температуры фазового перехода жидкость-стекло. Согласно обобщению формула (2.79) принимает вид

$$(\frac{d\ln\rho}{dT})^{-1} = \frac{1}{s}(T - T_g)(\frac{T_c - T}{T_c - T_g}). \tag{2.80}$$

Новое соотношение также предполагает, что существует скейлинг между нормированным сопротивлением ρ/ρ_0 и температурной функцией $[T(T_c - T_g)]/[T_g(T_c - T)] - 1$, где T_g=$T_g(B)$ как показано на рисунке 2.16

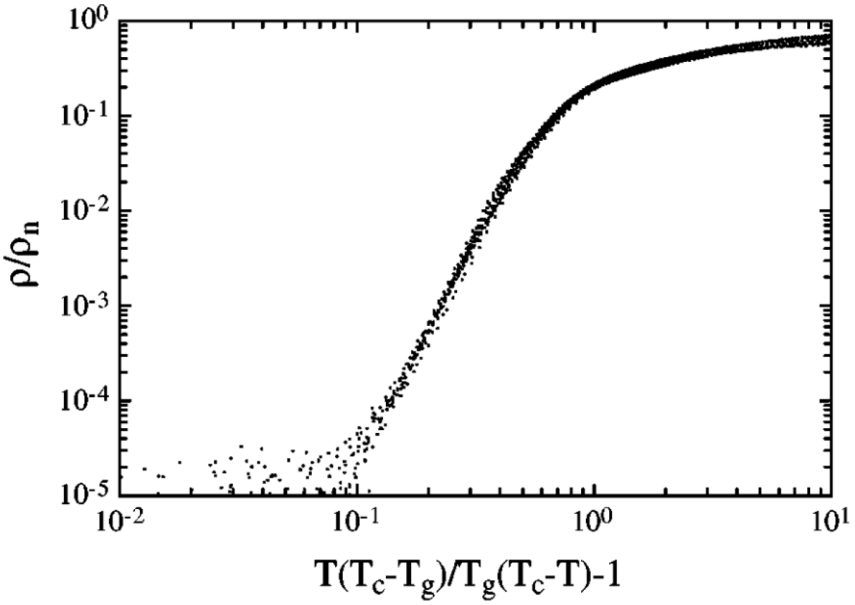


Рис. 2.16. График нормированного сопротивления к нормированной температуре от 0.1 до 12 Тл [133].

ГЛАВА 3: Симметрия параметра порядка в системе $FeSe_{1-x}S_x$

Цели и задачи

После открытия железосодержащих сверхпроводников в 2008 одной из наиболее актуальных задач стало определение симметрии параметра порядка в данном типе соединений. К настоящему моменту исследовано множество различных соединений, однако не существует единого мнения по поводу типа симметрии параметра порядка в железосодержащих сверхпроводниках. Одной из задач ставилось исследование симметрии параметра порядка в соединении 11 ($FeSe_{1-x}S_x$) различными термодинамическими методиками и влияние легирования серой.

3.1. Характеризация образцов $FeSe_{1-x}S_x$

В настоящей главе представлены результаты исследования симметрии параметра порядка соединения системы 11. Образцы *FeSe,* $FeSe_{1-x}S_x$ с различной степенью легирования были изготовлены и предоставлены д.х. Д. А. Чареевым. Подробнее о синтезе монокристаллов железосодержащих сверхпроводников системы 11 можно узнать в работах [12, 134]. Предварительный анализ монокристаллов проводился при помощи сканирующего электронного микроскопа с приставкой элементного анализа EDX соавторами из Китая. Анализ состава, усредненный по нескольким измерениям дал значения $Fe(Se_{0.96\pm0.01}S_{0.04\pm0.01})_{1-\delta}$, $Fe(Se_{0.91\pm0.01}S_{0.09\pm0.01})_{1-\delta}$ *и* $Fe(Se_{0.89\pm0.01}S_{0.11\pm0.01})_{1-\delta}$. Кристаллы имели вид плоских чешуек размерами до нескольких мм в поперечнике, ось с ориентирована перпендикулярно зеркальной плоскости кристалла. В кристаллах *FeSe*, согласно рентгенографическим исследованиям, присутствует только тетрагональная фаза *β-FeSe* (см. рис. 3.1). Высокое качество монокристаллов подтверждается кривой качания вдоль оси *c* в районе рефлекса с индексом (004). В результате исследования был сделан вывод, что разориентация кристаллитов в кристалле составляет всего около $w\sim0.3\text{-}0.4^0$, флуктуации межплоскостного расстояния в направлении (004) находятся в пределах $5x10^{-4}$ Å.

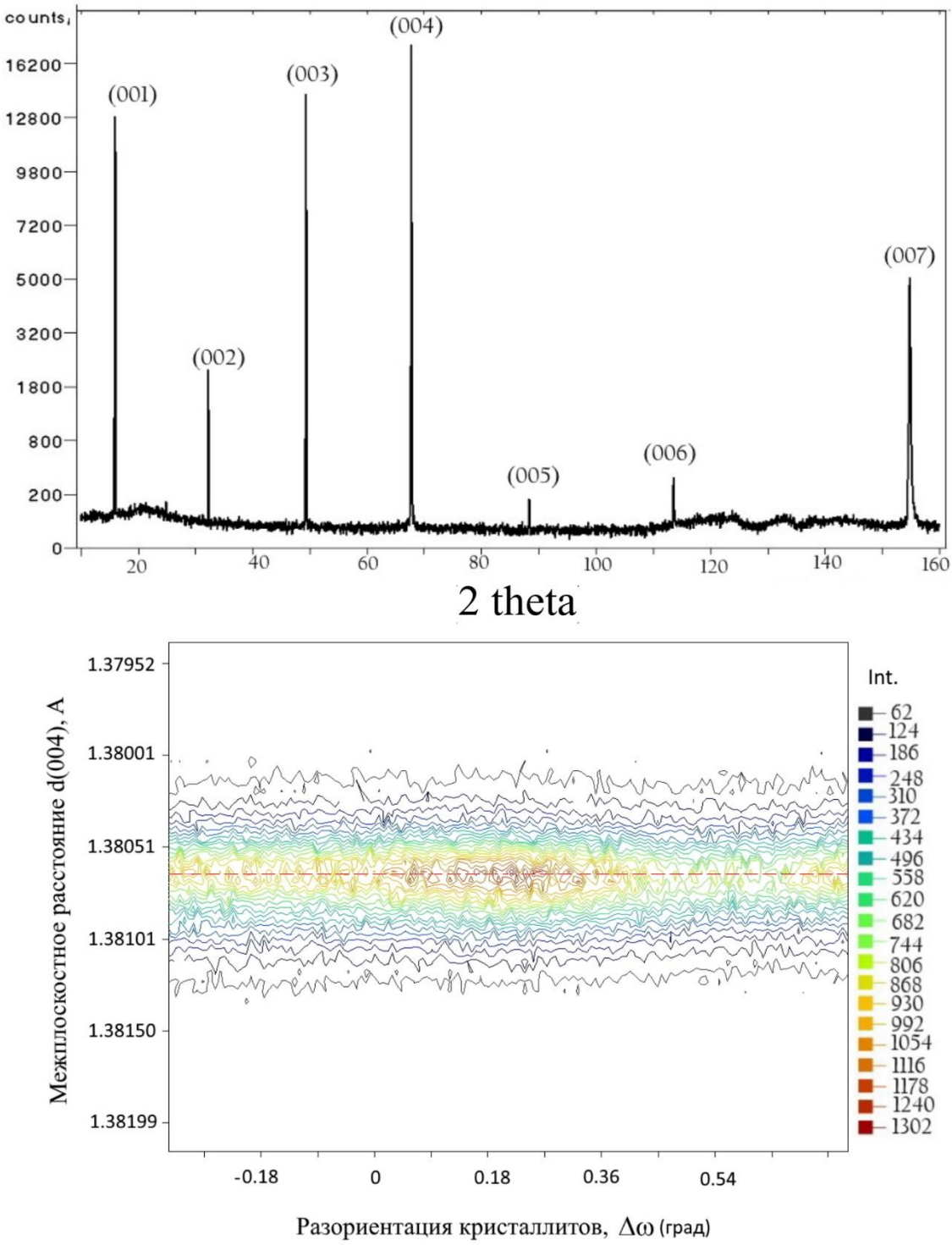


Рис. 3.1. (Сверху) Дифрактограмма монокристалла сверхпроводника *FeSe*. (Снизу) двумерная картина кривой качания вдоль оси *c* в обратном пространстве в районе рефлекса (004) в пересчитанных координатах межплоскостного расстояния и разориентации кристалла.

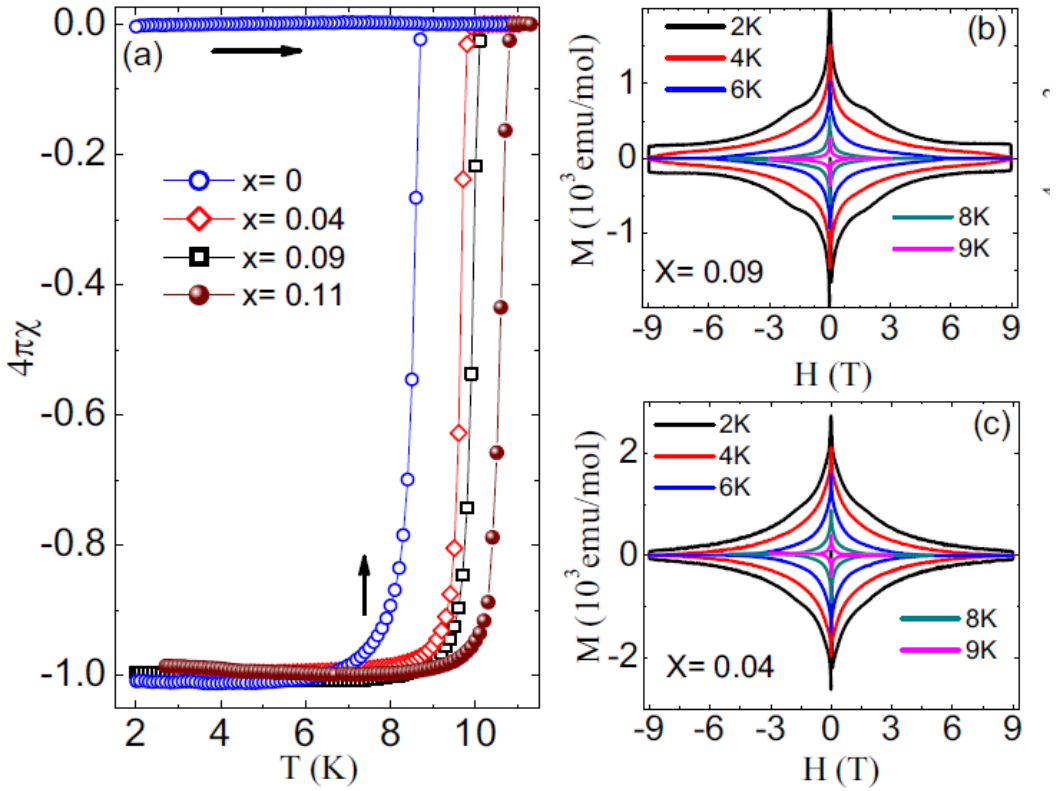


Рис. 3.2. (a) Температурная зависимость магнитной восприимчивости χ в приложенном внешнем магнитном поле вдоль оси *c* 10 Э. (b) и (c) Изотермические петли намагниченности *M(H)*, измеренные при различных температурах от 2 до 9 К во внешнем магнитном поле до 9 Тл, параллельном оси *c*[A1].

Качество исследуемых образцов подтверждается измерениями магнитной восприимчивости в зависимости от температуры представленные на рис. 3.2(a). На графике видно, что ширина сверхпроводящего перехода для всех образцов составляет менее 0,5 К и отсутствуют особенности в виде перегибов или «ступенек». Данное поведение кривой указывает на высокое качество монокристаллов. Еще одним способом оценки качества сверхпроводящих монокристаллов является измерение магнитного момента на вибрационном магнетометре. На рис. 3.2(b, c) представлены петли магнитной необратимости монокристаллов системы $FeSe_{1-x}S_x$. Как видно из рисунка петли *M(H, T)* обладают высокой симметрией даже при температурах близких к температуре сверхпроводящего перехода (T_c), что говорит о сильном объёмном пиннинге магнитных вихрей, слабом барьерном эффекте Бина-Левинстона. Высокая симметрия петлей гистерезиса и отсутствие выраженного наклона говорит о незначительном количестве возможных магнитных включений. Таким образом, магнитный момент значительного количество атомов Fe^{2+} в соединениях системы $FeSe_{1-x}S_x$ скомпенсирован [135].

Особенности поведения зависимости *M(H)* монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ будет подробно обсуждаться в 4 главе данной работы.

3.2. Верхнее критическое поле $FeSe_{1-x}S_x$

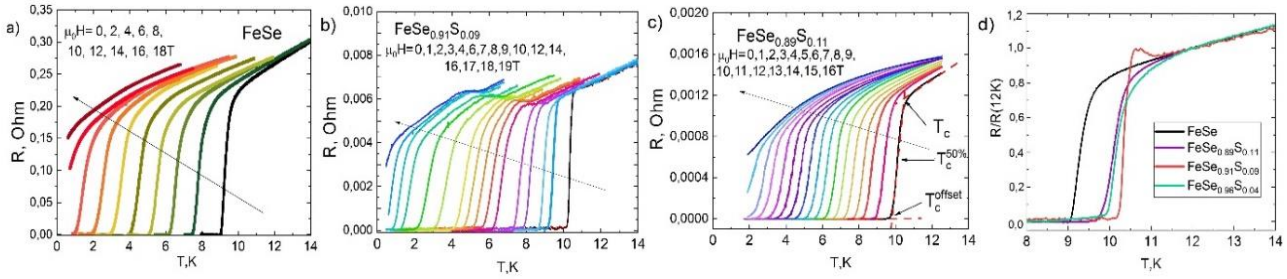


Рис. 3.3. (a -c) Измерения температурной зависимости сопротивления *R(T)* в приложенном внешнем магнитном поле вдоль оси c до 19 Тл для монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$. d) Температурная зависимость *R(T)* в нулевом магнитном поле монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ [A2].

Магнитотранспортные измерения *R(T, H)* для монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$, представленные на рисунках 3.3(a-c), проведены в приложенном внешнем магнитном поле до 19 Тл, где $H||c$. Как и в случае измерений магнитной восприимчивости, ширина сверхпроводящего перехода в малых полях небольшая (менее 0,5 К), что указывает на высокое качество исследуемых монокристаллов. Критерием определения критической температуры выбрано условие $T_c^{50\%}=(T_c^{onset}+T_c^{offset})/2$, как показано на рисунке 3(c). Оценка верхнего критического поля дает значения $\mu_0 H_{c2}(0)$ =17,8(1), 19,5(1), 20,8(1) и 18,4(1) Тл для монокристаллов *FeSe*, $FeSe_{0.96}S_{0.04}$, $FeSe_{0.91}S_{0.09}$ и $FeSe_{0.89}S_{0.11}$ соответственно. В высоких магнитных полях наблюдается уширение сверхпроводящего перехода *R(T)*, что может быть связано с уменьшением силы пиннинга при увеличении приложенного магнитного поля. В то же время затягивание перехода вблизи нулевого сопротивления говорит о возможном фазовом расслоении, вызванным локальной неоднородностью верхнего критического поля. Подробнее данный вопрос также будет обсуждаться в 4 главе.

3.3. Лондоновская глубина проникновения

Известно, что Лондоновская глубина проникновения λ является фундаментальным параметром, характеризующим сверхпроводящий конденсат (СК) и зонную структуру сверхпроводников. Следует отметить, что глубина проникновения чувствительна к абсолютным значениям параметра порядка как было показано во 2 главе.

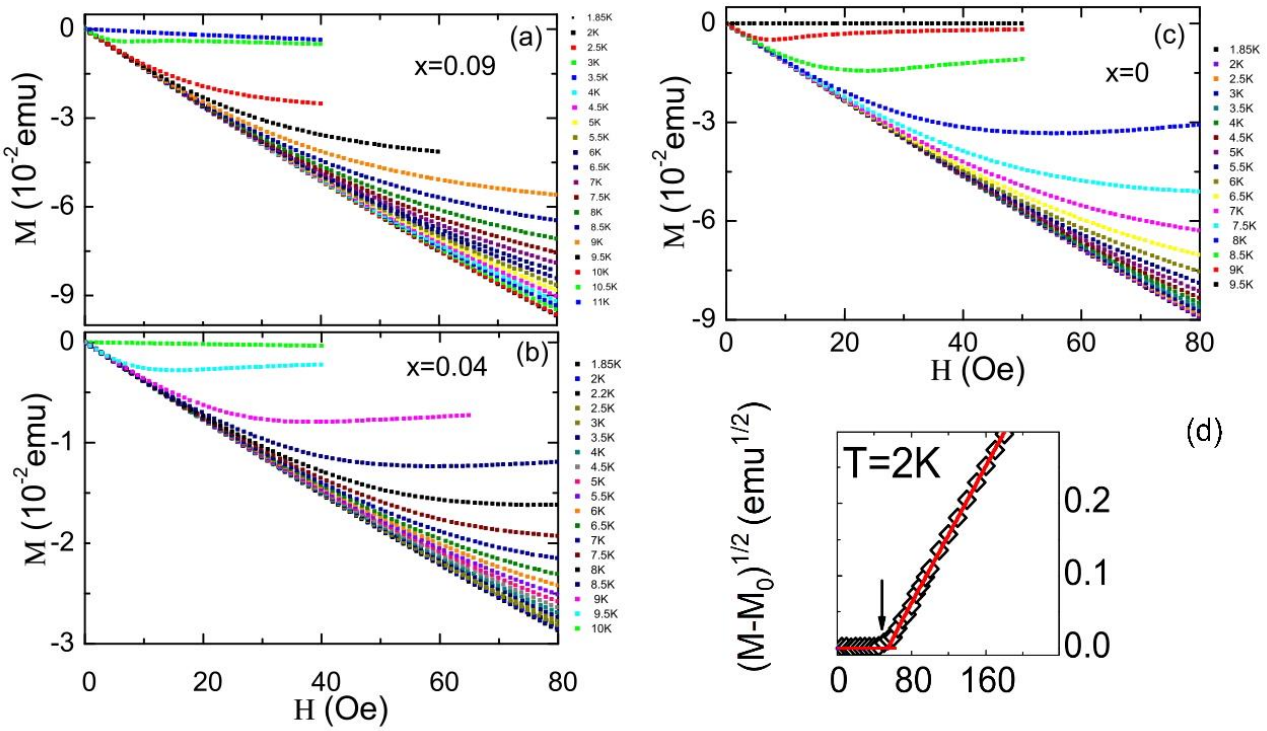


Рис. 3.4. (a-c) Температурная зависимость начального участка намагниченности кривой при различных температурах в приложенном внешнем поле *H//c* для монокристаллов *FeSe, $FeSe_{0.96}S_{0.04}$* и *$FeSe_{0.91}S_{0.09}$* соответственно. d) Пример определения значения H_{c1} при температуре 2 К [A1].

На рис. 3.4(a-c) представлены графики измерений магнитного момента от поля для различных температур начального участка намагниченности в приложенном внешнем поле *H//c* для монокристаллов *FeSe, $FeSe_{0.96}S_{0.04}$* и *$FeSe_{0.91}S_{0.09}$* соответственно. Температурный диапазон измерений составлял от T_c до 1,85 К, с шагом 0,5 К. Получение зависимости $H_{c1}(T)$ (рис. 3.4(d)) проводилось согласно методу, описанному в п. 2.9. Учет геометрического фактора для получения абсолютных значений H_{c1} осуществлялся при помощи соотношения, предложенного в работе Брандта и др. [105] (см. формулы 2.5-2.12). Оценка значений $H_{c1}(0)$=30±3; 41±4 и 55±4 Э, использовалась для расчёта параметра Гинзбурга-Ландау (ГЛ) $\kappa(0) \approx 69, 72, 77$ для монокристаллов *$FeSe_{0.96}S_{0.04}$*, *$FeSe_{0.91}S_{0.09}$* и *FeSe*, соответственно. Параметр ГЛ использовался для расчета значения Лондоновской глубины проникновения согласно феноменологической теории ГЛ (см. ф. 2.21-2.27). На рис. 3.5(d) представлена вычисленная температурная зависимость Лондоновской глубины проникновения, для образцов со степенью легирования серой x = 0, 0,04 и 0,09 соответственно. Для удобства аппроксимации экспериментальных данных температурная зависимость Лондоновской глубины проникновения была перестроена в координатах $\lambda_i^{-2}(T)$ как показано на рис. 3.5 (a-c), где также представлена аппроксимация полученных классической теорией БКШ для однозонных сверхпроводников в пределе слабой связи (штрихи), двузонной феноменологической *s*-волновой моделью (сплошная кривая) и *d*-волновым приближением

(пунктир). В случае *d*-волнового приближения, полевая зависимость кривых $\lambda_i^{-2}(T)$ описывается аналитической функцией (2.37) представленной во второй главе. Двузонная феноменологическая модель, предложенная Каррингтоном и Мансано [114] описывается уравнением (2.35). Для учета двух сверхпроводящих конденсатов в поведении $\lambda_i^{-2}(T)$ используется выражение (2.31), выражение описывает модельное приближение, в котором постулируется существование двух независимых сверхпроводящих конденсатов возникающих одновременно ниже критической температуры.

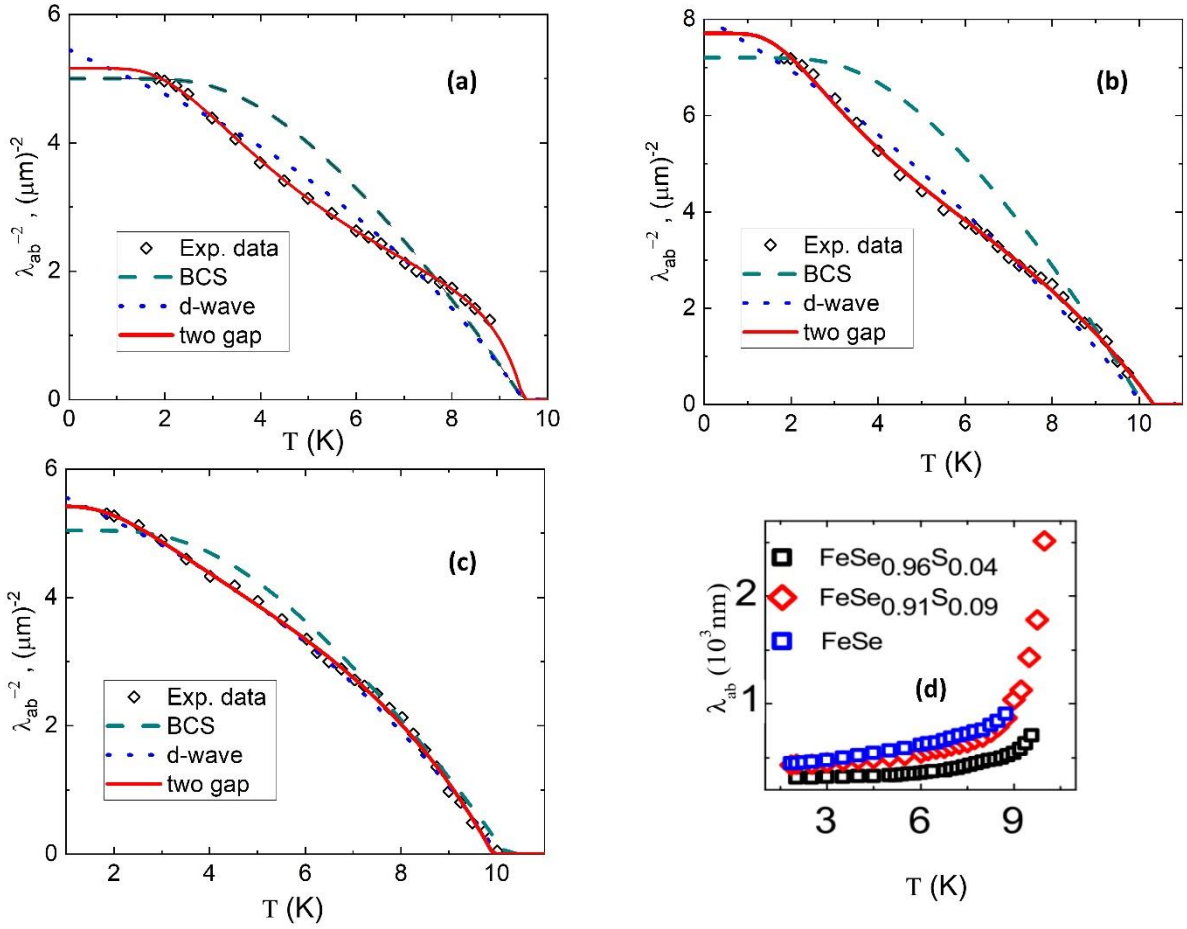


Рис. 3.5. (a-c) Температурная зависимость Лондоновской глубины проникновения соединений $FeSe_{1-x}S_x$ в координатах $\lambda_i^{-2}(T)$ при x=0; 0,04; 0,09 и аппроксимации однозонной моделью БКШ в приближение слабой связи (зеленая прерывистая линия), двузонной *s*-волновой моделью (красная сплошная линия), *d*- волновой моделью (синие точки). (d) Температурная зависимость Лондоновской глубина проникновения в координатах $\lambda(T)$ [A1].

Представленные рисунки свидетельствуют в пользу предположения о том, что модель БКШ и *d*-волновое приближение не позволяют качественно описать кривую $\lambda_{ab}(T)$. Наиболее успешная аппроксимация экспериментальных данных феноменологической двузонной моделью была получена для значений: $2\Delta_1 / k_B T_c = 4{,}1 \pm 0{,}6;\ 6{,}45 \pm 0{,}3\ u\ 4{,}9 \pm 0{,}5$,

$2\Delta_2 / k_B T_c = 1{,}58 \pm 0{,}3;\ 1{,}83 \pm 0{,}2$ *и* $1{,}81 \pm 0{,}25$, при степени легирования серой x = 0, 0,04 и 0,09, соответственно. Весовые коэффициенты имели значения *r* = 0,4 ± 0,1, 0,45 ± 0,1 и 0,39 ± 0,2. Параметры аппроксимации различными моделями смотрите в таблице 2.

Следует отметить, что полученные значения энергетической щели, весовые коэффициенты для $FeSe_{1-x}S_x$ соответствуют значениям, полученными при интерполяции данных теплоемкости в приближении двузонной *s*-волновой модели (см. п.3.4) и значениям, полученным в экспериментах андреевской спектроскопии [10].

Анализ экспериментальных данных измерений температурной зависимости Лондоновской глубины проникновения позволяет сделать заключение, что они соответствуют предположению о многозонной природе $FeSe_{1-x}S_x$. В аналогичном соединении системы 11 *Fe(Se, Te)* было также показана многозонная структура сверхпроводящего конденсата [17; 136 - 138.].

3.4 Исследование природы симметрии параметра порядка при помощи измерений теплоемкости

Изучение поведения теплоемкости является еще одним термодинамическим способом исследования природы сверхпроводящего состояния. Температурные зависимости теплоемкости в нулевом поле для монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ с x = 0, 0,04; 0,09 и 0.11, которые были получены нашими зарубежными коллегами, представлены на рис. 3.6. В каждом из образцов наблюдается хорошо выраженный скачок теплоемкости при температуре сверхпроводящего перехода, что указывает на высокое качество исследуемых образцов.

Для оценки вкладов электронной теплоемкости (C_{el}) и решеточной $C_{ph} \sim T^3$ (вклад $\sim T^5$ считается малым) использовалась аппроксимация, описываемая формулой (2.38) (см. штриховую линию на Рис. 3.6), из нее выделялась решеточная составляющая и вычислялась электронная теплоемкость. Обработка экспериментальных данных позволила оценить значения константы Зоммерфельда $\gamma_n \approx$ 5,3±0.1; 5,1±0.05; 4,9±0.05; и 4,95±0.05 для *x* = 0, 0,04; 0,09 и 0,11, соответственно. Из полученных значений видно, что константа практически не зависит от степени легирования серой. Критерий определения константы Зоммерфельда представлен на вставке рис. 3.7(b). Для удобства аппроксимации экспериментальных данных, электронная теплоемкость была перестроена в координатах $C_{el} / \gamma_n T_c$ в зависимости от (T / T_c).

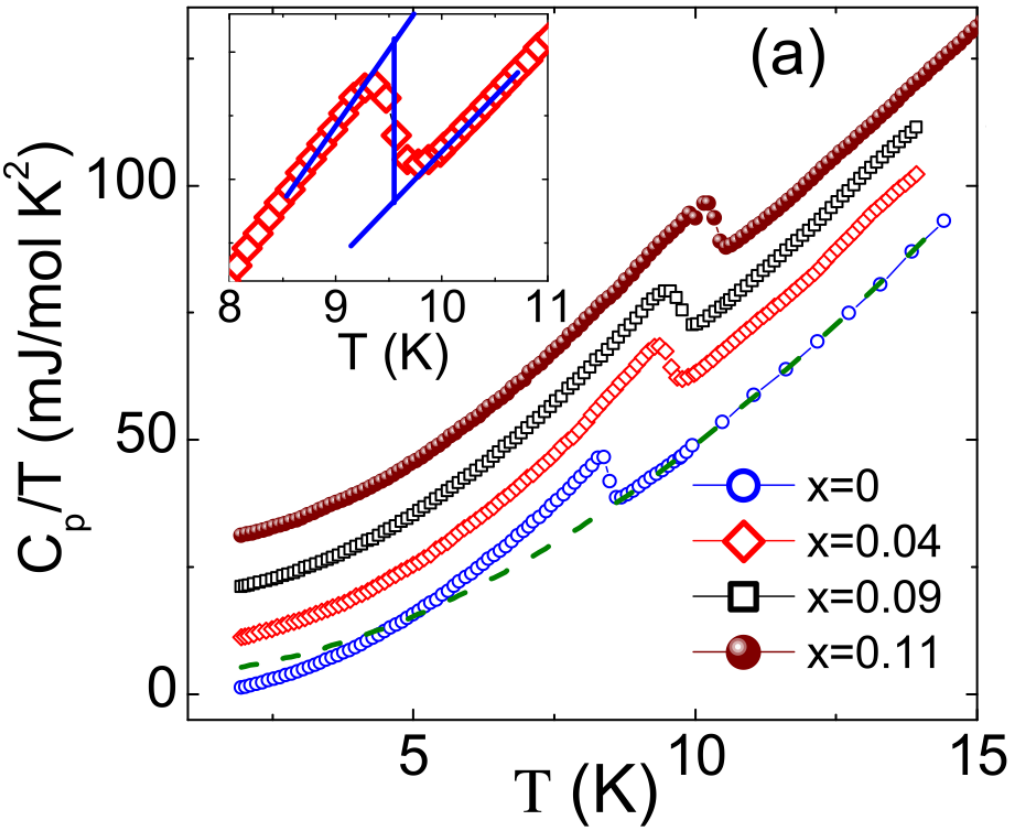


Рис. 3.6. *Cp/T* vs *T* для *x* = 0, 0.04, 0.09, и 0.11 в нулевом магнитном поле, значения сдвинуты по оси y для удобства. Штриховой линией показана аппроксимация формулой (2.34). Во вставке представлен увеличенный сверхпроводящий переход для $FeSe_{1-x}S_x$ с *x* = 0.04 [A1].

На рис. 3.7(a-c) видно, что значения $C_{el}/\gamma_n T_c$ вблизи T_c составили 2,14; 2,43; 2,2 мДж/мольК^2 для *x* = 0, 0,04; 0,09, соответственно. Для образца x=0,11 $C_{el}/\gamma_n T_c$ составляет 1,95 мДж/мольК^2. Согласно классической теории БКШ для однозонного сверхпроводника скачек теплоемкости вблизи T_c в пределе слабой связи должен составлять $C_{el}/\gamma_n T_c$=1.43. Причем, любое значительное отклонение от данной величины должны вызывать значительное изменение в поведении кривой $C_{el}/\gamma_n T_c(T/T_c)$, указывая на не БКШ тип сверхпроводимости. Таким образом, полученные значения $C_{el}/\gamma_n T_c$ указывают, что сверхпроводники системы $FeSe_{1-x}S_x$ не является классическим БКШ-сверхпроводником. Следует отметить, что $C_{el}/\gamma_n T_c$ может принимать значения от 1 до порядка 8. Однако получаемые функциональные зависимости скачка

электронной теплоёмкости при экстремальных величинах $C_{el}/\gamma_n T_c \sim 1$ и ~ 8 экспериментально не наблюдались.

Из аппроксимации кривых $C_{el}/\gamma_n T_c(T/T_c)$ была оценена величина энергетической щели и определена наиболее вероятная симметрия параметра порядка. Нормированной электронная теплоемкость $(C_{el}/\gamma_n T)$ $FeSe_{1-x}S_x$ была аппроксимированы тремя различными моделями: *s*-волновой моделью БКШ в пределе однозонной слабой связи; *d*-волновой моделью и двузонной *s*-волновой моделью (подробнее см. в п. 2.10-11). На рис. 3.8(a-c) хорошо видно, что ниже критической температуры перехода для однозонной и *d*-волновой модели наблюдается систематическое расхождение экспериментальных данных и теоретической аппроксимации.

Для исследования вопроса о возможном существовании нескольких сверхпроводящих щелей использовалась двузонная обобщенная α (альфа) модель, которая позволяет объяснить специфическое поведение теплоемкости в многозонных сверхпроводниках. Согласно модели, значение удельной теплоемкости вычислялось как сумма вкладов двух БКШ сверхпроводящих конденсатов [118], и термодинамические характеристики также получаются в виде суммы вкладов отдельных зон, т.е. $\alpha_1=2\Delta_1/k_BT_c$ и $\alpha_2=2\Delta_2/k_BT_c$ (2.36) (см. глава 2.10). Полученные значения вкладов энергетических щелей: для меньшей щели $(2\Delta_1(0)/k_BT_c)$ $FeSe_{1-x}S_x$, при x = 0, 0,04, 0,09 составляют 1,76 ± 0,2, 1,9 ± 0,2, и 2,2 ± 0,2, в то время как величина большей щели $2\Delta_2(0)/k_BT_c$ оказывается равной 4,4 ± 0,4, 5,0 ± 0,4, и 4,7 ± 0,4, при x = 0, 0,04 и 0,09, соответственно. Отношение между большой и малой энергетической щелью составляет $\Delta_1(0)/\Delta_2(0) \approx 0.4$ и 0,5 при x = 0,04 и 0,09, соответственно, что немного меньше значений, полученными в соединении $FeSe_{0.43}Te_{0.57}$, но сравнимо со значениями, полученными другими группами на *FeSe* позднее, и железосодержащих сверхпроводниках других семейств (в интервале 0,24 - 0,5 в работах [139-142]. Параметры аппроксимации теплоемкости различными теоретическими моделями, и величину константы Зоммерфельда смотрите в таблице 2.

Следует отметить, что значения полученные из измерения теплоемкости хорошо согласуются с результатами, полученными из измерений Лондоновской глубины проникновения. Следовательно, наиболее вероятным сценарием, является многозонная сверхпроводимость с *s*-волновой симметрией параметра порядка.

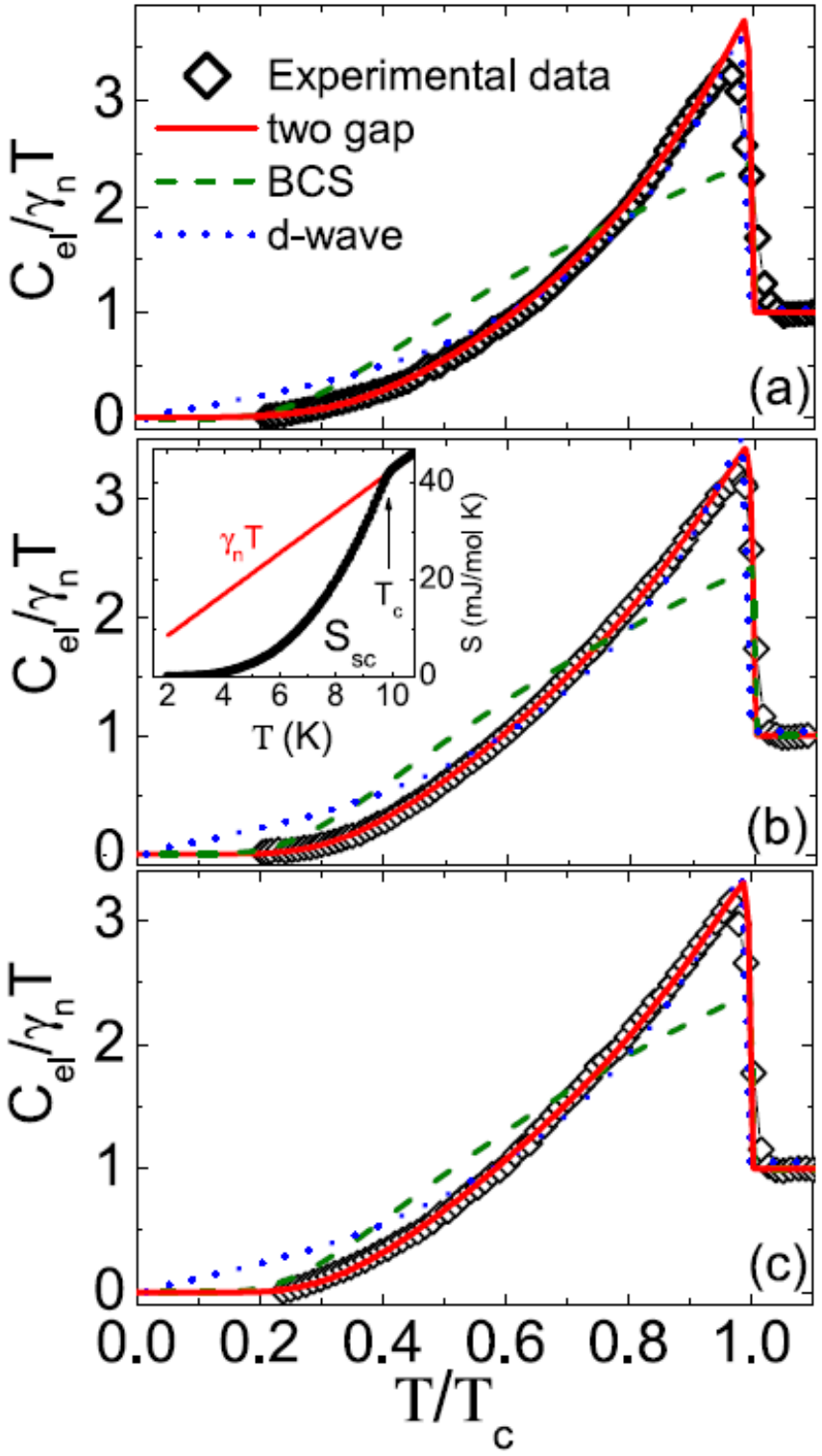


Рис. 3.7. Нормированная электронная теплоемкость сверхпроводящего перехода образцов *FeSe*, $FeSe_{0.96}S_{0.04}$ и $FeSe_{0.91}S_{0.09}$ после вычитания фононного вклада в зависимости от нормированной температуры. На вставке представлен расчет энтропии в нормальном и сверхпроводящем состоянии в зависимости от температуры [А1].

Таблица.2 Сверхпроводящих свойств и параметров аппроксимации различными моделями температурных зависимостей Лондоновской глубины проникновения и электронной теплоемкости.

x	$\lambda_{ab}(0)$	Γ	γ_n	$\Delta C_{el}/\gamma_n T_c$	β	α	d wave	$\gamma_1, \gamma_2/\gamma_n$
0	446(20)	2	5.3	2.14	4.34	− 0.384	2.8	0.4, 0.6
0.04	372(15)	4	5.1	2.43	4.8	− 3.62	2.36	0.44, 0.56
0.09	433(15)	3.5	4.9	2.2	3.6	− 2.5	3.05	0.47, 0.53
0.11	415(15)	3.5	4.95	1.95	4.1	− 2.9	3.12	0.42, 0.58

В таблице $\lambda_{ab}(0)$(нм), $\Gamma = H_{c2}^{B\perp c}/H_{c2}^{B\|c}$, γ_n =(мДж/моль*К^2), $\beta = 10^{-4}$ мДж/моль*К^4, $\alpha = 10^{-7}$ мДж/моль*К^6, d-волновое приближение (Δ_0/k_BT_c), отношение констант Зоммерфельда в двузонном приближении ($\gamma_1,\gamma_2/\gamma_n$) [A1].

В результате исследований в данной главе получены следующие результаты и сделаны **выводы:**

1) Данные измерений Лондоновской глубины проникновения и теплоемкости позволяют сделать вывод о многозонной структуре данного семейства сверхпроводников.

2) Симметрия параметра порядка в данном типе соединений, согласно экспериментальным данным, хорошо описывается двузонным «*s*»-волновым приближением.

ГЛАВА 4: Пиннинг и фазовые переходы вихревой структуры в системе $FeSe_{1-x}S_x$

Цели и задачи

Железосодержащие сверхпроводники в общем, представляют собой интересные объекты для исследования вихревой структуры. В ЖСВ наблюдались такие явления как состояние вихревого стекла [143], плавление вихревой решетки, второй пик намагниченности [20] и пик эффект. К настоящему времени подробные исследования, посвящённые изучению природы второго пика намагничивания, причинам появления пик эффекта и динамике магнитных вихрей в соединении системы 11 $FeSe_{1-x}S_x$ не проводились.

В 4 главе была поставлена задача исследовать особенности петель намагниченности монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ в широком диапазоне температур и определить возможные причины возникновения пик эффекта в больших магнитных полях и второго пика намагничивания в низких магнитных полях.

Второй задачей являлось исследование фазового перехода из области вихревой жидкости в закрепленное (твердое) вихревое состояние в соединении $FeSe_{1-x}S_x$, анализ экспериментальных данных и построение фазовых диаграмм.

.

4.1 Механизмы пиннинга

Исследование природы пиннинга вихрей Абрикосова в соединениях системы $FeSe_{1-x}S_x$ проводились с использованием различных экспериментальных методик и теоретических моделей. В работе использованы образцы монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ со степенью легирования x=0, 0,04 и 0,09 (см. п.3.1). Известно, что величина и поведение плотности критического тока связаны с пиннингом вихрей Абрикосова. Были проведены подробные измерения петель магнитного гистерезиса $M(H)$ в зависимости от температуры, представленные на рис. 4.1 для монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ (x=0, 0,04 и 0,09). Все измерения проводились при направлении приложенного магнитного поля вдоль кристаллографической оси c ($H||c$).

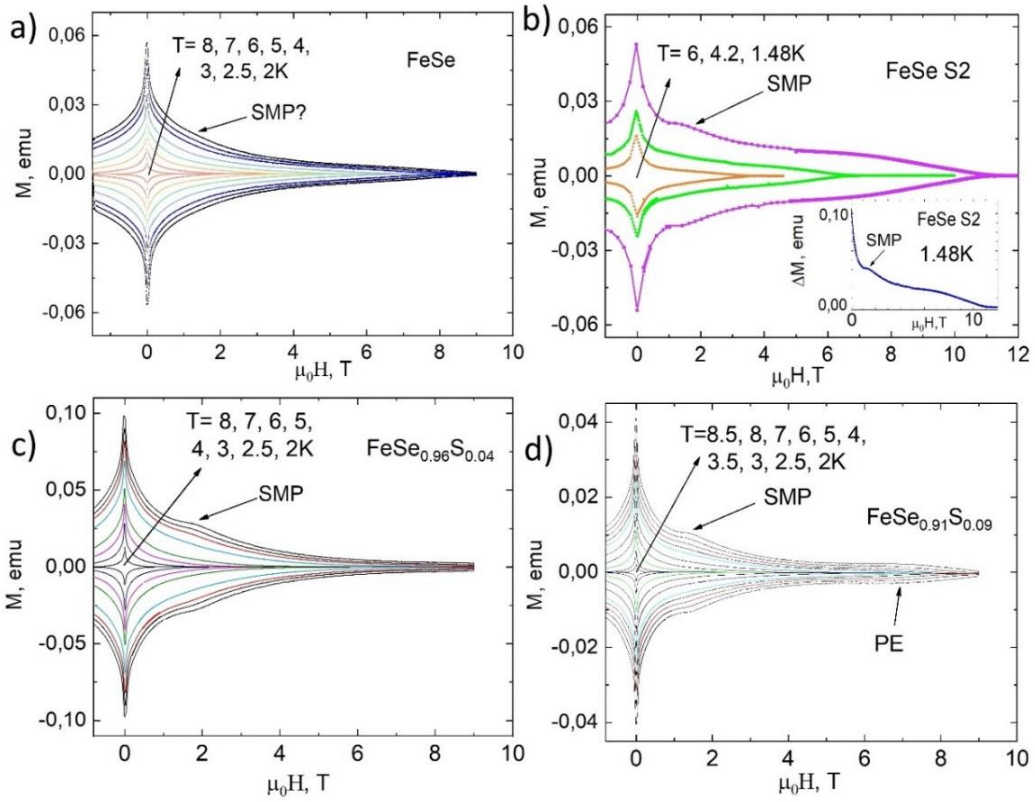


Рис. 4.1. (a-d) Кривые намагничивания в зависимости от приложенного магнитного поля (H\\c) при различных температурах для монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$, где x = 0, 0,04 и 0,09 соответственно [A2].

Полученные петли магнитной необратимости симметричны, что указывает на преобладание объёмного пиннинга магнитных вихрей, а также отсутствие значительного количества ферромагнитных примесей, т.е. все атомы железа имеют скомпенсированный магнитный момент и в соединении не наблюдается магнитное упорядочение [144]. На петлях *M(H)* во всех случаях при низких температурах (T<3 K) и малом магнитном поле 1.5-2 Тл наблюдается особенность - второй пик намагничивания (ВПН), при легировании серой также проявляется пик эффект (ПЭ) при температурах ниже 3 К, и высоких магнитных полях близких к H_{irr}. Следует отметить, что второй пик намагничивания в первом образце *FeSe* слабо выражен при температуре 2 К, в то же время на другом образце из того же самого синтеза при температуре 1,48 К ВПН хорошо виден. Второй пик намагничивания наблюдался экспериментально ранее на монокристаллах соединения *FeSe* в работе [101], но причины возникновения не обсуждались.

Из данных измерений *M(H, T)* была оценена плотность критического тока $J_c(H)$, согласно модели Бина для жестких сверхпроводников второго рода (см. п. 2.12) [119], в приближении тонкой пластинки (параллелепипеда) согласно формуле (2.50). На рисунке 4.2(a-d) представлены значения $J_c(H)$ при различных температурах в двойном логарифмическом масштабе для

монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ (x = 0; 0,04; 0,09). Н. Набекхорн и др. [145-147] показали, что поведение кривой $J_c(H)$ в двойном логарифмическом масштабе отображает несколько ярко выраженных режимов пиннинга.

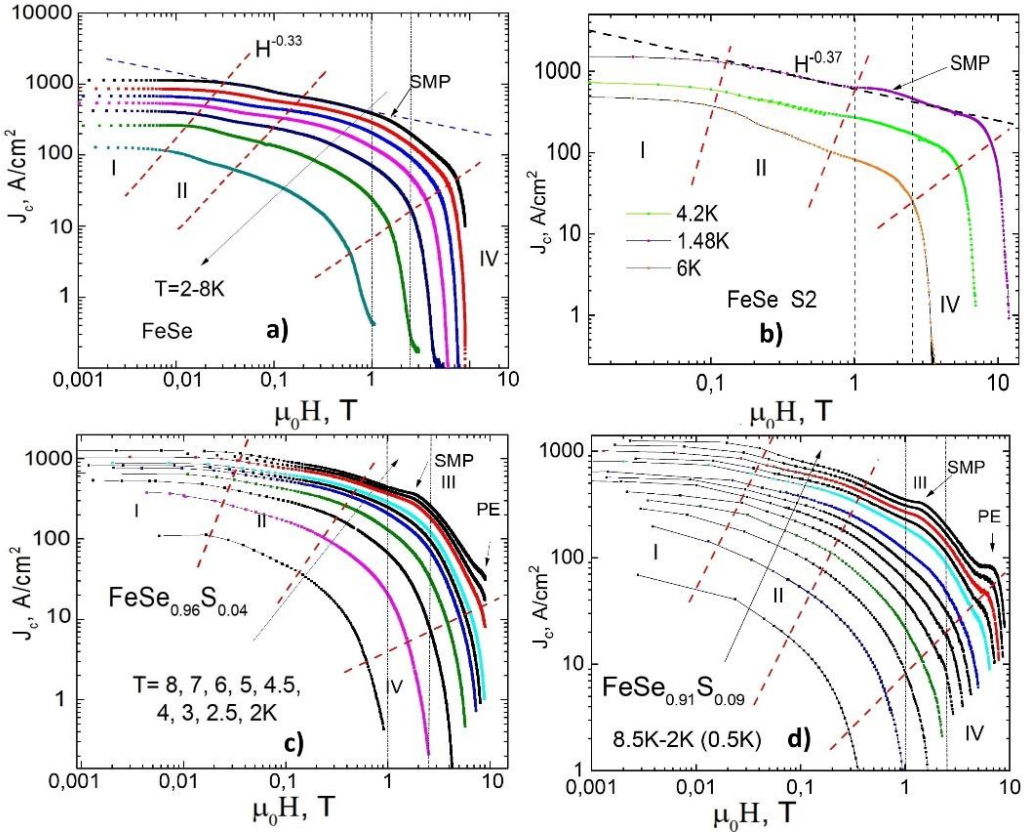


Рис. 4.2. (a-d) Графики зависимости плотности критического тока, полученных в приближении модели Бина для монокристаллов системы $FeSe_{1-x}S_x$, где x = 0.0; 0,04; 0,09, при различных температурах. Красные пунктирные линии показывают начало и конец различных режимов пиннинга. Вертикальные линии показывают интервал магнитных полей, в которых происходит перестройка вихревой структуры в соединении *FeSe* [A2].

В общем случае можно выделить четыре основных области. А именно, в случае малых приложенных внешних магнитных полей, но больших H_{c1}, плотность критического тока практически не изменяется с увеличением поля (I тип). С дальнейшим увеличением магнитного поля может наблюдаться степенной закон зависимости $J_c(H) \sim H^{-a}$ (II тип). Третья область существует в узком диапазоне магнитных полей, где $J_c(H) \sim const$. И наконец, IV режим пиннинга вихрей Абрикосова проявляется в виде быстрого падения плотности критического тока до 0. Данный режим обычно наблюдается в магнитном поле, близким к полю необратимости (H_{irr}). Следует отметить, что не все режимы пиннинга могут присутствовать в конкретном исследуемом образце.

Изменение типа пиннинга с увеличением приложенного внешнего магнитного поля в рамках вышеуказанного подхода объясняется следующим образом: (I) в малых магнитных полях

пиннинг магнитных вихрей хорошо описывается моделью не взаимодействующих, уединенных магнитных вихрей в объеме сверхпроводника, т.е. наблюдается так называемый пиннинг уединенных вихрей, плотность критического тока слабо меняется с увеличением приложенного магнитного поля, т.е. $J_c(H) \sim const$; (II) степенная зависимость плотности критического тока от магнитного поля зависит от вида центров пиннинга (сильные или слабые); (III) область $J_c(H) \sim const.$ связана с процессом увеличения силы пиннинга при увеличении приложенного магнитного поля, это объясняется взаимодействием различных типов дефектов, увеличивающих устойчивость вихрей Абрикосова в объеме сверхпроводника с увеличением приложенного магнитного поля. В этом режиме обычно наблюдается пик намагниченности; (IV) тип пиннинга связывается с переходом от жестко закрепленных магнитных вихрей к размягчению «вихревой решетки (стекла)», что приводит к диссипации энергии и, как следствие, схлопыванию магнитной петли, другими словами плотность критического тока стремиться к 0. В данной работе, в качестве поля необратимости (H_{irr}) была выбрана величина 1 А/см^2.

Во всех изученных монокристаллах со степенью легирования (x=0; 0,04; 0,09) в полях до 100-150 Э наблюдается плато, то есть режим пиннинга уединенных вихрей. С увеличением магнитного поля до 1 Тл хорошо виден степенной закон поведения кривой $J_c(H)$, показатели степени «a», лежит в диапазоне $0.36 < a < 0.72$, для образцов со степенью легирования серой x=0, $0.18 < a < 0.59$ для x=0.04 и $0.25 < a < 0.58$ для x=0.09. Полученные значения «a» при температурах, близким к T_c, хорошо соответствуют теоретическим предсказаниям $H^{-5/8}$, указывающих на сильный пиннинг вихрей Абрикосова [148]. С уменьшением температуры, показатель степени «a», имеет тенденцию к уменьшению. Падение «a» до 0.2 может интерпретироваться как увеличение силы пиннинга [149].

Следует отметить, что при нормальных условиях в монокристаллах *FeSe* наблюдается двойникование в кристаллах. В то же время, легирование серой подавляет двойникование, которое полностью исчезает в кристаллах при концентрации x>0.17 [150]. Если предположить, что границы двойников основными сильными центрами пиннинга, то легирование серой должно значительно изменять величину плотности критического тока. Однако, легирование серой и подавление двойникования не вызывает значительного уменьшения плотности критического тока. Более того наблюдается небольшое увеличение, что указывает на незначительный вклад двойникования в пиннинг вихрей Абрикосова в данной системе. Таким образом, можно предположить, что сильный пиннинг вихрей Абрикосова связан с точечными дефектами, в роли которых выступают неоднородности кристаллической решетки вследствие внедрения серы и остатков рассеянных атомов железа в объеме кристалла.

4.2 Природа центров пиннинга в системе 11

Одним из способов изучения пиннинга вихрей Абрикосова является использование приближения Дью-Хугса [66]. Согласно модели (см. ф. 1.10 – 1.12), нормированная функция

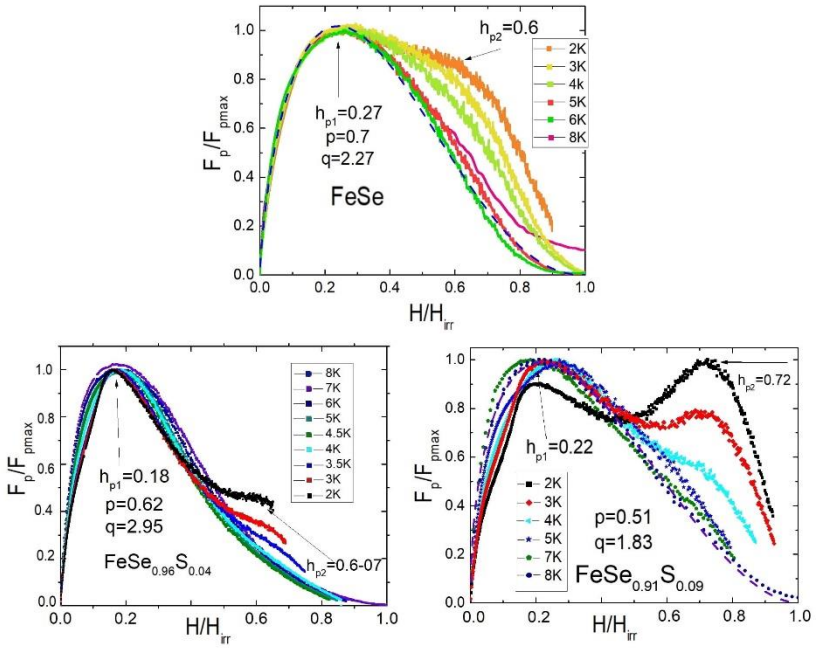


Рис. 4.3. (a-c) Нормированная сила пиннинга как функция нормированного поля монокристаллов соединения $FeSe_{1-x}S_x$, где x = 0; 0,04; 0,09, при различных температурах [B1].

Силы пиннинга (f) от нормированной функции внешнего магнитного поля (h) может охарактеризовать тип пиннинга магнитных вихрей. Предполагается, что кривая закона подобия f от h описывается функцией вида $h^p(1 - h)^q$, где p и q показатели степени, определяющие тип пиннинга. Значения p и q зависят от типа дефектов (точечные, двумерные, трехмерные) и природы центров пиннинга. Отклонения от закона скейлинга с изменением температуры может указывать на изменение вихревой структуры и/или сосуществование центров пиннинга различной размерности.

На рисунке 4.3(a-c) представлены зависимости $f_p(h_p)$ для монокристаллов $FeSe$, $FeSe_{0.96}S_{0.04}$ и $FeSe_{0.91}S_{0.09}$ при различных температурах. На рисунке видно, что при низких температурах ($T<0.5T_c$), в образцах, проявляется заметное отклонение от закона подобия кривой $f_p(h_p)$. Таким образом, можно наблюдать переход от кривой с одним уширенным пиком к кривой с двумя пиками. Первый пик располагается в районе $h_{p1} \sim 0{,}2$; второй располагается в $h_{p2} \sim 0{,}65$. Согласно теории (см. п. 1.3), первый пик можно интерпретировать как присутствие поверхностных центров пиннинга. Второй пик на графике $f(h)$ в высоких полях можно связать с слабыми и рассеянными центрами пиннинга. В итоге, можно сделать предположение как минимум о двух независимых

механизмах пиннинга, причем, легирование серой значительно усиливает видимость второго пика. Данный факт можно интерпретировать как значительное увеличение количество слабых рассеянных центров пиннинга.

Следует отметить, что модель Дью-Хугса и Крамера разрабатывалась для однозонных изотропных сверхпроводников. Например, в работе [151] было показано значительное влияние перколяции на положение пика h_p в сильно анизотропном дибориде магния. Однако, соединение системы $FeSe_{1-x}S_x$ обладает малой анизотропией 2-3, с тенденцией к уменьшению при низких температурах. Следовательно, не ожидается значительное влияние эффекта перколяции на положение максимумов кривых $f_p(h_p)$, и возможно получить данные о природе центров пиннинга в исследуемых железосодержащих сверхпроводниках [152].

Исследовать природу центров пиннинга также возможно согласно приближению модели «Обобщенной инверсионной схемы» [120]. Модель описывает поведение нормированной кривой $J_c(T)$ как суперпозицию двух основных механизмов *dl* и *dT* пиннинга (см. Гл 2).

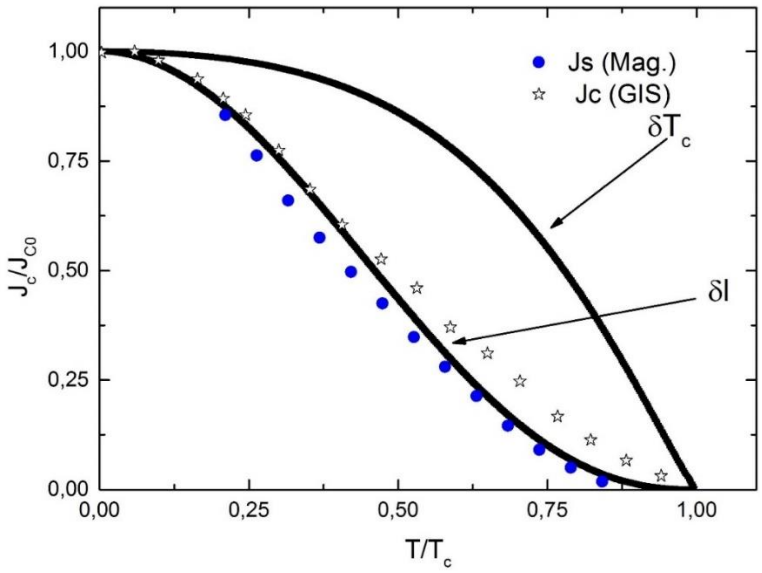


Рис. 4.4. Нормированная температурная зависимость J_c для монокристалла *FeSe*. Сплошными линиями обозначены *dT* и *dl* механизм пиннинга соответственно [B2, B3].

На рис. 4.4 представлены данные нормированной зависимости магнитной плотности критического тока J_s и пересчитанные значений J_c по формуле (2.62-2.64) в поле 0,02 Тл. В данном поле магнитные вихри слабо взаимодействуют с друг другом и выполняется условие уединенного вихря. Значение критического тока при нулевой температуре было определено при помощи линейной интерполяции кривой зависимости $J_s(T)$ (магнитная плотность тока), рассчитанной в приближении модели Бина [119]. Причем в модельном приближении предполагается, что $J_c(0) \approx J_s(0)$. Как видно из графика, наблюдается хорошая корреляция между

экспериментальными данными и теоретической кривой модели *dl*-пиннинга. Очевидно, что влияние dT_c должно быть не значительным. Схожее поведение кривой плотности критического тока наблюдается на родственных соединениях, $FeTe_{0.7}Se_{0.3}$ [83], $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ [153]. Таким образом можно сделать вывод, что пиннинг в соединении $FeSe_{1-x}S_x$ вызван в основном пространственным изменением длины свободного пробега носителей заряда или *dl* пиннингом с преобладанием точечных дефектов.

4.3 Второй пик намагничивания и пик эффект

Природа второго пика намагничивания активно исследовалась как в купратных, так и в железосодержащих сверхпроводниках. Возникновение ВПН связывают с различными механизмами: переход от эластичного к пластичному крипу магнитных вихрей [78], упорядочивание магнитных вихрей (фазовый переход порядок – беспорядок) [154], перестройка вихревой структуры [155], влияние поверхностных барьеров [156], перестройка вихревой структуры из трехмерной в двумерную [84]. В работе С. Н. Барлио и др. [157] возникновение второго пика намагничивания связывают с особенностями пиннинга вихрей Абрикосова: 1) характер центров пиннинга преимущественно двумерный (2D); 2) сосуществование двух различных типов центров пиннинга: с нормальным ядром и ΔT_c центры; 3) возникновение ВПН вследствие изменения вкладов различных центров пиннинга под действием внешнего магнитного поля и/или температуры.

Причины возникновения и природа второго пика намагничивания и пик эффекта в железосодержащих сверхпроводниках системы $FeSe_{1-x}S_x$ довольно сложный вопрос. Согласно работе, [158] в железосодержащих сверхпроводниках второй пик намагничивания может проявляться из-за двойникования монокристалла и образования различных сверхпроводящих доменов. Однако, в системе $FeSe_{1-x}S_x$, как было сказано ранее, двойникование подавляется с увеличением степени легирования серой [150], в то же время не наблюдается подавление второго пика намагничивания. Таким образом, очевидно, что двойникование в монокристаллах $FeSe_{1-x}S_x$ не может быть основной причиной возникновения второго пика намагниченности. Кроме того, в родственном соединении $FeTe_{1-x}Se_x$ возникновение второго пика намагничивания связывают с фазовым переходом вихревой структуры типа порядок-беспорядок [153; 159]. Следовательно, возможным сценарием возникновения второго пика намагничивания является перестройка вихревой структуры. В подтверждение данного предположения выступает работа Сонга и др [14], в которой на туннельном микроскопе наблюдали упорядочивание вихрей в гексагональную структуру при температуре 0,4 К в полях 4 и 8 Тл на пленках *FeSe* с толщиной порядка 10 нм. В работе [160] на схожих образцах $FeSe_{1-x}S_x$ исследования на низкотемпературном туннельном

микроскопе показали гексагональное упорядочение вихревой решетки в полях 5-6 Тл при температуре 1,5 К, сразу после возникновения ВПН на наших кривых *M(H, T)* (см. рис. 4.5 (a-c). В недавней работе [161] на соединении *FeSe* наблюдалась значительная деформация вихревой структуры из практически квадратной в гексагональную в интервале магнитных полей от 1,0-2,5 Тл. Учитывая, что на образцах $FeSe_{1-x}S_x$ в указанном интервале наблюдается особенность на кривой $J_c(H)$ как показано на рис. 4.2. (a-d), можно предположить, что в системе $FeSe_{1-x}S_x$ перестройка вихревой структуры сопровождается возникновением ВПН.

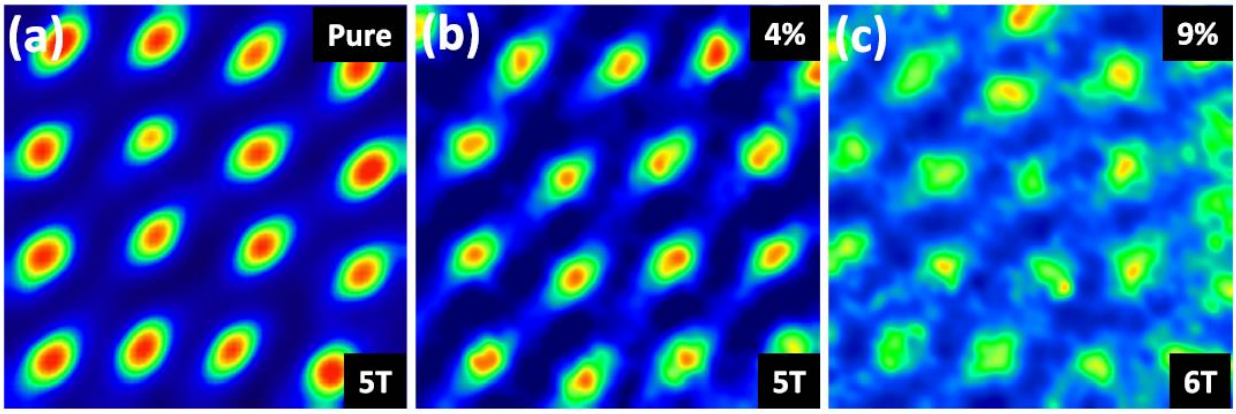


Рис. 4.5 (a)–(c) Изображение магнитных вихрей при туннельных исследованиях поверхности монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ при температуре 1,5 К в приложенном внешнем магнитном поле. Направление магнитного поля вдоль кристаллографической оси c [160].

Согласно полученным экспериментальным данным возникновение пик эффекта (ПЭ) в высоких магнитных полях в $FeSe_{1-x}S_x$ коррелирует с легированием серой. Особенность, которую можно интерпретировать как ПЭ возникает при 4 % легировании серой, и значительно усиливается при 9 % легировании серой. Возможными причинами возникновения ПЭ могут быть следующие процессы:

-(i) изменения в вихревой структуре;

-(ii) смена режима пиннинга магнитных вихрей (наличие слабых дефектов вызывает усиление пиннинга при взаимодействии с сильными центрами пиннинга в высоких полях) [148];

-(iii) фазовые неоднородности в объеме сверхпроводника, что ведет к флуктуациям верхнего критического поля или *κ* параметра, как было показано в *YBCO* ВТСП (существование слабо сверхпроводящих областей) [76].

Кроме того, возможна ситуация сосуществования нормальных и сверхпроводящих доменов в высоких магнитных полях. Эти сосуществующие домены при низких температурах

начинают работать в качестве дополнительных центров пиннинга, вследствие чего и проявляется ПЭ. В более высоких температурах фазовое расслоение мало, поэтому пик эффект отсутствует.

В пользу (iii) случая свидетельствуют данные измерений *R(T, H)* монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ где наблюдается значительное уширение сверхпроводящего перехода, что свидетельствует о фазовых неоднородностях в объеме сверхпроводника в высоких магнитных полях, однако для уточнения данного предположения необходимы дополнительные исследования.

4.4 Фазовый переход вихревая жидкость-вихревое стекло

В сверхпроводниках второго рода существует область смешанного состояния, когда в объёме сверхпроводника находятся вихри Абрикосова. В области, значительно удаленной от T_c, вихри закреплены (твердое вихревое состояние) и претерпевают лишь незначительное движение, связанное с квантовым туннелированием. При приближении к критической температуре происходит фазовый переход из твёрдого в жидкое вихревое состояние, когда вихри уже не могут удержаться на дефектах и плотность критического тока стремиться к 0. Известно, что значение параметра Гинзбурга (*Gi*) определяет величину области существования фазы вихревой жидкости. Значительная величина параметра *Gi* может говорить о значительном влиянии тепловых флуктуаций и широкую область существования фазы вихревой жидкости, напротив малые значения предполагают довольно узкую область не закрепленных вихрей Абрикосова вблизи T_c на фазовой диаграмме. Например, типичные значения *Gi* для обычных низкотемпературных сверхпроводников составляет 10^{-11}-10^{-6} [162], для купратных сверхпроводников, у которых наблюдается широкая область существования фазы вихревой жидкости $Gi>10^{-2}$ [163], у MgB_2 $Gi \sim 10^5$ [164]. Известны оценки параметра *Gi* для железосодержащих сверхпроводников, которые находятся в интервале 10^{-2}-10^{-4}: *Nd-1111* ($8x10^{-3}$) , *Ba(Co)-122* ($1,7x10^{-4}$) , $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$-11 ($1,3x10^{-3}$) [165], *Ba(K)-122* ($1\text{-}5x10^{-4}$) [166], *Sm-1111* ($1,6x10^{-2}$) [167]. Оценка значений параметра *Gi* для монокристаллов системы $FeSe_{1-x}S_x$, дает значения параметра $Gi \sim 5\ x10^{-3}$, $8x10^{-3}$, $3x10^{-3}$ для степени легирования серой x=0, 0.04 и 0.09. Таким образом, влияние тепловых флуктуаций в системе $FeSe_{1-x}S_x$ не столь значительно, по сравнению с купратными ВТСП и область существования вихревой жидкости должна быть уже по сравнению с купратными ВТСП. В подтверждение наших данных выступает работа [168], где было показано, что в сверхпроводнике *FeSe* флуктуации довольно слабые.

Для определения линии фазового перехода из жидкого вихревого состояния в твердое из экспериментальных данных использовалась модель, называемая моделью «вихревого стекла» (ВС) [51; 54]. Согласно модельному приближению, должна существовать температура T_g, при

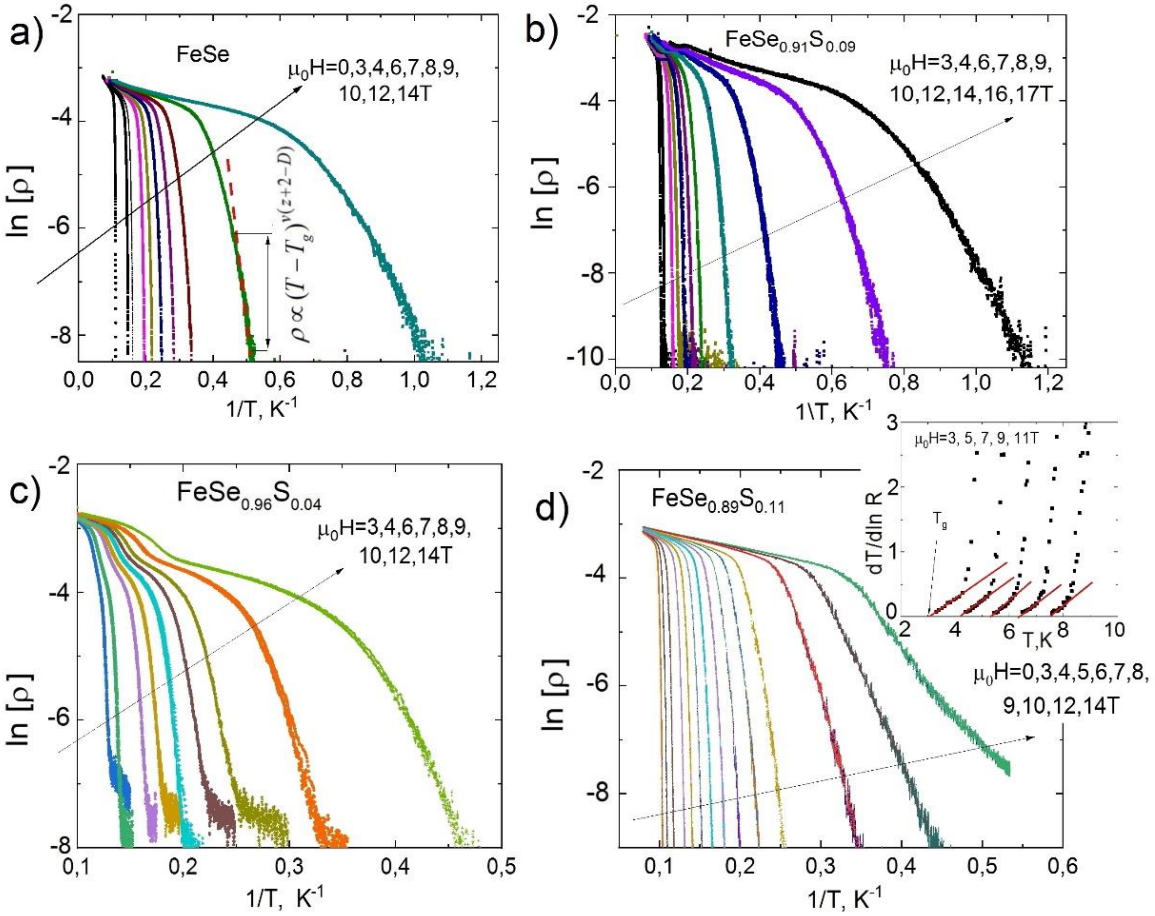


Рис. 4.6. (a-d) График в координатах Аррениуса для монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$, с x=0; 0,04; 0,09 и 0,11 в различных магнитных полях (*H//ab*) [A2].

которой происходит плавление вихревой структуры и образуется фаза вихревой жидкости. Определить зависимость $T_g(H)$ в сверхпроводниках II рода возможно из данных *R(T)* или *I(V)* в зависимости от температуры и поля (см. п. 2.14-2.15). Согласно модели из данных *R(T, H)* представленных на рис. 4.6(a-d) может быть получена температура фазового перехода вихревое жидкое-твердое состояние. Для этого выбирается линейная часть хода сопротивления в координатах *Ln(ρ)* от *1/T*, как показано пунктирной линией на рис. 4.6(a). Выбранные данные перестраиваются в виде, представленном на рис. 4.7, где значения T_g определяются путем линейной экстраполяции данных к нулевому значению (см. красную пунктирную линию). Из наклона прямой экстраполяции можно оценить значения показателя $s=\nu(z+2-D)$, где *D*-размерность вихревой системы, ν и z – статическая и динамическая компонента, подробнее ф. 2.72-2.73.

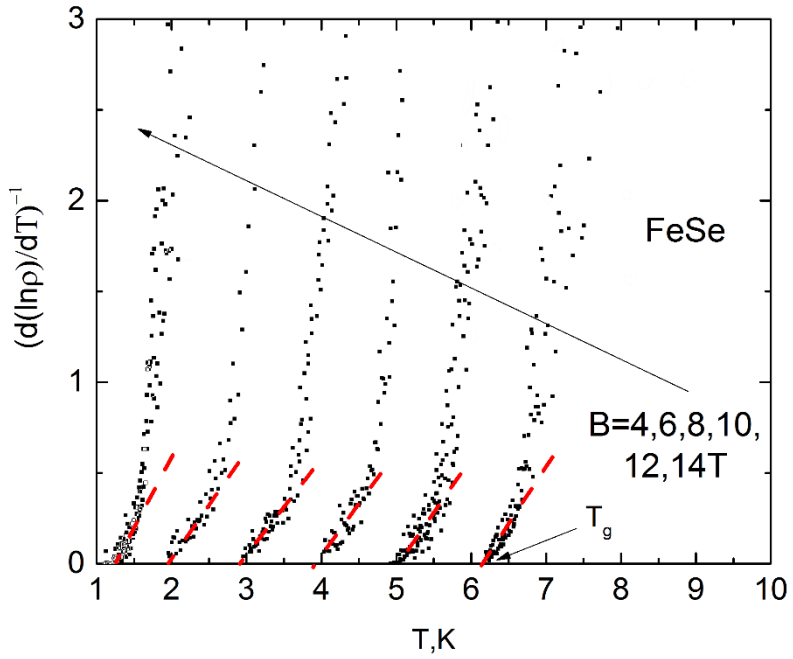


Рис. 4.7. График зависимости $d(lnp/dT)^{-1}$ в зависимости от температуры в различных полях. Пересечение пунктирной линии с осью ох $(dlnp/dT)^{-1} = 0$ определяет температуру T_g согласно теории вихревого стекла.

Полученная температурная зависимость критической экспоненты *s* для монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ с различной степенью легирования представлена на вставке рис. 4.8. Значение *s* для *FeSe* составило *1,5±0,5, 1,7±0,7* для $FeSe_{0.96}S_{0.04}$, *2,5±1* для $FeSe_{0.91}S_{0.09}$ и *3,2±1,1* для $FeSe_{0.89}S_{0.11}$ соответственно.

Фазовый переход из вихревого жидкого состояния в твердое также можно обнаружить при исследовании поведения сопротивления в области рядом с T_g, где $\rho \sim (T - T_g)^{z+2-D}$. Согласно модифицированной модели ВС (РРА) [133] данные измерений *ρ (T, H)* должны собираться в одну кривую в координатах нормированного сопротивления ρ/ρ_0 от нормированной температуры $[T(T_c - T_g)]/[T_g(T_c - T)] - 1$ в двойном логарифмическом масштабе, где ρ_0-сопротивление перед началом сверхпроводящего перехода. В случае выполнения закона подобия наклон линейной части дает значение критического показателя степени *s*. На рис. 4.8 (a-d) виден хороший скейлинг данных *ρ(T, H)* в приближении модели РРА. Наклон линейной части дает нам значения *s* = 1,4 ± 0,3; 1,65 ±0,4; 2,1±0,4; 2,9±0,5 для монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ (x=0; 0,04; 0,09; 0,11), что хорошо согласуется со значениями полученными предыдущим способом.

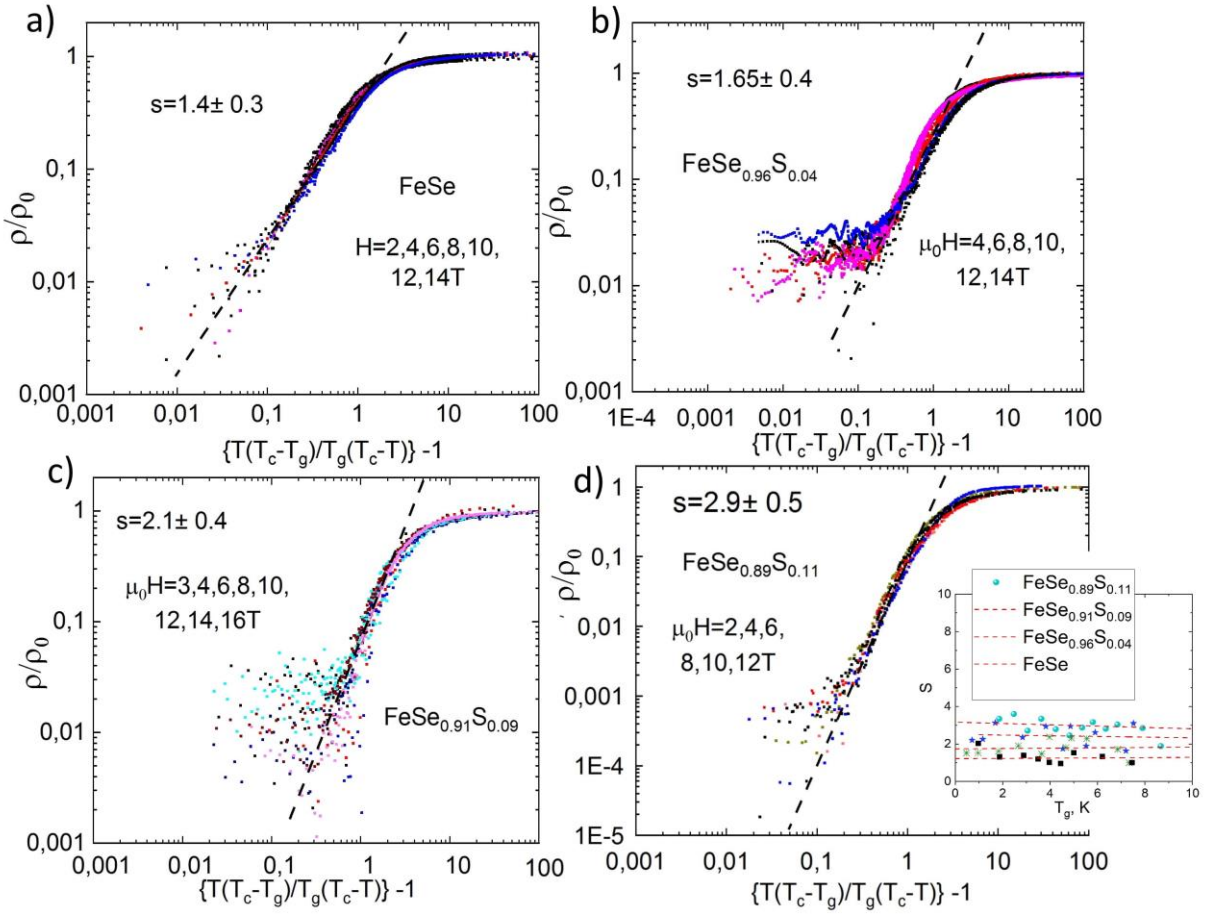


Рис. 4.8. (a-d) Графики зависимости нормированного сопротивления ρ/ρ_0 от нормированной температуры $[T(T_c - T_g)]/[T_g(T_c - T)] - 1$ в различных магнитных полях для монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ (x=0; 0,04; 0,09; 0,11). Вставка: Температурная зависимость критического показателя $s=\nu(z+2-D)$.

Дополнительно были проведены измерения ВАХ в различных полях и температурах, для подтверждения существования фазового перехода из жидкого вихревого состояния в твердое. Транспортные измерения *I(V)* были проведены на микромостиках монокристаллов $FeSe_{1-x}S_x$ (x=0, 0.11) вырезных с использованием FIB (фокусированного ионного пучка), причем учитывались данные измерений только вблизи перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное (область малой диссипации, $E < 10^{-4}$ В/см). Кривые *I(V)* перестроенные в координатах *log(I)-log(V)* показывают характерное изменение наклона кривой до и после некоторой температуры при измерениях в широком диапазоне магнитных полей от 1 до 9 Тл. Эта температура T_g, согласно модели ВС, является температурой фазового перехода из закрепленного вихревого состояния в жидкое (см. п. 2.14).

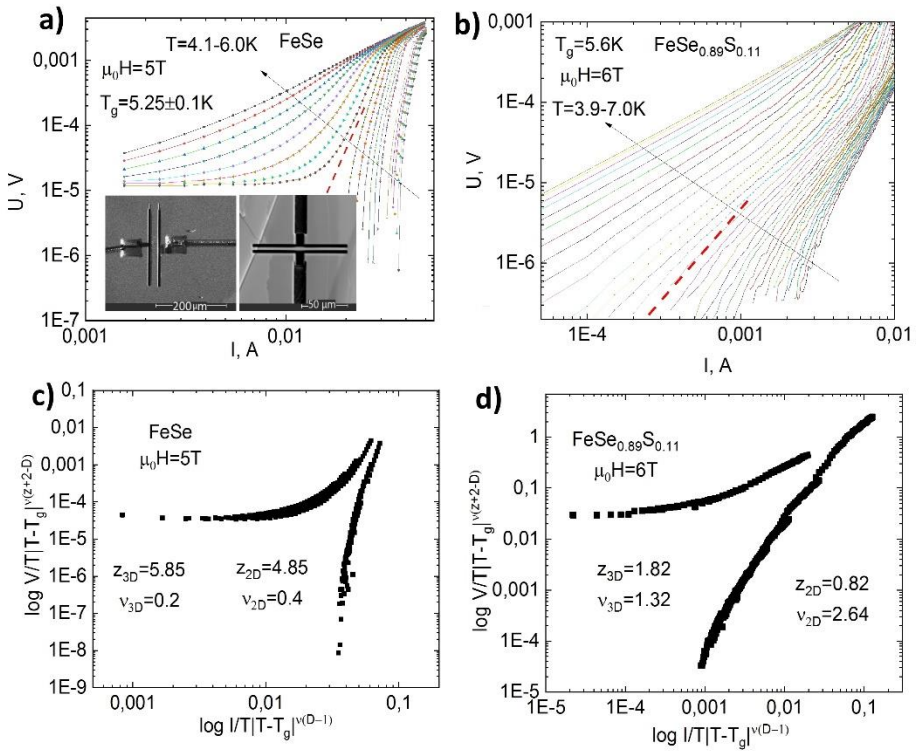


Рис. 4.9. (a-b) Вольтамперные характеристики микромостиков вырезанных из монокристаллов *FeSe* и $FeSe_{0.89}S_{0.11}$, при различных температурах с температурным шагом *dT=0,1 K*. (c-d) Скейлинг для измеренных ВАХ с определением значений *ν* и *z* в приближении двумерного и трехмерного случаев. Вставка: Примеры вырезанных мостиков. Масштаб 200 мкм на картинке слева и 50 мкм справа [А2].

На рисунке 4.9(a, b) показана оценка величины T_g из экспериментальных кривых ВАХ. Согласно модельному приближению ВС кривые ВАХ должны обладать законом подобия в координатах $(V/I)(1-T/T_g)^{(z+2-D)}$ и $I/(T[1-T/T_g])^{2\nu}$. Экспериментальные данные в обоих случаях хорошо собираются в две кривые, как показано на рис. 4.9(c-d). Рассчитанные значения показателей *z* и *ν* в трехмерном случае (*D=3*) значительно отличаются от значений, предсказанных теоретически [125], где при *D=3* переход вихревая жидкость-вихревое стекло должен давать значения показателя *s*=2,7-8,5. В квазидвумерном приближении, где (*D=2*) получены значения *ν* =0,4 и *z*=4,85 (*H=5 Тл*), что дает значение *s* = 1,9±0,3 (*s=ν(z+2-D)*) для образца *FeSe*. Для образца $FeSe_{0.89}S_{0.11}$ получены значения *ν*=2,64, *z*=0,82 и *s* = 2,2±0,4.

Следует отметить, что полученные значения показателя *s*, меньше чем в соединении $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ [169], в соединении MgB_2 [170] и малой степенью легирования $(Ba,K)Fe_2As_2$ [171], в оптимально легированном монокристалле $BaFe_{1,8}Co_{0,2}As_2$ [172] и $BaFe_{1.86}Ni_{0.14}As_2$ [173], где наблюдается трехмерный фазовый переход. Аналогичные значения критической экспоненты наблюдалось наблюдались в соединении $SmFeAsO_{0.85}$ [25] и в сверхпроводнике $BaFe_2(As_{0.68}P_{0.32})$ [174], где предполагается квазидвумерный случай фазового перехода. Таким образом, значения

критического показателя *s*, полученные различными способами, свидетельствуют в пользу квазидвумерной природы фазового перехода вихревой жидкости – вихревое стекло в системе $FeSe_{1-x}S_x$.

4.5. Верхнее критическое поле и обобщенная фазовая диаграмма

Используя результаты измерений *R(T, H)* была получена кривая зависимости значений верхнего критического поля от температуры. Полученная зависимость $H_{c2}(T)$ была аппроксимирована однозонной моделью ВХХ [108] (см. п. 2.8) и двузонной моделью, предложенной Гуревичем [110] (см. п. 2.9) для монокристаллов $FeSe_{1-x}S$ с различной степенью легирования. В модели существует два приближения, так называемые «грязный» и «чистый» предел. Предполагается, что в грязном пределе свободная длина пробега носителей заряда должна быть меньше длинны когерентности ($l<<\xi$), и наоборот ($l>>\xi$) для «чистого» предела. Оценка длинны свободного пробега *l* проводилась согласно формуле:

$$l = \frac{\pi c h}{N e^2 k_F \rho_0} \quad , \tag{4.1}$$

Где k_F - волновой Ферми вектор, *N*-число структурных единиц на ячейку, ρ_0-удельное сопротивление при $T \to 0$. Согласно известным значениям $k_F \approx 1,07 нм^{-1}$ [175], $\rho_0 \approx 9 мкОм \cdot см$ [176] для *FeSe* можно получить оценки длины свободного пробега $l \approx 3.8 нм$ согласно формуле (4.1), что меньше оценки $\xi_{ab} \approx 5.6 нм$ согласно нашим экспериментальным данным в работах [A1, A2]. Таким образом, учитывая, что при увеличении степени легирования, а соответственно внесению дефектов в кристаллическую структуру, длина свободного пробега будет уменьшаться [177], можно сделать вывод о применимости двузонной модели в «грязном» пределе для наших образцов.

Видно, что двузонная модель «грязном» приближении с учетом спин-орбитального взаимодействия аппроксимирует экспериментальные данные значительно лучше, чем однозонная ВХХ модель, что указывает на многозонную сверхпроводимость в исследуемых соединениях. Параметры аппроксимации представлены в таблице 3.

Таблица.3 Параметры аппроксимации ВХХ (a) и двузонной моделью (b) [A2].

x	T_c(K)	$-dH_{c2}/dT$ (T K^{-1})	$H_{c2}(0)$ (T)[a]	D_1 (cm^2 s^{-1})	η (D_2/D_1)	$H_{c2}(0)$ (T)[b]
0	9.36	1.92	12.2	1.05	0.143	17.0
0.04	10.34	1.99	13.9	0.97	0.151	19.0
0.09	10.20	2.19	15.2	0.85	0.162	20.7
0.11	10.09	2.06	14.3	0.89	0.180	18.8

Из таблицы 3 видно, что при изменении степени легирования от x=0 до x=0,11, коэффициент диффузии D_1 находится в пределах 0,85-1,05, значение η=0,143-0,180. Наблюдаемое небольшое изменение в коэффициентах предполагает малое изменение электронной подвижности в зонах или пропорциональное изменение рассеяния на каждой из зон. Таким образом можно сказать, что увеличение степени легирования до x=0,11 слабо меняет эффективную зонную структуру в соединении $FeSe_{1-x}S_x$. Обобщая все полученные экспериментальные данные и их анализ построены фазовые диаграммы для соединений $FeSe_{1-x}S_x$ с различной степенью легирования, которые показаны на рис. 4.10(a-d). На фазовых диаграммах показана граница фазового перехода вихревая жидкость-стекло, определенная различными способами, граница верхнего

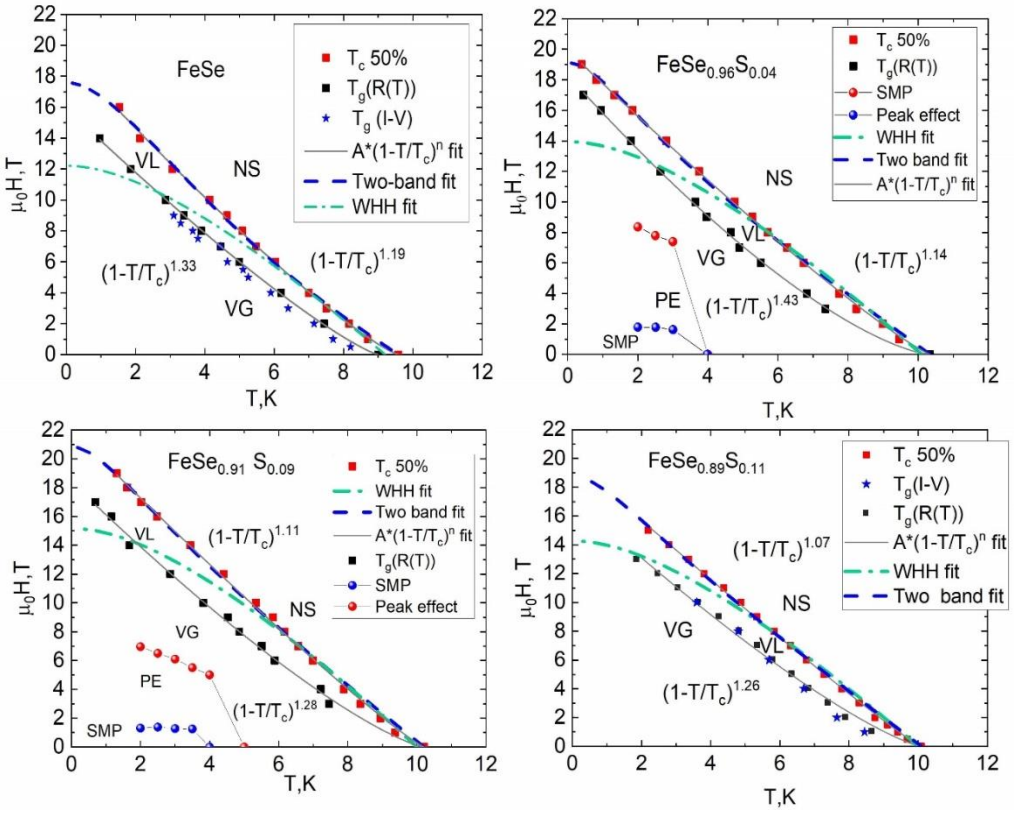


Рис. 4.10. Фазовая диаграмма *H(T)* для монокристаллов $FeSe_{1-x}S$ (x=0; 0,04; 0,09 и 0,11) в магнитном поле $H||c$. Серой сплошной линией представлена аппроксимация функцией вида: $H(T) = H(0) \times (1 - T/T_c)^n$. Зеленая точка тире – аппроксимация моделью BXX, синяя штриховая – двузонной моделью. VG-область существования фазы вихревого стекла, NS- нормальное состояние, VL – вихревая жидкость, SMP-второй пик намагничивания, PE-пик эффект [A2].

критического поля H_{c2}, второй пик намагничивания и пик эффект. Экспериментальные данные H_{c2} и $H_g(T)$ (кривая фазового перехода вихревая жидкость-твердое вихревое состояние) также хорошо аппроксимируются эмпирической функцией вида: $H(T) = H(0) \times (1 - T/T_c)^n$, практически повторяя кривую аппроксимации двузонной моделью. Показатель *n* для линии фазового перехода

вихревая жидкость-стекло равен n=1,33 для монокристалла $FeSe$, n = 1,43 для $FeSe_{0.96}S_{0.04}$, n=1,28 для $FeSe_{0.91}S_{0.09}$ и n=1,26 для =1,19; 1,14; 1,11 и 1,07 соответственно. Полученные значения показателя n хорошо $FeSe_{0.89}S_{0.11}$. Показатель степени n для верхнего критического поля дает нам значения n соответствуют данным полученным для сильно передопированного $FeSe_{1-x}S_x$ и FeS, и можно сделать вывод, что вид кривой $H_{c2}(T)$ практически не зависит от легирования серой [А2, В4]. В то же время видно, что область существования вихревой жидкости на фазовой диаграмме довольно узкая, что подтверждает предположение о малой величине флуктуаций в данном типе соединений.

В результате исследований в данной главе получены следующие результаты и сделаны **выводы:**

1. Обнаружено, что в соединениях $FeSe_{1-x}S_x$, без дополнительного внедрения дефектов, сосуществуют несколько центров пиннинга вихрей Абрикосова различной размерности и природы. Появление второго пика намагничивания в низких температурах связано с перестройкой магнитной вихревой решетки. Пик эффект связан с легированием соединения $FeSe$ атомами серы и не наблюдался в исходном соединении, вплоть до температуры 1,45 К.
2. Экспериментально показано, что фазовый переход «вихревая жидкость-вихревое стекло» в образцах $FeSe_{1-x}S_x$ демонстрирует квазидвумерное поведение.
3. Построены фазовые диаграммы для соединений $FeSe_{1-x}S_x$ с различной степенью легирования, сделан вывод о малой величине температурных флуктуаций в данном типе соединений по сравнению с купратными ВТСП.
4. Анализ экспериментальных данных верхнего критического поля от температуры показал, что двузонная модель, в отличии от однозонной модели ВХХ, может описать поведение экспериментальных кривых. Данный факт также подтверждает многозонную сверхпроводимость в соединении типа $FeSe_{1-x}S_x$.

ГЛАВА 5: Перспективы практического применения железосодержащих сверхпроводников

Цели и задачи

Помимо фундаментальных исследований халькогенидов железосодержащих сверхпроводников ставилась прикладные задачи синтеза качественного поликристаллического сверхпроводящего материала, изготовления модельных образцов сверхпроводящего провода, а также изготовления модельного длинномерного провода методом адаптированной промышленной технологии. Исследовались факторы, негативно влияющих на токонесущие свойства сверхпроводящих образцов провода.

5.1. Адаптация метода горячей газовой экструзии для изготовления сверхпроводящих проводов

Как уже было сказано выше недавно обнаруженные сверхпроводники на основе железа имеют значительный потенциал для практического применения. В данной главе будет обсуждаться факторы, влияющие на сверхпроводящие свойства изготовленных образцов провода из модельного материала *FeSe* системы 11 (см. Гл.1). Выбор данного материала обусловлен следующими причинами:

а) поликристаллический *FeSe* относительно легко синтезируется

б) не содержит токсичного мышьяка. (см. п. 2.2).

в) обладает схожими механическими свойствами с другими железосодержащими сверхпроводниками.

По этой причине *FeSe* является оптимальным кандидатом в качестве модельного сверхпроводника. На данном соединении в данной работе были опробованы различные технологии и способы изготовления образцов сверхпроводящих проводов и лент.

В диссертационной работе лабораторные образцы провода были изготовлены с жилой из *FeSe* при помощи метода высокотемпературной газовой экструзии [А3]. Принципиальная схема горячей газовой экструзии представлена на рис. 5.1. Сущность этого процесса состоит в следующем: предварительно подготовленная заготовка подвергается значительным пластическим деформациям (до 98 %) путем выдавливания материала заготовки через жаропрочную фильеру под действием инертного газа с давлением до 700 МПа. Высокая деформация достигается вследствие размягчения материала заготовки локальным нагревом зоны

деформации до 1200 ºС. На выходе возможно получение как однородных композитных тонких стержней, так и тонкой композитной проволоки [178, 179].

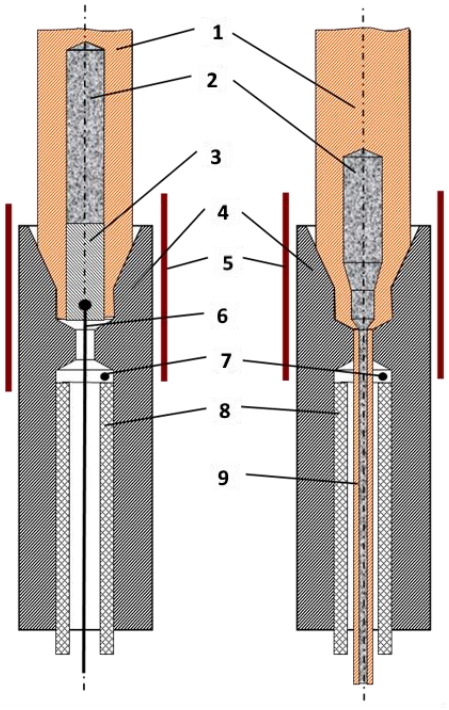


Рис. 5.1. Принципиальная схема процесса высокотемпературной газовой экструзии. 1 – оболочка, 2 –жила провода, 3 – крышка, 4 – матрица, 5 – нагреватель, 6 – термометр, 7 – фильера, 8-керамическая трубка, 9- композитный провод [179].

Изготовление модельного сверхпроводящего провода проходило в несколько этапов. Сначала, стехиометрическая смесь *Se* и *Fe* высокой частоты (4N) запаивалась в кварцевую трубку и синтезировалась в течении 120 часов при температуре до 1000 °С (см. рис. 5.2(a, b)). После синтеза оценивалась фазовая чистота и состав поликристаллического сверхпроводника *FeSe*, который определялся при помощи порошковой рентгеновской дифракции. Результаты рентгеновских исследований в лучших образцах показывают, что тетрагональная *FeSe* (сверхпроводящая) фаза является основной в количестве около 90 %. Оболочкой для провода была выбрана сталь марки *C22* (DIN) из которой изготавливалась заготовка с внешним диаметром 9,3 мм и толщиной стенки 3 мм. В заготовку уплотнялся предварительно размолотый порошок (40-50 мкм) *FeSe*, как показано на рис. 5.2(c), которая выдавливалась через фильеру в провод диаметром 2,2 мм и длинной 600-700 мм, при приложенном внешнем давлении аргона около 330-340 МПа и температурой около 950 ºС. Изготовленный провод (рис. 5.2(d, e)) разрезали на образцы длинной порядка 1,5-2 см. Образцы провода проходили термическую обработку в атмосфере аргона при температуре 350ºС в течение 24, 48, 72 и 96 часов. Температура термообработки была ниже температуры фазового перехода из тетрагональной в гексагональную

решетку [180, 181], что позволило избежать увеличение количества не сверхпроводящих фаз материала *FeSe*. Образцы провода с различным временем термообработки в дальнейшем

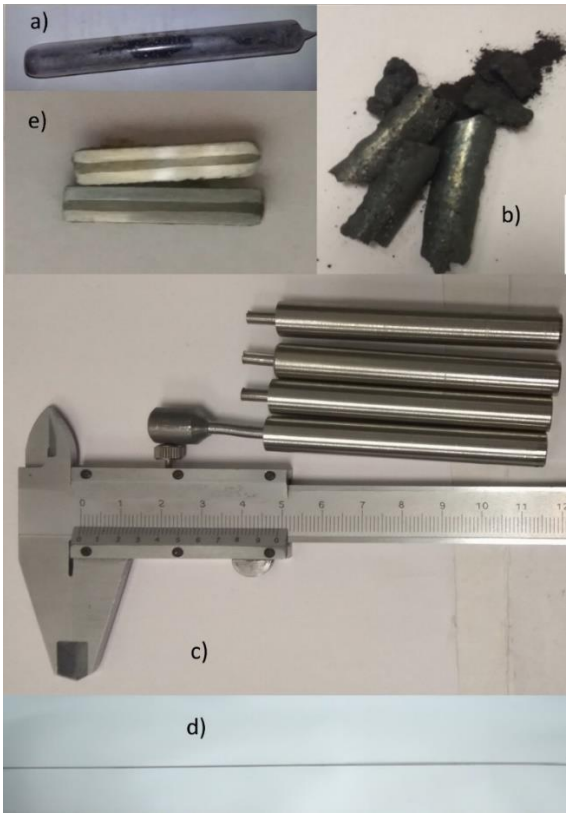


Рис. 5.2. a) Ампулы с синтезированным *FeSe*. b) Внешний вид синтезированного поликристаллического *FeSe*. c) Стальные контейнеры-заготовки (C22) для сверхпроводящего провода. d, e) Общий вид и шлиф лабораторных образцов провода со стольной оболочкой [A3, A4].

подвергались комплексному исследованию. В том числе проводились измерения зависимости *R(T)* и *I(V)* в широком диапазоне температур и магнитных полей. Ширина сверхпроводящего перехода и значения верхнего критического поля провода определялись из измерений *R(T)* в полях до 14 Тл. На рис. 5.3a представлена нормированная температурная зависимость *R(T)* образцов провода в нулевом магнитном поле. Предварительно синтезированный поликристаллический материал *FeSe* начинает проявлять сверхпроводящие свойства (T_c^{onset}) при температуре 12,1 K с шириной сверхпроводящего перехода (10-90 %) $\Delta T_c \approx 3$ K. Полученные значения критической температуры и ширины сверхпроводящего перехода аналогичны данным, представленным в других работах [182; 183]. На рис. 5.3a видно, что сверхпроводящий переход в образцах проволоки подвергнутых термообработки начинается при более низкой температуре, однако ширина сверхпроводящего перехода уменьшается до значений $\Delta T_c \approx 1$ K. При термообработке образцов провода до 72 часов при температуре 350 ^{o}C в аргоновой атмосфере сверхпроводящей фаза заметно не деградирует. При продолжительности термообработки в

инертной атмосфере свыше 72 часов наблюдается деградация сверхпроводящего перехода, а именно дальнейшее падение критической температуры и плотности критического тока, связанная со значительной реакцией материала оболочки и сверхпроводящей жилы.

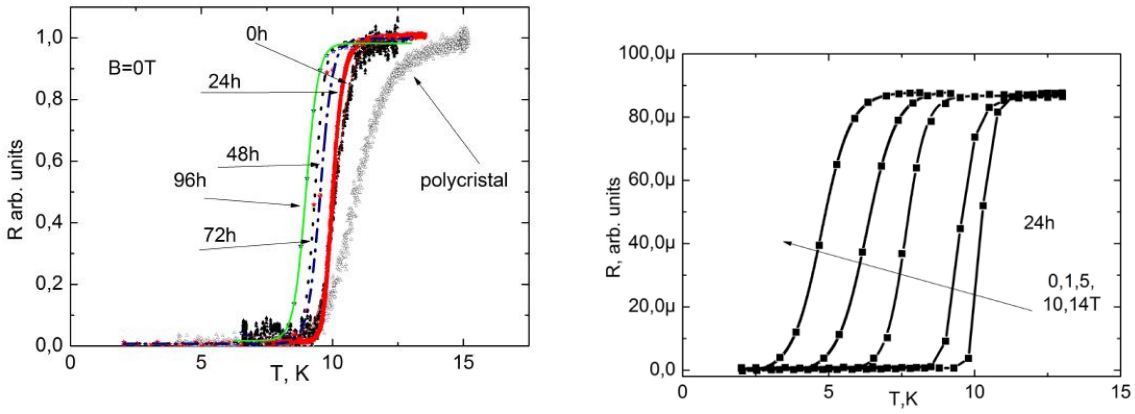


Рис. 5.3. a) Температурная зависимость *R(T)* образцов провода в нулевом поле с различным временем термообработки. b) Температурная зависимость *R(T)* образца с временем обработки 24ч. в магнитных полях до 14 Тл [A3].

На рис. 5.3(b) в качестве примера представлена температурная зависимость сопротивления образца сверхпроводящего провода, подвергнутого термообработке в течении 24 ч. при температуре 350 ^{o}C в магнитных полях до 14 Тл. На графике видно, что падение сопротивления до 0 в данном образце провода сохраняется при 4,2 К в полях до 14 Тл. Оценка верхнего критического поля при помощи феноменологической функции $H(T) = H(0) \times (1 - T / T_c)^n$ модели дает значение верхнего критического поля 19,8 Тл. Величина верхнего критического поля значительно не изменяется при увеличении времени термообработки до 72 ч.

Измерения ВАХ и оценки критического тока (I_c) в различных магнитных полях и температурах были проведены при помощи стандартного четырех-контактного метода на установке PPMS-9. Направление магнитного поля было перпендикулярно к оси проволоки. Критерием определения значения I_c было выбрано напряжение 1 мкВ/см (см. рис. 5.4). Измерения осуществлялись на установке PPMS-9. Для получения значения плотности критического тока (J_c), значения транспортного тока были отнесены к наименьшей площади поперечного сечения сверхпроводящей жилы, найденной путем исследования шлифа образца провода на оптическом микроскопе.

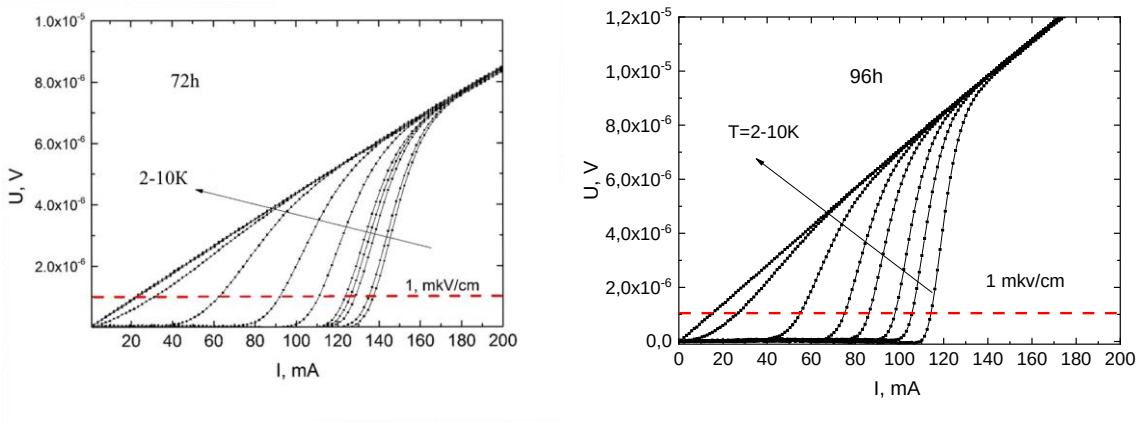


Рис. 5.4. Измерение вольтамперных характеристик для лабораторного образца провода, после температурной обработки (a) 72 и b) 96 ч. при температуре 350 °C) в нулевом магнитном поле. Пунктирной линией обозначен критерий определения плотности критического тока [А3].

На основании измерений ВАХ на рис. 5.5(a, b) была построена температурная зависимость плотности критического тока в зависимости от времени отжига в полях 0 и 9 Тл.

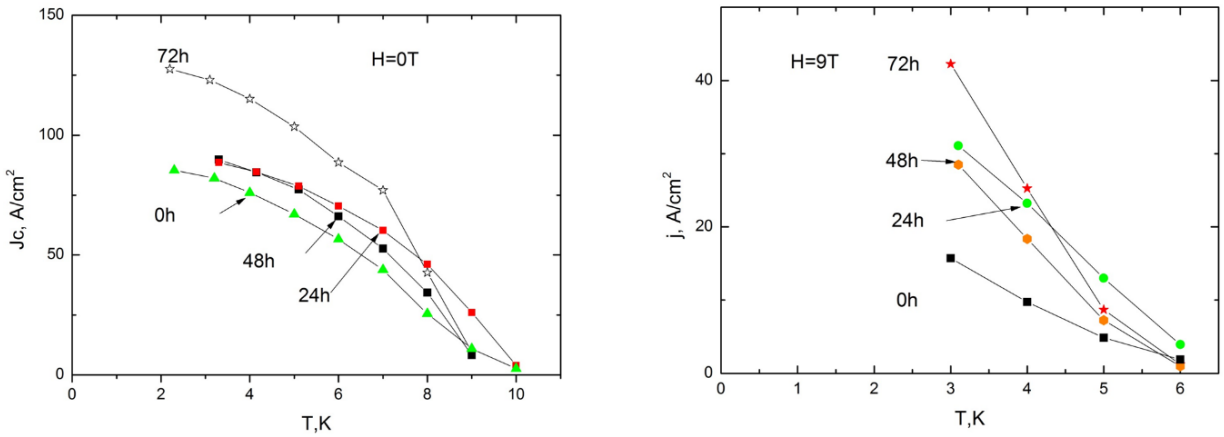


Рис. 5.5. Диаграмма зависимости плотности критического тока от температуры для образцов с различным временем температурной обработки: a) в нулевом поле; b) в приложенном внешнем магнитном поле *H*=9 Тл [А3].

Показано, что отжиг в течении 72 часов значительно повышает плотность критического тока (до 60 %) в нулевом магнитном поле и более чем в два раза в магнитном поле 9Т по сравнению с образцом без термообработки. Максимальная плотность критического тока составила J_c=*130 А/см*^{2} при температуре 2 К в отсутствии приложенного внешнего магнитного поля достигается при термообработке в течении 72 ч. Однако дальнейшее увеличение времени термообработки ведет к деградации жилы и снижении плотности критического тока. Полученные значения J_c проводов, изготовленных методом горячей газовой экструзии, сопоставимы с результатами полученными другими группами на соединении *FeSe* [93; 94; 182; 183].

Обобщая экспериментальные данные измерений *I(V)* и *R(T)* в различных температурах и полях на рис. 5.6(a-d) была построена трехмерная (3Д) диаграмма зависимости $J_c(H, T)$ для образцов с различным временем отжига (t = 0; 24; 48 и 72 ч). Полученные поверхности наглядно демонстрируют позитивное влияние термообработки на сверхпроводящие свойства.

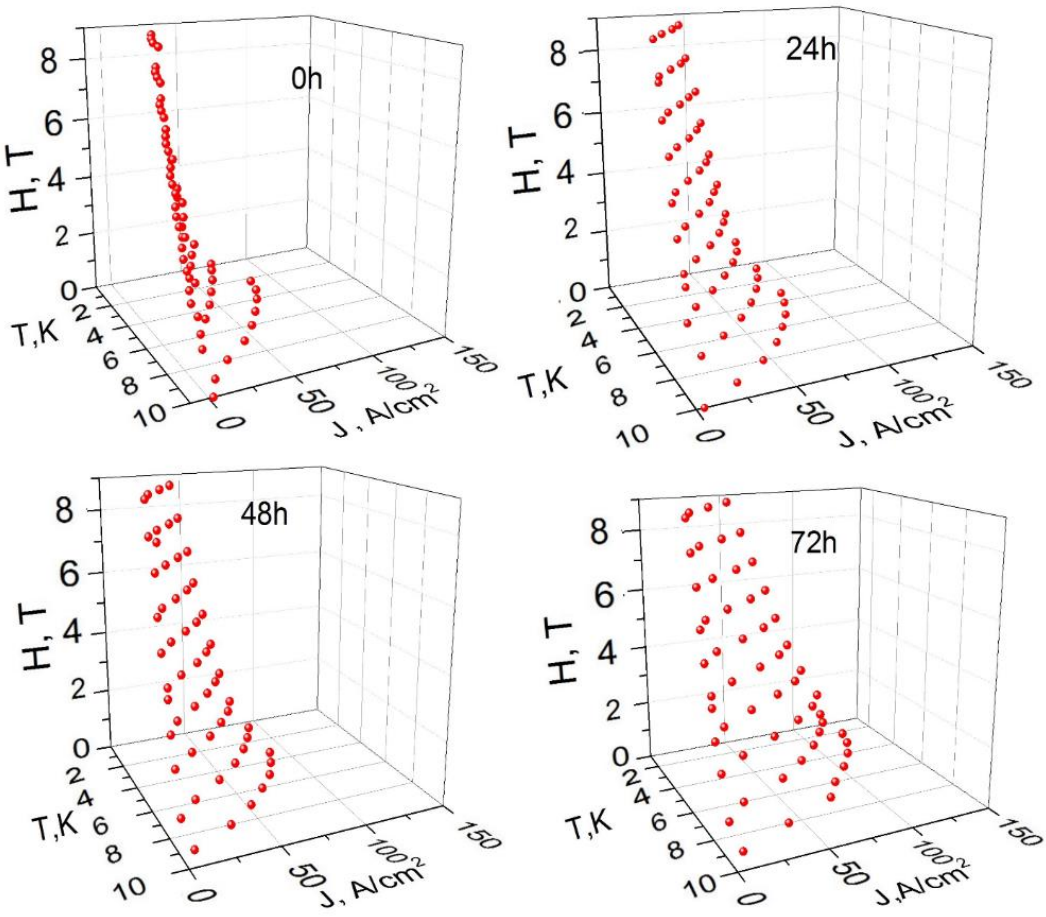


Рис. 5.6. Фазовые диаграммы (H, J_c, T) образцов провода *FeSe* с различной температурной обработкой [A4].

Известно, что одной из основных причин снижения плотности критического тока в изготовленных проводах является наличие пор в сверхпроводящей жиле, которые можно наблюдать в микроскопических исследованиях, представленных на рис. 5.7. На фотографии видно значительное количество пор размерами 1-2 мкм и присутствие трещин в объёме сверхпроводящего материала после изготовления провода. Основная причина возникновения пор связана с наличием остаточного газа (аргона) в порошке, используемом для изготовления

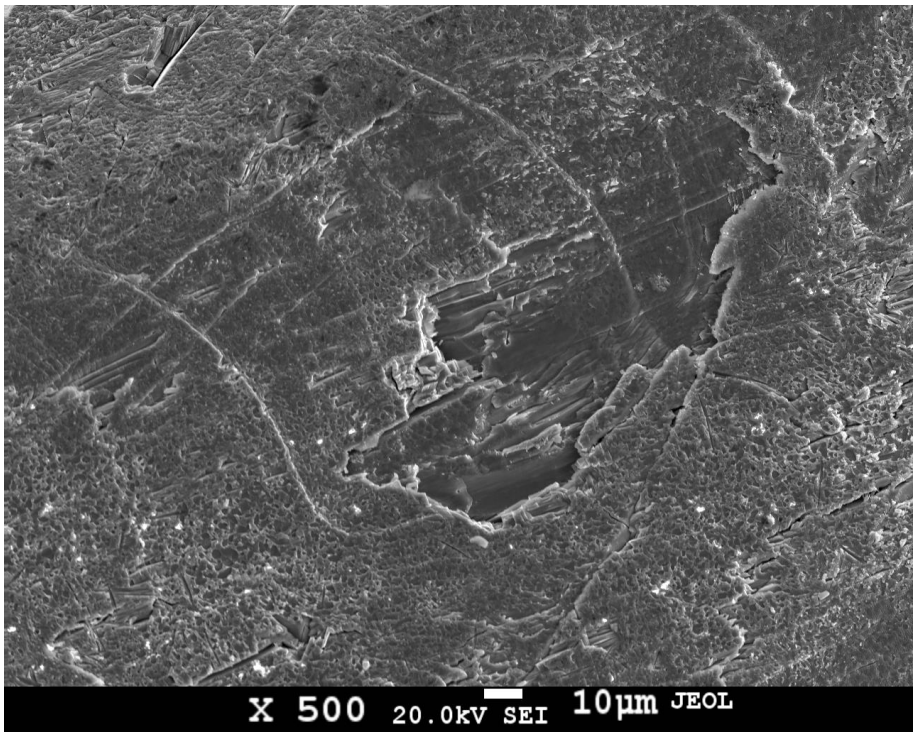


Рис. 5.7. Фотография шлифа сверхпроводящего провода после изготовления полученная на сканирующем электронном микроскопе [А4].

провода. Трещины также могут возникать вследствие довольно крупного размола сверхпроводящего материала (порядка 50 мкм). Очевидно, что для дальнейшего улучшения сверхпроводящих свойств изготавливаемого провода необходимо проводить дегазацию исходного сверхпроводящего материала и довести размол сверхпроводника до частиц размером порядка 1 мкм. Что должно привести к снижению количества пор и повышению токонесущих свойств.

В результате данного исследования показана принципиальная возможность изготовления сверхпроводящего провода методом ПВТ с использованием горячей газовой экструзии и положительная роль термообработки при температуре ниже фазового перехода.

5.2. Деградация сверхпроводящих проводов с течением времени

Исследование деградации синтезированных сверхпроводников и изготовленных композитных проводов со сверхпроводящей жилой с течением времени является необходимым,

в случае длительного практического использования изготовленных проводников. Таким образом была поставлена задача исследования возможной деградации сверхпроводящих свойств

изготовленных проводников методом горячей газовой экструзии. Образцы провода с жилой из *FeSe* хранились в течении одного года при температуре 20-22 ^{O}C и влажности 55-60 %. В дальнейшем были проведены повторные измерения *R(T, H)* и *I(V)*. Первые измерения выявили значительное снижение плотности критического тока вследствие перегрева образцов, так как в полях ниже 1 Тл наблюдалось значительное остаточное сопротивление. На рис. 5.8(a-d) представлены графики зависимости *R(T)* и *R(H)* для образцов сверхпроводящего провода подвергнутых термообработке в течении 48 и 72 ч. после хранения в течении года. На рисунках видно, что в нулевом магнитном поле наблюдается не полный сверхпроводящий переход, т.е. сопротивление не падает до 0. С увеличением приложенного магнитного поля наблюдается уменьшение остаточного сопротивления, причем в полях выше чем 1 Тл остаточное сопротивление исчезает. Следует отметить, что данная особенность сильнее выражена на образцах, подвергнутых более длительной термообработке. Образец провода не подвергавшийся термообработке не проявляет значительных изменений в поведении кривой *R(T)*. В то же время не наблюдается заметное изменение в критической температуре и ширине сверхпроводящего перехода как показано на вставках рис. 5.8, что указывает на стабильность сверхпроводящей жилы (*FeSe*) в оболочке при хранении. Остаточное сопротивление можно объяснить нарушением контакта между стальной оболочкой и сверхпроводящей жилой. Наиболее вероятная причина - возникновение трещин между оболочкой и жилой, или наличие в том же месте несверхпроводящей промежуточной области, связанной с диффузией материала оболочки в сверхпроводник. Деградация контакта между сверхпроводящей жилой и материалом оболочки говорит о необходимости промежуточного инертного барьере между оболочкой и сверхпроводником. Наиболее подходящими кандидатами на эту роль являются металлы *Ta, Nb, Ag* [184]. Дополнительно в объём сверхпроводника возможно добавление пластификаторов таких как *Pb, Sn, Ag* уменьшающих размеры пор, трещин и повышающих плотность критического тока [185].

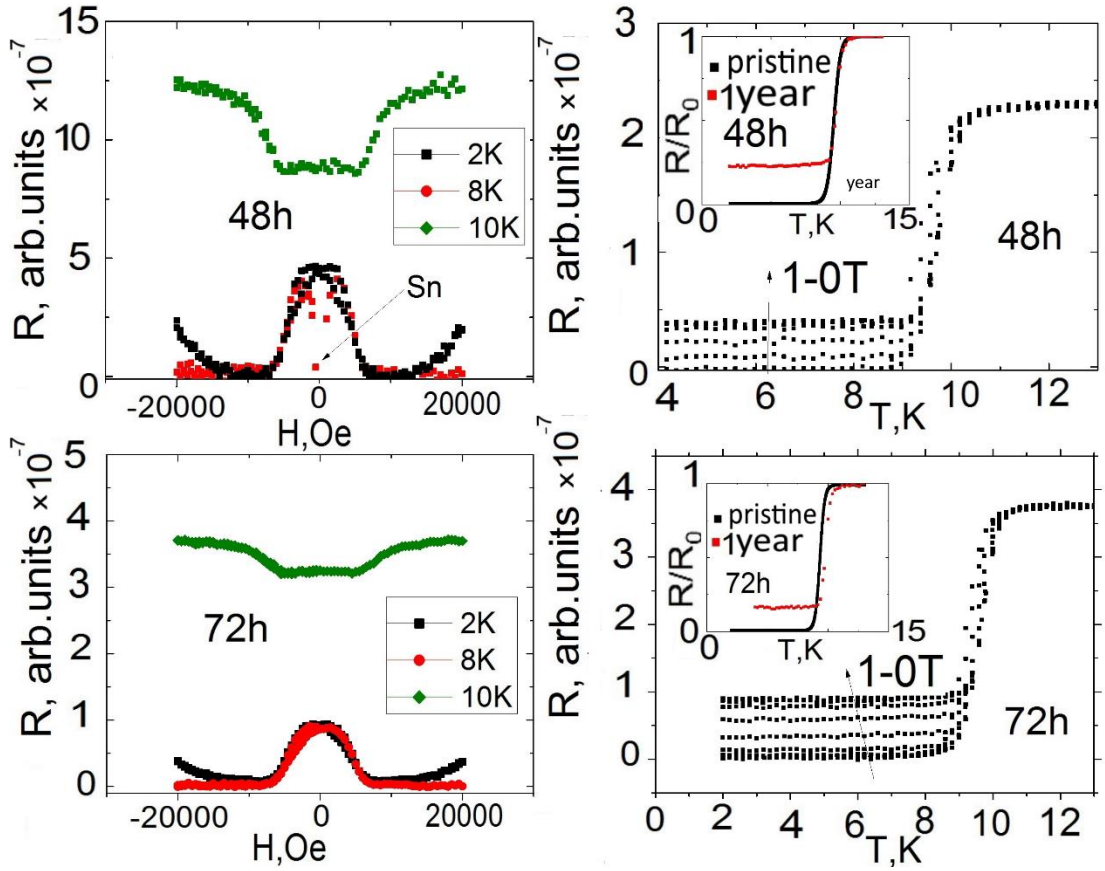


Рис. 5.8. (a, c) Зависимость сопротивления от приложенного внешнего магнитного поля для образцов, подвергнутых термообработке в течении 48 и 72 часов. (b, d) Измерения *R(T)* образцов подвергнутых термообработки в полях до 1 Тл. Во вставках представлено нормированное сопротивления образцов до и после хранения на воздухе в течении 1 года [A4].

5.3. Промышленный метод изготовления сверхпроводящих проводов

Учитывая факторы, влияющие на качество получаемых образцов провода, полученные методом горячей газовой экструзии, была проведена попытка адаптации промышленного метода изготовления проводов методом ПВТ. Промышленный способ изготовления композитных проводов методом ПВТ состоял из следующих этапов. Сначала, для уменьшения зернистости жилы сверхпроводящий материал размалывался в планетарной мельнице до размера частиц менее 3 мкм (см. рис. 5.9(a)). Следующим этапом полученный порошок засыпался в предварительно подготовленную медную матрицу с ниобиевым барьером. Полученная заготовка подвергалась дегазации в вакуумной камере для удаления остаточных газов, а затем вытягивалась в провод конечным диаметром порядка 1 мм через систему фильер, представленным на рисунке 5.9(b). Лента шириной 4-5 мм, изготавливалась путем прокатки изготовленного провода. Полученные образцы провода и ленты обладают более плотной жилой,

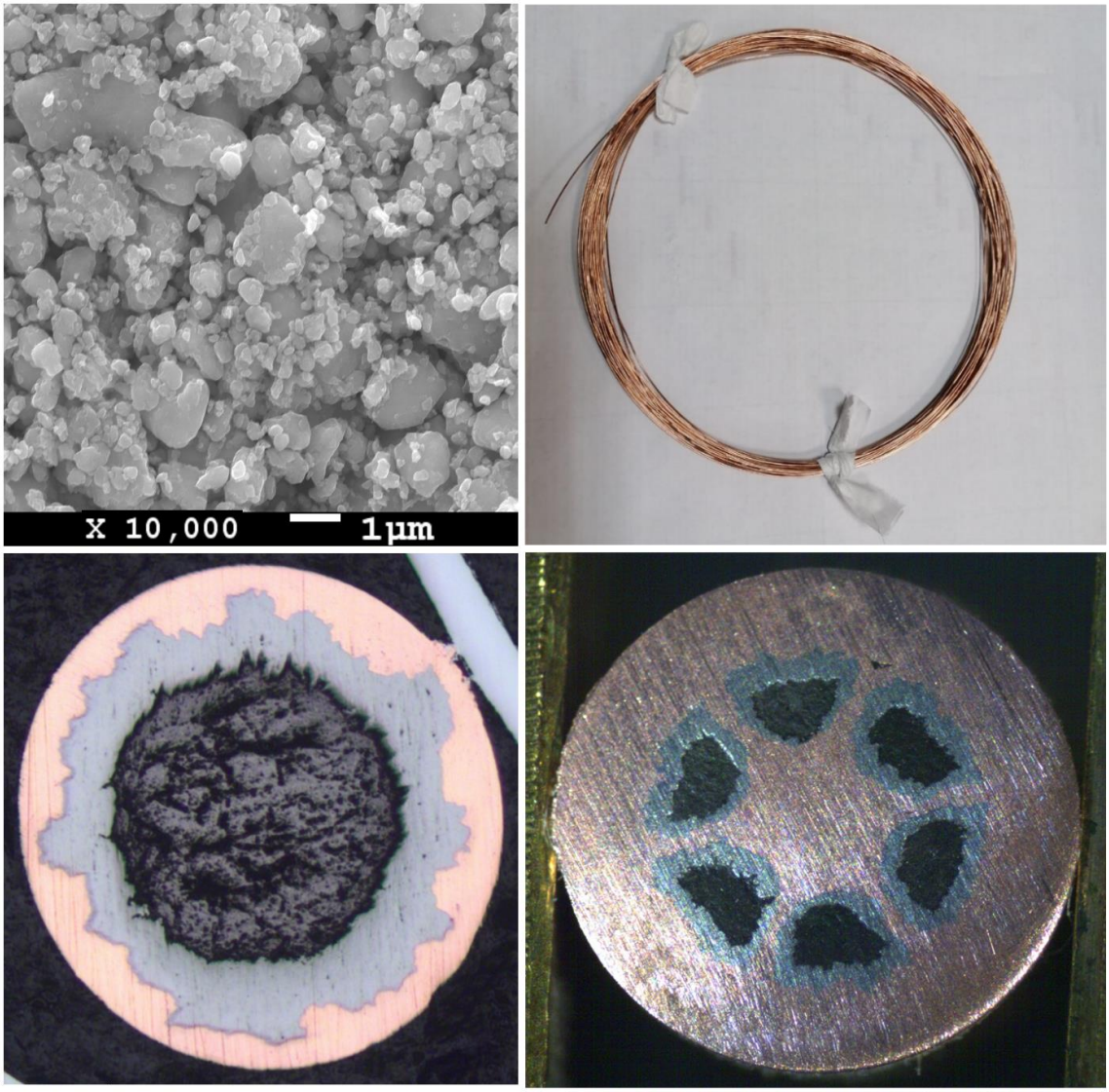


Рис. 5.9. a) Фотография поликристаллического *FeSe* после размола, полученная на сканирующем электронном микроскопе. b) образец сверхпроводящего провода *FeSe* полученных полупромышленным способом. c, d) Металлография поперечного сечения одножильного и многожильного провода *FeSe* [A4].

значительно меньшим количеством трещин и пор по сравнению с лабораторными образцами. Кроме того, металлографические исследования показывают хороший контакт между ниобиевым барьером и материалом сверхпроводящей жилы. Из нескольких одножильных заготовок также были изготовлены образцы многожильного провода, представленного на рис. 5.9(d). В результате, было экспериментально показано, что качественный размол материала, дегазация заготовки и появление промежуточного инертного барьера между сверхпроводящей жилой и оболочкой ведут к значительному улучшению связи кристаллитов и высокой однородности сердцевины изготовленного провода, и не смотря на очевидные недостатки соединения *FeSe* в

качестве материала для практического применения, в данной работе показана принципиальная возможность изготовления длинномерных сверхпроводящих проводов из железосодержащих сверхпроводников.

5.4. Влияние размола на сверхпроводящие свойства *FeSe*

К особенностям сверхпроводника *FeSe* можно отнести деградацию сверхпроводящих свойств при качественном размоле. В частности, происходит фазовый переход из тетрагональной сверхпроводящей фазы в не сверхпроводящие. Согласно работе [181] сверхпроводящая фаза *β-FeSe* может превращаться в не сверхпроводящие соединения $FeSe_2$, Fe_3Se_4, Fe_7Se_8 и *α-FeSe* при изменении температуры. При не высоких температурах 250-350 °C в основном образуются несверхпроводящие фазы Fe_7Se_8 и Fe_3Se_4. Таким образом можно предположить, что если соударение шаров при размоле вызывает ресинтез, то наиболее вероятным будет возникновение соединений типа Fe_7Se_8 и Fe_3Se_4. Рентгенографические исследования, проведенные до и после размола поликристаллического *β-FeSe*, представленные на рис. 5.9, подтверждают появление значительного количества соединения Fe_7Se_8 и появление пиков, связанных с Fe_3Se_4 после проведенного размола. Последующие транспортные измерения *R(T)* и измерения магнитной восприимчивости показали отсутствие эффекта Мейснера в обьеме мелкоразмолотой (менее 5 мкм) сверхпроводящей жилы и наличие остаточного сопротивления, что подтверждает разрушение сверхпроводящей фазы *β-FeSe* в процессе размола [А4, В5, В6]. Можно сделать вывод, что механическое воздействие размольными шарами в мельнице позволяет осуществить переход в более энергетичеки выгодные структуры: гексагональную Fe_7Se_8 и моноклинную Fe_3Se_4. Аналогичное поведение поликристаллического *FeSe* показано в работе [186], где обнаружено формирование слоя моноклинной фазы (Fe_3As_4) на границе зерен поликристаллического *FeSe*. Фазовый переход из *β-FeSe* в несверхпроводящие фазы также наблюдался при облучении низкоэнергетичными протонами порошка *FeSe* [А5]. Где наблюдалось значительное увеличение Fe_7Se_8. Для восстановления сверхпроводящих свойств необходимо провести термообработку в интервале температур 600-1000 °C.

В нашей работе провода изготавливались с ниобиевым барьером, поэтому отжиг при температурах 600-1000 °C приводит к синтезу соединения $NbSe_2$, [187] что нарушает пропорцию в жиле между *Fe* и *Se*, что ведет к затруднению в получении сверхпроводящей *β-FeSe* фазы. В то же время в соединениях системы 122 качественный размол не приводит к заметному изменению

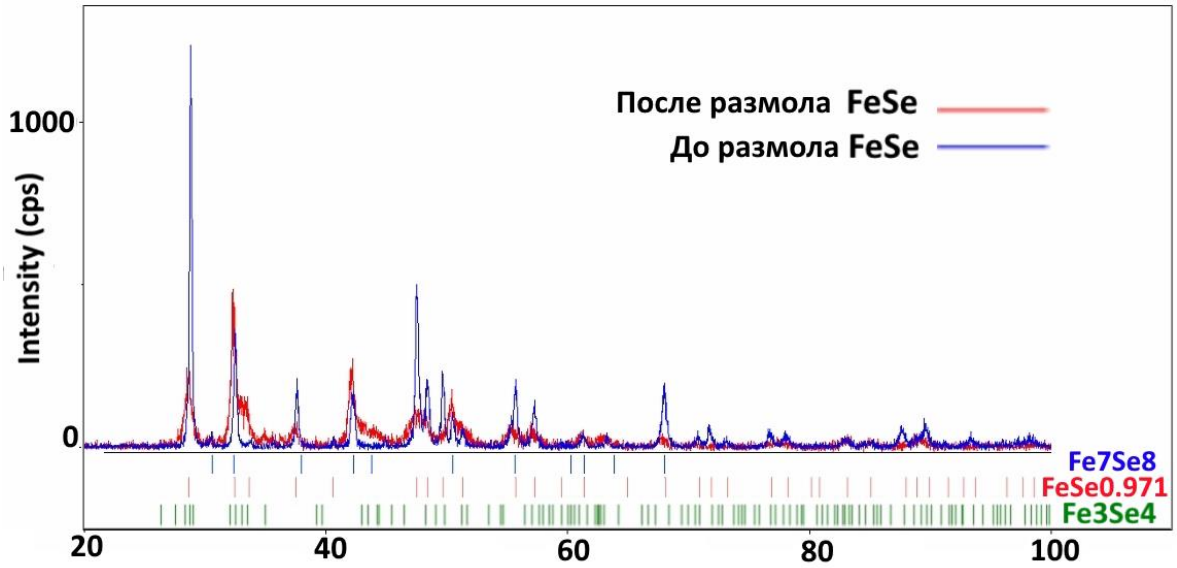


Рис. 5.10. Рентгенограмма поликристаллического *FeSe* до и после размола до частиц порядка менее 5мкм [А4].

сверхпроводящих свойств [188] и *Nb* инертен к мышьяку, щелочным и щелочноземельным металлам. Таким образом наша работа показывает принципиальную возможность использования *Nb* в качестве диффузионного барьера в проводах железосодержащих сверхпроводников, не содержащих селен. Кроме того, в пользу использования *Nb* в качестве диффузного барьера говорит его значительно более низкая цена по сравнению с *Ag* или *Ta*, а также подходящие механические свойства для экструзии и волочения.

В результате исследований в данной главе получены следующие результаты и сделаны **выводы:**

1. Показано, что при достижении размера кристаллитов меньше, чем 5 мкм, значительно увеличивается объем гексагональной не сверхпроводящей фазы *FeSe*. Остаточный газ (аргон) значительно увеличивает пористость жилы, что негативно влияет на сверхпроводящие свойства образцов провода *FeSe*.

2. Обнаружена деградация контакта между стальной оболочкой и сверхпроводящей жилой *FeSe* с течением времени, сделан вывод о необходимости диффузионного барьера для изготовления композитных сверхпроводящих проводов.

3. Показана принципиальная возможность адаптации промышленного способа изготовления одножильных и многожильных проводов Nb_3Sn методом ПВТ для изготовления проводов из железосодержащих сверхпроводников.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты, полученные в диссертационной работе, заключены в следующем:

1. Из анализа полученных экспериментальных данных измерений Лондоновской глубины проникновения, теплоемкости и верхнего критического поля сделан вывод о многозонной структуре сверхпроводников $FeSe_{1-x}S_x$ в широком диапазоне легирования серой (x <0.11). Наиболее вероятной, согласно экспериментальным данным, у сверхпроводников системы $FeSe_{1-x}S_x$ является «*s*»-волновая симметрия параметра порядка слабо зависящая от степени легирования серой.

2. Обнаружено, что в соединениях $FeSe_{1-x}S_x$, без дополнительного внедрения дефектов, сосуществуют несколько типов центров пиннинга вихрей Абрикосова различной размерности и природы. Появление второго пика намагничивания при низких температурах связано с перестройкой магнитной вихревой решетки. Пик эффект связан с легированием соединения *FeSe* атомами серы и не наблюдается в нелегированном родительском соединении вплоть до 1,45 К.

3. Экспериментально показано, что фазовый переход из жидкого вихревого состояния в закрепленное (переход типа «вихревая жидкость-вихревое стекло») в образцах $FeSe_{1-x}S_x$ демонстрирует квазидвумерное поведение вихревой структуры. Построены фазовые диаграммы соединений системы $FeSe_{1-x}S_x$ в широком диапазоне температур и внешних магнитных полей.

4. Изготовлены модельные образцы сверхпроводящего провода двумя различными способами. Выявлены факторы, негативно влияющие на сверхпроводящие свойства *FeSe* при изготовлении проводов и деградация изготовленных образцов провода с течением времени. Показана принципиальная возможность адаптации промышленного способа изготовления длинномерных проводов для получения проводов из железосодержащих сверхпроводников.

Благодарности

Начну с благодарности моему первому научному руководителю – Ельцеву Юрию Федоровичу, который научил меня основам научной работы и помог с началом написания моей текущей работы. Хлыбову Евгению Петровичу – за его пример энтузиазма и верности науки.

Я глубоко благодарен Пудалову Владимиру Моисеевичу, который принял меня в состав лаборатории, и где я работаю уже десять лет. Пудалов Владимир Моисеевич, обладая огромным редакционным опытом помогал в написании диссертации, упорядочивании основных результатов. Садаков Андрей Владимирович стал научным руководителем и помог в написании диссертации. Я благодарен своей маме Власенко А.А. и тёте Ивлевой Е.А. за моральную поддержку и помощь.

Помимо этого, автор благодарен своим коллегам и соавторам Дегтяренко А.Ю., Иваненко О. М., Мицену К.В., Кузмичевой Т.Е., Мальгинову В.А., Мальцеву Е.И., Массалимову Б.И Моргуну Л.А. Прудкогляду В.А., Рыбальченко Г.В., Соболевскому О.А., Усольцеву А.С., Цветкову А.Ю., Шилову А.И., которые способствовали моей научной работе на различных этапах. Особенно хотелось бы отметить моих коллег Первакова Кирилла и Гаврилкина Сергея, сотрудничество и экспериментальная работа с которыми позволило реализовать множество идей и получить интересные научные результаты.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Wang Q., Shen Y., Pan B. et al.* Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe //*Nature materials*. – 2016. – Т. 15. – №. 2. – С. 159-163.

2. *Hsu F. C., Luo J. Y., Yeh K. W. et al.* Superconductivity in the PbO-type structure α-FeSe //*Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2008. – Т. 105. – №. 38. – С. 14262-14264.

3. *Medvedev S., McQueen T. M., Troyan I. A. et al.* Electronic and magnetic phase diagram of β-$Fe_{1.01}Se$ with superconductivity at 36.7 K under pressure //*Nature materials*. – 2009. – Т. 8. – №. 8. – С. 630-633.

4. *Lei B., Wang N. Z., Shan, C. et al.* Tuning phase transitions in FeSe thin flakes by field-effect transistor with solid ion conductor as the gate dielectric //*Physical Review* B. – 2017. – Т. 95. – №. 2. – С. 020503.

5. *Ge J. F., Liu Z. L., Liu C. et al.* Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped $SrTiO_3$ //*Nature materials*. – 2015. – Т. 14. – №. 3. – С. 285-289.

6. *Yeh K. W., Huang T. W., Huang Y. L. et al.* Tellurium substitution effect on superconductivity of the α-phase iron selenide //*EPL (Europhysics Letters)*. – 2008. – Т. 84. – №. 3. – С. 37002.

7. *Lai X., Zhang H., Wang Y. et al.* Observation of superconductivity in tetragonal FeS //*Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Т. 137. – №. 32. – С. 10148-10151.

8. *Mizuguchi Y., Deguchi K., Kawasaki Y. et al.* Superconductivity in oxygen-annealed $FeTe_{1-x}S_x$ single crystal //*Journal of Applied Physics*. – 2011. – Т. 109. – №. 1. – С. 013914.

9. *Galluzzi A., Buchkov K., Tomov V. et al.* Evidence of pinning crossover and the role of twin boundaries in the peak effect in FeSeTe iron-based superconductor //*Superconductor Science and Technology*. – 2017. – Т. 31. – №. 1. – С. 015014.

10. *Lin J. Y., Hsieh Y. S., Chareev D. A. et al.* Coexistence of isotropic and extended s-wave order parameters in FeSe as revealed by low-temperature specific heat //*Physical Review* B. – 2011. – Т. 84. – №. 22. – С. 220507.

11. *Dong J. K., Guan T. Y., Zhou S. Y. et al.* Multigap nodeless superconductivity in $FeSe_x$: Evidence from quasiparticle heat transport //*Physical Review* B. – 2009. – Т. 80. – №. 2. – С. 024518.

12. *Chareev D., Osadchii E., Kuzmicheva T. et al.* Single crystal growth and characterization of tetragonal FeSe1−x superconductors //*CrystEngComm*. – 2013. – Т. 15. – №. 10. – С. 1989-1993.

13. *Jiao L., Huang C. L., Rößler S. et al.* Superconducting gap structure of FeSe //*Scientific reports*. – 2017. – Т. 7. – №. 1. – С. 1-8.

14. *Song C. L., Wang Y. L., Cheng P. et al.* Direct observation of nodes and twofold symmetry in FeSe superconductor //Science. – 2011. – Т. 332. – №. 6036. – С. 1410-1413.

15. *Hanaguri T., Niitaka S., Kuroki K., Takagi H.* Unconventional s-wave superconductivity in Fe(Se,Te) //*Science*. – 2010. – Т. 328. – №. 5977. – С. 474-476.

16. *Khasanov R., Conder K., Pomjakushina E. et al.* Evidence of nodeless superconductivity in $FeSe_{0.85}$ from a muon-spin-rotation study of the in-plane magnetic penetration depth //*Physical Review* B. – 2008. – Т. 78. – №. 22. – С. 220510.

17. *Kim H., Martin C., Gordon R. T. et al.* London penetration depth and superfluid density of single-crystalline $Fe_{1+y}(Te_{1-x}Se_x)$ and $Fe_{1+y}(Te_{1-x}S_x)$ //*Physical Review* B. – 2010. – Т. 81. – №. 18. – С. 180503.

18. *Pramanik A. K., Aswartham S., Wolter A. U. B. et al.* Flux dynamics and avalanches in the 122 pnictide superconductor $Ba_{0.65}Na_{0.35}Fe_2As_2$ //*Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – Т. 25. – №. 49. – С. 495701.

19. *Pervakov K. S., Vlasenko V. A., Khlybov, E. P. et al.* Bulk magnetization and strong intrinsic pinning in Ni-doped $BaFe_2As_2$ single crystals //*Superconductor Science and Technology*. – 2012. – Т. 26. – №. 1. – С. 015008.

20. *Shen B., Cheng P., Wang Z. et al.* Flux dynamics and vortex phase diagram in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ single crystals revealed by magnetization and its relaxation //*Physical Review* B. – 2010. – Т. 81. – №. 1. – С. 014503.

21. *Zhou W., Feng J. Y., Ren W. L. et al.* Second magnetization peak effect, vortex dynamics and flux pinning in 112-type superconductor $Ca_{0.8}La_{0.2}Fe_{1-x}Co_xAs_2$ //*Scientific reports*. – 2016. – Т. 6. – №. 1. – С. 1-10.

22. *Wu Z. F., Wang Z. H., Tao J. et al.* Flux pinning and relaxation in $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ single crystals //*Superconductor Science and Technology*. – 2016. – Т. 29. – №. 3. – С. 035006.

23. *Mak H. K., Burger P., Cevey L. et al.* Thermodynamic observation of a vortex melting transition in the Fe-based superconductor $Ba_{0.5}K_{0.5}Fe_2As_2$ //*Physical Review* B. – 2013. – Т. 87. – №. 21. – С. 214523.

24. *Lu J. C., Burger P., Cevey L. et al.* Magneto-resistance and vortex phase diagram of $BaNi_{0.1}Fe_{1.9}As_2$ single crystal //*Chinese Physics* B. – 2014. – Т. 23. – №. 12. – С. 127402.

25. *Lee H. S., Bartkowiak M., Kim J. S., Lee H. J.* Magnetic-field-induced crossover of vortex-line coupling in $SmFeAsO_{0.85}$ single crystal //*Physical Review* B. – 2010. – Т. 82. – №. 10. – С. 104523.

26. *Chang H. H., Luo J. Y., Wu C. T. et al.* The vortex state of FeSe1−xTex superconducting thin films //*Superconductor Science and Technology*. – 2011. – Т. 24. – №. 10. – С. 105011.

27. *Snider E., Dasenbrock-Gammon N., McBride R. et al.* Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride //*Nature*. – 2020. – Т. 586. – №. 7829. – С. 373-377.

28. *Dahl P. F.* Kamerlingh onnes and the discovery of superconductivity: The leyden years, 1911-1914 //*Historical Studies in the Physical Sciences*. – 1984. – Т. 15. – №. 1. – С. 1-37.

29. *Гинзбург В. Л., Ландау Л. Д.* К теории сверхпроводимости //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1950. – Т. 20. – №. 12. – С. 1064-1082.

30. *Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R.* Microscopic theory of superconductivity //*Physical Review*. – 1957. – Т. 106. – №. 1. – С. 162.

31. *Bednorz J. G., Müller K. A.* Possible highT c superconductivity in the Ba− La− Cu− O system //*Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. – 1986. – Т. 64. – №. 2. – С. 189-193.

32. *Gao L., Xue Y. Y., Chen F. et al.* Superconductivity up to 164 K in $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ (m= 1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressures //*Physical Review* B. – 1994. – Т. 50. – №. 6. – С. 4260.

33. *Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T. et al.* Superconductivity at 39 K in magnesium diboride //*Nature*. – 2001. – Т. 410. – №. 6824. – С. 63-64.

34. *Kamihara Y., Hiramatsu H., Hirano M. et al.* Iron-based layered superconductor: LaOFeP //*Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Т. 128. – №. 31. – С. 10012-10013.

35. *Takahashi H., Igawa K., Arii K. et al.* Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound $LaO_{1-x}F_xFeAs$ //*Nature*. – 2008. – Т. 453. – №. 7193. – С. 376-378.

36. *Singh S. J., Shimoyama J., Yamamoto A. et al.* Transition Temperature and Upper Critical Field in $SmFeAsO_{1-x}F_x$ Synthesized at Low Heating Temperatures //*IEEE transactions on applied superconductivity*. – 2013. – Т. 23. – №. 3. – С. 7300605-7300605.

37. *Chmaissem O., Jorgensen J. D., Short S. et al.* Scaling of transition temperature and CuO_2 plane buckling in a high-temperature superconductor //*Nature*. – 1999. – Т. 397. – №. 6714. – С. 45-48.

38. *Wang Z. S., Luo H. Q., Ren C., Wen H. H.* Upper critical field, anisotropy, and superconducting properties of $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ single crystals //*Physical Review* B. – 2008. – Т. 78. – №. 14. – С. 140501.

39. *Sefat A. S., Jin R., McGuire M. A. et al.* Superconductivity at 22 K in Co-doped $BaFe_2As_2$ crystals //Physical review letters. – 2008. – Т. 101. – №. 11. – С. 117004.

40. *Mazin I. I.* Superconductivity gets an iron boost //*Nature*. – 2010. – Т. 464. – №. 7286. – С. 183-186.

41. *Singh S. J., Sturza M. I.* Bulk and single crystal growth progress of iron-based superconductors (FBS): 1111 and 1144 //*Crystals*. – 2021. – Т. 12. – №. 1. – С. 20.

42. *Lee C. H., Iyo A., Eisaki H. et al.* Effect of structural parameters on superconductivity in fluorine-free $LnFeAsO_{1-y}$ (Ln= La, Nd) //*Journal of the Physical Society of Japan*. – 2008. – Т. 77. – №. 8. – С. 083704.

43. *Ishida S., Song D., Ogino H. et al.* Doping-dependent critical current properties in K, Co, and P-doped $BaFe_2As_2$ single crystals //*Physical Review* B. – 2017. – Т. 95. – №. 1. – С. 014517.

44. *Katase T., Ishimaru Y., Tsukamoto A. et al.* Advantageous grain boundaries in iron pnictide superconductors //*Nature Communications*. – 2011. – Т. 2. – №. 1. – С. 1-6.

45. *Webb G. W., Marsiglio F., Hirsch J. E.* Superconductivity in the elements, alloys and simple compounds //*Physica C: Superconductivity and its applications*. – 2015. – Т. 514. – С. 17-27.

46. *Hake R. R.* Thermodynamics of Type-I and Type-II Superconductors //Journal of Applied Physics. – 1969. – Т. 40. – №. 13. – С. 5148-5160.

47. *Abrikosov A. A.* On the magnetic properties of superconductors of the second group //*Sov. Phys. JETP*. – 1957. – Т. 5. – С. 1174-1182.

48. *Strachan D. R., Sullivan M. C., Lobb C. J.* Probing the limits of superconductivity //*Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering V. – International Society for Optics and Photonics*, 2002. – Т. 4811. – С. 65-77.

49. *Shmidt V. V.* Critical current of an ideal type II superconductor in the mixed state //*Sov. Phys. JETP*. – 1972. – Т. 34. – С. 211-218.

50. *Campbell A. M., Evetts J. E.* Flux vortices and transport currents in type II superconductors //*Advances in Physics*. – 1972. – Т. 21. – №. 90. – С. 199-428.

51. *Fisher D. S., Huse D. A.* Directed paths in a random potential //*Physical Review* B. – 1991. – Т. 43. – №. 13. – С. 10728.

52. *Larkin A. I., Ovchinnikov Y. N.* Pinning in type II superconductors //*Journal of Low Temperature Physics.* – 1979. – Т. 34. – №. 3. – С. 409-428.

53. *Anderson P. W., Kim Y. B.* Hard superconductivity: theory of the motion of Abrikosov flux lines //*Reviews of modern physics*. – 1964. – Т. 36. – №. 1. – С. 39.

54. *Fisher M. P. A.* Vortex-glass superconductivity: A possible new phase in bulk high-T c oxides //*Physical review letters*. – 1989. – Т. 62. – №. 12. – С. 1415.

55. *Binder K., Young A. P.* Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions //*Reviews of Modern physics*. – 1986. – Т. 58. – №. 4. – С. 801.

56. *Alers G. B., Weissman M. B., Israeloff N. E.* Mesoscopic tests for thermally chaotic states in a CuMn spin glass //*Physical Review* B. – 1992. – Т. 46. – №. 1. – С. 507.

57. *Safar H., Foltyn S. R., Jia Q. X., Maley M. P.* Bose glass vortex phase transition in twinned $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors //*Philosophical Magazine* B. – 1996. – Т. 74. – №. 5. – С. 647-654.

58. *Klein T., Marcenat C., Blanchard S. et al.* Direct Transition from Bose Glass to Normal State in the (K,Ba)BiO_3 Superconductor //*Physical review letters*. – 2004. – Т. 92. – №. 3. – С. 037005.

59. *Kihlstrom K. J., Fang L., Jia Y. et al.* High-field critical current enhancement by irradiation induced correlated and random defects in $(Ba_{0.6}K_{0.4})Fe_2As_2$ //*Applied Physics Letters*. – 2013. – Т. 103. – №. 20. – С. 202601.

60. *Matsushita T.* Flux pinning in superconductors. – *Berlin : Springer*, 2007. – Т. 164.

61. *Campbell A. M.* The pinning of flux lines in superconductors by randomly-spaced pinning centres //*Philosophical Magazine* B. – 1978. – Т. 37. – №. 2. – С. 149-167.

62. *Matsumoto K.* General Theory of High-T c Superconductors //*Edited by Raghu Bhattacharya and M. Paraffins Paranthaman*. – 2010. – С. 6.

63. *Kramer E. J.* Scaling laws for flux pinning in hard superconductors //*Journal of applied physics*. – 1973. – Т. 44. – №. 3. – С. 1360-1370.

64. *Campbell A. M., Evetts J. E., Dew-Hughes D.* Pinning of flux vortices in type II superconductors //Philosophical Magazine. – 1968. – Т. 18. – №. 152. – С. 313-343.

65. *Dew-Hughes D.* Flux pinning mechanisms in type II superconductors //*Philosophical Magazine*. – 1974. – Т. 30. – №. 2. – С. 293-305.

66. *Koblischka M. R., Muralidhar M.* Pinning force scaling analysis of Fe-based high-T c superconductors //*International Journal of Modern Physics* B. – 2016. – Т. 30. – №. 32. – С. 1630017.

67. *Sun D. L., Liu Y., Lin C. T.* Comparative study of upper critical field Hc2 and second magnetization peak H_{sp} in hole-and electron-doped $BaFe_2As_2$ superconductor //*Physical Review* B. – 2009. – Т. 80. – №. 14. – С. 144515.

68. *Autler S. H., Rosenblum E. S., Gooen K. H.* High-field superconductivity in niobium //*Physical Review Letters*. – 1962. – Т. 9. – №. 12. – С. 489.

69. *Yethiraj M., Christen D. K., Paul D. M. et al.* Flux Lattice Symmetry in V_3Si: Nonlocal Effects in a High-κ Superconductor //*Physical review letters*. – 1999. – Т. 82. – №. 25. – С. 5112.

70. *Xiao Z. L., Dogru O., Andrei E. Y. et al.* Observation of the vortex Lattice spinodal in $NbSe_2$ //*Physical review letters*. – 2004. – Т. 92. – №. 22. – С. 227004.

71. *Pissas M. et al.* Peak Effect in Single Crystal MgB_2 Superconductor for H‖ c-Axis //*Physical review letters*. – 2002. – Т. 89. – №. 9. – С. 097002.

72. *Senoussi S. et al.* Butterfly magnetization in $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-y}$: Correlation with the microstructure and the macrostructure //*Physical Review* B. – 1996. – Т. 53. – №. 18. – С. 12321.

73. Yang H. et al. Fishtail effect and the vortex phase diagram of single crystal $Ba0.6K_{0.4}Fe_2As_2$ //*Applied Physics Letters*. – 2008. – Т. 93. – №. 14. – С. 142506.

74. *Raffy H., Renard J. C., Guyon E.* Critical currents and pinning effect in superconducting alloy films spatially modulated in concentration //*Solid State Communications*. – 1972. – Т. 11. – №. 12. – С. 1679-1682.

75. *Paltiel Y., Zeldov E., Myasoedov Y. N. et al.* Dynamic instabilities and memory effects in vortex matter //*Nature*. – 2000. – Т. 403. – №. 6768. – С. 398-401.

76. *Daeumling M., Seuntjens J. M., Larbalestier D. C.* Oxygen-defect flux pinning, anomalous magnetization and intra-grain granularity in $YBa_2Cu_30_{7-\delta}$ //*Nature*. – 1990. – Т. 346. – №. 6282. – С. 332-335.

77. *Lortz R., Musolino N., Wang Y. et al.* Origin of the magnetization peak effect in the Nb_3Sn superconductor //*Physical Review* B. – 2007. – Т. 75. – №. 9. – С. 094503.

78. *Abulafia Y., Shaulov A., Wolfus Y. et al.* Plastic vortex creep in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ crystals //*Physical review letters*. – 1996. – Т. 77. – №. 8. – С. 1596.

79. *Prozorov R., Ni N., Tanatar M. A. et al.* Vortex phase diagram of $Ba(Fe_{0.93}Co_{0.07})_2As_2$ single crystals //*Physical Review* B. – 2008. – Т. 78. – №. 22. – С. 224506.

80. *Salem-Sugui Jr S., Ghivelder L., Alvarenga A. D. et al.* Flux dynamics associated with the second magnetization peak in the iron pnictide $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ //*Physical Review* B. – 2010. – Т. 82. – №. 5. – С. 054513.

81. Pramanik A. K., Harnagea L., Nacke C. et al. Fishtail effect and vortex dynamics in LiFeAs single crystals //*Physical Review* B. – 2011. – Т. 83. – №. 9. – С. 094502.

82. *Senatore C., Flükiger R., Cantoni M. et al.* Upper critical fields well above 100 T for the superconductor $SmFeAsO_{0.85}F_{0.15}$ with T c= 46 K //*Physical Review* B. – 2008. – Т. 78. – №. 5. – С. 054514.

83. *Bonura M., Giannini E., Viennois R. and Senatore C.* Temperature and time scaling of the peak-effect vortex configuration in $FeTe_{0.7}Se_{0.3}$ //Physical Review B. – 2012. – Т. 85. – №. 13. – С. 134532.

84. *Prozorov R., Tillman M. E., Mun E. D. and Canfield, P. C.* Intrinsic magnetic properties of the superconductor $NdFeAsO_{0.9}F_{0.1}$ from local and global measurements //*New Journal of Physics*. – 2009. – Т. 11. – №. 3. – С. 035004.

85. *Hosono H., Yamamoto A., Hiramatsu H., and Ma Y.* Recent advances in iron-based superconductors toward applications //*Materials today*. – 2018. – Т. 21. – №. 3. – С. 278-302.

86. *Singh S. J., Bristow M., Meier W. R. et al.* Ultrahigh critical current densities, the vortex phase diagram, and the effect of granularity of the stoichiometric high-T c superconductor $CaKFe_4As_4$ //*Physical Review Materials*. – 2018. – Т. 2. – №. 7. – С. 074802.

87. *Yamamoto A., Jaroszynski J., Tarantini C. et al.* Small anisotropy, weak thermal fluctuations, and high field superconductivity in Co-doped iron pnictide $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ //*Applied Physics Letters*. – 2009. – Т. 94. – №. 6. – С. 062511.

88. *Mishev V., Nakajima M., Eisaki H., and Eisterer M.* Effects of introducing isotropic artificial defects on the superconducting properties of differently doped Ba-122 based single crystals //*Scientific reports*. – 2016. – Т. 6. – №. 1. – С. 1-6.

89. *Shimoyama J.* Potentials of iron-based superconductors for practical future materials //*Superconductor Science and Technology*. – 2014. – Т. 27. – №. 4. – С. 044002.

90. *Ma Y.* Development of high-performance iron-based superconducting wires and tapes //*Physica C: Superconductivity and its Applications*. – 2015. – Т. 516. – С. 17-26.

91. *Togano K., Gao Z., Matsumoto A. et al.* Fabrication of (Ba,K)Fe_2As_2 tapes by ex situ PIT process using Ag-Sn alloy single sheath //*Superconductor Science and Technology*. – 2016. – Т. 30. – №. 1. – С. 015012.

92. *Ishida S., Taira H., Ishii A. et al.* Fabrication of iron-based superconducting tapes using $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ with x= 0.3 and 0.4 //*Superconductor Science and Technology*. – 2017. – Т. 30. – №. 5. – С. 054001.

93. *Ozaki T., Deguchi K., Mizuguchi Y. et al.* Fabrication of binary FeSe superconducting wires by diffusion process //*Journal of Applied Physics*. – 2012. – Т. 111. – №. 11. – С. 112620.

94. *Mizuguchi Y., Izawa H., Ozaki T. et al.* Transport properties of single-and three-core FeSe wires fabricated by a novel chemical-transformation PIT process //*Superconductor Science and Technology*. – 2011. – Т. 24. – №. 12. – С. 125003.

95. *Eisterer M., Raunicher R., Weber H. W. et al.* Anisotropic critical currents in $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ films and the influence of neutron irradiation //*Superconductor Science and Technology*. – 2011. – Т. 24. – №. 6. – С. 065016.

96. *Ding Q., Mohan S., Taen T. et al.* FeSe superconducting tapes with a high critical current density fabricated by diffusion method //*Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2012. – Т. 400. – №. 2. – С. 022016.

97. *McQueen T. M., Huang Q., Ksenofontov V. et al.* Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in $Fe_{1+\delta}Se$ //Physical Review B. – 2009. – Т. 79. – №. 1. – С. 014522.

98. *Nizhankovskii V. I., Lugansky L. B.* Vibrating sample magnetometer with a step motor //*Measurement Science and Technology*. – 2007. – Т. 18. – №. 5. – С. 1533.

99. *Krastev R. K.* Measuring of heat capacity //*International journal of heat and mass transfer*. – 2010. – Т. 53. – №. 19-20. – С. 3847-3854.

100. *McHugh J., Fideu P., Herrmann A. and Stark W.* Determination and review of specific heat capacity measurements during isothermal cure of an epoxy using TM-DSC and standard DSC techniques //*Polymer Testing*. – 2010. – Т. 29. – №. 6. – С. 759-765.

101. *Abdel-Hafiez M., Ge J., Vasiliev A. N., et al.* Temperature dependence of lower critical field Hc1(T) shows nodeless superconductivity in FeSe //*Physical Review* B. – 2013. – Т. 88. – №. 17. – С. 174512.

102. Anupam P. L., Paulose S. R. Z. Hossain, Doping dependent evolution of magnetism and superconductivity in $Eu_{1-x}K_xFe_2As_2$ (x= 0–1) and temperature dependence of the lower critical field Hc1 //*J. Phys.: Condens. Matter*. – 2011. – Т. 23. – №. 455702. – С. 1-8.

103. *Bean C. P., Livingston J. D.* Surface barrier in type-II superconductors //Physical Review Letters. – 1964. – Т. 12. – №. 1. – С. 14.

104. *Liang R., Bonn D. A., Hardy W. N. and Broun D.* Lower critical field and superfluid density of highly underdoped $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ single crystals //*Physical review letters.* – 2005. – Т. 94. – №. 11. – С. 117001.

105. *Brandt E. H.* Irreversible magnetization of pin-free type-II superconductors //*Physical Review* B. – 1999. – Т. 60. – №. 17. – С. 11939.

106. *Abdel-Hafiez M., Zhang Y., He Z. et al.* Nodeless superconductivity in the presence of spin-density wave in pnictide superconductors: The case of $BaFe_{2-x}Ni_xAs_2$ //*Physical Review* B. – 2015. – Т. 91. – №. 2. – С. 024510.

107. *Pardo E., Chen D. X., Sanchez A.and Navau C.* The transverse critical-state susceptibility of rectangular bars //*Superconductor Science and Technology*. – 2004. – Т. 17. – №. 3. – С. 537.

108. *Werthamer N. R., Helfand E., Hohenberg P. C.* Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, Hc2. III. Electron spin and spin-orbit effects //*Physical Review*. – 1966. – Т. 147. – №. 1. – С. 295.

109. *Lei H., Graf D., H, R. et al.* Multiband effects on β-FeSe single crystals //*Physical Review* B. – 2012. – Т. 85. – №. 9. – С. 094515.

110. *Gurevich A.* Enhancement of the upper critical field by nonmagnetic impurities in dirty two-gap superconductors //*Physical Review* B. – 2003. – Т. 67. – №. 18. – С. 184515.

111. *Prozorov R., Giannetta R. W.* Magnetic penetration depth in unconventional superconductors //*Superconductor Science and Technology*. – 2006. – Т. 19. – №. 8. – С. R41.

112. *Gasparov V. A., Sidorov N. S., Zver'Kova I. I.* Two-gap superconductivity in ZrB_{12}: temperature dependence of critical magnetic fields in single crystals //*Physical Review* B. – 2006. – Т. 73. – №. 9. – С. 094510.

113. *Khasanov R., Shengelaya A., Maisuradze A. et al.* Experimental evidence for two gaps in the high-temperature $La_{1.83}Sr_{0.17}CuO_4$ superconductor //*Physical review letters*. – 2007. – Т. 98. – №. 5. – С. 057007.

114. *Carrington A., Manzano F.* Magnetic penetration depth of MgB2 //*Physica C: Superconductivity*. – 2003. – Т. 385. – №. 1-2. – С. 205-214.

115. *Shan L. Huang Y., Gao H. et al.* Distinct pairing symmetries in $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}$ and $La_{1.89}Sr_{0.11}CuO_4$ single crystals: evidence from comparative tunneling measurements //*Physical Review* B. – 2005. – Т. 72. – №. 14. – С. 144506.

116. *Hardy F. et al.* Calorimetric evidence of multiband superconductivity in $Ba(Fe_{0.925}Co_{0.075})_2As$ single crystals //*Physical Review* B. – 2010. – Т. 81. – №. 6. – С. 060501.

117. *Stockert U., Abdel-Hafiez M., Evtushinsky D. V. et al.* Specific heat and angle-resolved photoemission spectroscopy study of the superconducting gaps in LiFeAs //*Physical Review* B. – 2011. – Т. 83. – №. 22. – С. 224512.

118. *Bouquet F., Wang Y., Fisher, R. A. et al.* Phenomenological two-gap model for the specific heat of MgB_2 //*EPL (Europhysics Letters).* – 2001. – Т. 56. – №. 6. – С. 856.

119. *Bean C. P.* Magnetization of high-field superconductors //*Reviews of modern physics.* – 1964. – Т. 36. – №. 1. – С. 31.

120. *Schnack H. G., Griessen R., Lensink J. G. and Hai-Hu W.* Generalized inversion scheme for the determination of activation energies from flux-creep experiments in high-T c superconductors //*Physical Review* B. – 1993. – Т. 48. – №. 17. – С. 13178.

121. *Schnack H. G., Griessen R., Lensink J. G. et al.* Magnetization and relaxation curves of fast relaxing high-Tc superconductors //*Physica C: Superconductivity.* – 1992. – Т. 197. – №. 3-4. – С. 337-361.

122. *Hai-Hu W., Griessen R., De Groot D. G. et al.* Thermally activated flux motion and quantum creep in $YBa_2Cu_3O_7$ and $Y_2Ba_4Cu_8O_{16}$ films //*Journal of alloys and compounds.* – 1993. – Т. 195. – С. 427-430.

123. *Bruckental Y., Kalisky B., Shaulov A. and Yeshurun, Y.* Crossover of pinning mechanism in $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ crystals //*Journal of applied physics.* – 2005. – Т. 97. – №. 10. – С. 10B109.

124. *Wen H. H., Schnack H. G., Griessen R. et al.* Critical current, magnetization relaxation and activation energies for $YBa_2Cu_3O_7$ and $YBa_2Cu_4O_8$ films //*Physica C: Superconductivity*. – 1995. – Т. 241. – №. 3-4. – С. 353-374.

125. *Blatter G., Feigel'man M. V., Geshkenbein V. B. et al.* Vortices in high-temperature superconductors //*Reviews of modern physics*. – 1994. – Т. 66. – №. 4. – С. 1125.

126. *Griessen R., Hai-Hu W., Van Dalen A. J. J. et al.* Evidence for mean free path fluctuation induced pinning in YBa 2 Cu 3 O 7 and $YBa_2Cu_4O_8$ films //*Physical review letters*. – 1994. – Т. 72. – №. 12. – С. 1910.

127. *Van Dalen A. J. J., Koblischka M. R., Griessen R. et al.* Dynamic contribution to the fishtail effect in a twin-free $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystal //*Physica C: Superconductivity*. – 1995. – Т. 250. – №. 3-4. – С. 265-274.

128. *Fisher D. S., Fisher M. P. A., Huse D. A.* Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions, and transport in type-II superconductors //*Physical Review* B. – 1991. – Т. 43. – №. 1. – С. 130.

129. *Koch R. H., Foglietti V., Gallagher W. J. et al.* Experimental evidence for vortex-glass superconductivity in Y-Ba-Cu-O //*Physical review letters.* – 1989. – Т. 63. – №. 14. – С. 1511.

130. *Koch R. H., Foglietti V., Fisher M. P. A.* Koch, Foglietti, and Fisher reply //*Physical Review Letters*. – 1990. – Т. 64. – №. 21. – С. 2586.

131. *Salem-Sugui Jr S., Alvarenga A. D., Luo H. Q. et al.* Flux-flow and vortex-glass phase in iron pnictide single crystals with K //*Superconductor Science and Technology*. – 2016. – Т. 30. – №. 1. – С. 015007.

132. *Rydh A., Rapp Ö., Andersson M.* Consistent Description of the Vortex Glass Resistivity in High-T c Superconductors //*Physical review letters*. – 1999. – Т. 83. – №. 9. – С. 1850.

133. *Andersson M., Rydh A., Rapp Ö.* Scaling of the vortex-liquid resistivity in optimally doped and oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals //*Physical Review* B. – 2001. – Т. 63. – №. 18. – С. 184511.

134. *Chareev D., Ovchenkov Y., Shvanskaya L. et al.* Single crystal growth, transport and scanning tunneling microscopy and spectroscopy of $FeSe_{1-x}S_x$ //*CrystEngComm.* – 2018. – Т. 20. – №. 17. – С. 2449-2454.

135. *Burlachkov L.* Magnetic relaxation over the Bean-Livingston surface barrier //*Physical Review* B. – 1993. – Т. 47. – №. 13. – С. 8056.

136. *Hu J., Liu T. J., Qian B. et al.* Calorimetric evidence of strong-coupling multiband superconductivity in Fe($Te_{0.57}Se_{0.43}$) single crystal //*Physical Review* B. – 2011. – Т. 83. – №. 13. – С. 134521.

137. *Klein T., Braithwaite D., Demuer A. et al.* Thermodynamic phase diagram of Fe($Se_{0.5}Te_{0.5}$) single crystals in fields up to 28 tesla //*Physical Review* B. – 2010. – Т. 82. – №. 18. – С. 184506.

138. *Cho K., Kim H., Tanatar M. A. et al.* Precision global measurements of London penetration depth in $FeTe_{0.58}Se_{0.42}$ //*Physical Review* B. – 2011. – Т. 84. – №. 17. – С. 174502.

139. *Hardy F., Burger P., Wolf T. et al.* Doping evolution of superconducting gaps and electronic densities of states in Ba $(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ iron pnictides //*EPL (Europhysics Letters).* – 2010. – Т. 91. – №. 4. – С. 47008.

140. *Popovich P., Boris A. V., Dolgov O. V et al.* Specific heat measurements of $Ba_{0.68}K_{0.32}Fe_2As_2$ single crystals: evidence for a multiband strong-coupling superconducting state //*Physical review letters*. – 2010. – Т. 105. – №. 2. – С. 027003.

141. *Muratov A. V., Sadakov A. V., Gavrilkin S. Y. et al.* Specific heat of FeSe: Two gaps with different anisotropy in superconducting state //*Physica B: Condensed Matter*. – 2018. – Т. 536. – С. 785-789.

142. *Chen G. Y., Zhu X., Yang H. and Wen H. H.* Highly anisotropic superconducting gaps and possible evidence of antiferromagnetic order in FeSe single crystals //*Physical Review* B. – 2017. – Т. 96. – №. 6. – С. 064524.

143. *Ge J., Gutierrez J., Li, J. et al.* Peak effect in optimally doped p-type single-crystal $Ba_{0.5}K_{0.5}Fe_2As_2$ studied by ac magnetization measurements //*Physical Review* B. – 2013. – Т. 88. – №. 14. – С. 144505.

144. *Böhmer A. E., Kreisel A.* Nematicity, magnetism and superconductivity in FeSe //*Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2017. – Т. 30. – №. 2. – С. 023001.

145. *Haberkorn N., Xu M., Meier W. R., et al.* Effect of Ni doping on vortex pinning in CaK(Fe1−xNix)4As4 single crystals //*Physical Review B*. – 2019. – Т. 100. – №. 6. – С. 064524.

146. *Haberkorn N., Miura M., Maiorov B. et al.* Strong pinning and elastic to plastic vortex crossover in Na-doped $CaFe_2As_2$ single crystals //*Physical Review B*. – 2011. – Т. 84. – №. 9. – С. 094522.

147. *Haberkorn N., Maiorov B., Usov I. O. et al.* Influence of random point defects introduced by proton irradiation on critical current density and vortex dynamics of $Ba(Fe_{0.925}Co_{0.075})_2As_2$ single crystals //*Physical Review* B. – 2012. – Т. 85. – №. 1. – С. 014522.

148. *Van der Beek C. J., Rizza G., Konczykowski M. et al.* Flux pinning in $PrFeAsO_{0.9}$ and $NdFeAsO_{0.9}F_{0.1}$ superconducting crystals //*Physical Review* B. – 2010. – Т. 81. – №. 17. – С. 174517.

149. *Haberkorn N., Eom M. J., You J. S. et al.* Critical current densities and flux creep rates in near optimally doped $BaFe_{2-x}Ru_xAs_2$ (x≈ 0.7) single crystals //Solid State Communications. – 2016. – Т. 231. – С. 26-30.

150. *Hosoi S., Matsuura K., Ishida K. et al.* Nematic quantum critical point without magnetism in $FeSe_{1-x}S_x$ superconductors //*Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2016. – Т. 113. – №. 29. – С. 8139-8143.

151. *Eisterer M.* Calculation of the volume pinning force in MgB_2 superconductors //*Physical Review* B. – 2008. – Т. 77. – №. 14. – С. 144524.

152. *Sandu V.* Pinning-force scaling and its limitation in intermediate and high temperature superconductors //*Modern Physics Letters* B. – 2012. – Т. 26. – №. 14. – С. 1230007.

153. *Das P., Thakur A. D., Yadav A. K. et al.* Magnetization hysteresis and time decay measurements in $FeSe_{0.50}Te_{0.50}$: Evidence for fluctuation in mean free path induced pinning //*Physical Review* B. – 2011. – Т. 84. – №. 21. – С. 214526.

154. *Nishizaki T., Naito T., Kobayashi N.* Anomalous magnetization and field-driven disordering transition of a vortex lattice in untwinned YBa_2Cu_3Oy //*Physical Review* B. – 1998. – Т. 58. – №. 17. – С. 11169.

155. *Rosenstein B., Shapiro B. Y., Shapiro, I. et al.* Peak effect and square-to-rhombic vortex lattice transition in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ //*Physical Review* B. – 2005. – Т. 72. – №. 14. – С. 144512.

156. *Kopylov V. N., Koshelev A. E., Schegolev I. F. and Togonidze T. G.* The role of surface effects in magnetization of high-Tc superconductors //*Physica C: Superconductivity*. – 1990. – Т. 170. – №. 3-4. – С. 291-297.

157. *Barilo S. N., Shiryaev S. V., Gatalskaya V. I. et al.* Scaling of magnetization and some basic parameters of $Ba_{1-x}K_xBiO_{3+y}$ superconductors near Tc //*Physical Review* B. – 1998. – Т. 58. – №. 18. – С. 12355.

158. *Galluzzi A., Polichetti M., Buchkov K. et al.* Evaluation of the intragrain critical current density in a multidomain FeSe crystal by means of dc magnetic measurements //*Superconductor Science and Technology*. – 2015. – Т. 28. – №. 11. – С. 115005.

159. *Miu D., Noji T., Adachi T. et al.* On the nature of the second magnetization peak in $FeSe_{1-x}Te_x$ single crystals //*Superconductor Science and Technology*. – 2012. – Т. 25. – №. 11. – С. 115009.

160. *Moore S. A., Curtis J. L., Di Giorgio C. et al.* Evolution of the superconducting properties in $FeSe_{1-x}S_x$ //*Physical Review* B. – 2015. – Т. 92. – №. 23. – С. 235113.

161. *Putilov A. V., Di Giorgio C., Vadimov V. L. et al.* Vortex-core properties and vortex-lattice transformation in FeSe //*Physical Review* B. – 2019. – Т. 99. – №. 14. – С. 144514.

162. *Koshelev A. E., Willa K., Willa R. et al.* Melting of vortex lattice in the magnetic superconductor RbEuFe4As4 //*Physical Review* B. – 2019. – Т. 100. – №. 9. – С. 094518.

163. *Eley S., Miura M., Maiorov B. and Civale, L.* Universal lower limit on vortex creep in superconductors //*Nature materials*. – 2017. – Т. 16. – №. 4. – С. 409-413.

164. *Angst M.*, Puzniak R., Wisniewski A. et al. Disorder-induced phase transition of vortex matter in MgB_2 //*Physical Review* B. – 2003. – Т. 67. – №. 1. – С. 012502.

165. *Putti M., Pallecchi I., Bellingeri E. et al.* New Fe-based superconductors: properties relevant for applications //*Superconductor Science and Technology*. – 2010. – Т. 23. – №. 3. – С. 034003.

166. *Kacmarcik J., Marcenat C., Klein T. et al.* Strongly dissimilar vortex-liquid regimes in single-crystalline NdFeAs (O, F) and (Ba,K)Fe_2As_2: A comparative study //*Physical Review* B. – 2009. – Т. 80. – №. 1. – С. 014515.

167. *Welp U., Chaparro C., Koshelev A. E. et al.* Anisotropic phase diagram and superconducting fluctuations of single-crystalline $SmFeAsO_{0.85}F_{0.15}$ //*Physical Review* B. – 2011. – Т. 83. – №. 10. – С. 100513.

168. *Yang H., Chen G., Zhu X. et al.* BCS-like critical fluctuations with limited overlap of Cooper pairs in FeSe //*Physical Review* B. – 2017. – Т. 96. – №. 6. – С. 064501.

169. *Petrean A. M., Paulius L. M., Kwok W. K. et al.* Experimental evidence for the vortex glass phase in untwinned, proton irradiated $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ //*Physical Review Letters*. – 2000. – Т. 84. – №. 25. – С. 5852.

170. *Yang H., Jia Y., Shan, L. et al.* I− V characteristics of the vortex state in MgB_2 thin films //*Physical Review* B. – 2007. – Т. 76. – №. 13. – С. 134513.

171. *Kim H. J., Liu Y., Oh Y. S et al.* Vortex-glass phase transition and superconductivity in an underdoped (Ba,K)Fe_2As_2 single crystal //*Physical Review* B. – 2009. – Т. 79. – №. 1. – С. 014514.

172. *Choi K. Y., Kim K. H.* Existence of a vortex-glass phase transition in an optimally doped $BaFe_{1.8}Co_{0.2}As_2$ single crystal //*Progress in Superconductivity and Cryogenics*. – 2013. – Т. 15. – №. 2. – С. 16-19.

173. *Salem-Sugui S., Mosqueira J., Alvarenga A. D. et al.* Vortex–glass state in the isovalent optimally doped pnictide superconductor $BaFe_2(As_{0.68}P_{0.32})_2$ //*Superconductor Science and Technology*. – 2017. – Т. 30. – №. 5. – С. 055003.

174. *Wang A., Petrovic C.* Vortex pinning and irreversibility fields in $FeS_{1-x}Se_x$ (x= 0, 0.06) //*Applied Physics Letters*. – 2017. – Т. 110. – №. 23. – С. 232601.

175. *Kasahara S., Sato Y., Licciardello S. et al.* Evidence for an Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov state with segmented vortices in the BCS-BEC-crossover superconductor FeSe //*Physical Review Letters*. – 2020. – Т. 124. – №. 10. – С. 107001.

176. *Amigó M. L., Crivillero V. A., Franco D. G., and Nieva G.* Multiband character of β-FeSe: Angular dependence of the magnetoresistance and upper critical field //*Journal of Physics: Conference Series*. – IOP Publishing, 2014. – Т. 568. – №. 2. – С. 022005.

177. *Shibauchi T., Hanaguri T., Matsuda Y.* Exotic superconducting states in FeSe-based materials //*Journal of the Physical Society of Japan*. – 2020. – Т. 89. – №. 10. – С. 102002.

178. *Sivaprahasam D., Sivaprahasam D., Chandrasekhar S. B., Murugan K. and Prabhakar K. V. P.* Microstructure and mechanical properties of M62 high-speed steel powder consolidated by high-temperature gas extrusion //*Materials Research Innovations*. – 2020. – Т. 24. – №. 1. – С. 52-57.

179. *Бербенцев В. Д.* Обработка газоэкструзией порошков сверхпроводящих материалов в металлической оболочке //*Перспективные материалы.* – 2019. – №. 4. – С. 67-72.

180. *Mok B. H., Rao S. M., Ling M. C. et al.* Growth and investigation of crystals of the new superconductor α-FeSe from KCl solutions //*Crystal Growth and Design.* – 2009. – Т. 9. – №. 7. – С. 3260-3264.

181. *Grivel J. C., Wulff A. C., Zhao Y. et al.* In situ observation of the formation of FeSe //*Superconductor Science and Technology.* – 2010. – Т. 24. – №. 1. – С. 015007.

182. *Gao Z., Qi Y., Wang L. et al.* Superconducting properties of FeSe wires and tapes prepared by a gas diffusion technique //*Superconductor Science and Technology.* – 2011. – Т. 24. – №. 6. – С. 065022.

183. *Feng J., Zhang S., Liu J. et al.* Fabrication of FeSe superconducting tapes with high-energy ball milling aided PIT process //*Materials Letters.* – 2016. – Т. 170. – С. 31-34.

184. *Ma Y.* Progress in wire fabrication of iron-based superconductors //*Superconductor Science and Technology.* – 2012. – Т. 25. – №. 11. – С. 113001.

185. *Galluzzi A., Polichetti M., Buchkov K. et al.* Critical current and flux dynamics in Ag-doped FeSe superconductor //*Superconductor Science and Technology.* – 2016. – Т. 30. – №. 2. – С. 025013.

186. *Izawa H., Tanaka Y., Mizuguchi Y. and Miura, O.* Crystal structure instability of FeSe grains: Formation of non-superconducting phase at the grain surface //*Japanese Journal of Applied Physics.* – 2016. – Т. 55. – №. 5. – С. 053101.

187. *Lee H. N. S., McKinzie H., Tannhauser D. S. and Wold, A.* The low-temperature transport properties of NbSe2 //*Journal of Applied Physics.* – 1969. – Т. 40. – №. 2. – С. 602-604.

188. *Nikolo M., Weiss J. D., Singleton J. et al.* Critical properties of bulk-doped BaFe2As2 pnictides for magnet design //*IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2018. – Т. 28. – №. 3. – С. 7300104.