

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATIHAL REAKSİYON YÖNTEMİYLE VE
FARKLI KATKI ATOMLARIYLA MgB₂
SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN
KARAKTERİZASYONU

Hasan DURMUŞ

Ocak, 2011
İZMİR

**KATIHAL REAKSİYON YÖNTEMİYLE VE
FARKLI KATKI ATOMLARIYLA MgB₂
SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN
KARAKTERİZASYONU**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Hasan DURMUŞ

Ocak, 2011

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

HASAN DURMUŞ tarafından PROF. DR. KEMAL KOCABAŞ yönetiminde hazırlanan “KATIHAL REAKSİYON YÖNTEMİYLE VE FARKLI KATKI ATOMLARIYLA MgB_2 SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ

Danışman

Yrd. Doç. Muhittin AYGÜN

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Mustafa YavuzERGÜN

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmam süresince çalışmalarımı yönlendiren, ilgisini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Kemal KOCABAŞ' a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

XRD ve SEM ölçümleri için gerekli yardımı ve kolaylığı sağlayan İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Araştırma Merkezi'ne bir teşekkürü borç bilirim.

Her zaman yakınlıklarını ve yardımlarını hissettiğim değerli bölüm arkadaşlarım Yelda Kadiođlu, Özlem Bilgili ve A. Gönül Öztürk'e teşekkür ederim. Destekleri için değerli arkadaşım Volkan Güneş'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bugüne kadar maddi ve manevi her konuda benimle birlikte olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Hasan DURMUŞ

KATIHAL REAKSİYON YÖNTEMİYLE VE FARKLI KATKI ATOMLARIYLA MgB₂ SÜPERİLETKEN SERAMİKLERİN KARAKTERİZASYONU

ÖZ

(MgB₂)_{1-x}(Ag₂O)_x (x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03) ve (MgB₂)_{1-x}(PbO)_x (x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03) sistemleri hava ortamında, (MgB₂)_{1-x}(Sb₂O₃)_x sistemi ise vakuma alınmış ortamda katıhal reaksiyon tekniği ile hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler, x ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) teknikleriyle analiz edilmiştir. Ayrıca Archimed prensibine uygun olarak örneklerin yoğunlukları hesaplanmıştır.

XRD sonuçları, hazırlanan tüm örneklerde en çok görülen safsızlık fazının MgO olduğunu göstermiştir. Hava ortamında hazırlanan sistemlerde, katkılama yapılmadan dahi MgO safsızlık fazı baskın olarak gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, Mg'nin MgB₂ sisteminden buharlaşarak havadaki oksijenle etkileşmeye girmesi olarak gösterilebilir. Vakuma alınmış sistemde katkısız MgB₂ baskın faz olarak elde edilmiştir.

SEM görüntüleri, MgB₂ taneciklerinin boyutlarının farklılık gösterdiğini ancak herhangi bir yöne bağlı olmadıklarını gösterir. Elde edilen örneklerin yoğun bir yapıda ve porozitenin az olduğu görülmüştür. Bu durum yoğunluk ölçümü sonuçlarıyla da uyumaktadır.

Anahtar sözcükler: MgB₂, katıhal reaksiyon yöntemi, Ag₂O, PbO, Sb₂O₃

CHARACTERIZATION OF MgB₂ SUPERCONDUCTOR BY SOLID STATE REACTION METHOD AND VARIOUS ADDITIONAL ATOMS

ABSTRACT

The systems of (MgB₂)_{1-x}(Ag₂O)_x (x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03) and (MgB₂)_{1-x}(PbO)_x (x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03) have been prepared in air atmosphere and (MgB₂)_{1-x}(Sb₂O₃)_x (x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03) has been prepared in vacuum and all these systems have been prepared by solid state reaction method. These samples have been analyzed by the methods of x ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope. Also densities of the samples have been measured according to the principle of Archimedes.

The results of XRD have shown that MgO is the most seen impurity phase in the all prepared samples. It has been observed that impurity phase of MgO is dominant even there is not doping in the systems which are prepared in the air atmosphere. The reason of this is Mg evaporates in the system of MgB₂ and interacts with the oxygen in the air. Undoped MgB₂ has been obtained as a dominant phase in the vacuumed system.

SEM measurements have shown that MgB₂ particles are different from each other but which do not depend on any direction. It is seen that all the prepared specimens have dense structure and the porosity is little. This case is consistent with the density measurements.

Key Words: MgB₂, solid state reaction method, Ag₂O, PbO, Sb₂O₃

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v

BÖLÜM BİR – GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş	1
1.2 MgB ₂ 'nin Kristal Yapısı ve Avantajları	4
1.3 Geçiş Sıcaklığı	6
1.4 Kritik Manyetik Alan	8
1.4.1 I. ve II. Tip Süperiletkenler	8
1.5 Meissner Etkisi	10
1.6 İzotop Etkisi	11
1.7 MgB ₂ Sistemine Bazı Katkılamalar ve Sonuçları	12

BÖLÜM İKİ – KURAMSAL TEORİLER

2.1 London Teorisi	15
2.1.1 Nüfuz Derinliği	16
2.2 Ginzburg-Landau Teorisi	17
2.2.1 Eşyuyum Uzunluğu	19
2.3 BCS Teorisi	20

BÖLÜM ÜÇ – DENEYSEL YÖNTEMLER.....

3.1 Süperiletken Malzeme Hazırlama Teknikleri	23
3.2 Örneklerin Hazırlanması	23
3.3 X Işını Toz Kırınım Ölçümleri	24

3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi	25
3.5 Yoğunluk Ölçümü	26
BÖLÜM DÖRT – DENEYSEL SONUÇLARIN ANALİZ.....	27
4.1 X Işını Kırınımı Sonuçları	27
4.1.1 (MgB ₂) _{1-x} (Sb ₂ O ₃) _x (x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03) Örnekleri İçin XRD Analizi.	27
4.1.2 (MgB ₂) _{1-x} (Ag ₂ O) _x (x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03) Örnekleri İçin XRD Analizi .	32
4.1.3 (MgB ₂) _{1-x} (PbO) _x (x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03) Örnekleri İçin XRD Analizi...	37
4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu Sonuçları	41
4.3 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları.....	45
BÖLÜM BEŞ – SONUÇ VE TARTIŞMA.....	48
KAYNAKLAR.....	50

BÖLÜM BİR

GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Elektrik ve elektrikle çalışan birçok cihaz, günlük hayatımızın vazgeçilmez unsurlarından biri olmuştur. Kuşkusuz en önemli konulardan birisi de elektriğin bir yerden başka bir yere iletilmesidir. Metallerdeki elektrik iletkenliğini açıklamak için *serbest elektron modeli* önerilmiştir. Bu modele göre, atomların valans elektronları kristalde iletim elektronlarına dönüşür ve metal içerisinde hareket edebilir. Ancak kristalde bulunan safsızlıklar, tanecik sınırları, örgü iyonlarının titreşimi vb. nedenler bu hareketi zorlaştırarak, *direnç* kavramını meydana getirir.

1908 yılında helyumun sıvılaştırılması ile hızlanan araştırmalar, Hollandalı fizikçi Kamerlingh Onnes'un 1911 yılında civa üzerinde yaptığı çalışmalar sırasında, bu metalin direncinin 4,2 K de ölçülemeyecek kadar küçük bir değere düştüğünü gözlemlemesi ile birlikte fizik tarihinde bir devrim gerçekleşmiştir. İletim elektronlarının hareketlerine herhangi bir direnç göstermeyen bu tür malzemeler *süperiletken* olarak adlandırılır. Normal durumdan bu özel duruma geçiş sıcaklığına da *kritik sıcaklık* denir ve " T_c " ile gösterilir. Civa metalinde gözlemlenen *sıfır direnç* özelliği, diğer elementler üzerinde de incelenmiş ve bir süre sonra kurşun (7,2 K), niyobyum (9,2 K), kalay (3,7 K) vb. elementlerin de süperiletken özellik gösterdiği görülmüştür. Artan araştırmalarla normal durumdan süperiletken duruma geçişin sadece saf elementlerde değil, bazı alaşım ve bileşiklerde de meydana geldiği gözlemlenmiştir. Keşfedildiği günden bugüne kadar birçok bilim insanının ilgisini çeken süperiletkenlik, gelecek yıllarda da önemli bir araştırma ve uygulama sahası olma potansiyeline sahiptir.

1933 yılında W. Meissner ve R. Ochsenfeld, süperiletken malzemelerin bir başka özelliği olan "mükemmel diyamanyetizma"yı keşfettiler. Buna göre, manyetik ortamda soğutulan bir süperiletken örnek, kritik sıcaklığın altındaki değerlerde, dışarıdan uygulanan manyetik alan çizgilerini dışarlamaktadır ($B=0$).

Gözlemlenen bu olaya *Meissner Etkisi* denir (Meissner ve Ochsenfeld, 1933). Ayrıca dışarıdan uygulanan manyetik alan belirli bir değeri aşarsa, malzemenin süperiletken özelliğinin kaybolduğunu da bulmuşlardır.

Tüm bu deneysel sonuçları açıklayabilmek için ilk teori, 1935 yılında London kardeşler tarafından öne sürülmüştür. Bu teori, süperiletken malzemelerin sahip olduğu mükemmel diyamagnet özelliğini açıklamakla birlikte “nüfuz derinliği” olarak adlandırılan parametreyi de tanımlar. London Teorisi’nden sonra hızlanan çalışmalar sonucunda dış manyetik alana verdikleri tepkiye göre iki tip süperiletken grubu olduğu bulunmuştur: I. tip süperiletkenler ve II. tip süperiletkenler. Hewmen ardından Ginzburg ve Landau süperiletkenliğe kuantum mekaniksel durum yaklaşımıyla ikinci bir teori geliştirilmiştir (Ginzburg ve diğer., 1950).

Süperiletkenliğin teoriksel açıklaması ise 1957 yılında John Bardeen, Leon Neil Cooper ve John R. Schrieffer tarafından öne sürülen “BCS teorisi” ile sağlanmıştır. Bu teoriye göre, süperiletken duruma geçişte elektronlar yeni bir durum oluşturarak “çiftler” halinde hareketlerini sürdürürler (Cooper ve diğer., 1957). Elektronların bu ilişkisi de *fononlar* aracılığı ile sağlanır. Kritik sıcaklığı yaklaşık 30 K e kadar olan süperiletkenlerin nasıl işlediği bu teori ile açıklanabiliyordu. Ancak 1986 yılında Bednorz ve Müler, hazırladıkları Ba-La-Cu-O (bakır oksit bazlı) bileşikte T_c ’nin 30 K üzerine çıkabileceğini deneysel olarak gösterdiler. Karşılaşılan bu sonuç yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin ortaya çıkışını müjdeliyordu.

Bu keşiften kısa bir süre sonra Wu ve arkadaşları Ba-La-Cu-O sisteminde lantanyum (La) yerine itriyum (Y) koyarak (YBCO) kritik sıcaklığı 92 K e kadar yükseltmişlerdir (Wu ve diğer., 1987). YBCO’nun bulunuşu, ölçümler sırasında sıvı helyum (4 K) kullanımından sıvı azot (77 K) kullanımına geçişi sağladı. Sıvı azot hem maddi anlamda hem de elde edilebilirlik açısından sıvı helyuma göre çok daha avantajlıdır. Birbirini takip eden buluşlar serisine Maeda ve arkadaşlarının hazırladığı Bi-Sr-Ca-Cu-O seramik bileşiği, 110 K lik geçiş sıcaklığı ile dahil oldu (Sheng ve Hermann, 1988). Hemen ardından da 125 K lik kritik sıcaklığı ile Tl-Ba-Ca-Cu-O bileşiğinde süperiletkenlik keşfedildi (Parkins ve diğer., 1988). 1993 yılında 133 K

yüksek geçiş sıcaklığına sahip olan Hg-Ba-Ca-Cu-O seramiğinin keşfiyle civa-bazlı süperiletkenlerin serüveni başladı (Schilling ve diğer., 1993). 2008 yılında Kamihara ve ekibi LaOFeAs sisteminin 26 K de süperiletkenlik gösterdiğini keşfetmiştir. Demir (Fe) bazlı bu bileşikler, La'un nadir toprak elementleriyle (Sm, Ce, Pr...) katkılanması sonucu bakır oksitlerin yanında yüksek sıcaklık süperiletkenlerinin başka bir ailesini oluşturmuşlardır. $Pr(O_{1-x}F_x)FeAs$ sisteminin yüksek basınç altında kritik sıcaklığı 52 K dir. Bu sistem 50 K üzerinde kritik sıcaklığa sahip olan ilk kuprat olmayan süperiletkenidir (Kamihara ve diğer., 2008). Bu çalışmalarla, bilim insanlarının rüyası olan oda sıcaklığında süperiletken elde edilmesine bir adım daha yaklaşmıştır.

2001 yılında, bu kritik sıcaklıktaki artış serisinden farklı bir durum oluşturan bileşik ilgi çekti: MgB_2 . Keşfi 1950'lere dayansa da süperiletkenlik özelliği yakın zamanda bulunmuştur (Akimitsu ve diğer., 2001). Bakır-oksit bazlı süperiletkenlerin gösterdiği yüksek geçiş sıcaklığı nedeniyle metalik süperiletkenlere karşı azalan ilgi MgB_2 bileşiği ile yeniden canlanmıştır.

MgB_2 39 K lik kritik sıcaklığının yanı sıra basit kristal yapısı, yüksek akım yoğunluğu (J_c), geniş eşyüm uzunluğu (ξ), tanecik yapılarının birbiriyle olan güçlü bağı ve tanecik sınırlarının geçirgenliği, düşük yoğunluk, düşük maliyet vb. gibi özellikleri nedeniyle teknolojik uygulamalarda önemli bir yer almaktadır. MgB_2 'nin süperiletken özelliğinin keşfedilmesine kadar birçok elektronik cihazda niyobyum-bazlı süperiletkenler kullanılıyordu. Ancak sahip olduğu özellikleri nedeniyle teknolojide kullanılan malzemelerin MgB_2 bileşiğine doğru kaydığı görülmüştür.

MgB_2 süperiletkeninin keşfi, TaB_2 ($T_c=9,5$ K) (Kaczorowski ve diğer., 2001), $BeB_{2.75}$ ($T_c=0,7$ K) (Young ve diğer., 2001), grafit sülfür bileşiği ($T_c=35$ K) (da Silva ve diğer., 2001) gibi süperiletkenlerin bulunmasına da öncülük etmiştir.

BCS teorisinin önerdiği izotop etkisi ölçümleri MgB_2 için yapıldığında, ^{11}B yerine ^{10}B konulmasıyla, kritik sıcaklığın 39 K den 40 K ye yükseldiği görülmüştür. Düşük kütleli bor atomlarının kritik sıcaklığı doğrudan etkilediği bir başka ifadeyle

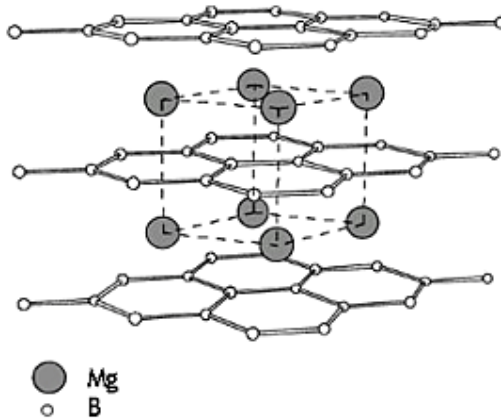
elektronların çiftlenmesinde örgü titreşimlerinin önemli rol oynadığı gösterilmiştir. Bununla birlikte MgB_2 bileşiğinin kritik sıcaklığı BCS teorisinin sınırladığı 30 K değerinden daha yüksektir. Bu iki durum göz önüne alındığında MgB_2 'nin yeni bir süperiletken ailesine ait olup olmadığı tartışma konusu olmuştur.

Mevcut teknolojik şartların yetersizliği nedeniyle süperiletken malzemeler şimdilik sadece sınırlı alanlarda kullanılabilir. Günümüzde en önemli kullanım alanları olarak Japonya'daki hızlı trenler ve İsviçre'nin Cern kentinde yapılmakta olan parçacık hızlandırıcı deneyinde önemli bir yere sahip olan güçlü mıknatısların temeli olarak gösterilebilir.

Bu çalışmada MgB_2 bileşiğine Sb_2O_3 , Ag_2O ve PbO bileşikleri katılarak yapı üzerinde değişim oluşturup oluşturmadığı x ışını kırınım (XRD) deseni, taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri ve yoğunluk ölçümleriyle incelenmiştir.

1.2 MgB_2 'nin Kristal Yapısı ve Avantajları

MgB_2 , Şekil 1.1'de gösterildiği gibi bor alaşımlarının uyduğu AlB_2 tipi basit altıgen yapıya sahiptir. Örgü sabitleri ise $a=3,086 \text{ \AA}$ ve $c=3,524 \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir (Akimitsu ve diğer. 2001). MgB_2 de oksit-bazlı süperiletkenler gibi katmanlı yapıda olup grafit tipi bor tabakalarının magnezyum tabakaları tarafından ayrılmasıyla oluşur.



Şekil 1.1 MgB_2 bileşiğinin kristal yapısı

İlkel hücrede magnezyum atomu (0, 0, 0) konumunda bulunurken bor atomları (1/3, 2/3, 1/2) ve (2/3, 1/3, 1/2) konumlarını işgal eder (Awana ve diğer., 2008). Magnezyum atomları kendisinden yaklaşık 2,5 Å uzaklıktaki bor atomları tarafından oluşturulan altıgen yapının merkezinde bulunurlar ve elektronlarını bor katmanına verirler. Her bir bor atomu komşu üç bor atomundan yaklaşık 1,78 Å mesafede eşkenar üçgen oluşturacak şekilde konumlanmıştır. Magnezyum atomları arasındaki uzaklık ise a örgü parametresine eşittir (Muranaka ve diğer., 2005). MgB_2 grafitte benzeyen yapısı gereği güçlü bir anizotropi sergiler. Metalik bor tabakaları bileşiğin süperiletkenlik özelliği göstermesinde önemli rol oynar (Buzea ve diğer., 2001).

MgB_2 'nin altıgen yapısı, yüksek çözünürlüklü nötron toz kırınımı ve x ışını kırınımı teknikleri kullanılarak incelendiğinde, 2 K kadar düşük sıcaklık veya 40 GPa kadar yüksek basınç uygulansa dahi bozulmadığı gözlemlenmiştir (Muranaka ve diğer., 2005).

Basit kristal ve geometrik yapısının dışında daha birçok özellik MgB_2 'ye olan ilginin nedeni olarak gösterilebilir. Metalik bileşikler arasında en yüksek T_c değerine sahip olması önemli nedenlerinden biridir. Bunun nedeni olarak bor atomlarının düşük kütleli ve sonucunda da yüksek titreşime sahip olması gösterilir. İzotop etkisi hesaplamaları da bu ifadeyi doğrulamaktadır.

Son dönemde süperiletken teknolojisinde kullanılan malzemelerin birçoğu, düşük sıcaklık süperiletkenleri olan NbTi ($T_c=9$ K) ve Nb₃Sn ($T_c=23$ K) bileşiklerine dayanmaktadır. Ancak MgB_2 'nin süperiletkenliğinin keşfedilmesiyle bu alanda kullanılabilecek yeni bir aday oluştu.

Bakır-oksit bazlı süperiletkenler birçok element veya bileşiğin sentezlenmesinden elde edilir. Ancak MgB_2 gerek hazırlanış açısından gerekse de maliyeti ve bulunabilirliği açısından büyük avantaj teşkil eder. Yüksek sıcaklık süperiletkenleri için uygulanan ısı işlem süresi MgB_2 'ye uygulanan ısı işlem süresinden çok daha fazladır. Başlangıç elementlerinin kolay elde edilebilirliğinin yanında daha kısa sürede sentezlenmesi de olumlu bir etkidir.

MgB₂ süperiletkeni için yapılan eşyuum uzunluğu çalışmalarında bu parametrenin 100 Å ve üzeri değerlere çıktığı görülmüştür. Elde edilen bu değer yüksek sıcaklık süperiletkenlerine kıyasla çok daha büyüktür. MgB₂'nin geniş eşyuum uzunluğu çeşitli bileşiklerin nano parçacıklarının sisteme dahil edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu da süperiletken özelliklerin geliştirilmesi ve yeni nesil süperiletkenlerin üretilmesi için ortam sağlar.

Süperiletkenlik uygulamalarında en yeni keşiflerden birisi olmasına rağmen sahip olduğu yüksek akım taşıma kapasitesi ilgi odağı olma nedenlerinden bir başkasıdır. MgB₂'nin kritik akım yoğunluğu üretim biçimine bağlı olarak değişse de ortalama 10⁶ A/cm² değerine sahiptir. Bunun nedeni olarakta tanecik sınırlarının şeffaf olması ve süperiletken akımların iletimini kolaylaştırılması gösterilir.

Tüm bu avantajlarının yanında, diğer yüksek sıcaklık süperiletkenleri kadar olmasa da (YBCO gibi) havadaki nemden etkilenmesinden dolayı örnek hazırlandıktan sonra üzeri dışarıyla teması engelleyecek bir madde ile kaplanmalıdır. Ayrıca ısıl işlem sırasında magnezyumun buharlaşması ve beraberinde olası safsızlık fazlarını azaltmak için yalıtılmış bir ortam veya uygun gaz ortamı sağlanmalıdır.

1.3 Geçiş Sıcaklığı

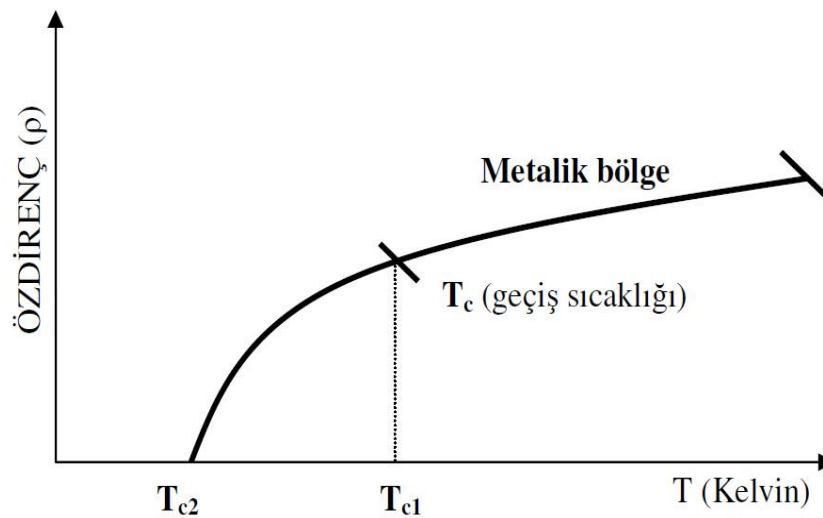
Sıcaklık azaltıldıkça metal ve metalik alaşımların dirençleri azalır. Kristaldeki örgü iyonları soğutulduğunda daha az titreşir ve iletim elektronlarının hareketini daha az engeller. Bu da direnç kavramının azalmasına neden olur. Ancak mutlak sıfır sıcaklığına inilse bile malzemeler kristal kusurlarından dolayı akıma karşı direnç göstermeye devam eder. İşte bu dirence *artık direnç* denir. Bazı malzemelerin uygulanan akıma karşı gösterdiği direncin aniden sıfıra düştüğü diğer bir deyişle süperiletken faza geçtiği sıcaklığa “geçiş sıcaklığı” ya da “kritik sıcaklık” denir ve T_c ile gösterilir. Periyodik tabloda bulunan pek çok element süperiletken özelliği göstermesine rağmen bazı saf elementlerin mutlak sıfırda bile süperiletken özellik göstermeyeceği tahmin edilmektedir. Örneğin Cu, Fe ve Na gibi saf elementler çok düşük sıcaklıklarda dahi süperiletkenlik göstermemiştir. Helyumun süperiletken

özelliğinin keşfinden sonra diğer metallerin de bu özelliğe sahip olup olmadığı araştırılmış ve birçoğunda da olumlu sonuçla karşılaşılmıştır. Tablo 1.1’de bazı saf elementler ve geçiş sıcaklıkları verilmiştir.

Tablo 1.1 Süperiletkenlik gösteren elementlerin bazıları ve geçiş sıcaklıkları

Element	Geçiş Sıcaklığı (K)	Element	Geçiş Sıcaklığı (K)
Alüminyum	1,2	Vanadyum	5,3
Niyobyum	9,3	Çinko	0,88
Kurşun	7,2	Zirkonyum	0,65
Kalay	3,7	Kadmiyum	0,5
Titanyum	0,39	Uranyum	0,2
Talyum	2,4	Tungesten	0,01

Şekil 1.2’de gösterildiği gibi direncin azalmaya başladığı ilk sıcaklık T_{c1} (onset), sıfır olduğu sıcaklık ise T_{c2} (offset) olarak adlandırılırsa $\Delta T_c = T_{c2} - T_{c1}$ ifadesiyle karşılaşılır. ΔT_c değeri ne kadar küçük olursa, bir başka ifadeyle direnç-sıcaklık eğrisi ne kadar keskin sıfıra inerse, malzeme o derece iyi bir süperiletkendir.



Şekil 1.2 Direnç-sıcaklık eğrisi

1.4 Kritik Manyetik Alan

Dışarıdan uygulanan manyetik alanın malzemenin süperiletkenliğini bozduğu ve normal bir iletkene dönüştürdüğü Meissner tarafından bulunmuştur. Malzemenin sıcaklığı T_c 'nin altında bir değerde sabitlenir ve dışarıdan manyetik alan uygulanırsa süperiletken fazdan normal iletken faza geçiş olduğu görülmüştür. İşte bu faz geçişine neden olan manyetik alana *kritik manyetik alan* (H_c) denir. Bu ifadenin matematiksel bağıntısı,

$$H_c(T) = H_c(0) \cdot [1 - (T/T_c)^2] \quad (1.1)$$

ile gösterilir. $H_c(T)$, belirli bir T sıcaklığındaki manyetik alan şiddetini, $H_c(0)$ ise 0 K'deki manyetik alan şiddetini gösterir. Denklemden H manyetik alan şiddeti ile \vec{B} manyetik indüksiyonu (manyetik akı yoğunluğu) değişikliği yapılabilir. Manyetik alan birimi, SI birim sisteminde Tesla (Weber/m²), CGS birim sisteminde ise Gauss'tur. Maddenin birim hacmindeki net manyetik momente *manyetizasyon* denir ve \vec{M} ile gösterilir. Bu ifadeyi de kullanarak manyetik alan şiddeti ile manyetik indüksiyon arasındaki bağlantı, $H = (\vec{B}/\mu_0) - \vec{M}$ olarak gösterilir. Burada μ_0 manyetik geçirgenlik katsayısını temsil eder. Denklem 1.1'in grafiği de Şekil 1.3'de gösterilmiştir. Sıcaklık, geçiş sıcaklığına yaklaştıkça kritik manyetik alan değeri azalır. Süperiletken durumun korunabilmesi için uygulanan manyetik alan şiddetinin, kritik değeri gerekir. Manyetik alandaki davranışlarıyla süperiletkenler iki gruba ayrılır: I. tip süperiletkenler ve II. tip süperiletkenler.

1.4.1 I. ve II. Tip Süperiletkenler

1950'de Ginzburg-Landau teorisinin öne sürülmesinden sonra Abrisikov süperiletkenlerin manyetik alandaki davranışlarına göre sınıflandırılması gerektiğini önermiştir. Buna göre, Nb dışındaki tüm süperiletken elementlerin saf örnekleri ile BCS teorisine uygun süperiletken örnekler I. tip süperiletkenler olarak adlandırılır ve dışarıdan uygulanan manyetik alan değeri H_c değerini aşarsa malzemelerin süperiletkenlik özelliği ortadan kalkar. Bu tür süperiletkenleri tanımlamak için

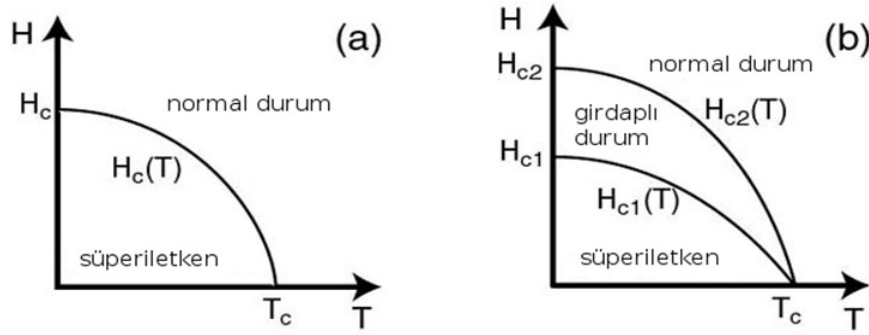
“süperiletken halden normal hale geçene kadar manyetik akı çizgilerini dışarılayan malzemelere denir” ifadesi de kullanılabilir. Bu durumda malzeme, yüzey akımlarının varlığından dolayı mükemmel diyamagnet gibi davranır. I. tip süperiletkenlerin kritik manyetik alan değerleri çok düşük olduğundan süperiletken mıknatıs yapımında kullanışlı değildir.

II. tip süperiletkenler ise geçiş metalleri ve alaşımları kapsar. Bu gruptaki süperiletkenler iki farklı kritik manyetik alan değerine sahip oldukları için I. tip süperiletkenlerden ayrılırlar. Malzeme H_{c1} alt kritik manyetik alan değerine kadar süperiletkenlik gösterir ve dışarıdan uygulanan manyetik alan çizgilerini dışarılar. Ancak malzeme H_{c1} değerini aştıktan sonra hemen normal hale geçmez, süperiletkenlik göstermeye devam eder. Bu geçiş kısmında manyetik alan çizgileri tamamen dışarılanamaz ve

$$\Phi = ch/2e = 2,6678 \times 10^{-15} \text{ Weber} \quad (1.2)$$

şeklinde kuantize olmuş akı çizgileri malzeme içerisine nüfuz eder. Burada c ışık hızını, h Planck sabitini ve e ise elektron yükünü temsil eder. Oluşan bu kuantize akı çizgileri, *akı girdaplarını* (vortex) meydana getirdiği için girdaplı veya karmaşık bölge olarak adlandırılır. Bu bölgede Meissner etkisi tam olarak gözlemlenemez.

Uygulanan dış manyetik alan H_{c2} üst kritik manyetik alanını geçerse malzeme normal iletkene dönüşür. Bu durumda manyetik alan çizgileri malzeme içerisinden geçebilir. Açıkça görüldüğü gibi bu iki tip süperiletken dışarıdan uygulanan manyetik alana farklı tepkiler vermektedir. Bu farklılık Meissner olayında tam olarak gözler önüne serilmektedir. MgB_2 uygulanan dış manyetik alana verdiği tepkiye göre II. tip süperiletken grubunda yer alır.



Şekil 1.3 a) I. tip süperiletkenlerin sıcaklığa karşı kritik manyetik alan eğrisi,
b) II. Tip süperiletkenlerin sıcaklığa karşı kritik manyetik alan eğrileri

1.5 Meissner Etkisi

Süperiletkenlerin en önemli iki özelliğinden biri olan manyetik alan çizgilerinin kritik sıcaklık altında malzemeye nüfuz edememesi, 1933 yılında Meissner-Ochsenfeld tarafından deneysel olarak gösterildi. “Meissner Etkisi” olarak adlandırılan bu olayda bir metal uygulanan manyetik alanı sadece soğutulduğunda dışarlamaz, tersi durumda da aynı tepkiyi gösterir. Meissner, metale önce manyetik alan uygulayıp sonra soğuttuğunda da kritik sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklarda manyetik alanın örnek tarafından dışarılandığını ve örneğin her bölgesinde $\vec{B}=0$ durumunun sağlandığını göstermiştir. Bu sonucun açıklanması için, H_0 'a paralel yönde ince uzun şerit biçimindeki bir örneği incelediğimizde,

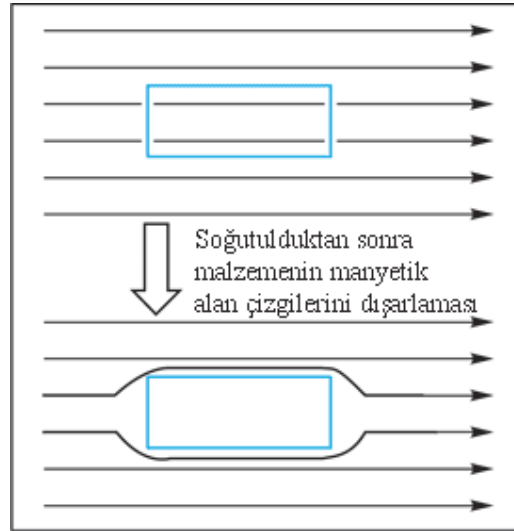
$$\vec{B} = H_0 + 4\pi\vec{M} = 0 \quad (1.3a)$$

$$\frac{M}{H_0} = -\frac{1}{4\pi} \quad (1.3b)$$

olur (Askerzade, 2005). $\vec{B}=0$ oluşu örneğin sıfır dirence sahip olmasıyla açıklanamaz. Bunun için de Ohm kanunundan yararlanılır: $\vec{E}=\rho\vec{j}$. Kritik akım yoğunluğunu (\vec{j}) sabit tutup, öz direncin sıfıra gittiğini kabul edilirse ($\rho\rightarrow 0$) \vec{E} 'de sıfıra gitmelidir. Maxwell denklemlerinin üçüncüsüne göre, $d\vec{B}/dt$ türevi $\nabla\times\vec{E}$ ile orantılı olduğundan, öz direnç sıfıra giderse $d\vec{B}/dt = 0$ olmalıdır. Sonuçta, soğutma sırasındaki geçişte malzeme içerisindeki manyetik akı sabit kalmalıdır. Meissner Etkisi, bu durumla ters

düşmektedir ancak diyamagnetizma özelliğinin süperiletken durumun temel bir özelliği olduğunu gösterir.

Buna göre, süperiletkenler sıfır dirence sahip oldukları için mükemmel iletken oldukları gibi kritik sıcaklık altında $\chi = 0$ durumunu sağladıkları için de mükemmel bir diyamagnettir.



Şekil 1.4 Normal durum ve süperiletken durum
(Meissner Etkisi)

1.6 İzotop Etkisi

Maxwell ve Reynolds'un 1950 yılında gösterdikleri *izotop etkisi*, süperiletkenlikte fononların rolünü ortaya çıkartmasından dolayı dikkatle incelenmesi gereken bir konudur. Buna göre, süperiletkenliğe geçişin olduğu sıcaklık izotopik kütleyle orantılıdır ($T_c M^\alpha = \text{sabit}$). BCS teorisi, α izotop etkisi üstelinin birçok element için yaklaşık değeri 0,5'e karşılık geldiğini söyler ve matematiksel olarak şu şekilde ifade eder:

$$\alpha = -d \ln T_c / d \ln M \approx (\Delta T_c / T_c) / (M / \Delta M) \quad (1.6)$$

Çoklu sistemlerde ise her bir elementin α değeri hesaplanarak, toplanır. Bu değer,

yüksek sıcaklık süperiletkenlerinde, BCS teorisinin önerdiği 0,5'ten daha küçük olarak bulunmuştur. LaSrCuO süperiletkeninde ^{16}O yerine ^{18}O koyulmasıyla izotop üstelinin 0,1 ile 0,35 arasında, kritik sıcaklığın da 0,2-0,5 K arasında değiştiği gözlemlenmiştir. MgB_2 bileşiği için yapılan izotop etkisi hesaplamalarında, B atomları için $\alpha_B \approx 0,26-0,3$ arasında çıkmıştır (Bud'ko, 2001; Hinks,2001). Buna karşın, Mg izotop etkisi ($\alpha_{Mg}=0,02$) çok küçüktür. Sonuçlardan da görüldüğü gibi B atomları, kritik sıcaklık üzerinde önemli bir rol oynar. MgB_2 için toplam izotop etkisi katsayısı $\alpha=0,30+0,02=0,32$ olarak hesaplanır. Bu değer BCS teorisinin ön gördüğü 0,5'ten daha küçük olduğu için MgB_2 'de fonon-çiftlenim mekanizmasının olduğunu gösterir. Bu ifadeyi doğrulayan çalışmalarda Mg^{11}B_2 için 39,2 K olan geçiş sıcaklığı, Mg^{10}B_2 için 40,5 K olarak ölçülmüştür. Daha hafif olan bor atomları kritik sıcaklığı yükseltmektedir.

1.7 MgB_2 Sistemine Bazı Katkılamalar ve Sonuçları

Herhangi bir süperiletkenin saf halde sahip olduğu özellikler bazı katkılamalar yaparak değiştirmek mümkündür. Yapısında, mekanik özelliklerinde, elektriksel ve ısısal iletim özelliklerindeki değişimler, malzemenin teknolojideki kullanım alanını genişletebilir. Bununla birlikte oluşabilecek yeni yapılarla, farklı süperiletken gruplarının keşfedilmesine de öncülük eder. İşte bu nedenlerden dolayı keşfinden günümüze kadar MgB_2 sistemine de birçok katkılama yapılmıştır. Bu kısımda yapılan katkılamaların bazılarına yer verilmiştir.

Al_2O_3 katkılaması, MgB_2 sisteminin örgü parametrelerini ve T_c 'yi azalttığı gözlemlenmiş (Yang ve diğer., 2010). Oluşan yeni sistemde Al atomlarının Mg atomlarının yerini aldığı, geride kalan Mg'nin de Al_2O_3 ile etkileşerek MgO fazını oluşturduğu görülmüştür (Hu ve diğer., 2005). Bu katkılama ile iğneleme merkezi üzerine olumlu etki yapmamasına rağmen J_c-H ve $H_{irr}-T$ karakterizasyonları $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ sisteminden çok daha iyidir (Zhang ve diğer., 2004).

Son yıllarında üzerinde en çok çalışılan katkılamalardan birisi de SiC'dir. Bu katkılama, manyetik akı iğnelemeye olumlu etki yaparak manyetizasyonun saf

örneğe göre çok daha yüksek değerlere çıktığı gözlemlenmiş (Kang ve diğer., 2010). Örgü parametrelerindeki artışla birlikte C atomlarının B atomları yerine geçtiği de gözlemlenmiştir (Syamaprasad ve diğer., 2009).

C katkılmasının, σ bandındaki saçılmaları arttırdığı dolayısıyla ortalama serbest yolun azaldığı kaydedilmiştir. Kritik alanlardaki artış ve anizotropideki azalışta bu nedene bağlanmıştır. Katkılama oranı ile a örgü parametresi azalırken, c örgü parametresinin arttığı rapor edilmiştir. B atomlarına göre daha küçük boyutlara sahip olan C atomları, sisteme yerleştikçe boşluklar artmakta ve T_c değeri düşmektedir (Katsura ve diğer., 2007).

Mn katkılmasında ise MgB_2 yapısının a örgü parametresi sabit kalırken, c örgü parametresi artmaktadır. Geçiş sıcaklığı ve üst kritik manyetik alan artan katkılama miktarı ile azalmaktadır (Moritomo ve diğer., 2001, Rao ve diğer., 2009).

Bakır katkısının neredeyse T_c 'yi değiştirmedeği ancak geçiş aralığını (ΔT_c) genişlettiği gözlemlenmiş. Ayrıca katkısız örneklere göre daha geniş tanecikler meydana getirmiştir (Chen ve diğer., 2005).

T_c üzerinde oluşan baskı kobalt katkılmasında da görülmüştür. Artan katkılama oranı geçiş sıcaklığını önemli ölçüde düşürmüştür (Bayazit ve diğer., 2007). Kritik manyetik alan değerleri de katkılama oranıyla azalmaktadır. Co katkısı MgB_2 sistemini çok fazlı duruma getirmektedir.

Ca katkısı, a ve c örgü parametrelerini genişletmekle birlikte T_c üzerinde negatif bir etki göstermektedir. MgB_2 tanecikleri arasındaki bağlanmaları zayıflatarak $\Delta\rho$ değerini arttırmakta ve J_c 'yi azaltmaktadır (Sun ve diğer., 2007).

Demir katkısı da örgü parametrelerini arttırmış, T_c 'yi düşürmüştür. Kritik akım yoğunluğu ve kritik manyetik alan değerleride katkılamaya bağlı olarak azalmıştır. Hemen hemen tüm MgB_2 sistemlerinde var olan MgO fazının yanına FeO safsızlık fazı da eklemiştir (Zhou ve diğer., 2010).

Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda T_c 'de artışın görüldüğü tek katkılama Zn katkılamasıdır. Örgü parametrelerindeki artışla birlikte bor atomları arasındaki mesafenin genişlemesi kritik sıcaklığında yükselmesine neden olarak gösterilebilir (Kazakov ve diğer., 2001).

Altın doping etkisi kritik sıcaklıkta yine düşüğe neden olmuştur. Daha ağır atomlara sahip Au'nun Mg yerine geçmesiyle fonon frekansının azaldığı tahmin ediliyor (Xu ve diğer., 2003). Katkılama sonrası elde edilen sistemin örgü parametreleri büyük oranda değişmiş, hegzagonal yapıda olmasına rağmen MgB_2 bileşiğinin ait olduğu sınıftan farklıdır (Guo ve diğer., 2003).

Li katkısı, sistemin aktivasyon enerjisini arttırırken T_c 'de bir değişime yol açmamıştır. Girdapların iğneleme merkezlerini geliştirdiği için kritik akım yoğunluğu değerleri katkısız örneğe göre çok daha yüksektir (Cao ve diğer., 2003).

BÖLÜM İKİ

KURAMSAL TEORİLER

Süperiletkenliğin deneysel olarak gözlemlenmesinden sonra bu olayı matematiksel olarak ifade edebilmek için sırasıyla London teorisi, Ginzburg-Landau teorisi ve BCS teorisi ortaya atılmıştır. Bu kısım adı geçen teorileri ve sonucunda ortaya çıkan bazı süperiletken özellikleri kapsamaktadır.

2.1 London Teorisi

Süperiletkenlikte gözlemlenen durumları açıklamak için ilk adım olan London teorisi, temelde Maxwell denklemini başlangıç noktası olarak alır ve Ohm yasasını zamana bağlı olarak kabul eder. Bu teoriye göre süperiletken örnek içerisindeki n toplam elektron yoğunluğu, n_s süper elektron yoğunluğu ve n_n normal elektron yoğunluğu olmak üzere iki kısımdan oluşur: $n = n_s + n_n$. Süperelektronların yoğunluğu sıcaklıkla, $n_s = n[1-(T/T_c)^4]$ ifadesine bağlı olarak değişir. Kritik sıcaklığa ulaşıldığında örnek normal iletken hale geçeceği için süperelektronların yoğunluğu sıfır olur.

Süperiletken malzeme içerisinde süperelektronlar, hareketleri boyunca herhangi bir dirençle karşılaşmadıkları gibi herhangi bir elektrik alan da oluşturmazlar. Eğer örnek içerisinde bir \vec{E} elektrik alanı oluşmuş olsaydı, elektronlar sonsuza dek bu alanın etkisinde kalır:

$$m \frac{d\vec{v}_s}{dt} = e\vec{E} \quad (2.1)$$

Denklemden m elektronun kütlesini, e elektronun yükünü, \vec{v}_s süperelektronların hızını ve \vec{E} de elektrik alanı gösterir. Süperelektronları oluşturduğu akım yoğunluğu $\vec{J}_s = n_s e \vec{v}_s$ olarak verilir. Bu ifade Denklem 2.1'de yerine yazılırsa,

$$\vec{E} = \frac{d}{dt} \left(\vec{J}_s \frac{m}{n_s e^2} \right) \quad (\text{Birinci London Denklemi}) \quad (2.2)$$

ifadesi elde edilir. Denge durumunda akım yoğunluğunun sabit kaldığını düşünülürse süperiletken örnek içerisinde elektrik alan sıfır olur. Elde edilen (2.2) eşitliği, 1. London denklemi olarak adlandırılır.

London teorisi, süper akımların süperiletken örnekler içerisindeki elektrik alan oluşturmadığını gösterdiği gibi, süper akımların manyetik alanla bağıntısını da tanımlar. Denklem 2.2'deki eşitliğin her iki tarafı da $\vec{\nabla}$ ile vektörel olarak çarpılırsa,

$$\vec{\nabla} \times \frac{d\vec{j}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m_s} \vec{\nabla} \times \vec{E} \quad (2.3)$$

sonucu elde edilir. Maxwell denklemlerinin üçüncüsü, $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ eşitliği Denklem (2.3) de yerine yazılırsa:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\vec{\nabla} \times \vec{j} + \frac{n_s e^2}{m_s c} \vec{B}] = 0 \quad (2.4)$$

Elde edilen bu eşitlikte parantez içerisindeki ifade sıfıra eşitlenirse 2. London denklemi elde edilmiş olur:

$$\vec{\nabla} \times \vec{j} = -\frac{n_s e^2}{m_s c} \vec{B} \quad (\text{İkinci London Denklemi}) \quad (2.5)$$

2.1.1 Nüfuz Derinliği

Süperiletkenlerde oluşan yüzey akımları, manyetik alanın maddenin iç noktalarından dışarılanması sonucunu doğurur. Gerçekte bu yüzey akımları sıfır kalınlığa sahip değildir. Tersine bu akımlar yüzeyden maddeye nüfuz ederek, sonlu kalınlıkta bir madde tabakası üzerine dağılırlar. London kardeşler, klasik olarak, süperiletken malzemede elektriksel direncin sıfıra giderken örnek içerisinde manyetik alanın sıfır olduğunu göstermişlerdir. Bununla birlikte süperiletkenlik literatürüne “nüfuz derinliği” terimini kazandırmışlardır. Buna göre, Maxwell denklemlerinin dördüncüsü olan $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}$ eşitliği, $\vec{\nabla}$ operatörü ile vektörel olarak çarpılırsa, $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{\nabla} \times \vec{j}$ ifadesi elde edilir. Bu eşitliği basitleştirmek için

aşağıdaki açılım kullanır:

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) - \nabla^2 \vec{B} \quad (2.6)$$

Yine Maxwell denklemlerinden yararlanarak $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ ifadesi Denklem 2.6'da yerine yazılırsa:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} = -\frac{4\pi}{c} \vec{\nabla} \times \vec{J}_s \quad (2.7)$$

Denklem 2.5'de elde edilen ifade bu eşitliğe eklenirse:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \left(\frac{4\pi e^2 n_s}{c m_s c} \right) \vec{B} \quad (2.8)$$

Parantez içerisindeki sabit ifade, manyetik alan çizgilerinin süperiletken örnek içerisine ne derece girebileceğini belirten ifadedir ve “nüfuz derinliği” olarak adlandırılır.

$$\lambda^2 = \frac{m_s c^2}{4\pi e^2 n_s} \quad (2.9)$$

Sıcaklık arttıkça süper elektronların sayısı azalır ve manyetik alan çizgilerinin süperiletken örnek içerisine girme derinliği artar.

2.2 Ginzburg-Landau Teorisi

Ginzburg-Landau (GL) teorisi, 1950 yılında London teorisine alternatif olarak sunulmuş, süperiletkenler için ilk defa kuantum mekaniksel yaklaşım kullanılan makroskobik bir teoridir. Süperiletken durum, normal duruma göre daha düzenli bir durumu temsil eder ve bu iki durum arasındaki geçiş ikinci dereceden bir faz geçişi olup bir düzen parametresi yardımıyla gösterilir. Ginzburg ve Landau bu teoride, düzen parametresini süperelektronun yoğunluğunu temsil eden $\overline{\psi(\vec{r})}$ etkin dalga fonksiyonu olarak tanımlar, $|\Psi(\vec{r})|^2 = n_s$. GL teorisi çalışmaları, Gibbs serbest

enerjisinin süperelektron yoğunluğu ile değişmesi gerektiğini göstermeye dayanır. Bu düşünce ışığında geçiş sıcaklığı yakınlarında, manyetik alan olmaksızın, çok küçük düzen parametresi ile serbest enerjinin seriye açılması göz önünde bulundurulursa;

$$\alpha\psi + \beta\psi|\psi|^2 + \frac{1}{2m}(i\hbar\nabla + \frac{2e}{c}A)^2\psi = 0 \quad (2.10)$$

birinci Ginzburg-Landau denklemi elde edilir. Parantez içerisindeki ifade dikkate alınır,

$$\left(i\hbar\nabla\psi + \frac{2e}{c}A\psi\right)n = 0 \quad (2.11)$$

ψ için yazılmış Schrödinger denkleminin benzerlik gösterir. Burada n süperiletkenin yüzeyinin normal vektörüdür. Benzer şekilde Gibbs serbest enerjisinin minimize edilmesinden, süper akım yoğunluğu için,

$$\vec{J}_s = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{2e^2}{mc}A|\psi|^2 \quad (2.12)$$

olarak bulunur. Bu denklem Ginzburg-Landau teorisinin ikinci denklemi olarak adlandırılır. Birinci Ginzburg-Landau denkleminde $\vec{A}=0$ ve $\beta|\psi|^2 \ll \alpha$ olarak kabul edilirse,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = \alpha\psi \quad (2.13)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklemin çözümü ise $\exp(ix/\sqrt{\hbar^2/2m\alpha})$ olarak bulunur. Parantez içerisindeki ifade süperiletkenlere özgü bir parametre olan eşyuum (koherens) uzunluğunu verir ve ξ ile gösterilir. Bununla birlikte, London nüfuz derinliğinin eşyuum uzunluğuna oranı, κ Ginzburg-Landau parametresini verir.

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} = \left(\frac{mc}{q\hbar} \cdot \frac{\beta}{2\pi}\right)^{1/2} \quad (2.14)$$

I. tip süperiletkenlerde koherens uzunluğu nüfuz derinliğinden büyüktür ($\xi > \lambda$). II. tip süperiletkenlerde ise tersi durum söz konusudur ($\lambda > \xi$). Bu nedenle II. tip süperiletkenlerde girdaplı hal meydana gelir.

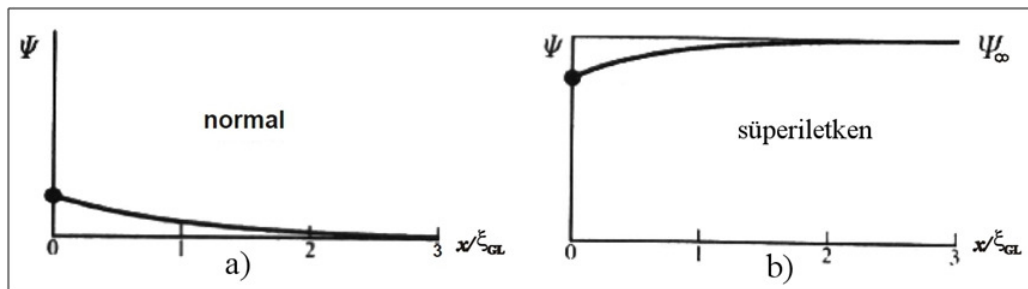
GL teorisi kritik sıcaklık civarında, örneğin $(T_c - T) \ll T_c$ olduğu durumlarda, geçerlidir. Çünkü bu teori normal durum ile süperiletkenlik durumu arasında meydana gelen ikinci dereceden faz geçişine dayalı bir teoridir. Ayrıca teori T_c 'ye çok yakın sıcaklıklarda geçerliliğini yitirir.

2.2.1 Eşuyum Uzunluğu

Manyetik alan uygulanmadan, geçiş sıcaklığının hemen üzerinde bir sıcaklığa sahip süperiletken göz önüne alınsın. Denklem (2.13)'deki denklemin çözümünden

$$\xi = \sqrt{\hbar^2 / 2m\alpha} \quad (2.15)$$

eşuyum uzunluğu olarak ifade edilen terim ortaya çıkar. Bilindiği gibi ψ düzen parametresinin T_c üzerinde sıfır olması beklenir. Denklem (2.13) çözümünde, karışık hal noktasından uzaklaştığında ψ 'nin üstel bir şekilde azaldığı, büyük x/ξ değeri için sıfır denge noktasına ulaştığı görülür.



Şekil 2.1 Manyetik alan olmadan $\psi(x)$ düzen parametresinin a) T_c üzerinde b) T_c altındaki davranışı

Benzer şekilde manyetik alan olmaksızın, bu kez T_c 'nin hemen altında bir sıcaklığa sahip süperiletken göz önünde bulundursun. Bazı noktalarda $\psi_0 = \sqrt{|\alpha|/\beta}$ dengedeki düzen parametresinin küçük $\delta\psi$ değişimi incelenirse,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\delta\psi + (\alpha + 3\beta\psi_0^2)\delta\psi = 0 \quad (2.16)$$

$$\nabla^2\delta\psi = 2\delta\psi/\xi^2 \quad (2.17)$$

karmaşık halden uzaklaştığında ψ düzen parametresi $\xi/\sqrt{2}$ karakteristik uzunluğu ile azalarak denge haline ulaşır. Sonuç olarak eşuyum uzunluğu, süperiletken durumun yaratılabildiği veya ortadan kaldırılabilirdiği en küçük boyut olarak tanımlanabilir. Bu ifadeye dayanarak eşuyum uzunluğu büyük olan malzemelerin diğerlerine göre daha iyi bir süperiletkendir.

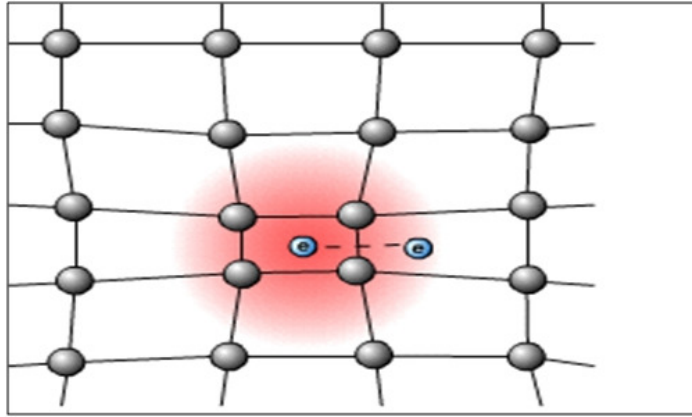
2.3 BCS Teorisi

1957 yılına kadar ortaya atılan teorilerde süperiletken özellik gösteren malzemelerin davranışları matematiksel olarak açıklanmaya çalışıldı. London teorisi 'nüfuz derinliği', Ginzburg-Landau teorisi de 'eşuyum uzunluğu' terimlerini literatüre kazandırmış olsa da süperiletkenlik mekanizmasının nasıl işlediğini açıklamaya yeterli olmadı. Bu tarihte John Bardeen, Leon Cooper ve John R. Schrieffer tarafından ortaya atılan makroskobik teori, düşük sıcaklıklarda süperiletken sistemin nasıl işlediğini açıklama başarısı göstermiştir (Cooper ve diğer., 1957). Üç bilim insanının soyisimlerinden esinlenerek bu teoriye 'BCS teorisi' denilmiş ve 1972 yılında onlara Nobel ödülünü kazandırmıştır.

İzotop etkisinin keşfinden sonra örgü iyonlarının süperiletkenlik mekanizmasında önemli bir rol oynadığı görülmüş ve çalışmalar bu konu üzerinde yoğunlaşmıştır. Frohlich, süperakımı taşıyan elektronların titreşen örgü ile arasındaki elektron-fonon etkileşiminin süperiletken durumu oluşturduğunu düşünüyordu. BCS teorisi de bu temele dayanır.

Coulomb yasası gereği elektronların birbirini itmesi gerekir. Ancak Cooper, elektron-fonon etkileşimini göz önünde bulundurduğunda elektronların birbirlerini çekebileceğini düşündü. Bu düşünce altında, tek bir elektron, pozitif yüklü örgü iyonu ile etkileşerek, örgü yapısında kısa süreli bozulmaya neden olur. Örgüdeki

değişim o noktadaki pozitif yük yoğunluğunu artırır. Bununla birlikte elektron ve fonon zayıf bir şekilde hareket edecek momentum kazanır ve bu momentum örgü boyunca taşınır. Yük yoğunluğundaki değişim dengelenmeden etraftaki başka bir elektron o bölgeye çekilir. Buradaki net etki, pozitif iyon aracılığı ile iki elektron arasında bir çekim kuvveti ortaya çıkarır. Bunun sonucunda zıt momentumlu ve spinli iki elektron “Cooper çifti”ni oluşturacak şekilde süperakımı taşır. Sıfır spine sahip sistem bozon gibi davranır ve aynı kuantum durumlarına sahip olabilir. Örgü içerisinde elektronların bu şekilde hareket etmesinde fononların etkisinden dolayı bu olay “fonon aracılıklı mekanizma” olarak da adlandırılır.



Şekil 2.2 Cooper çiftinin oluşumu

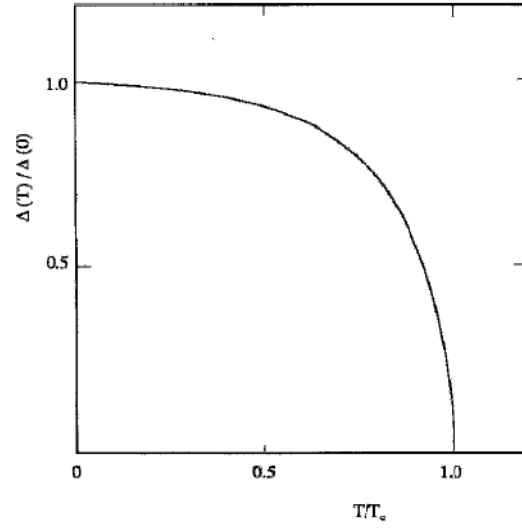
Örgü iyonları sıcaklıkla doğru orantılı olarak titreşir. Mutlak sıfır civarında örgü iyonlarının titreşimi giderek yavaşlar, kritik sıcaklık noktasına yaklaşıldığında ise titreşimler hızlanır. Örgü iyonlarındaki bu hızlı titreşim, Cooper çifti elektronlarına çarparak, iki elektron arasındaki çekici kuvvetin ortadan kalkmasına neden olabilir. Böylece elektronlar örgü içerisinde “çiftler takımı” olarak hareket edemez. Bu durum süperiletken özelliğin ortadan kalkmasına neden olur.

Elektronlar arasındaki çekici etkileşme, yeni bir taban durumun ve bu taban durum ile uyarılmış enerji durumları arasında bir enerji aralığının ortaya çıkmasına neden olur. Sıcaklık arttıkça enerji aralığı azalır. Bu aralık mutlak sıfır civarında en yüksek değerine ulaşırken, T_c ve üzerindeki sıcaklıkta sıfıra gider. Malzeme süperiletken durumdan normal iletken durumuna geçer.

Süperiletken bir malzeme Fermi enerjisi sınırında,

$$E_g = 2\Delta(0) = 3,5k_B T_c \quad (2.18)$$

boyutunda bir süperiletkenlik enerji aralığına sahiptir. Bu ifade Cooper çiftlerinin bağlanma enerjisine eşittir. Denklem (2.18) geniş aralığa sahip bir süperiletken aynı zamanda yüksek kritik sıcaklığa sahip olduğunu gösterir.



Şekil 2.3 Enerji aralığının sıcaklık bağımlılığı
(Poole, 2007)

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL YÖNTEMLER

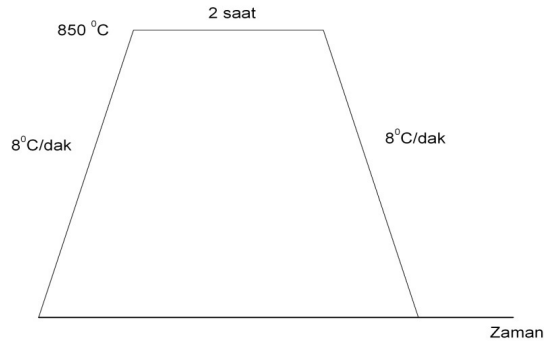
3.1 Süperiletken Malzeme Hazırlama Teknikleri

Süperiletkenler amaca yönelik olarak değişik yöntemlerle hazırlanmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları, katıhal tepkime yöntemi (solid state reaction method), çözelti-jel yöntemi (sol-gel method), cam seramik yöntemi, ince ve kalın film üretme (thin film) yöntemleridir.

3.2 Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada örneklerin hazırlanması için katıhal reaksiyon yöntemi kullanıldı. Başlangıç maddeleri olarak %99,99 saflıkta MgB_2 , %99,99 saflıkta Sb_2O_3 , %99,95 saflıkta Ag_2O ve %99,00 saflıkta PbO tozları kullanılmıştır.

$(MgB_2)_{1-x}(Sb_2O_3)_x$, $(MgB_2)_{1-x}(Ag_2O)_x$, $(MgB_2)_{1-x}(PbO)_x$ ($x= 0,00; 0,01; 0,02; 0,03$) olmak üzere, gerekli molar hesaplar yapıldıktan sonra her bir x değeri için 2,5 g kompozisyon hazırlandı. Tespit edilen madde miktarları homojen karışım elde etmek için, oda sıcaklığında agat havanda 45 dakika düzenli şekilde öğütüldü. Elde edilen koyu siyah renkli toz karışımlara 8 ton/cm^2 basınç uygulanarak 13 mm çapında külçe örnekler elde edildi. Bu işlem her bir karışım için ayrı ayrı uygulandı. Ortaya çıkan külçe örnekler alümina (Al_2O_3) kaplar içerisine dikkatli bir şekilde yerleştirildi. Isıl işlemler için Protherm (PTF 12/50/450) model tüp fırın kullanıldı. Külçe haline getirilen örneklere iki farklı ortamda sıcaklık işlemleri uygulandı. Ag_2O ve PbO katkılı örnekler hava ortamında, Sb_2O_3 katkılı örnekler ise vakuma alınmış (10^{-4} bar) quartz tüp içerisinde ısıl işleme tabi bırakıldı. Tüm örnekler oda sıcaklığından $850^\circ C$ ye $8^\circ C/dak$ oranıyla ısıtılmış, bu sıcaklıkta 2 saat bekletildikten sonra yine aynı oranda oda sıcaklığına soğutulmaya bırakılmıştır.



Şekil 3.1 850 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle ısıl işlem uygulanan örneklerin sıcaklık-zaman profilleri

3.3 X Işını Toz Kırınım Ölçümleri

X ışını kırınım deseni, malzemenin kristal yapısı, örgü parametreleri, safsızlık fazları vb. hakkında bilgi verir. λ dalga boyuna sahip ışın ile örgü aralığının incelenmesine “kırınım” denir. $n\lambda = 2d\sin\theta$ Bragg kırınım koşulunu sağlayan bir x ışını demeti, örnek üzerine gönderildiğinde kristal tarafından kırınıma uğrar. Elde edilen kırınım verileri bilgisayarda işlenerek örneğin yapısı hakkında birçok bilgiyi ortaya çıkarır. XRD ölçüm sistemi, x ışını tüpü, gonyometre ve bağlantı ünitesi olmak üzere üç temel ünitelerden oluşur.

X ışını toz kırınımı, kristal yapıların incelenmesinde önemli bir tekniktir. Hazırladığımız külçe örneklerin yüzeyi düzgünce zımparalandıktan sonra agat havanda tekrardan homojen toz karışım haline gelene kadar öğütülmüştür. Elde edilen bu toz karışım özel cam plakaların arasına sıkıştırılarak difraktometrenin içerisine yerleştirilmiştir.

Cihaz içerisine yerleştirilen bu toz karışımların x ışını kırınım desenleri, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Araştırma Merkezi'nde bulunan Philips X'Pert Pro (Şekil 3.2.a) model cihazıyla, oda sıcaklığında $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) x ışını kullanılarak, $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında, $3^\circ/\text{dak}$ sabit hızla taranarak alınmıştır. Elde edilen veriler “X Powder” adlı paket programı ile yorumlanmıştır.

3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu Analizi

Hazırlanan örneklerde kristallerin boyutları mikroskopla ayırt edilemeyecek kadar küçüktür. Tanecik boyutları ısıtma işlemleri sırasında değişse de çoğu 1µm büyüklüğüne sahiptir. Bu durumda devreye yüksek voltaj altında hızlandırılmış elektronların örneğe çarpma ve yansıma temeline dayanan “taramalı elektron mikroskobu” girer. Elektronlar ile örnek atomları arasında meydana gelen girişimler sonucu oluşan etkiler, alıcılar tarafından toplanır ve bilgisayar ekranına yansıtılır.

Bu çalışmada, örneklerin mikro yapılarının incelenmesi İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Malzeme Araştırma Merkezi’nde bulunan Philips XL-30S FEG (Şekil 3.2.b) model taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Bu sistem tamamen dijital olup tüm kontrolleri bilgisayar ile sağlanmaktadır. 20x den 800.000x e kadar büyütme özelliğine sahiptir ve hızlandırma voltajı 0,2 ile 30 KeV arasında değişmektedir.

Hazırlanan külçe örnekler, taramalı elektron mikroskobu cihazına sığacak kadar küçültüldükten sonra özel karbon yapıştırıcılarla metal plakalar üzerine yerleştirildi. Cihaz vakuma alındıktan sonra örneklerin yüzey mikro yapı analizi yapıldı.



Şekil 3.2.a Philips X'Pert Pro XRD cihazı



Şekil 3.2.b Philips XL-30S FEG SEM cihazı

3.5 Yoğunluk Ölçümü

Farklı katkı atomlarına ve oranlarına sahip MgB₂ örneklerinin yoğunluklarının ölçümü Arshimed Prensibi'ne dayanmaktadır. Saf su ve hava ortamındaki ağırlıklarından yola çıkılarak bazı sabitler yardımıyla örneklerin yoğunlukları kolayca ölçülür. Bu çerçevede,

$$\rho = \frac{W(h)[\rho(s)-\rho(h)]}{0,99983[W(s)-W(h)]} + \rho(h) \quad \rho(h)=0,0012 \text{ g/cm}^3 \quad (3.1)$$

eşitliği ile malzemelerin yoğunlukları hesaplandı. Tüm bu ağırlık ölçümleri Scaltec SBA 31 model $\pm 0,0001$ hassasiyetli tartı da yapılmıştır.

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL SONUÇLARIN ANALİZİ

Bu bölümde Sb_2O_3 , Ag_2O ve PbO katkıları yapılmış MgB_2 sisteminin değişimi x ışını kırınımı sonuçları, taramalı elektron mikroskop görüntükleri ve yoğunluk verileri ile incelenmiştir.

4.1 X Işını Kırınımı Sonuçları

4.1.1 $(MgB_2)_{1-x}(Sb_2O_3)_x$ ($x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03$) Örnekleri İçin XRD Analizi

Örneklerin x ışını kırınım desenleri saf MgB_2 referans alınarak incelenmiştir. Elde edilen MgB_2 bileşiğinin örgü parametreleri yaklaşık $a=3,0861 \text{ \AA}$ ve $c=3,5299 \text{ \AA}$ olarak hesaplandı. Bu sonuçlar literatürdeki sonuçlarla uyum içerisindedir (Akimitsu ve diğer., 2001). Saf MgB_2 'ye ait 2θ , d , şiddet ve hkl değerleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Saf MgB_2 için hesaplanan bazı parametreler

2θ (Derece)	d (\AA)	Şiddet	h	k	l
25,27	3,521	4,0	0	0	1
33,48	2,674	26,0	1	0	0
42,41	2,130	100,0	1	0	1
51,88	1,761	12,0	0	0	2
59,89	1,543	21,0	1	1	0
63,17	1,471	11,0	1	0	2
66,04	1,414	5,0	1	1	1
70,40	1,336	4,0	2	0	0
76,13	1,249	11,0	2	0	1

Sb_2O_3 katkılamaında MgB_2 pikleriyle birlikte, MgO , Sb , Mg_3Sb_2 pikleri de görülmüştür. Artan katkılama oranıyla safsızlık piklerinin şiddeti artarak daha belirgin duruma gelmiştir.

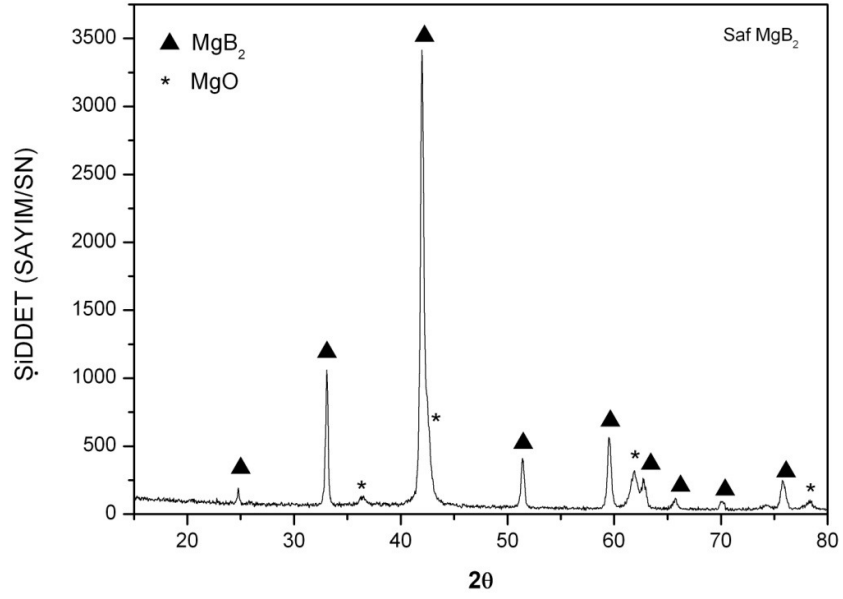
Katkısız hazırlanan örneklerde MgB_2 baskın faz, MgO de safsızlık fazı olarak görülmektedir (Şekil 4.1). Bu iki fazdan farklı olan başka bir faz gözlemlenmemiştir. Vakuma alınmış quartz tüp içerisinde hazırlanan bu örneklerde, ısıl işlem sırasında buharlaşan Mg , tüp içerisinde az da olsa kalan hava ile etkileşip MgO safsızlık fazını oluşturduğu tahmin ediliyor.

Hazırlanan $x=0,01$ katkılı örneklerde ise MgB_2 ve MgO fazlarına ek olarak Sb safsızlık fazı da görülmektedir (Şekil 4.2). MgB_2 yine baskın faz konumundadır ancak MgO pik şiddetleri de artmaktadır. Buharlaşan Mg 'nin hava ile etkileşmesine ek olarak sisteme dahil edilen Sb_2O_3 bileşiği ile tepkimeye girmesi de bu pikteki artışın nedeni olarak gösterilebilir. Sb^{3+} iyonu ($r_{Sb}=76$ pm), Mg^{2+} ($r_{Mg}=72$ pm) iyonundan ve B^+ ($r_B=27$ pm) iyonundan daha büyük bir iyonik yarıçapa sahiptir. Sb^{3+} iyonlarının MgB_2 sisteminde az miktarda yer alması bile örgü yapısında önemli değişikliklere neden olur.

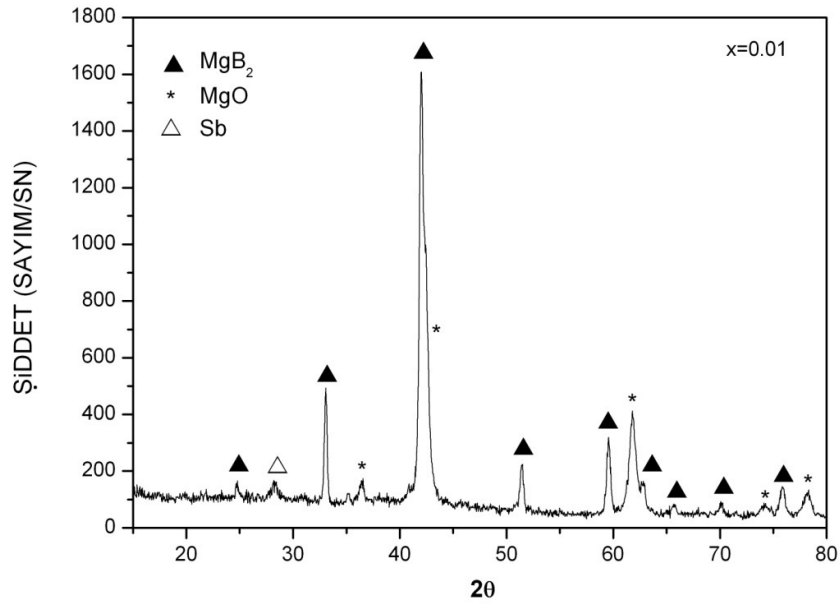
$x=0,02$ oranıyla hazırlanan örneklerde ise MgB_2 fazıyla birlikte MgO , Sb ve Mg_3Sb_2 safsızlık fazları gözlemlenmiştir (Şekil 4.3). Artan katkılama oranıyla MgO pik şiddeti hızla yükselmiş ve sistemde baskın konuma gelmiştir. Bu düzeyde Sb_2O_3 katkılama yapıldığında, MgB_2 sisteminden buharlaşarak ayrılan Mg 'nin büyük bir kısmı havadaki oksijen ile tepkimeye girmekte, kalan kısmı da Sb iyonlarıyla etkileşerek Mg_3Sb_2 safsızlık fazını oluşturmaktadır. MgB_2 sistemine bu değerde katkılama yapmak bileşiğin gözlemlendiği piklerinin genişliği arttırmaktadır. Bu da örneğin kalitesini düşürmektedir.

$(MgB_2)_{0,97}(Sb_2O_3)_{0,03}$ formunda hazırlanan örneklerin x ışını kırınım deseninde, MgB_2 pik şiddeti giderek azalmaktadır (Şekil 4.4). Artan katkılama oranının MgO fazının oluşmasında ve gelişmesinde önemli rol oynadığı söylenebilir. Buharlaşan Mg 'nin katkı maddesiyle etkileşip Mg_3Sb_2 fazını oluşturduğu burada da

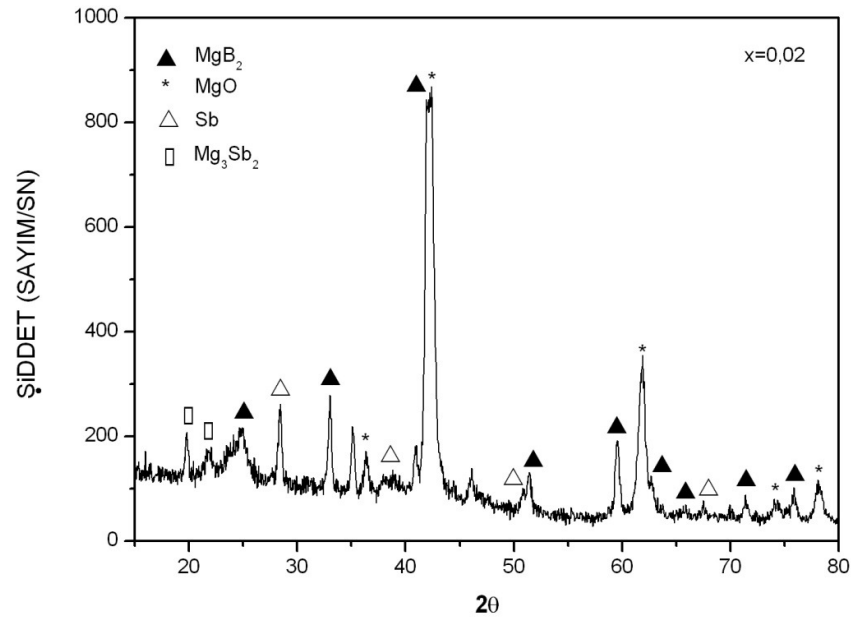
görülmektedir. Mg ile etkileşmeyen Sb safsızlık fazı da yine gözlemlenmiştir.



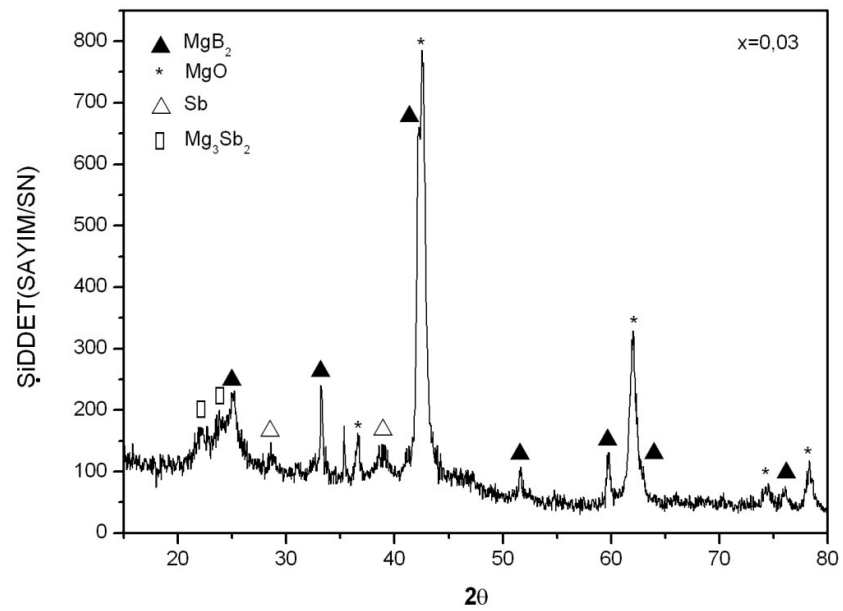
Şekil 4.1 Saf MgB_2 örneğine ait XRD grafiği (Sb_2O_3 katkısı için)



Şekil 4.2 $(MgB_2)_{0.99}(Sb_2O_3)_{0.01}$ bileşiğine ait XRD grafiği

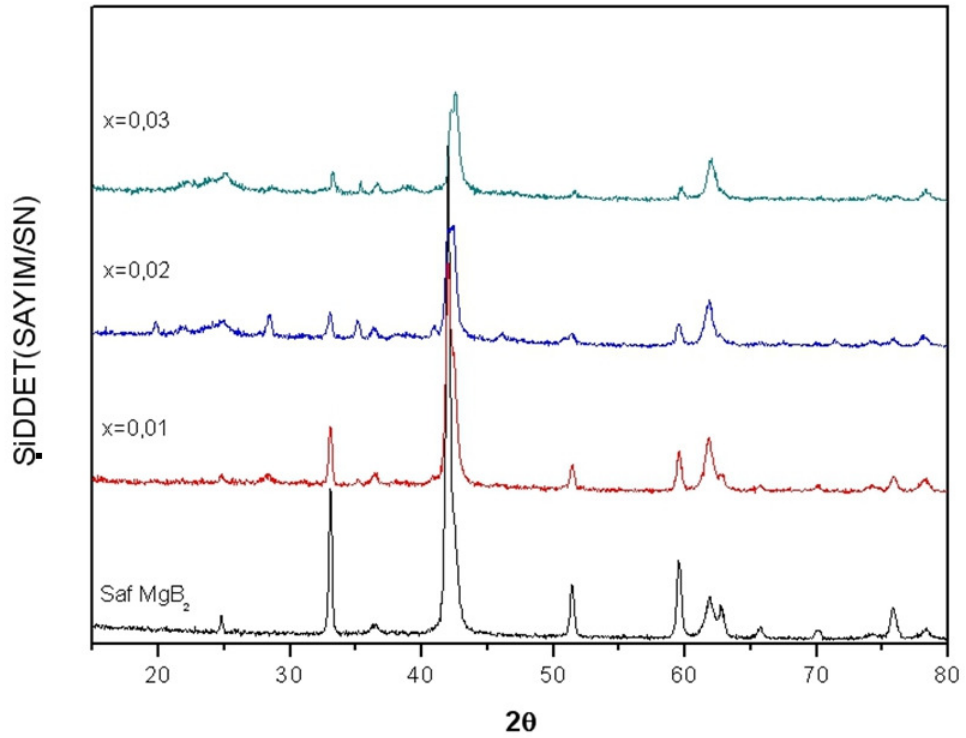


Şekil 4.3 $(\text{MgB}_2)_{0,98}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,02}$ bileşiğine ait XRD grafiği



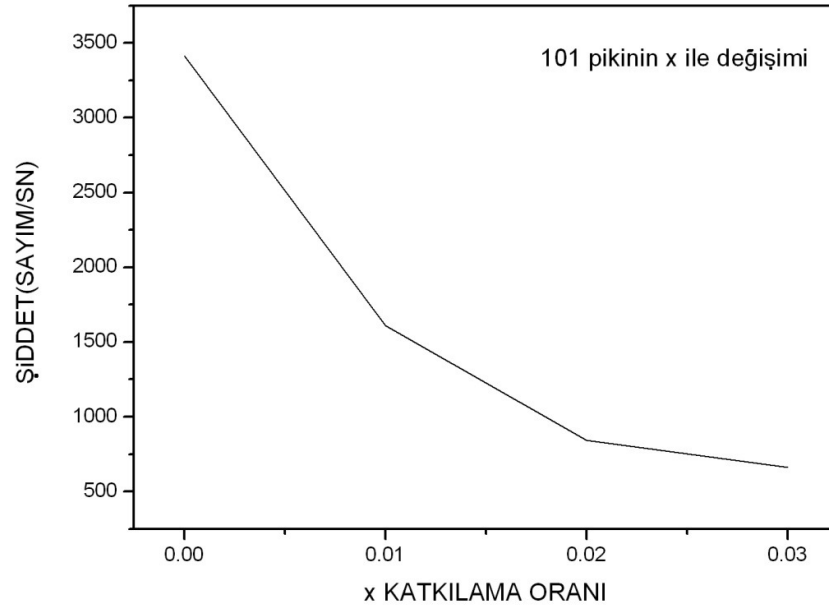
Şekil 4.4 $(\text{MgB}_2)_{0,97}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_{0,03}$ bileşiğine ait XRD grafiği

Hazırlanan saf ve katkılı MgB_2 örneklerinde en fazla görülen MgO safsızlık fazını sentezleme işlemi sırasında hariç tutmak çok zordur. MgB_2 'nin keşfinden bugüne yapılan tüm çalışmalarda en sık rastlanan safsızlık fazı MgO 'dur (Zhang ve diğer., 2009). $x=0,00$; $0,01$; $0,02$; $0,03$ katkı oranlarında hazırlanan örneklerin x ışını kırınım grafikleri tek bir şekil üzerinde gösterilerek katkılama ile değişimin nasıl olduğunu açıkça sergilenmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 $(MgB_2)_{1-x}(Sb_2O_3)_x$ $x=0,00$; $0,01$; $0,02$; $0,03$ sisteminde hazırlanan tüm örnekler için x ışını kırınım grafikleri

MgB_2 'nin $42,41^\circ$ de görülen $[101]$ indisli piklerinin katkılama ile değişimi Şekil 4.6'da verilmiştir. Bu pik değeri 100'lük değerdedir ve MgB_2 bileşiğinin en baskın pikidir. Buna göre Sb_2O_3 katkısı, MgB_2 bileşiğine ait pikleri hızla azalmaktadır. Isıl işlem sırasında sistemden ayrılan Mg, katkı atomlarıyla ve havadaki oksijen ile etkileştiği tahmin edilmektedir. Bu nedenle stokiyometri bozulmakta ve MgB_2 bileşiğine ait piklerin şiddetleri azalmaktadır.



Şekil 4.6 MgB₂ bileşiğine ait [101] indisli pikinin katkılama ile değişimi

4.1.2 (MgB₂)_{1-x}(Ag₂O)_x (x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03) Örnekleri İçin XRD Analizi

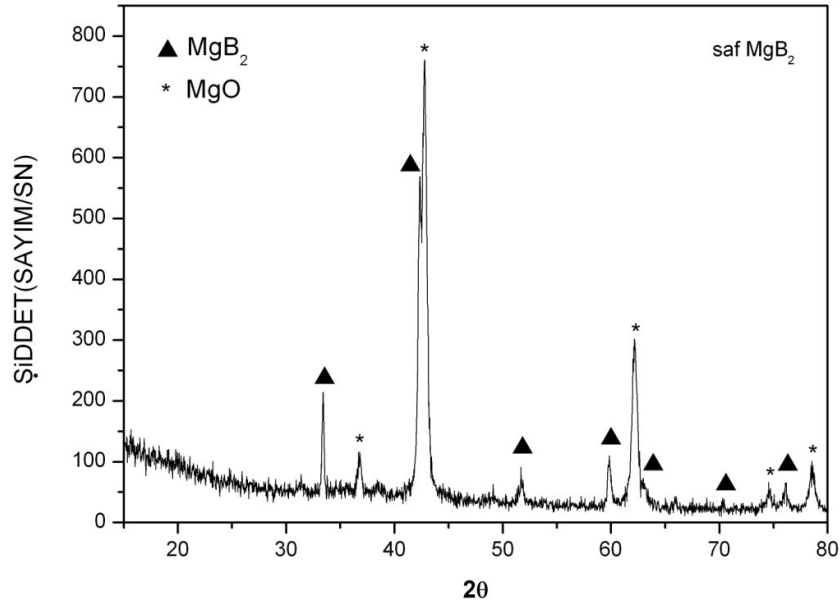
Sb₂O₃ katkılı örneklerin aksine, Ag₂O katkılı örnekler açık hava ortamında hazırlanmıştır. MgB₂'nin erime sıcaklığı 800 °C dir. Bununla birlikte Ag₂O bileşiğinin erime sıcaklığı 280 °C dir. Beklendiği gibi yüksek sıcaklıklarda MgB₂ sisteminden ayrılan Mg, havadaki oksijen ile etkileşerek MgO safsızlık fazını oluşturmaktadır. Katkisız örneklerde MgB₂ ve MgO fazları dışında başka bir faz gözlemlenmemiştir (Şekil 4.7). Ancak vakuma alınmış ortamda hazırlanan örneklerin aksine bu sistemde MgO baskın faz konumundadır.

x=0,01 katkılı örneklerde MgB₂ ve MgO fazlarının yanı sıra Ag ve MgAg safsızlık fazları da oluşmuştur (Şekil 4.8). Ag₂O'nun düşük erime sıcaklığından dolayı sisteminden ayrılan Ag, Mg ile etkileşerek MgAg safsızlık fazını oluşturduğu görülmüştür. Katkisız örneğe kıyasla MgB₂ ve MgO piklerinin şiddetleri azalmaktadır. Ag⁺ iyonu yaklaşık 115 pm'lik iyonik yarıçapa sahiptir. Mg²⁺ (r_{Mg}=72

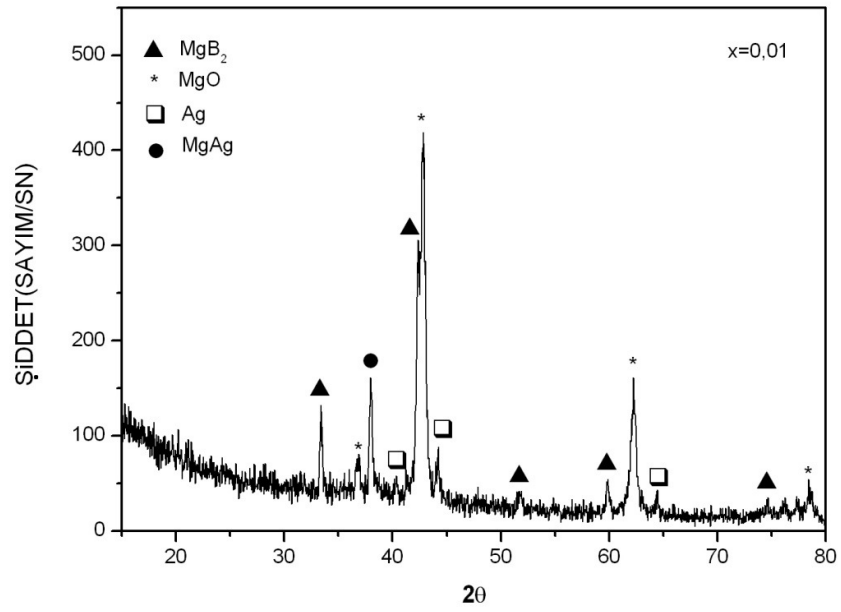
pm) iyonu ve B^+ ($r_B=27$ pm) iyonu göz önüne alındığında, az miktarda Ag^+ bile MgB_2 sistemine dahil olması örgü yapısında önemli deformasyona neden olabilir.

$x=0,02$ katkılı örneklerde ise $MgAg$ safsızlık fazı oluşumunun giderek artmakta olduğu görülmüştür (Şekil 4.9). Ayrıca sistemde Mg ile etkileşmeyen Ag 'nin de safsızlık fazı olarak oluştuğunu söylemek gerekir. MgB_2 ve MgO piklerinin şiddetlerinde bir miktar azalma gözlemlendi. Burada dikkat edilmesi gerek durum Mg , MgB_2 formunda oluşmadan önce Ag ile etkileşerek $MgAg$ bileşiğini oluşturmaktadır.

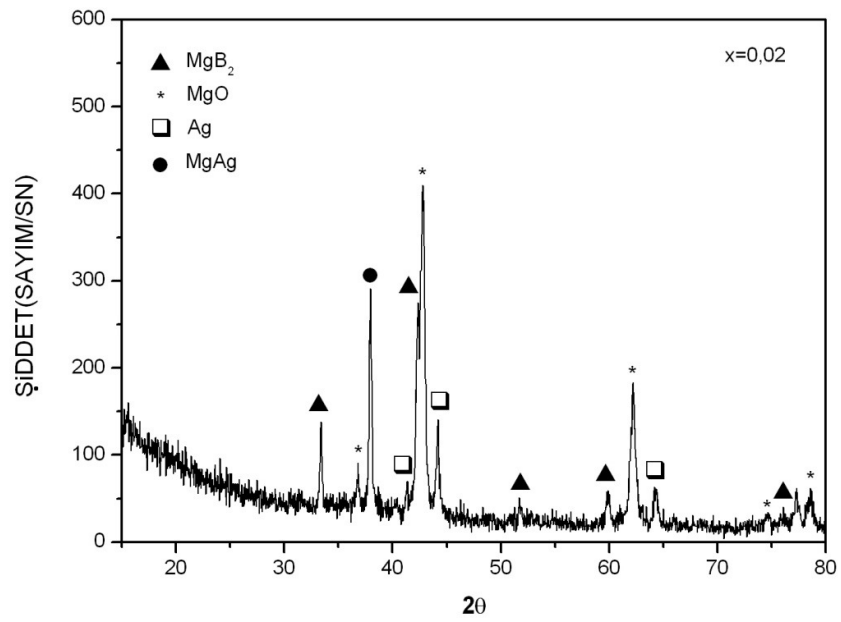
Katkılama oranının bir miktar daha artırıldığı ($x=0,03$) örneklerde ise MgB_2 fazında bir miktar artış söz konusudur (Şekil 4.10). Safsızlık fazları bu katkılama seviyesinde de oluşmaktadır. $MgAg$ safsızlık fazı baskın duruma geçmesine rağmen MgB_2 oluşumuna öncülük etmektedir. Bu çalışmada katkılanan madde oksijen içermesine rağmen (Ag_2O), literatürde sadece Ag katkılı hazırlanan örneklerde de aynı katkılama oranında benzer durumun oluştuğu gözlenmiştir (Yan ve diğer., 2010).



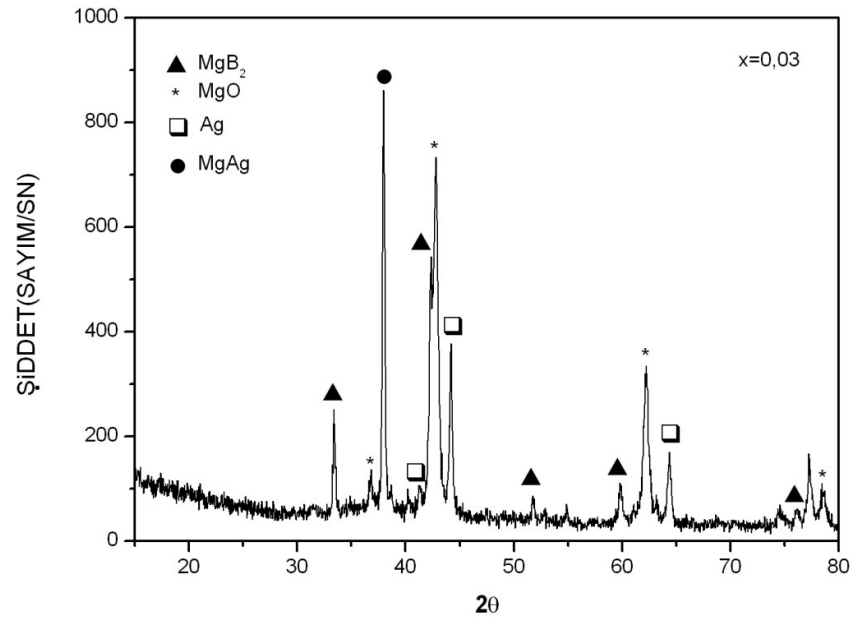
Şekil 4.7 Saf MgB_2 için XRD grafiği (Ag_2O katkılanması)



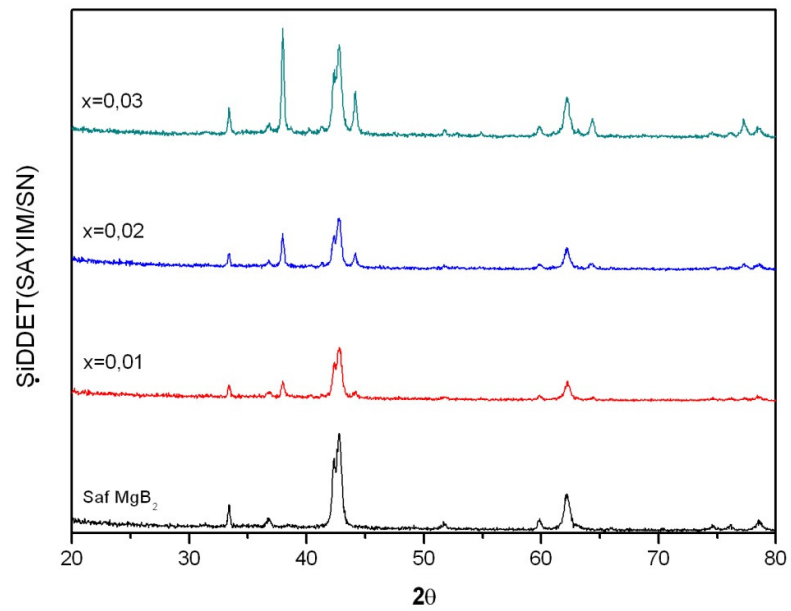
Şekil 4.8 $(\text{MgB}_2)_{0.99}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.01}$ bileşiğine ait XRD grafiği



Şekil 4.9 $(\text{MgB}_2)_{0.98}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.02}$ bileşiğine ait XRD grafiği



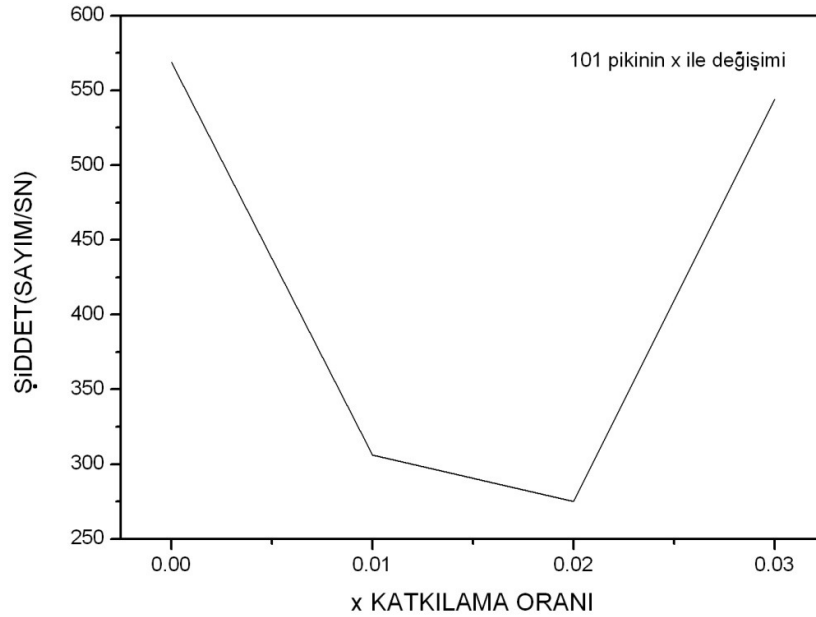
Şekil 4.10 $(\text{MgB}_2)_{0.97}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.03}$ bileşiğine ait XRD grafiği



Şekil 4.11 $(\text{MgB}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$ $x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03$ sisteminde hazırlanan tüm örnekler için x ışını kırınım grafikleri

Hazırlanan saf ve katkılı MgB_2 örneklerinde en fazla görülen MgO ve $MgAg$ safsızlık fazlarıdır. $x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03$ katkı oranlarında hazırlanan örneklerin x ışını kırınım grafikleri tek bir şekil üzerinde gösterilerek katkılama ile değişimin nasıl olduğunu açıkça sergilenmiştir (Şekil 4.11).

MgB_2 'nin $42,41^\circ$ de görülen [101] indisli piklerinin katkılama ile değişimi Şekil 4.12'de verilmiştir. Bu pik değeri 100'lük değerdedir ve MgB_2 bileşiğinin en baskın pikidir. $x=0,00; 0,01; 0,02$ aralığında azalmaya başlayan pik şiddeti $x=0,03$ oranında katkılamada keskin bir şekilde artmıştır. Bu artış, Mg'nin MgB_2 fazını oluşturmadan önce Ag ile etkileşmesine bağlanabilir. Uygulanan ısı işlem sırasında sistemdeki Mg kaybından dolayı oluşan Mg_yAg_{1-y} bileşiği B ile etkileşerek $MgAg + MgB_2$ yi oluşturmaktadır (Yan ve diğer., 2010). Bu durumda MgB_2 fazındaki artışı açıklamaktadır.



Şekil 4.12 MgB_2 bileşiğine ait [101] indisli pikinin katkılama ile değişimi

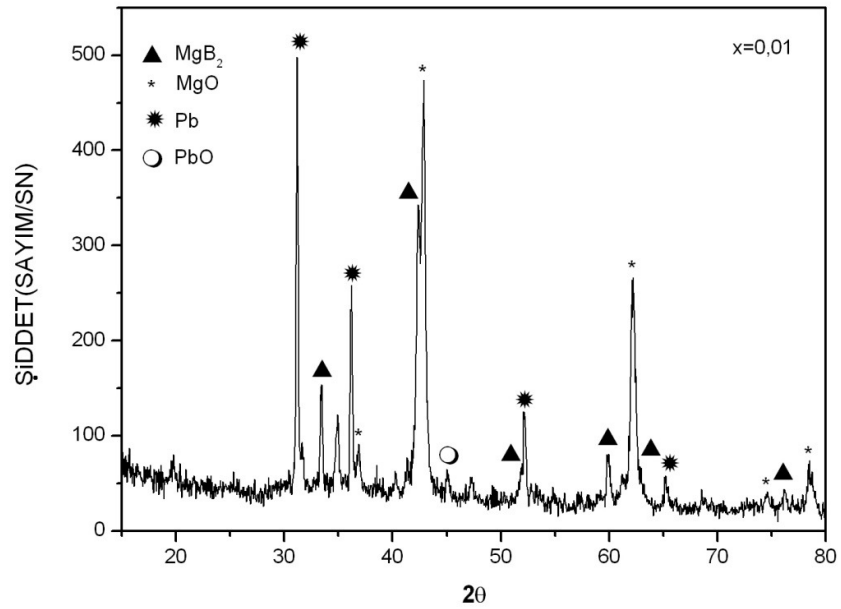
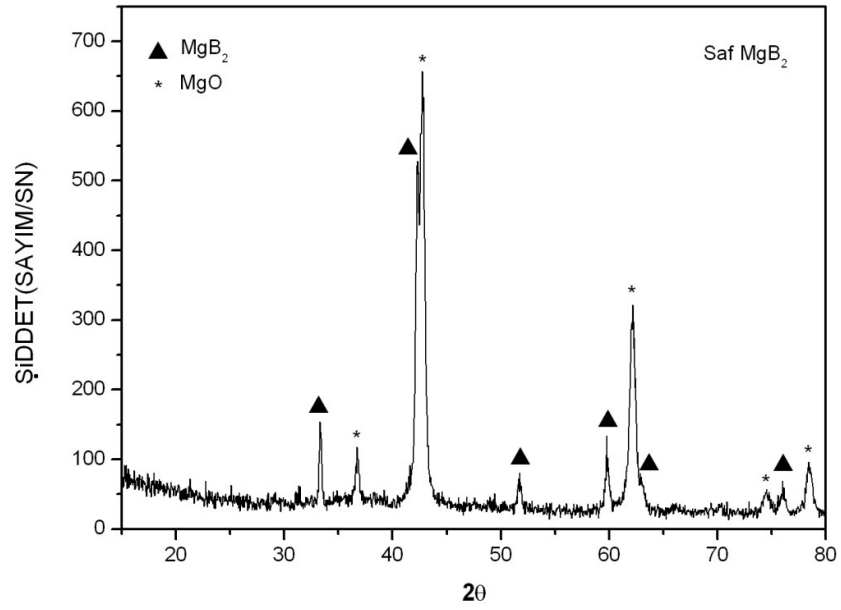
4.1.3 $(MgB_2)_{1-x}(PbO)_x$ ($x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03$) Örnekleri İçin XRD Analizi

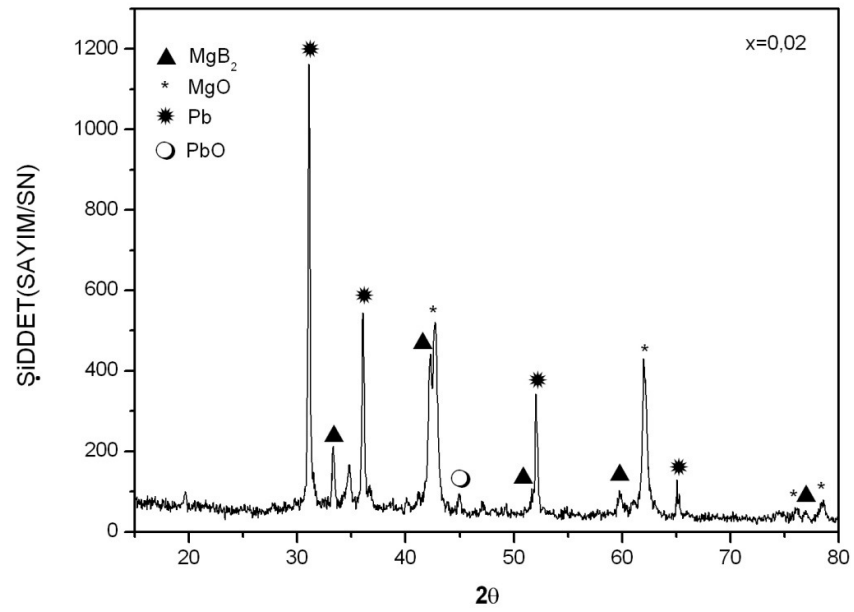
Sb_2O_3 katkılı örneklerin aksine, PbO katkılı örnekler açık hava ortamında hazırlanmıştır. MgB_2 'nin erime sıcaklığı $800\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Bununla birlikte PbO bileşiğinin erime sıcaklığı $880\text{ }^\circ\text{C}$ dir. Beklendiği gibi yüksek sıcaklıklarda MgB_2 sisteminden ayrılan Mg, havadaki oksijen ile etkileşerek MgO safsızlık fazını oluşturmaktadır. Katkisız örneklerde MgB_2 ve MgO fazları dışında başka bir faz gözlemlenmemiştir (Şekil 4.13). Ancak vakuma alınmış ortamda hazırlanan örneklerin aksine bu sistemde MgO baskın faz konumundadır.

$(MgB_2)_{0,99}(PbO)_{0,01}$ formunda hazırlanan örneklerde Pb safsızlık fazının MgB_2 ile etkileşmeden baskın faz durumuna geçtiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.13). Saf örnekler göre MgB_2 fazının hızla azaldığı görülür. MgO pik şiddetlerinin de azaldığı gözlemlenmiştir. PbO katkısı, MgB_2 sisteminde bol miktarda safsızlık fazı oluşturarak, yapıyı çok fazlı duruma getirmiştir. Pb^{2+} iyonu 119 pm 'lik iyonik yarıçapa sahiptir. Mg^{2+} ($r_{Mg}=72\text{ pm}$) iyonu ve B^+ ($r_B=27\text{ pm}$) iyonu göz önüne alındığında, az miktarda Pb^{2+} bile MgB_2 sistemine dahil olması örgü yapısında önemli deformasyona neden olabilir.

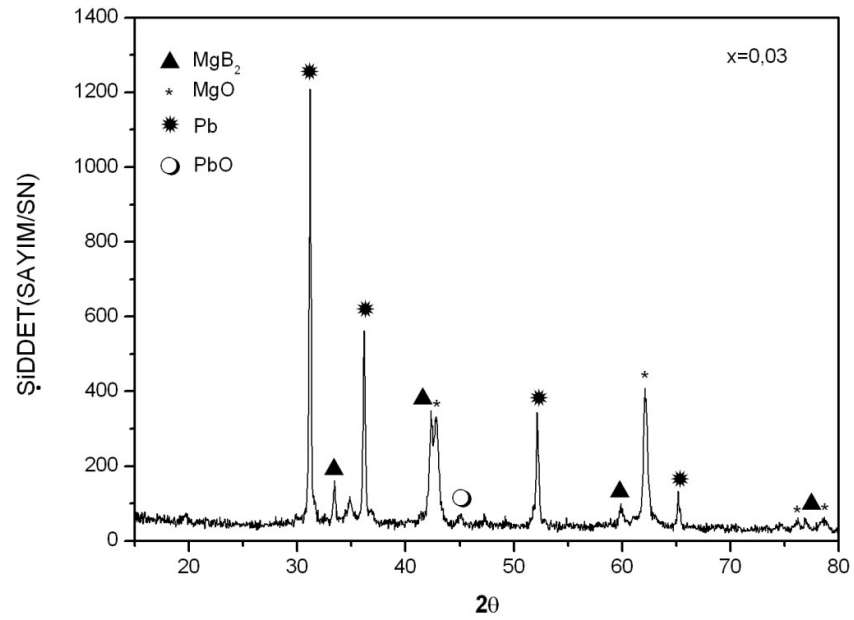
$(MgB_2)_{0,98}(PbO)_{0,02}$ formunda hazırlanan örneklerin XRD grafiklerinde de Pb'nin baskın faz olarak sistemde yer aldığı görülür (Şekil 4.14). $x=0,01$ katkılı örnekler oranla MgB_2 pik şiddetlerinde bir miktar artış görüldü. Ancak bunun sistemin çok fazlılığını önleyemediğini belirtmek gerekir.

$x=0,03$ oranında katkılı örneklerin x ışını kırınım desenlerinde Pb'nin tamamen baskın duruma geldiği görülür (Şekil 4.15). MgB_2 'ye ait fazların şiddetleri, $x=0,02$ oranında elde edilen yükselişin aksine düşüş göstermektedir. Başlangıçta varlığı görülen $51,88^\circ$ deki [002] indisli MgB_2 pikinin bu katkılama da hemen hemen ortadan kaybolduğu, yerini Pb safsızlık fazının aldığı görülmektedir. Artan PbO katkılama oranıyla yapının çok fazlılığı artmakta ve sisteme ait bazı değerleri belirlemek güçleşmektedir.



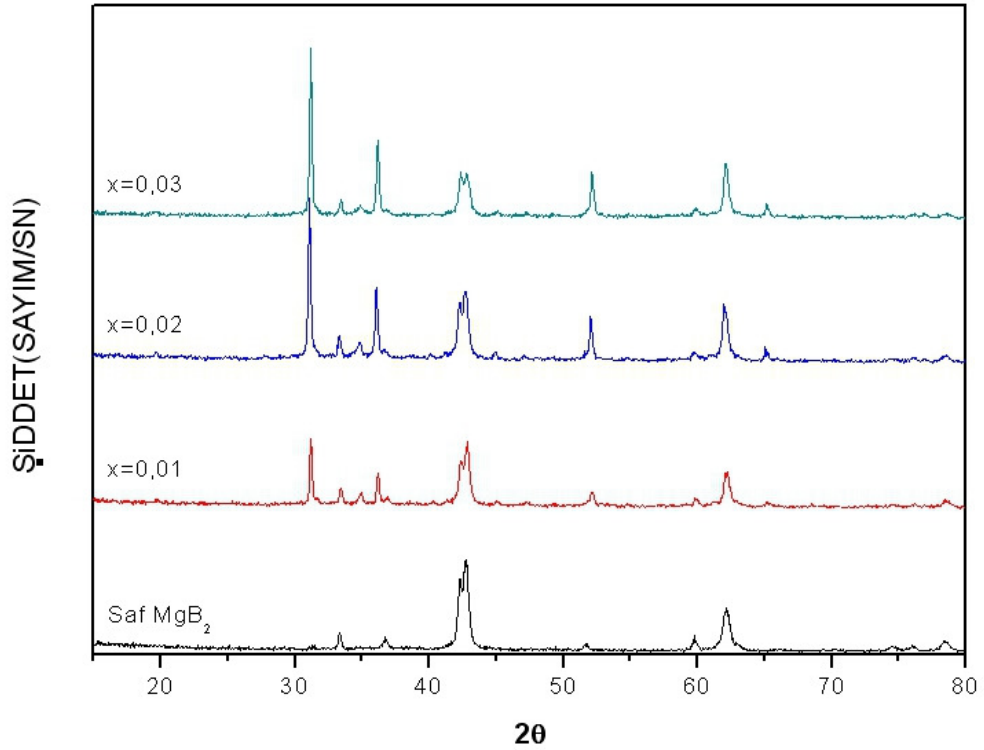


Şekil 4.15 $(\text{MgB}_2)_{0.98}(\text{PbO})_{0.02}$ bileşiğine ait XRD grafiği



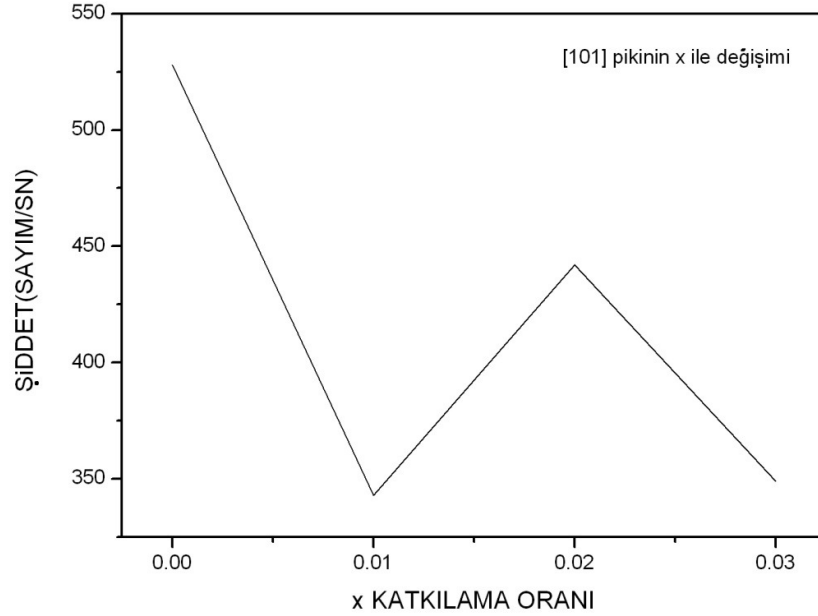
Şekil 4.16 $(\text{MgB}_2)_{0.97}(\text{PbO})_{0.03}$ bileşiğine ait XRD grafiği

Hazırlanan saf ve PbO katkılı MgB_2 örneklerinde en fazla görülen MgO ve Pb safsızlık fazlarıdır. $x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03$ katkı oranlarında hazırlanan örneklerin x ışını kırınım grafikleri tek bir şekil üzerinde gösterilerek katkılama ile değişimin nasıl olduğunu açıkça sergilenmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17 $(MgB_2)_{1-x}(PbO)_x$ $x=0,00; 0,01; 0,02; 0,03$ sisteminde hazırlanan tüm örnekler için x ışını kırınım grafikleri

MgB_2 'nin $42,41^\circ$ de görülen [101] indisli piklerinin katkılama ile değişimi Şekil 4.18'de verilmiştir. Bu pik değeri 100'lük değerdedir ve MgB_2 bileşiğinin en baskın pikidir. $x=0,00; 0,01$ aralığında azalmaya başlayan pik şiddeti $x=0,02$ oranında katkılamada bir miktar artmıştır. Ancak bu artış devam eden katkılama oranında gözlemlenmemiştir. Aksine keskin bir düşüş oluşmuştur. PbO katkısının MgB_2 oluşumunu önemli ölçüde engellediği açıktır.

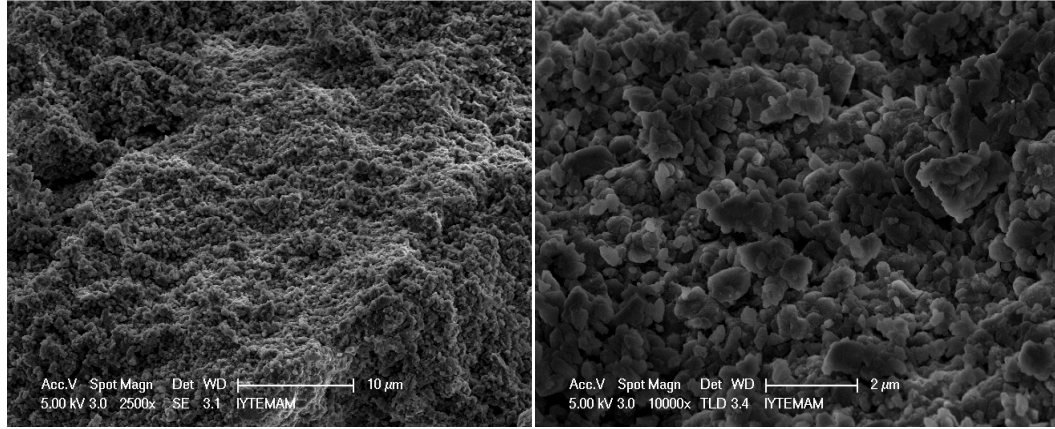


Şekil 4.18 MgB₂ bileşiğine ait [101] indisli pikinin katkılama ile değişimi

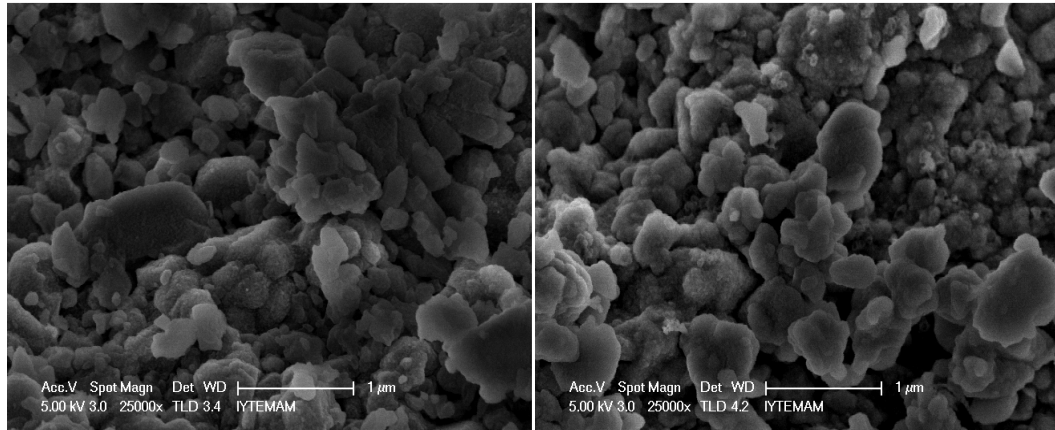
4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu Sonuçları

Farklı ortamlarda ve farklı katkı atomlarıyla hazırlanan örneklerin mikro yapıları taramalı elektron mikroskobu ile incelendi. Elde edilen sonuçların XRD verileriyle uyumlu olduğu söylenebilir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri MgB₂'nin karakteristik yapısının elde edildiğini göstermiştir (Bendjemil ve diğer., 2010). MgB₂ taneciklerinin boyutları farklılık gösterir (1-2 µm arası) ancak herhangi bir yöne bağımlılık göstermez. Vakuma alınmış ortamda sentezlenen örneklerde tanecikli yapının oluştuğu görülmüştür. Bu tanecikler arasında boşluklar göze çarpmaktadır.

Örneklerin hazırlanma koşullarına göre oluşturduğu fazlar taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde de gözlemlenmiştir. Özellikle hava ortamında hazırlanan örneklerin yüzeylerinden başlayarak yoğun şekilde oksitlenmenin olduğu görülmüştür. Boyutları yaklaşık 1 µm olan iğnemi yapıdaki MgO, SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir.

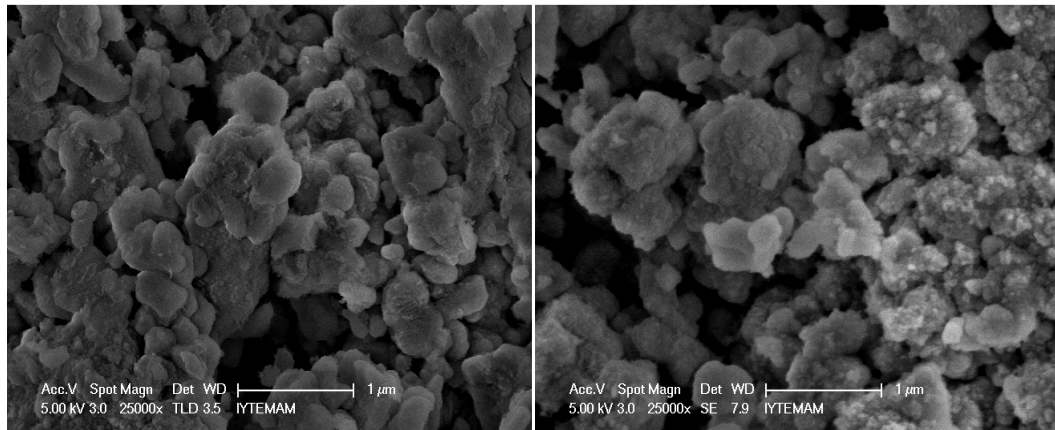


Şekil 4.19 Saf MgB_2 örnekleri için SEM görüntüleri



(a)

(b)

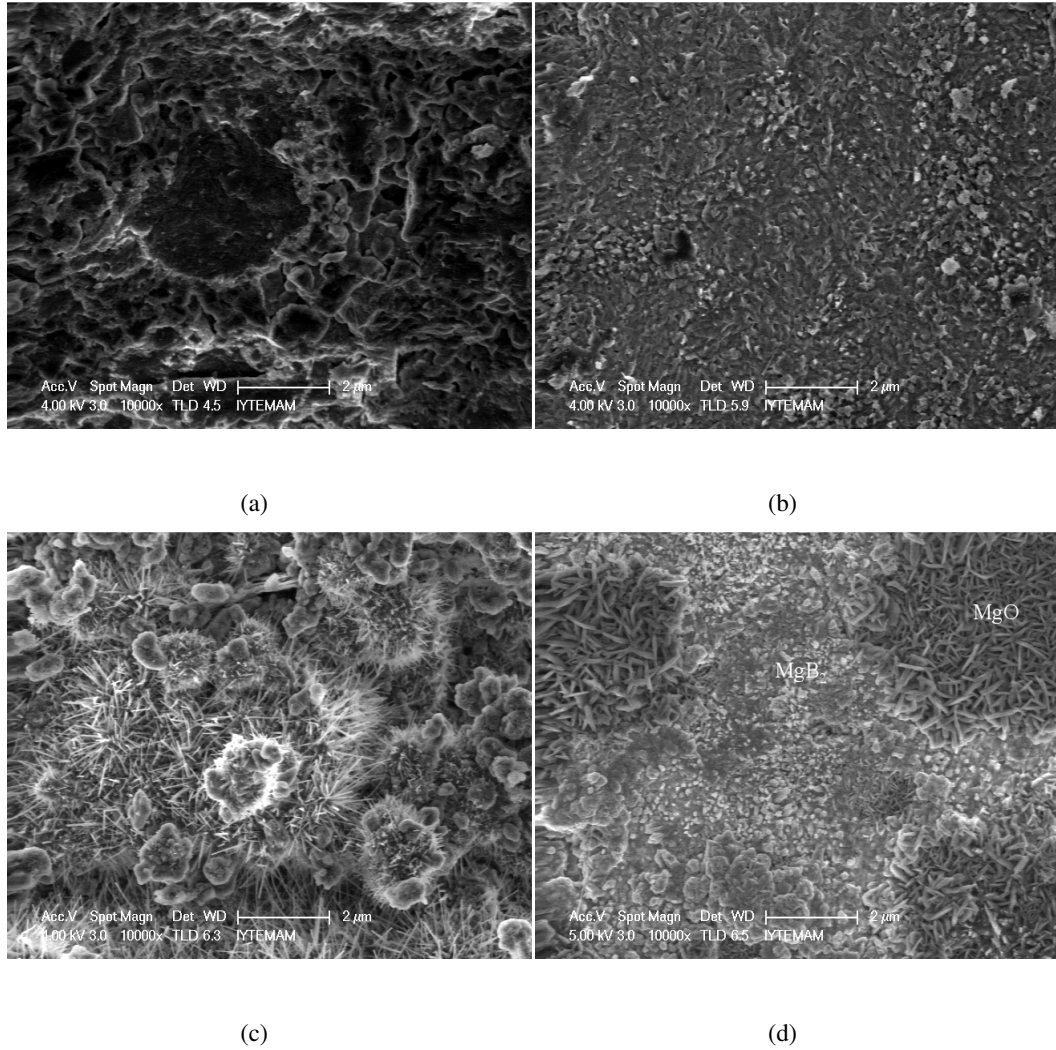


(c)

(d)

Şekil 4.20 $(MgB_2)_{1-x}(Sb_2O_3)_x$ sistemi için SEM görüntüleri a) $x=0$; b) $x=0,01$; c) $x=0,02$; d) $x=0,03$

Süperiletken özelliği olmayan bu yapının sistemde yer alması, örneğin bu özelliğini kaybetmesine neden olabilir. Hava ortamında hazırlanan Ag_2O ve PbO katkı örneklerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Vakumlu ortamda hazırlanan örneklere oranla daha yoğun bir yapıya sahip oldukları görülmektedir. Özellikle katkı maddesi olarak kullanılan maddelerin MgB_2 sistemine giremedikleri bu görüntülerle daha da net olarak görülmektedir.

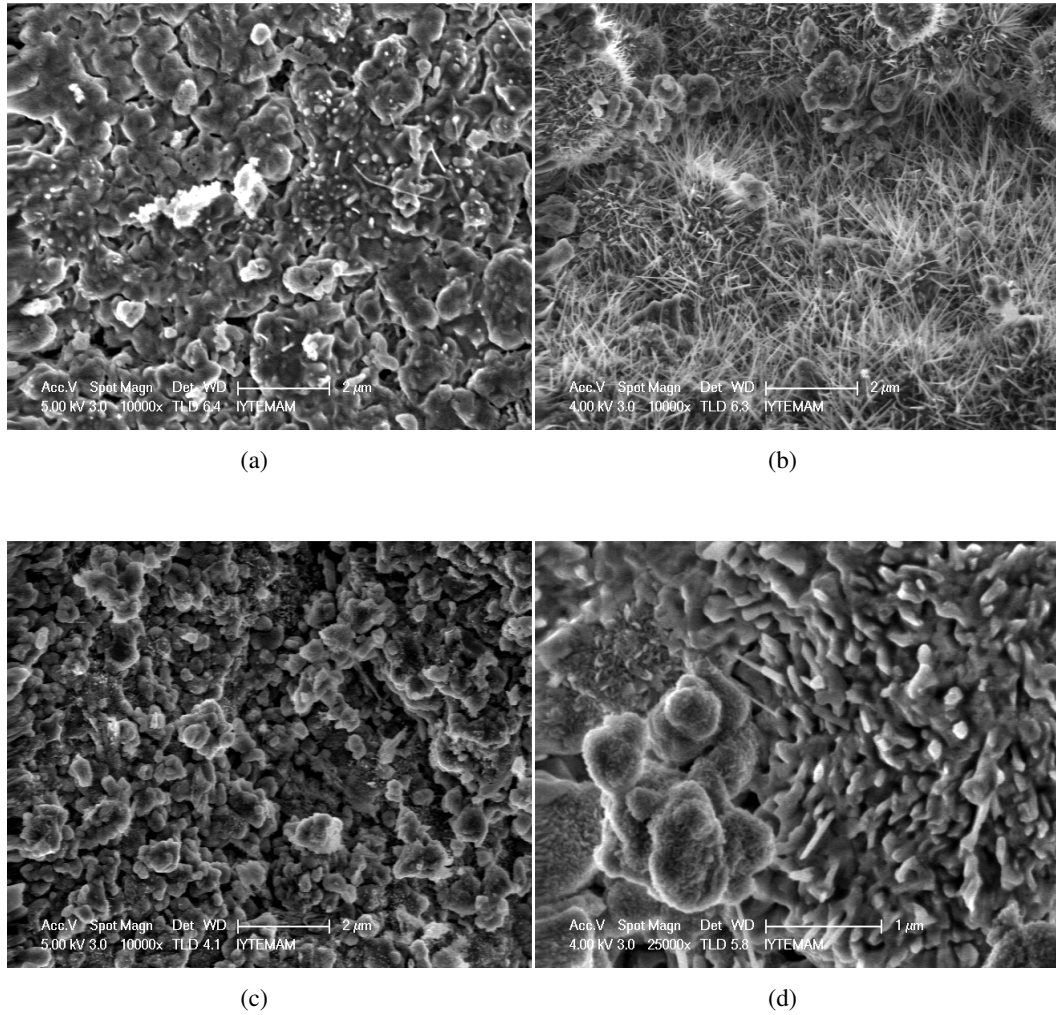


Şekil 4.21 $(\text{MgB}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$ sistemi için SEM görüntüleri a) $x=0$; b) $x=0,01$; c) $x=0,02$; d) $x=0,03$

Yoğun şekilde yapılaşmış ve MgO safsızlık fazının baskınlığı SEM görüntülerinde gösterilmiştir. MgB_2 ve MgO yapılarının sistemde nasıl yan yana yer

aldıkları da Şekil 4.21.d'de gösterilmiştir.

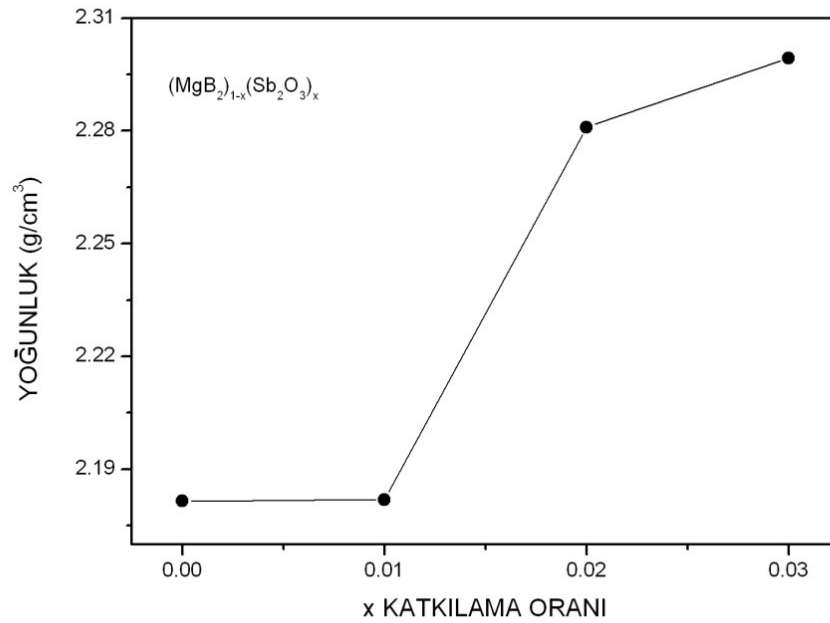
PbO katkılı örneklerin SEM görüntülerinde katkılama oranı arttıkça yapının sürekli bir bozulma içerisinde olduğu görülmektedir. Bu görüntülerde yaklaşık 1 μm boyunda, iğnemi, süperiletken özelliği olmayan MgO safsızlık fazının da varlığı belirgin bir şekilde ortadadır. XRD sonuçları, PbO katkısının MgB₂ faz oluşumunu azalttığı göstermişti. SEM görüntülerinde de MgB₂'ye ait fazlardan çok safsızlık yapılarına rastlanılmıştır. Ayrıca PbO katkısı, taneciklerin rastgele yönelimli olmasına neden olmuştur. MgB₂ yapısının, katkı maddesiyle etkileşemediği ve ayrı ayrı iki yapı olarak sistemde olduğu görülür (Şekil 4.22.d).



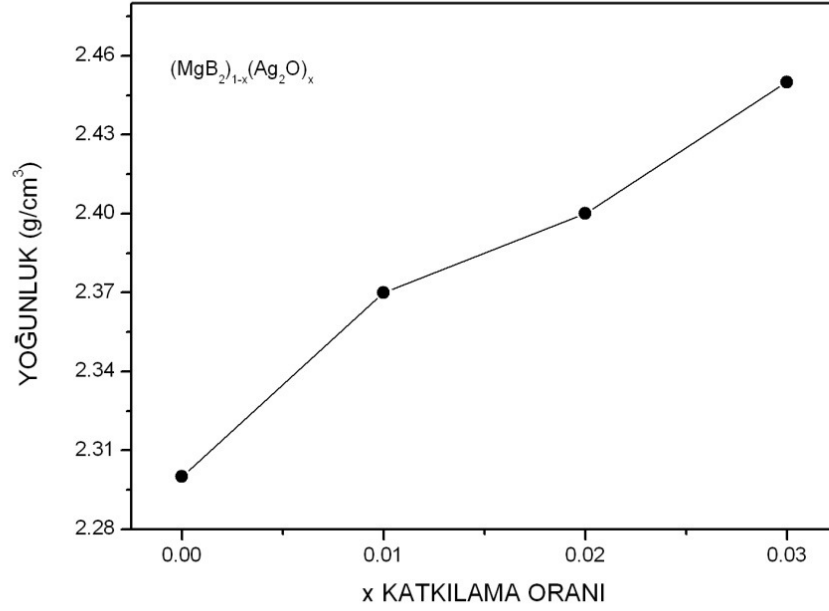
Şekil 4.22 (MgB₂)_{1-x}(PbO)_x sistemi için SEM görüntüleri a) x=0; b)x=0,01; c)x=0,02; d)x=0,03

4.3 Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

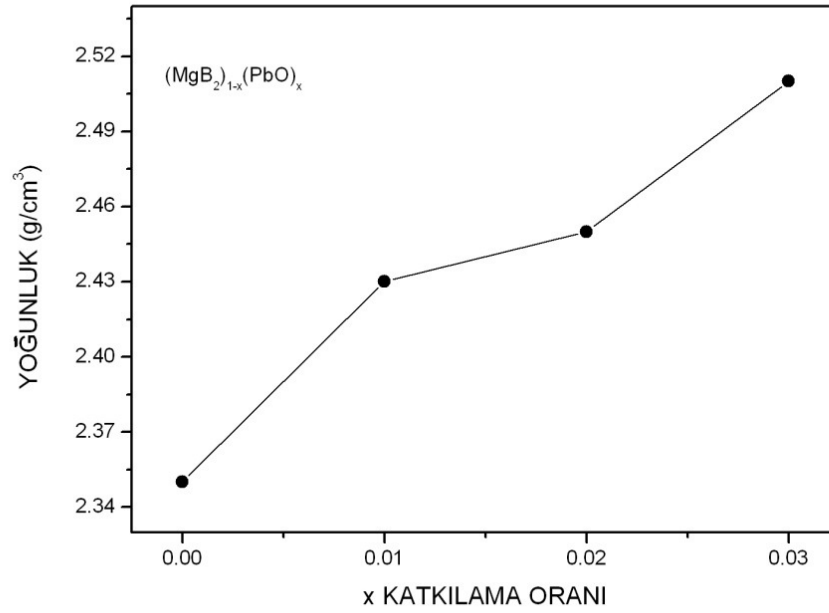
Hazırlanan örneklerin yoğunluk ölçümleri Archimed prensibine dayalı olarak yapıldı. Havadaki ağırlıkları ve saf sudaki ağırlıkları ölçüldükten sonra Denklem (3.1)'de yerine yazılarak yoğunluk değerleri hesaplandı. Katkısız MgB_2 bileşiğinin teorik yoğunluğu $2,62 \text{ g/cm}^3$ olarak bilinir (Jones ve Marsh, 1953). Şekil 4.23 – 4.25'de sırasıyla Sb_2O_3 katkılı, Ag_2O katkılı ve PbO katkılı MgB_2 örneklerin yoğunlukları gösterilmiştir.



Şekil 4.23 $(MgB_2)_{1-x}(Sb_2O_3)_x$ sistemi için yoğunluğun katkılama oranıyla değişimi



Şekil 4.24 (MgB₂)_{1-x}(Ag₂O)_x sistemi için yoğunluğun katkılama oranıyla değişimi



Şekil 4.25 (MgB₂)_{1-x}(PbO)_x sistemi için yoğunluğun katkılama oranıyla değişimi

MgB₂ bileşiğine göre çok daha büyük molar ağırlığa sahip olan Sb₂O₃, Ag₂O ve PbO bileşiklerinin katkısı sistemlerin yoğunluklarını arttırmıştır. Hazırlama koşullarına göre yoğunluğunda değişim gösterdiği söylenebilir. Açık hava ortamında hazırlanan örneklerin daha yoğun yapıya sahip oldukları SEM görüntülerinde de gösterilmişti. Tanecikli yapının azalması ve tanecikler arası boşlukların azalması bu yoğun yapıların oluşmasına neden olmuştur. Vakumlanmış ortamda hazırlanan örneklerde görülen tanecikli yapı yoğunlukta düşüğe neden olmuştur. Elde edilen yoğunluk değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2 Elde edilen örneklerin katkılama ile yoğunluklarının değişimi

x	(MgB ₂) _{1-x} (Sb ₂ O ₃) _x	(MgB ₂) _{1-x} (Ag ₂ O) _x	(MgB ₂) _{1-x} (PbO) _x
0,00	2,18	2,30	2,35
0,01	2,18	2,37	2,43
0,02	2,28	2,40	2,45
0,03	2,29	2,45	2,51

BÖLÜM BEŞ

SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, $(\text{MgB}_2)_{1-x}(\text{Sb}_2\text{O}_3)_x$ sistemi vakumlu ortamda, $(\text{MgB}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$ ve $(\text{MgB}_2)_{1-x}(\text{PbO})_x$ sistemleri ise açık hava ortamında sentezlenmiştir. Tüm sistemler, katkılama oranı $x=0,0;0,01;0,02;0,03$ olacak şekilde katıhal reaksiyon yöntemiyle hazırlanmıştır. Örneklerin x ışını kırınım desenleri analiz edilerek katkılamaların yapıya etkileri incelenmiştir. Bu verilere göre, Sb, Mg_3Sb_2 , Ag, MgAg, Pb, PbO gibi birçok safsızlık fazı tespit edilmiştir. Ancak tüm katılı örneklerde MgO safsızlık fazı görülmüştür. Özellikle açık hava ortamında hazırlanan örneklerde, katkılama yapılmadan bile MgO safsızlığı öne çıkmaktadır. Bunun nedeni Mg'nin MgB_2 sisteminden ayrılarak havadaki oksijen ile etkileşmeye girmesidir. Sentezleme koşullarına bakmaksızın bu safsızlık fazını sistem dışında tutmak çok zordur. Bu durumu engellemek için MgB_2 örneklerini açık hava ortamı yerine, vakumlanmış ortam veya inert gaz ortamında sentezlemek daha uygun olur. Bu yönteme alternatif olarak yüksek sıcaklıklara dayanıklı folyolar ile örnekler sarılır, Mg'nin sistemden buharlaşması engellenebilir. Ancak bu durumda da MgB_2 'nin koruyucu folyo ile etkileşmemesine dikkat edilmelidir.

Vakumlu ortamda hazırlanan Sb_2O_3 katılı MgB_2 örneklerin örgü parametreleri x ışını kırınım verilerinden yararlanarak hesaplanmış ve $a=3,0861 \text{ \AA}$ ve $c=3,5299 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar literatürdeki sonuçlarla uyumludur. Sb_2O_3 katkılamasının MgB_2 sistemine dahil olamadığı görülmüştür. $(\text{MgB}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$ sisteminde katkılama oranı arttıkça MgB_2 pikine ait şiddetlerin azaldığı görüldü. Ancak $x=0,03$ oranındaki değişiminde, sistemdeki MgB_2 yapısında artış gözlemlendi. Bu Mg'nin O ile etkileşmeden önce Ag ile güçlü etkileşmesine bağlanabilir. Isıl işlem sırasında bir miktar azalan Mg, Ag ile etkileşerek $\text{Mg}_y\text{Ag}_{1-y}$ formunu oluşturmaktadır. Bu yapıda B ile etkileşerek MgAg ve MgB_2 yapılarının oluşmasına öncülük etmektedir. PbO katkılamasında ise sistem çok fazlı duruma geçmekte ve MgB_2 pik şiddetleri önemli ölçüde azalmaktadır. Katkılama oranının artmasıyla Pb sisteme dahil olamamakta ve tek başına safsızlık fazı şeklinde bulunmaktadır.

Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde vakuma alınmış ortamda hazırlanan MgB_2 örneklerinin gözenekli yapısının elde edildiği görülmektedir. MgB_2 tanecik boyutları 1-2 μm aralığında değişmekte ve herhangi bir yöne bağlılık göstermemektedir. Sistemlerde bolca bulunan MgO safsızlık fazı burada açık şekilde sergilenmektedir. Yaklaşık 1 μm boyutundaki iğnemi MgO yapısı özellikle örneklerin yüzeyinde bulunmaktadır. Açık hava ortamında sentezlenen örneklerde ise poroziteyle birlikte tanecikler arasındaki boşluklarında azaldığı görülmüştür. Bu durum daha yoğun örneklerin oluşmasında etkindir.

Yoğunluk sonuçları açık havada ve vakumlu ortamda hazırlanan örneklerin hangi oranda değiştiği göstermektedir. Açık hava ortamında hazırlanan örneklerin daha yoğun yapıya sahip oldukları, taramalı elektron mikroskobu görüntüleri yardımıyla da gösterilmiştir.

Bu sonuçlar çerçevesinde MgB_2 yapısının hazırlama koşullarına ne kadar duyarlı olduğu görülmüştür. Sb_2O_3 , Ag_2O ve PbO katkılamaları sistemi olumsuz yönde etkilemiş, genel anlamda MgB_2 oluşumunu engellediği görülmüştür. Ayrıca bu katkılamaların MgB_2 'nin kristal yapısına giremediği de saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- Askerzade, I. (2005). *Süperiletkenlik Fiziğine Giriş*. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Awana, V.P.S., Vajpayee, A., Mudgel, M., Ganesan, V., Awasthi, A.M., Bhalla, G.L., Kishan, H. (2008). *Eur. Phys. J. B.*, 62, 281
- Bardeen, J., Cooper, L. N., Schrieffer, J. R. (1957). “Theory of Superconductivity”, *Phys. Rev.*, 108, 1175–1204.
- Bayazit, E., Yakinci, M.E., Balci, Y., Aksan, M.A. (2007). “Magnetoresistance properties of Co-added MgB₂ tapes prepared by PIT method”, *Physica C*, 460–462, 610–611.
- Bendjemil, B., Ramdane, W., Stephane, O., Fernandez, R. P., Collix, C. (2010). *International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis*, 19, 57-64.
- Bud’ko S. L., Lapertot G. (2001). “Boron isotope effect in superconducting MgB₂”, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 1877.
- Buzea, C., Yamashita, T. (2001). “Review of superconducting properties of MgB₂”, *cond-mat/0108265*.
- Cao, L.Z., Li, H.L., Ruan, K.Q., Li, S.Y., Yu, Y., Wang, C.Y., “Upper critical field and the effect of Li doping on the activation energy in MgB₂”, *Physica C*, 386, 560–564.
- Chen, S.K., Majoros, M., MacManus-Driscoll, J.L., Glowacki, B.A. (2005). “In situ and ex situ Cu doping of MgB₂”, *Physica C*, 418, 99–106.
- da Silva, R., Torres, J. H.S., Kopelevich, Y. (2001). “Superconductivity at 35 K in Graphite-Sulfur Composites”, *cond-mat/0105329*.

- Ginzburg, V. L. ve Landau, L. D. (1950). Zh. Eksp. Teor. Fiz., 20, 1064.
- Guo, J.D. (2003). Synthesis of Au-doped $\text{Mg}_{1-x}\text{Au}_x\text{B}_2$ superconductors, *Materials Science and Engineering*, B97, 145-148.
- Hinks, D. G., Claus, H., Jorgensen, J. D. (2001). “The complex nature of superconductivity in MgB_2 as revealed by the reduced total isotope effect”, *Nature*, 411, 457.
- Hu, X., Lu, H., Sun, H., Li, G., Chen, C., Yang, D. (2005) “Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 - MgB_2 composites”, *Ceramics International*, 31, 105–108.
- Jones, M. E., Marsh, R. E. (1953). “The Preparation and Structure of Magnesium Boride, MgB_2 ”, *Journal of the American Chemical Society*, 76, 1434-1436.
- Kaczorowski, D., Zaleski, A. J., Zogal, O. J., Klamut, J. (2001). “Incipient superconductivity in TaB_2 ”, *cond-mat/0103571*.
- Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., Hosono, M. (2008). “Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05$ – 0.12) with $T_c = 26$ K”, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 3296-3297.
- Kang, W. N., Ranot, M., Jung, S., Seong, W. K., Lee, N. H., Joo, J., Kim, C. J., Jun, B. H., Oh, S. (2010). “Fabrication of SiC-doped MgB_2 coated conductors by a simple process”, *Physica C*, 470, S1000–S1002.
- Katsura, Y., Yamamoto, A., Ueda, S., Iwayama, I., Horii, S., Shimoyama, J., Kishio, K. (2007). “Flux pinning properties of undoped and C-doped MgB_2 bulks with controlled grain sizes”, *Physica C*, 460–462, 572–573.
- Kazakova, S.M., Angst, M., Karpinski, J., Fita, I.M., Puzniak, R. (2001). “Substitution effect of Zn and Cu in MgB_2 on T_c and structure”, *Solid State*

Communications, 119, 1-5.

Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M., ve Asano, T. (1988). “A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, 209.

Moritomo, Y., Kato, K., Xu, S. (2001). “Mn-substitution effects on MgB_2 superconductor”, *cond-mat/0104534*.

Muranaka, T., Zenitani, Y., Shimoyama, J., Akimitsu, J. (2005). “Superconductivity in MgB_2 ”, *Frontiers in Superconducting Materials*, 397.

Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., Akimitsu, J. (2001). “Superconductivity at 39 K in magnesium diboride”, *Nature*, 410, 63-64.

Ning, B. Q., Jiang, H., Yan, Z. S. (2010). “Sintering mechanism of Ag-doped MgB_2 superconductor from low temperature to high temperature”, *J. Mater Sci: Mater Electron*, 21, 666–670.

Poole, C. P., Jr. (2007). *Handbook of superconductivity*. Academic Press: United States of America.

Rao, A., Gahtori, B., Agarwal, S.K., Chakraborty, T., Sarkar, C.K., Das, A. (2009) “Low temperature specific heat (zero field and with field) of Fe and Mn-doped MgB_2 ”, *Physica C*, 469, 64–69.

Schilling, A., Cantoni, M., Guo, J.D., Ott, H.R. (1993). “Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system”, *Nature*, 363, 56 – 58.

Sheng, Z. Z. ve Hermann, A. M. (1988). “Bulk superconductivity at 120 K in the Tl–Ba–Ca–Cu–O system”, *Nature*, 332, 138.

Sun, Y., Yu, D., Liu, Z., Wang, T., He, J., Xiang, J., Zheng, D., Tian, Y. (2007). “Structural and superconducting properties of Ca-doped MgB_2 superconductors”, *Supercond. Sci. Technol.*, 20, 261–266.

- Syamaprasad, U., Varghese, N., Vinod, K., Roy, S.B. (2009). “Doping effect of nano-SiC on structural and superconducting properties of MgB₂ bulks prepared by PIST method in air”, *Journal of Alloys and Compounds*, 484, 734–738.
- Wu, M. K., Ashburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang, Y. Q., ve Chu, C. W. (1987). “Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure”, *Phys. Rev. Lett.*, 58, 908.
- Xu, X. L., Guo, J. D. (2003). “Au doping effects in the Mg_{1-x}Au_xB₂ series”, *Materials Letters*, 58, 142-143.
- Yan, Z. S., Shi, Q. Z. (2010). “Effect of nano-Al₂O₃ doping on formation and superconductivity of bulk MgB₂”, *J Mater Sci: Mater Electron*, 21, 656–658.
- Young, D. P., Adams, P. W., Chan, J. Y., Fronczek, F. R. (2001). “Structure and Superconducting Properties of BeB₂”, *cond-mat/0104063*.
- Zhang, H., Rui, X.F., Chen, J., Chen, X., Guo, W. (2004). “Doping effect of nano-alumina on MgB₂”, *Physica ,C* 412–414:312–315.
- Zhou, S., Dou, S. (2010). “Properties of MgB₂ bulks after combined doping with Fe and C by adding Iron(II) lactate (C₆H₁₀FeO₆)”, *Solid State Sciences*, 12, 105–110.