

Streszczenie

Nadprzewodniki na bazie żelaza (IBS) stanowią optymalną platformę do badania wzajemnych zależności pomiędzy strukturą krystaliczną, koncentracją nośników, magnetyzmem, korelacjami elektronowymi, dynamiką wirów i nadprzewodnictwem. Wśród nich rodzina 1111 ($REFeAsO$; RE = pierwiastek ziem rzadkich; $RE1111$) charakteryzuje się wysokimi temperaturami przejścia do stanu nadprzewodzącego (T_c sięgającymi 58 K), dużymi wartościami górnego pola krytycznego ($H_{c2} \sim 100$ T) oraz wysokimi gęstościami prądu krytycznego ($J_c \sim 10^8$ A/cm²). Jednakże systematyczne badania pozostają trudne ze względu na problemy związane z otrzymywaniem objętościowych materiałów o wysokiej jednorodności fazowej i jednorodnym składzie chemicznym w szerokim zakresie domieszkowania. Niniejsza rozprawa koncentruje się przede wszystkim na oxy-pniktykach żelaza na bazie prazeodymu i przedstawia systematyczne podejście do zrozumienia oraz optymalizacji nadprzewodnictwa poprzez strojenie ciśnieniem chemicznym, podstawienia pierwiastkowe oraz syntezę wspomaganą wysokim ciśnieniem. Praca rozpoczyna się od badań wpływu ciśnienia (aktywności chemicznej) i defektów podstawieniowych w nadprzewodnikach na bazie FeSe. Podstawienie arsenu w FeSe pokazuje wrażliwość nadprzewodnictwa na modyfikacje strukturalne i jednorodność składu chemicznego, podczas gdy podstawienie Pr w $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ modyfikuje sieć krystaliczną i ogranicza powstawanie konkurencyjnych faz heksagonalnych przy niskich poziomach podstawienia. Badania te stanowią podstawę do rozszerzenia koncepcji optymalizacji za pomocą ciśnienia na bardziej złożoną rodzinę 1111.

Głównym osiągnięciem niniejszej rozprawy doktorskiej jest opracowanie kompleksowego elektronowego i nadprzewodzącego diagramu fazowego fluorem domieszkowanego $PrFeAsO_{1-x}F_x$. Poprzez połączenie badań strukturalnych, spektroskopii Ramana, obliczeń teorii funkcjonału gęstości (DFT), pomiarów transportowych, magnetotransportowych, magnetycznych oraz ciepła właściwego wykazano, że nadprzewodnictwo pojawia się dla $x = 0,15$ i tworzy szeroki obszar nadprzewodzący rozciągający się do $x = 0,7$, obejmujący obszary niedostatecznie domieszkowane, optymalnie domieszkowane i nadmiernie domieszkowane. Maksymalna temperatura przejścia do stanu nadprzewodzącego T_c osiąga ~ 52 K dla $x = 0,7$. Przy wyższych stężeniach fluoru nadprzewodnictwo zanika, gdy tetragonalna faza $P4/nmm$ jest stopniowo tłumiona, a dla $x = 0,8$ i $1,0$ pojawia się nowa, nie-nadprzewodząca faza kubiczna $Fm-3m$. Duże wartości H_{c2} , krótkie długości koherencji, termicznie aktywowany przepływ strumienia oraz badania termodynamiczne dostarczają uzupełniających informacji na temat kondensatu nadprzewodzącego, dynamiki wirów i struktury elektronowej. Analiza ciepła właściwego potwierdza objętościowy charakter nadprzewodnictwa i, wraz z analizą dwóch przerw energetycznych, wspiera wielopasmowy charakter IBS.

Zoptymalizowany skład, $PrFeAsO_{0.7}F_{0.3}$, jest następnie wykorzystywany do badania zaburzeń w obrębie nadprzewodzącej warstwy FeAs. Podstawienie Mn silnie tłumí nadprzewodnictwo, obniżając T_c z ~ 48 K do całkowitego zaniku nadprzewodnictwa przy $x = 0,1$. Jednoczesne zmniejszenie H_{c2} i J_c , wzrost oporności elektrycznej w niskich temperaturach oraz lokalne zaburzenia sieci krystalicznej wskazują, że Mn jest silną domieszką powodującą magnetyczne łamanie par Coopera, a tłumienie T_c można opisać za pomocą modelu Abrikosova–Gor'kova. W przeciwieństwie do tego izowalencyjne podstawienie Sb powoduje bardziej stopniowe obniżenie T_c . Umiarkowane podstawienie Sb modyfikuje H_{c2} i zwiększa energie aktywacji wirów, wskazując na zmiany w dynamice wirów i mechanizmach pinningowania, podczas gdy wyższe stężenia Sb wprowadzają znaczne nieuporządkowanie sieci krystalicznej oraz fazy wtórne, które pogarszają nadprzewodnictwo i zdolność przewodzenia prądu.

W końcowej części rozprawy badana jest synteza w warunkach wysokiego ciśnienia gazu i wysokiej temperatury (HP-HTS) jako strategia inżynierii wzrostu. Systematyczna optymalizacja dla $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$, $CaKFeAs_4$ oraz $Sm1111$ wskazuje, że ciśnienie 0,5 GPa i czas wygrzewania 1 h stanowią efektywne warunki poprawy formowania fazy, T_c , pinningowania wirów oraz J_c . Zastosowanie tych warunków do $PrFeAsO_{1-x}F_x$ dla $x = 0,2, 0,3$ i $0,5$ prowadzi do poprawy czystości fazowej, inkorporacji fluoru, połączeń międzyziarnowych oraz sprzężenia międzyziarnowego. Dla $x = 0,3$ magnetyczna temperatura przejścia do stanu nadprzewodzącego wzrasta o około 6 K w stosunku do konwencjonalnej syntezy w fazie stałej, podczas gdy segregacja fazowa dla $x = 0,5$ ogranicza korzyści wynikające z zastosowania HP-HTS.

Podsumowując, niniejsza rozprawa ustanawia kompleksowe ramy łączące optymalizację za pomocą ciśnienia, struktury krystalicznej, właściwości elektronowych i magnetycznych, dynamiki wirów, właściwości termodynamicznych, nieuporządkowania strukturalnego oraz warunków wzrostu z obecnością nadprzewodnictwa w IBS. Opracowany diagram fazowy $\text{PrFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, systematyczne badania podstawień oraz rozwój strategii wzrostu wspomaganego ciśnieniem dostarczają nowych spostrzeżeń na temat nadprzewodników z rodziny 1111 na bazie prazeodymu oraz wskazują praktyczne podejścia do poprawy właściwości materiałów objętościowych z myślą o ich potencjalnych zastosowaniach w nadprzewodnictwie wysokopolowym.