

Streszczenie:

Rodzina nadprzewodników na bazie żelaza $REFeAsO$ ($RE1111$; RE = pierwiastek ziem rzadkich) wykazuje najwyższe temperatury przejścia do stanu nadprzewodzącego (T_c) wśród układów FBS, osiągające 57–58 K w domieszkowanym fluorem $SmFeAsO$. Jednakże systematyczne badania ich właściwości wewnętrznych są często utrudnione ze względu na trudności w otrzymywaniu próbek, czystość fazową oraz powtarzalność wyników. Motywowana tymi wyzwaniami, niniejsza rozprawa doktorska koncentruje się na optymalizacji właściwości nadprzewodzących materiałów FBS, w szczególności $Sm1111$, z wykorzystaniem technik wzrostu wysokociśnieniowego dla porównania z konwencjonalnym procesem syntezy, prowadzonym w warunkach ciśnienia atmosferycznego (CSP-AP).

W pierwszej części niniejszej pracy systematycznie zbadano wpływ podstawień chemicznych w różnych węzłach sieci krystalograficznej związków $(Sm/Gd)FeAsO$ otrzymywanych metodą CSP-AP. Analizowano wpływ podstawienia fluoru w węźle O, miedzi w węźle Fe oraz antymonu w węźle As przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej, analizy mikrostrukturalnej, spektroskopii Ramana oraz pomiarów transportowych i magnetycznych. Podstawienie antymonu powoduje rozszerzenie sieci krystalicznej oraz wzrost nieuporządkowania strukturalnego, prowadząc do monotonicznego obniżenia T_c oraz J_c , częściowo na skutek powstawania faz domieszkowych Fe_2Sb . Miedź działa jako silny czynnik rozpraszający nośniki, powodując szybkie tłumienie nadprzewodnictwa oraz indukując przejście metal–izolator. Zoptymalizowana synteza $GdFeAsO_{1-x}F_x$ umożliwiła otrzymanie próbek wysokiej jakości o $T_c \approx 43$ K oraz $J_c \approx 10^3$ A·cm⁻² w temperaturze 5 K, co podkreśla znaczenie czystości prekursorów oraz warunków obróbki technologicznej. Uzyskane wyniki wskazują, że podstawienia w obrębie warstwy FeAs są bardziej szkodliwe dla nadprzewodnictwa niż te zachodzące w warstwie rezerwuarowej REO.

Druga część rozprawy koncentruje się na optymalizacji wysokociśnieniowego wzrostu $SmFeAsO_{0.8}F_{0.2}$ z wykorzystaniem syntezy pod wysokim ciśnieniem gazu, techniki kowadła sześciennego oraz metody spiekania plazmowego (spark plasma sintering). Zastosowanie tych metod umożliwia uzyskanie ciśnień do 6 GPa oraz temperatur do 1800 °C w celu identyfikacji optymalnych warunków syntezy. Obróbka wysokociśnieniowa prowadzi do istotnej poprawy do T_c , J_c , siły kotwiczenia strumieni magnetycznych, gęstości próbek, połączeń międzyziarnowych oraz jednorodności składu chemicznego. Proces syntezy in situ wymaga wysokiego ciśnienia i temperatury (4 GPa, 1400 °C) w celu pełnego wytworzenia fazy $Sm1111$ oraz zwiększenia T_c o około 3 K, natomiast obróbka ex situ pozwala uzyskać porównywalne wartości T_c (~55 K) oraz poprawę J_c o rząd wielkości przy znacznie niższym ciśnieniu (0,5 GPa). Zoptymalizowane warunki wzrostu wysokociśnieniowego umożliwiają rozszerzenie zakresu domieszkowania fluorem ($SmFeAsO_{1-x}F_x$; $0,05 \leq x \leq 0,4$), co po raz pierwszy pozwoliło na skonstruowanie kompleksowego diagramu fazowego nadprzewodnictwa do $x = 0,4$. Górne pole krytyczne (H_{c2}), oszacowane na podstawie modelu Werthamera–Helfanda–Hohenberga, osiąga wartość około 200 T, co wskazuje na silne efekty paramagnetyzmu spinowego oraz wielopasmowy charakter nadprzewodnictwa. Poszerzenie przejścia oporowego w obecności przyłożonego pola magnetycznego wykazuje zachowanie zgodne z zależnością Arrheniusa, przy czym energia aktywacji wykazuje potęgową zależność od pola, zgodną z modelem kolektywnego kotwiczenia wirowego. W obszarze niedomieszkowanym ($0,05 \leq x < 0,2$) T_c wzrasta o 10–17 K, natomiast J_c zwiększa się nawet o rząd wielkości w porównaniu z próbkami otrzymanymi metodą CSP-AP. W celu wykazania uniwersalności podejścia, optymalizację wysokociśnieniową zastosowano również do innych nadprzewodników na bazie żelaza, takich jak $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$, $CaKFe_4As_4$ oraz pokrewnych

układów, co prowadzi do poprawy właściwości nadprzewodzących oraz jakości otrzymywanych próbek.

Podsumowując, niniejsze badania wykazują, że kontrolowane podstawienia chemiczne w połączeniu z zoptymalizowanym wzrostem wysokociśnieniowym stanowią skuteczną strategię poprawy właściwości nadprzewodzących oraz jednorodności fazowej w materiałach FBS. Uzyskane wyniki dostarczają cennych wskazówek dla racjonalnego projektowania wysokowydajnych materiałów nadprzewodzących, przeznaczonych do zastosowań w silnych polach magnetycznych, a także dla fundamentalnych badań nad zjawiskiem nadprzewodnictwa.