

Tek Kristal Formdaki $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ Süperiletken Sistemine In (% 5' e kadar) Katkısının Yapısal ve Elektriksel İletim Özelliklerine Etkisi

Kübra YAKINCI*

¹ Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İskenderun Teknik Üniversitesi, Hatay/İskenderun, Türkiye

*¹ kubra.yakinci@iste.edu.tr

(Geliş/Received: 17/06/2020;

Kabul/Accepted: 09/12/2020)

Öz: Bu çalışmada, Self-flux metodu ile tek kristal formda üretilen ve %5' e kadar In katkılanmış $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sisteminin ($\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1$, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%3$, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%5$) yapısal ve elektriksel iletim özelliklerini incelenmiştir. $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sistemi içerisinde oldukça düşük erime sıcaklığına sahip olan İndiyum'un kristal oluşumunda bir akı görevi gördüğü ve aynı zamanda yapıda homojen bir dağılım sergilediği bulunmuştur. Ancak In katkılama oranı arttıkça $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sisteminin süperiletkenlik özelliklerinin olumsuz yönde değiştiği görülmüştür. Katkılama oranlarına göre en iyi değerin, $T_c^{\text{başlangıç}}$ ve $T_c^{\text{sıfır}}$ değerleri, %1 In katkılı örnekte 16.07 K ve 14.80 K olarak bulunmuştur. Daha yüksek In katkı oranları için ise her iki değerinde azalma eğilimine girdiği bulunmuştur. Werthamer-Halfand-Hohenberg (WHH) eşitliği ile manyetodirenç eğrilerinden üst kritik alan değerleri hesaplanmış ve en iyi değerin %1 In katkısı için olduğu bulunmuş, yüksek katkılama oranları için de değerin azaldığı gözlenmiştir. Arrhenius eşitliği ile belirlenen, vorteks oluşum ve hareketlilik aktivasyon enerjisi 0 Teslada %1, %3 ve %5 In katkılı örnekler için 1822, 515, 457 eV' olduğu bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sistemine In katkısının artan oranlarının süperiletkenlik mekanizmasını olumsuz yönde etkilediğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Fe-tabanlı süperiletkenler, self-flux metodu, aktivasyon enerjisi.

Effect of In (up to 5%) addition on Electrical Transport Properties of $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ Superconductor System in Single Crystal Form

Abstract: In this study, structural and electrical transport properties of $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ system ($\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1$, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%3$, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%5$) fabricated in single crystal form by Self-flux method. Indium, which has a very low melting temperature within the $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ system, has been found to act as a flux in crystal formation and exhibits a homogeneous distribution in the structure. However, as the In addition rate increased, the superconducting properties of the $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ system changed negatively. According to the addition rates, the best value, T_c^{onset} and T_c^{zero} values were found as 16.07 K and 14.80 K for sample with 1% In addition. For higher In addition rates, it was found that both values tended to decrease. Upper critical field values were calculated from magnetoresistance curves by Werthamer-Halfand-Hohenberg (WHH) equation and it was found that the best value was for the addition of 1% In, and it was observed that the value decreased for high addition rates. The vortex formation and mobility activation energy determined by Arrhenius equation was found to be 1822, 515, 457 eV for samples with 1%, 3% and 5% In addition at zero Tesla. The obtained results showed that increasing rates of In addition to $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ system negatively affect the superconducting mechanism.

Key words: Fe-based superconductors, self-flux method, activation energy.

1. Giriş

Fe-tabanlı süperiletkenlerde elektron katkılanması sonucu yüksek simetriden tetragonal fazın antiferromanyetik spin düzenini dengelemesi ve düşük simetriden faza kristal dönüşümünü baskılamasıyla süperiletken duruma geçebildikleri 2008 yılında H. Hosono tarafından bulunmuştur [1]. Sonraki yıllarda ise yapılan çalışmalarda Fe-tabanlı süperiletken sistemlerin farklı fazları ortaya çıkarılarak kendi aralarında gruplandırılmıştır. Bu gruplar, 1111-fazı olarak bilinen ZrCuSiAs-tipi LnFeAsO (Ln; nadir toprak elementleri), 122-fazı olarak bilinen ThCr₂Si₂-tipi AeFe₂As₂ (Ae; toprak alkali elementler), 111-fazı olarak bilinen Fe₂As-tipi AFeAs (A; Li veya Na) ve 11-fazı olarak bilinen anti-PbO-tipi Fe(Se,Te) şeklinde sıralanmaktadır. Fe-tabanlı süperiletkenlerin 1111, 122 ve 111-fazları Fe-pniktojen olarak bilinen ve FeAs tabakalarını içeren sistemlerdir. Fe-pniktojen süperiletkenlerde, alkali, toprak alkali veya nadir toprak elementleri ve oksijen-flor elementlerini içeren bloklanmış tabakalar ile Fe-As iletim tabakaları birbirleri ardına dizilir. FeAs tabakalarını içeren Fe-pniktojen sistemlerin aksine ilk keşfedilen Fe-kalkojenit FeSe sistemi sadece Fe₂Se₂ tabakalarından oluşur. Bloklanmış tabakaların olmayışından dolayı Fe-

* Sorumlu Yazar: kubra.yakinci@iste.edu.tr. Yazarın ORCID Numarası: ¹ 0000-0003-1257-1532

kalkojenit sistemler, Fe-tabanlı yapılar içerisinde daha basit kristal yapıya sahiptirler ve bu durum araştırmacılar tarafından özel bir ilgi görmelerine neden olmuştur. Ayrıca toksik özellikte olmamaları da bir avantaj olarak görülmüş ve alaşım sistemlerde süperiletkenlik mekanizmasının aydınlatılabilmesi için iyi bir prototip olduğu bilim insanları tarafından kabul edilmiştir [2].

Diğer metal alaşımlar ile kıyaslandığında yüksek süperiletkenlik geçiş sıcaklığına sahip olan Fe-tabanlı süperiletkenlerin 1111- ve 122-fazlarının ana bileşikleri yük taşıyıcılarının katkılanmasıyla süperiletkenlik özelliği göstermektedir. Buna karşılık 11-fazı ana bileşiği olan FeSe herhangi bir yük taşıyıcı katkılanması olmaksızın 8 K' de süperiletken faza geçebilmektedir [3,4]. Bununla birlikte 11-fazındaki süperiletkenlik mekanizması sitokiyometrik değişime [5] ve dış basınç uygulamalarına da oldukça duyarlıdır [6-8]. Sitokiyometrik formdaki FeSe süperiletken olmayıp, %1 Fe fazlalığı ile bir süperiletkene dönüşürken, %3 oranında aşırı Fe katkılanmasıyla süperiletkenlik tamamen baskılanmaktadır [5]. Maksimum kritik sıcaklık ise, T_c , $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ bileşiğinde 7 GPa dış basınç uygulanmasıyla 37 K' de bulunmuştur [6]. T_c ' deki bu artış Fe_2Se_2 düzlemleri arasındaki boşluğun çöküşünden dolayı örgü hacmindeki azalmayla ilişkilidir. Benzer durum kimyasal basınç olarak ifade edilen sisteme katkılama yapılması veya uygun atomik yarıçapa sahip elementlerin yer değiştirmesiyle de olabilmektedir. Bu konudaki ilk çalışmalar, Wu ve arkadaşları tarafından Fe_{1+x}Se sisteminde Fe fazlalığı yerine çeşitli elementlerin (Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, In, Ba and Sm, $x \geq 10\%$) yer değiştirmesinin etkisini araştırmaları ile başlamıştır. Ancak hiç bir element T_c ' yi ciddi oranda artırmaya yardımcı olmamıştır [9]. Sadece FeSe' da Se konumlarında S veya Te' ün yer değiştirmesiyle T_c ' nin artırılabilceği bulunmuştur [10]. Bu bağlamda, Se ile Te' ün %50 oranında yer değiştirmesiyle FeSe' un kritik sıcaklığı 14.5 K olarak elde edilmiştir [11-14]. FeSeTe aynı zamanda Fe-kalkojenit ailesinin diğer bir önemli üyesi olarak kabul edilmektedir. Gerçekte FeTe 70 K' de örgü distorsiyonu ile ilişkili bir antiferromanyetik düzen sergiler ve aynı zamanda FeTe tabakaları arasındaki bölgede %7-25 Fe fazlalığı bulunmaktadır. Te' ün Se ile kısmi olarak yer değiştirmesi sonucu düşük sıcaklık yapısal ve manyetik faz geçişi baskılanarak Fe fazlalığı azalır. Böylece, süperiletkenlik ortaya çıkar. Bu keşif üzerine birçok araştırma grubu kimyasal basınçlı $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ sisteminin süperiletkenlik özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Bu araştırmalar kapsamında da ilk olarak Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Sn ve Cr elementlerinin $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ sistemine eklenmesinin süperiletkenlik geçiş sıcaklığına etkilerini incelemişlerdir [9-11]. Ni ve Co katkısının T_c ' de bir düşüşe neden olurken Mn ve Co katkısının T_c ' de bir baskılamaya veya çok hafif bir artışa neden olduğunu bulmuşlardır [15]. Bir başka araştırmada $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sisteminde Fe konumlarına $x=0.05$ oranında Mn elementinin yer değiştirmesinin süperiletkenlik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiği özellikle de kritik akım yoğunluğu değerinde önemli bir artış gösterdiği kanıtlanmıştır [16]. Kendi laboratuvarımızda yapmış olduğumuz araştırmalarda $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sistemine Cu elementinin katkısının süperiletkenlik özelliklerini tamamen bozduğu kanıtlanmıştır [17]. Chen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sistemine % 5 oranında Sn katkılanması yapıldığında süperiletkenlik geçiş sıcaklığında önemli bir değişiklik olmazken mikroyapı ve homojenitenin iyileştiği ve kritik akım özelliklerinde bir miktar artış olduğu bulunmuştur [18].

Kimyasal katkılanmaların genellikle yapı içerisindeki zararlı safsızlıkların miktarını azaltarak süperiletken fazın kristalleşmesini kolaylaştırdığını ve aynı zamanda süperiletkenlik özelliklerinin iyileşmesinde de etkili olduğunu söyleyebiliriz. Bu çalışmada, tek kristal formdaki $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ süperiletken sistemine In elementi %1, %3 ve %5 oranlarında katkılanmıştır. Amacımız, yapılan katkılanmanın $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ süperiletken sisteminin yapısal ve elektriksel iletim özelliklerine etkisini incelenmektir. Sonuç olarak, üretilen örneklerin üst kritik alan, koherens uzunluk ve aktivasyon enerjisi hesaplamaları yaparak mevcut literatür ile karşılaştırılması yapılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Tek kristal formda In katkılanmış $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ süperiletken sistemi Self-flux metodu ile üretilmiştir. İyonik difüzyonun ön planda olduğu self-flux metodu ile malzemelerin yüksek sıcaklıkta eritilerek homojen dağılımları, sonra da çok yavaş soğutulularak tek kristal oluşumu sağlanır. Bu bağlamda self-flux metodu ile örnek hazırlarken kullanılan malzemelerin faz diyagramları yardımıyla termodinamik özellikleri tespit edilip ısı işlem prosedürünün belirlenmesi önem taşımaktadır. Fe-kalkojenit sistemlerin tek kristal formda üretimlerinde self-flux metodu sıklıkla tercih edilmektedir.

Başlangıç materyalleri olarak ~10 μm tanecik boyutunda Fe tozu (%99.999), 0.5-1 mm boyutunda Te tanecikleri (%99.999) ve Se tanecikleri (%99.999) ile In tozu (%99.999) kullanılmış ve $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sistemine %1-%3 ve %5 oranlarında In katkısı yapılmıştır. Belirlenen kompozisyonlar için başlangıç malzemeleri sitokiyometrik oranlarında tartılarak iç çapı 6.0 mm ve dış çapı 9.0 mm olan kuartz tüp içerisine konulmuş ve vakum altında kuartz tüp kapatılmıştır. Ancak, Se ve Te' ün yüksek buhar basıncından dolayı olası patlamaları önlemek amacıyla birinci kuartz tüp iç çapı 10.0 mm ve dış çapı 12.0 mm olan ikinci bir kuartz tüp içerisine yerleştirilerek vakumlandıktan sonra kapatılmıştır. Hazırlanan kuartz tüpler fırın içerisine dik bir şekilde yerleştirilerek ısı işlem

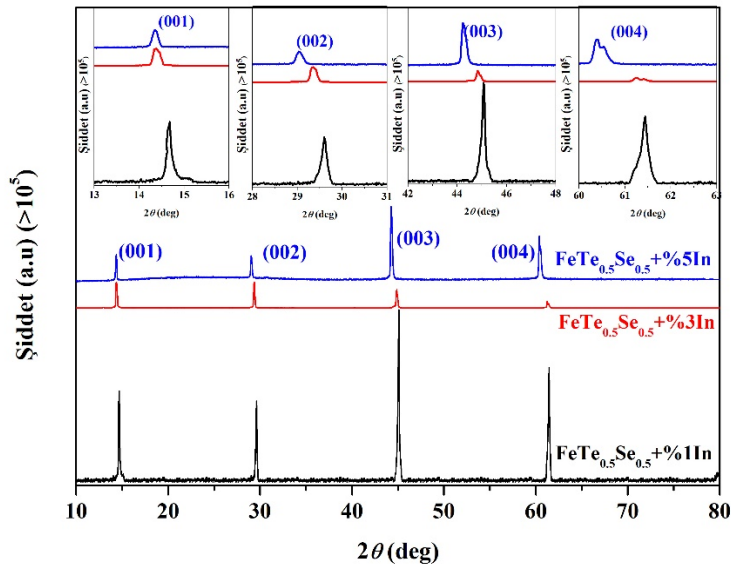
uygulanmıştır. Kuartz tüp içerisindeki malzemeler yüksek sıcaklıkta (1100 °C) ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 20 saat beklenmiştir. Daha sonra 650 °C' ye 150 saatte düşülmüş sonra da kuartz tüpler fırından çıkarılarak suda ani soğutulmaları (quench) sağlanmıştır. Bu işlem sonrasında parlak yüzeylere sahip ve kolayca birbirlerinden ayrılabilen kristal tabakalar elde edilmiştir.

Elde edilen tek kristal örneklerin yapısal karakteristikleri X-Işını Kırınımı (XRD) analizi, Malvern Panalytical Empyrean X-Ray difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Tek kristal örneklerin yüzey morfolojilerini incelemek için SEM analizi ve stokiyometrisini belirlemek için EDS analizi, UltraDry EDS Detektör ve Quasor II EBSD ile donatılmış Thermo Scientific-FEI Apreo S SEM cihazı kullanılmıştır. AFM analizi ezAFM ile dynamic modda PPP-MFM tipi cantilever kullanılarak 256x256 çözünürlükte ve 1.2-2 V_{RMS} salınım genliklerinde ve oda sıcaklığında incelemeleri yapılmıştır. Elektriksel transport özellikleri "Quantum Dizayn Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi (PPMS-9T)" ile belirlenmiştir.

3. Bulgular ve Değerlendirme

3.1. Yapısal Analiz

Şekil 1, FeTe_{0.5}Se_{0.5}+%1 In, FeTe_{0.5}Se_{0.5}+%3 In, FeTe_{0.5}Se_{0.5}+%5 In kompozisyonlarına ait XRD desenlerini göstermektedir. Elde edilen tüm tek kristal örnekler için beklenildiği gibi (00 ℓ) pikleri baskın olup (001), (002), (003) ve (004) düzlemlerine ait pikler gözlenmiştir. In atomundan kaynaklı herhangi bir safsızlık pikine rastlanmamıştır ki bu durum In atomlarının FeTe_{0.5}Se_{0.5} örgüsü içerisine homojen bir şekilde dâhil olduğunun bir kanıtıdır. Bununla birlikte, grafiğin üst kısmında her düzleme ((001), (002), (003), (004)) ait piklerdeki kayma da net bir şekilde görülmektedir. FeTe_{0.5}Se_{0.5} sistemi ele alındığında süperiletkenlik özellikleri %3' e kadar Fe fazlalığı olması ve Se ile Te' ün kısmi olarak yer değiştirmesiyle en iyi şekilde elde edilmektedir. FeTe_{0.5}Se_{0.5} sistemindeki element atomlarının iyonik yarıçapları Fe=0.55 Å, Se=0.50Å ve Te=0.97Å iken yapı içerisine dâhil edilen indium' un iyonik yarıçapı 0.80Å' dur. Sistemde Fe fazlalığı oluşturmak yerine bir başka element atomunun yapı içerisine eklenmesi durumunu incelediğimiz bu çalışmada indium' un iyonik yarıçapı Fe' den daha yüksek olup artan oranlarda yapıya eklenmesi piklerde belirgin bir kaymaya neden olmakta ve bu da Tablo-1' de verilen örgü parametrelerinde ve kristal hacmindeki değişime yansımaktadır [2]. Üretilen tüm örneklerin P4/nmm uzay grubunda ve tetragonal kristal simetrisine sahip olduğu bulunmuştur. Kristal parametrelerindeki değişim ve elektriksel ölçüm sonuçları ile yapılan hesaplamalar dikkate alındığında; In atomunun FeTe_{0.5}Se_{0.5} sistemine ilavesinin iyonik olarak uyum sağlandığı ancak katkılama miktarının artmasıyla süperiletkenlik parametrelerinde düşüşe neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 1. FeTe_{0.5}Se_{0.5}+%1 In, FeTe_{0.5}Se_{0.5}+%3 In ve FeTe_{0.5}Se_{0.5}+%5 In örneklerine ait XRD desenleri (sol üst köşedeki grafikte (003) düzlemine ait piklerdeki kayma gösterilmiştir.

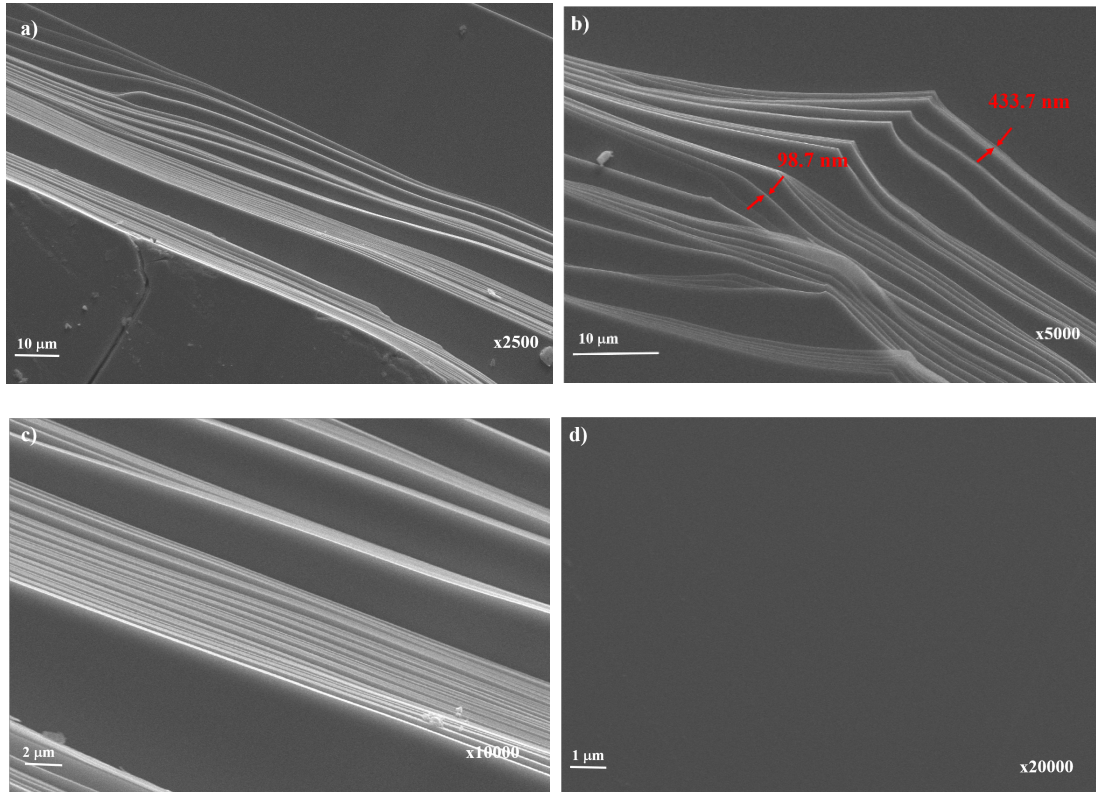
Tablo 1. %1, %3 ve %5 In katkılı FeTe_{0.5}Se_{0.5} sistemine ait kristalografik bulgular.

Örnek	<i>a</i> -örgü parametresi (Å)	<i>c</i> -örgü parametresi (Å)	Kristal Hacmi (Å ³)	Kristal Yapı	Uzay grubu
$\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1\text{In}$	3.8046	6.2208	90.05	Tetragonal	P4/nmm
$\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%3\text{In}$	3.7941	6.2187	89.52	Tetragonal	P4/nmm
$\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%5\text{In}$	3.7703	6.2041	88.19	Tetragonal	P4/nmm

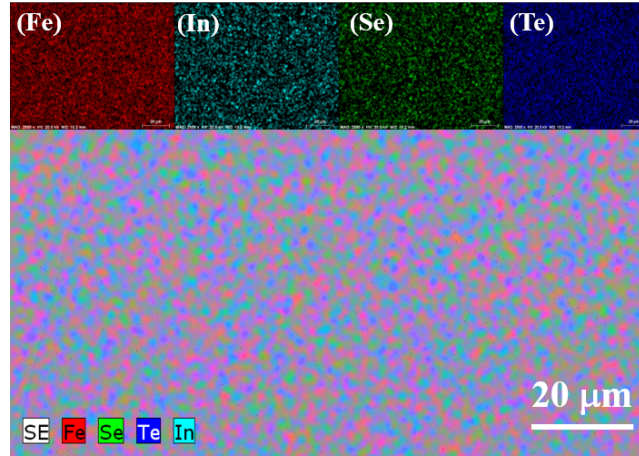
3.2. Morfolojik Analizler (SEM ve EDX analizleri)

Şekil 2' de self-flux yöntemiyle büyütülen $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1\text{In}$ tek kristal sistemine ait sırasıyla 2500, 5000, 10000 ve 20000 büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri görülmektedir. Elde edilen tüm tek kristal örnekler benzer morfolojiye sahip olmakla birlikte SEM görüntülerinden anlaşılacağı gibi, parlak siyah yüzeylere ve herhangi bir deformasyon oluşturmadan ana matristen kolayca ayrılabilen tabakalı bir yapıya sahiptirler. Şekil 2b' de gösterildiği gibi tabakaların kalınlığı 100 ile 450 nm arasında değişmektedir. Tek kristal yüzeylerde herhangi bir safsızlık da bulunmamıştır.

Aynı zamanda Şekil 3' de verilen $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1\text{In}$ tek kristal sistemine ait EDX nokta haritalandırma incelemelerine göre In element ilavesi $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sistemi üzerinde fiziksel olarak herhangi bir morfolojik farklılığa neden olmamıştır. Homojen bir dağılım sergilemiş ve yer yer kümeleşmeler ya da farklı bir safsızlık fazı oluşumu görülmemiştir. Bu da aslında farklı erime sıcaklıklarına sahip elementler (FeSeTe) için In katkılanmasının iyi bir flux görevi gördüğü ve iyi bir eriyik oluşturduğunu ortaya çıkarmıştır [24].



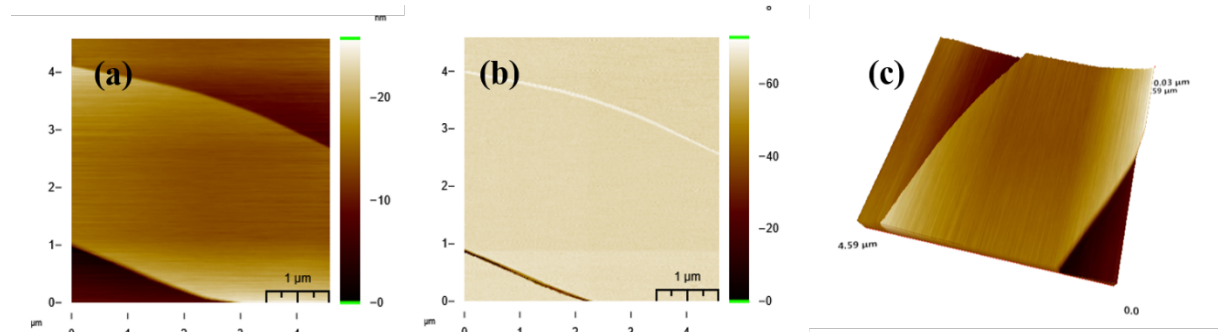
Şekil 2. Self-flux yöntemiyle üretilen $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1\text{In}$ katkı örneğine ait sırasıyla a) 2500, b) 5000, c) 10000 ve d) 20000 büyütmede yüzeyin SEM görüntüleri.



Şekil 3. Self-flux yöntemiyle üretilen $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1$ In katkılı örneğe EDX nokta haritalandırma 1) Fe, 2) In 3)Se, 4) Te ile genel görüntü.

3.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) İncelemeleri

Tek kristal formda ürettiğimiz %5' e kadar In katkılı $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ örnekleri katmanlı bir yapı sergilemekte olduğu ve ince uçlu bir neşter yardımıyla ince tabakalara kolayca ayrılabilirdiği gözlenmiştir. Yüze özelliklerini daha net gözlemleyebilmek amacıyla atomik kuvvet mikroskobunun MFM (Manyetik Kuvvet Mikroskobu) modunda yüze resimleri alınmıştır. Şekil 4a'da tabakalı örneğin yüze görüntüsü verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi çok net bir formda pürüzsüz ve kusursuz (yapısal olarak) bir yüze sahip oldukları görülmüştür. Benzer şekilde yüze her hangi bir safsızlık fazının olmadığı da açıkça görülmüştür, Şekil 4 b. Benzer şekilde yüze safsızlık durumu üç boyutlu olarak da elde edilmiştir, Şekil 4c.



Şekil 4. Tek kristal formdaki $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1$ In örneğine ait Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri, a) topoloji, b) faz, c) 3-boyutta görüntü.

3.4. Elektriksel İletim Özellikleri

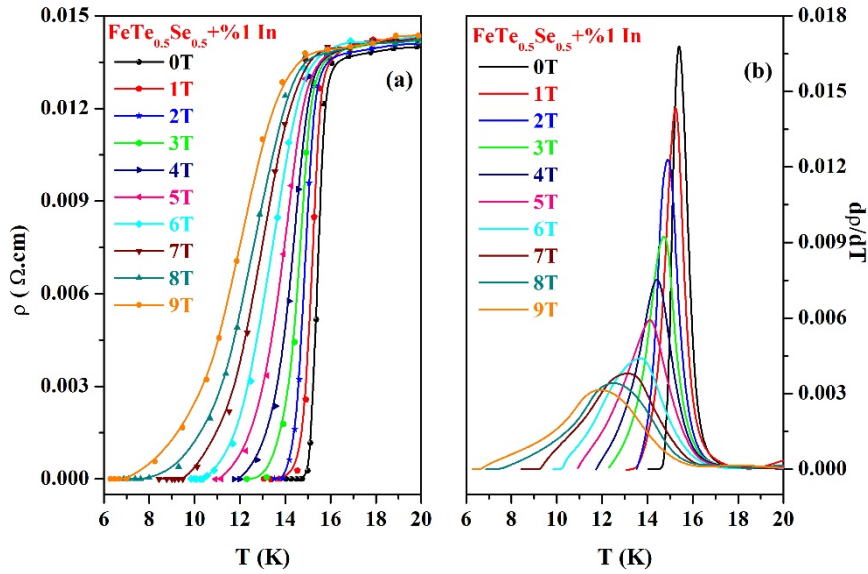
Şekil 5a, c ve e'de 9T' ya kadar manyetik alan altında ve 20-4.2 K aralığında sırasıyla $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1$ In, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%3$ In ve $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%5$ In sistemleri için özdirenç sıcaklığa bağlı değişimini ($M\rho-T$), Şekil 5b,d,f'de ise özdirenç eğrilerinin diferansiyel formu olan $d\rho/dT-T$ eğrileri gösterilmiştir. Bu eğrilerden faydalanılarak elde edilen süperiletkenlik parametreleri Tablo 2' de özetlenmektedir. Buna göre, katkılama miktarının artmasıyla süperiletkenlik özelliğinin giderek zayıfladığı net bir şekilde görülmektedir. Bu durum, aslında yapı içerisinde oluşan iletim yollarının katkı miktarının artırılması ile birlikte deforme olmaya başladığını ortaya çıkarmaktadır. Oda sıcaklığından süperiletkenlik geçiş sıcaklığına kadar örnekler metalik bir davranış sergilemiş ve herhangi bir anomali ya da yarıiletken tipi gibi davranış göstermemiştir. Şekil 5b' de ana pikten önce küçük bir pik karşımıza çıkmaktadır. Bu özellikle atomik boyuttaki safsızlıklardan kaynaklanmakta ve alan değeri arttıkça da genişleme eğilimi göstermektedir. Benzer durum Şekil 5f' de görülmekte ve ana pikten sonra ortaya

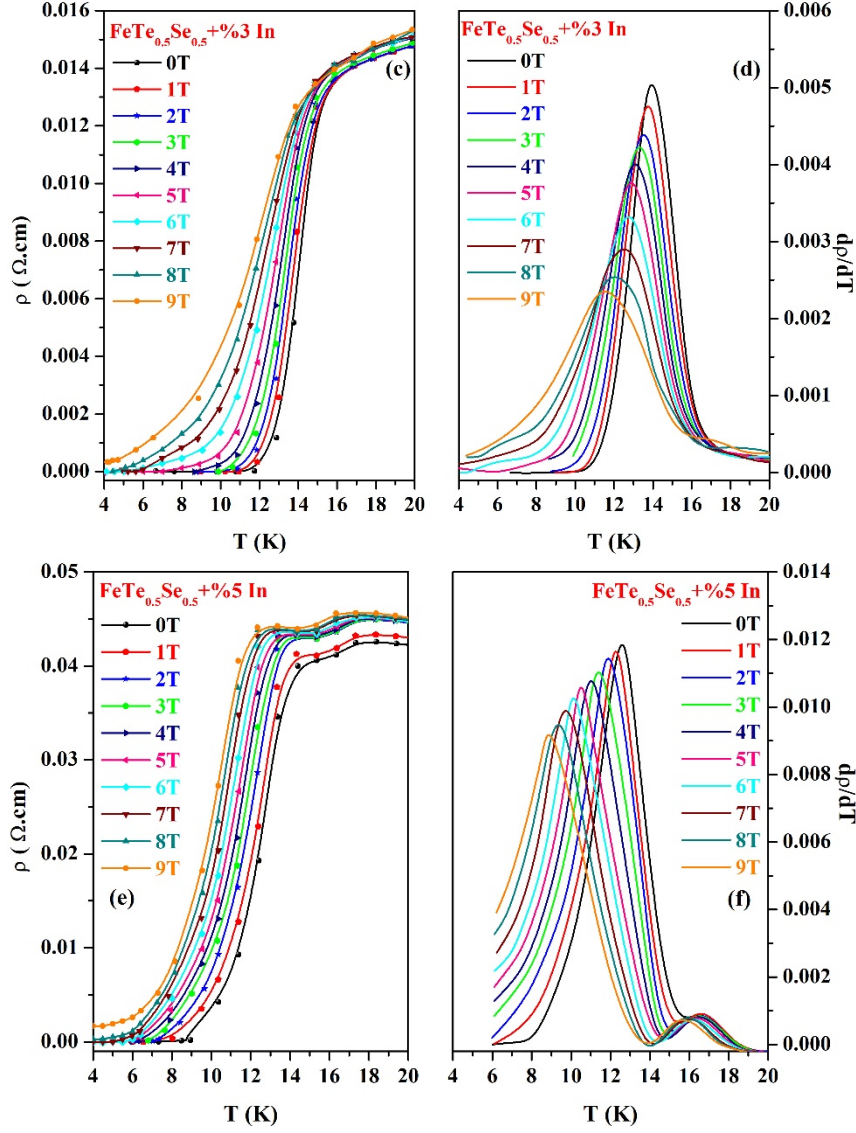
çıkılmaktadır. $T_c^{\text{başlangıç}}$ noktasında %1 In katkılı örnek keskin bir düşüş sergilerken %3 ve %5 In katkılı örneklerde $\Delta T = T_c^{\text{başlangıç}} - T_c^{\text{sıfır}}$ aralığı genişlemektedir. Bununla birlikte artan manyetik alanla birlikte kritik sıcaklık değerlerinde daha düşük sıcaklıklara doğru hafif bir kayma ortaya çıkmaktadır ki bu beklenen bir durumdur. Çünkü uygulanan manyetik alandaki artış zıt yönlü spinleri aynı yönelime getirmeye zorlayarak Cooper çiftlerinde zayıflamaya neden olur ve bu durum elektron çiftleri popülasyonunda bir düşüşle sonuçlanır. Sonuçta, T_c ' yi düşürerek süperiletken duruma geçiş gecikir.

Tablo 2. %1, %3 ve %5 katkılı $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sistemine ait elektriksel ölçüm parametreleri

Sample	R-T		FWHM	$H_{c2}(0)$ (T)			$\xi_{ab}(0)$ (nm)			U_0/k_B (eV)									
	$T_c^{\text{baş}}$	$T_c^{\text{sıfır}}$		10%	50%	90%				0T	1T	2T	3T	4T	5T	6T	7T	8T	9T
$\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1\text{In}$	16.07	14.80	0.77	54.51	45.27	28.01	2.45	2.69	3.43	1822	1153	1091	594	476	236	220	149	94	64
$\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%3\text{In}$	15.77	11.74	2.71	46.07	42.72	25.34	2.67	2.77	3.60	515	327	234	187	153	118	95	72	53	41
$\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%5\text{In}$	14.42	8.90	2.86	34.78	30.29	24.71	3.07	3.29	3.65	457	110	88	75	70	62	53	54	33	28

Üretilen örneklerin iletim özellikleri açısından kaliteleri Şekil 5b,d,f ile verilen $d\rho/dT-T$ eğrilerinden hesaplanan FWHM verileri (Tablo 2) ile de kontrol edilmiştir. %1 In katkılı örnek için 0 ve 9 T manyetik alanlar altında belirlenen FWHM değerleri sırasıyla 0,77 K ve 3,96 K olup literatürde bulunan tek kristal formdaki $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sistemi için verilen değerler ile kıyaslanabilir ölçüdedir [19-22]. Ayrıca, %5 In katkılı örnek için belirlenen 0 ve 9 T manyetik alanlar altında FWHM değerleri ise 2,86 K ve 5,50 K olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla katkılama miktarındaki artışın elektriksel iletim özelliklerini olumsuz yönde etkilediği açıkça görülmüştür.





Şekil 5. $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1 \text{ In}$, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%3 \text{ In}$, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%5 \text{ In}$ katkılı örnekler için 9 T'ye kadar manyetik alan altında **a,c,e** ölçülen $M\rho-T$ eğrileri, **b,d,f** hesaplanan $d\rho/dT-T$ eğrileri.

$\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1 \text{ In}$, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%3 \text{ In}$, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%5 \text{ In}$ örneklerinin üst kritik alan, $H_{c2}(0)$, değerleri $\rho-T$ eğrisinin % 10, % 50 ve % 90 kriterleri baz alınarak ve Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır. WHH eşitliği;

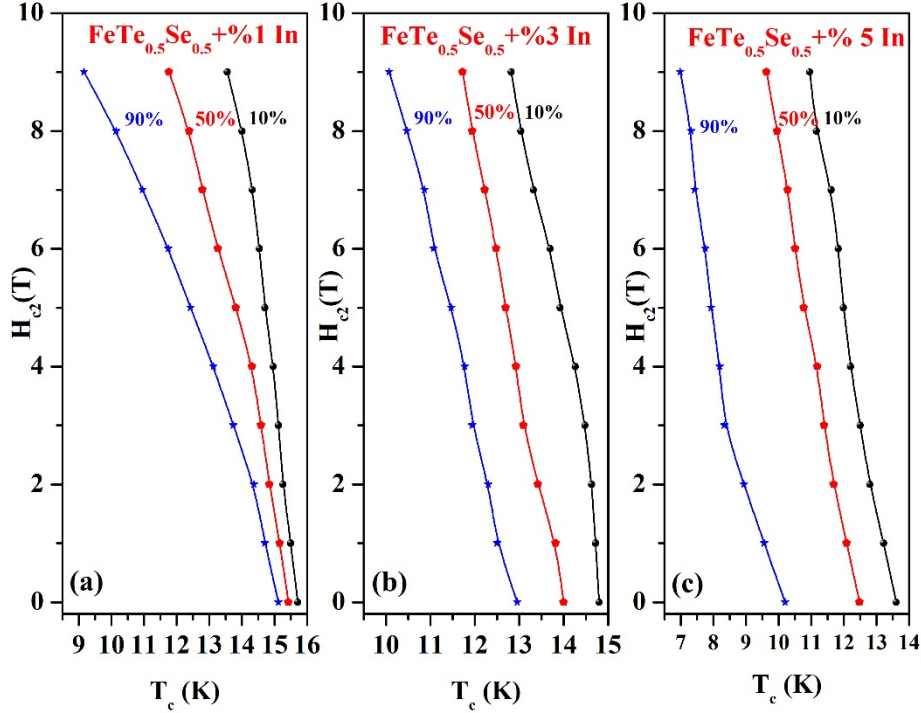
$$H_{c2}(0) = -0.693T_c \left(\frac{dH}{dT} \right)_{T=T_c} \quad (1)$$

ile verilmektedir [23]. Şekil 6 a,b ve c' de sırasıyla %1, %3 ve %5 In katkılı örnekler için $H_{c2}(T)-T$ grafikleri verilmektedir. Burada dH_{c2}/dT , $T=T_c$ noktasında $H_{c2}(T)$ 'nin eğimidir. Eğim, %1 In, %3 In ve %5 In katkılı örnekler için sırasıyla -4.89 T/K , -4.2 T/K ve -3.49 T/K olarak bulunmuştur. Buna göre, $H_{c2}(0)$ değerleri %1 In katkılı örnek literatürdeki tek kristal formda üretilen $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sistemine yakın iken (60-103 T arasında) %3 ve %5 In katkılı örneklerin $H_{c2}(T)$ değerleri düşmektedir [24,25].

Üretilen örneklerin, ξ_c , uyum uzunlukları ise Ginzburg-Landau eşitliği ve özdirenç eğrisinde %90 kriteri baz alınarak hesaplanan $H_{c2}(0)$ değeri kullanılarak hesaplanmıştır [26-28]. Ginzburg-Landau eşitliği;

$$\xi(0) = \left(\frac{\phi_0}{2\pi H_{c2}(0)} \right)^{1/2} \quad (2)$$

ile verilir. Burada ϕ_0 ; akı kuantası ($\phi_0=2.07 \times 10^{-15}$ Wb) olarak alınır. [4]. Hesaplanan $\xi_c(0)$ değerleri Tablo 2' de verilmektedir. Üst kritik alan, $H_{c2}(0)$, ile uyum uzunluğu, $\xi_c(0)$, arasında Ginzburg-Landau eşitliğinden de görüldüğü gibi ters bir orantı mevcuttur. Bu bağlamda, yüksek üst kritik alan, $H_{c2}(0)$, ile birlikte küçük uyum uzunluğu, $\xi_c(0)$, tek kristal formdaki $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sistemi için tip-II süperiletkenliğin açık bir kanıtı olarak kabul edilmiştir.

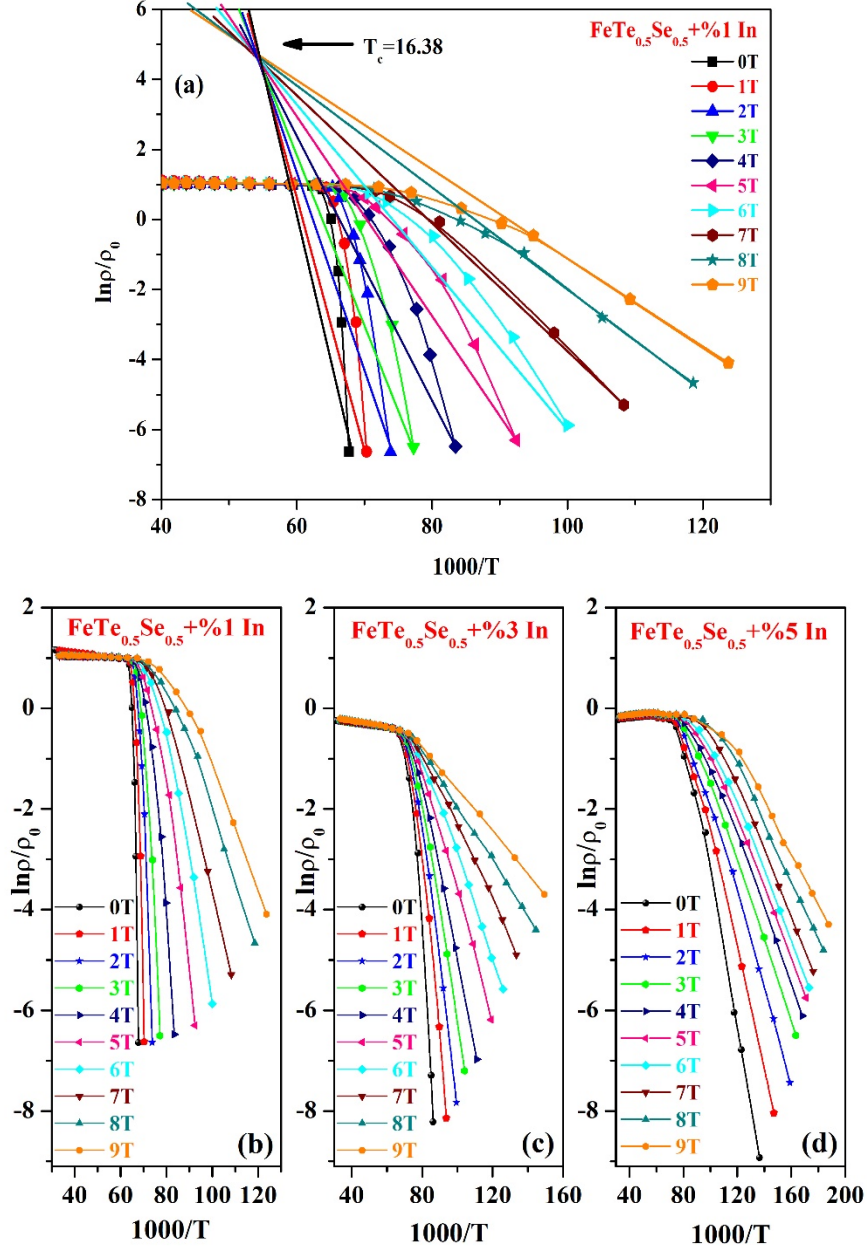


Şekil 6. a) $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1$ In, b) $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%3$ In, c) $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%5$ In örneklerine ait $H_{c2}(T)-T$ eğrileri.

Tek kristal formdaki $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sisteminin farklı manyetik alanlar altındaki elektriksel özdireç değerleri aktivasyon enerjisini hesaplamak için TAFF (Thermally activated flux flow-Termal Aktivasyon Akı Akışı) modelini kullanarak daha detaylı incelenilmektedir. TAFF teorisine göre, artan manyetik alan ile elektriksel dirençteki genişleme, termal olarak desteklenen akı hareketi ile anlaşılmaktadır [29,30]. II. Tip süperiletkenler için TAFF, girdapların termal dalgalanmalarından kaynaklanabilmekte, $\rho(T,H)$ eğrisinden artan manyetik alanla direnç geçişi genişliğin artmasıyla daha düşük sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Demir bazlı süperiletkenlerin 1111-fazı, artan manyetik alanla $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ süperiletken sistemine benzer şekilde süperiletkenlik geçiş genişlemesi gösterirken 122-fazı bileşikleri düşük termal dalgalanmalardan dolayı ihmal edilebilir bir genişleme gösterir [31-33]. Şaşırtıcı şekilde $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sistemi artan manyetik alanla birlikte süperiletkenlik geçişinde ara değerde bir genişleme gösterir. TAFF bölgesindeki direnç, termal olarak aktive edilen girdapların sürüklenmesinden kaynaklanır. Böylece, akı sürüklenmesinin TAFF bölgesindeki direnci Arrhenius eşitliği ile verilir [31]. Arrhenius eşitliği ise;

$$\rho(H,T) = \rho_0 e^{-U_0/k_B T} \quad (3)$$

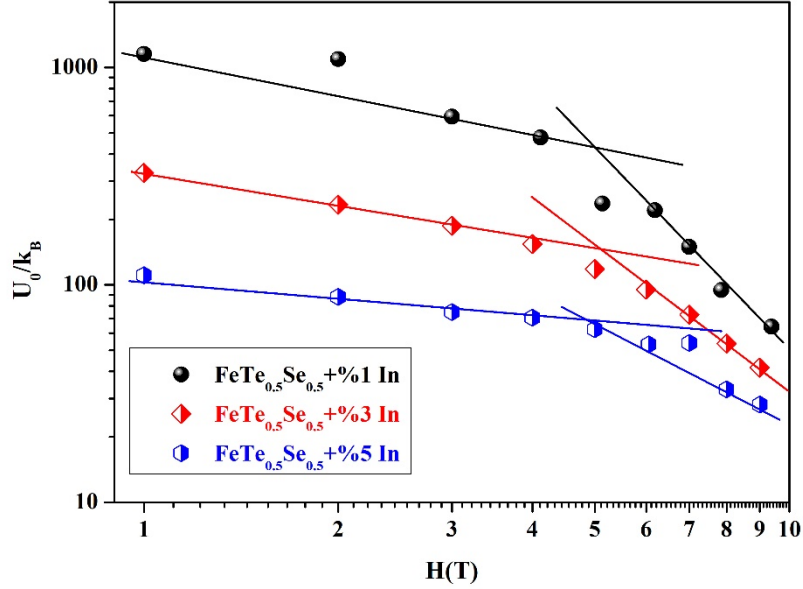
Burada, ρ_0 , sıcaklıktan bağımsız sabit, k_B , Boltzmann sabiti, U_0 , TAFF aktivasyon enerjisidir. Genel olarak, U_0 manyetik alana zayıf bir şekilde bağlıdır. Örneğin; $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1$ In için $\ln\rho-1000/T$ eğrisine yerleştirilmiş TAFF Şekil 7a' da ve tüm örnekler için $\ln\rho-1000/T$ eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 7 b, c, d' de verilmiştir. Tüm çizgilerin kesişim noktası yaklaşık olarak T_c' yi vermekte olup $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1$ In için 16.38 K' dir.



Şekil 7. a) FeTe_{0.5}Se_{0.5}+%1 In örneği için $\ln\rho/\rho_0$ -1000/T eğrisi (kalın çizgilerin kesişim noktası T_c 'ye karşılık gelmektedir), b, c, d) FeTe_{0.5}Se_{0.5}+%1 In, FeTe_{0.5}Se_{0.5}+%3 In, FeTe_{0.5}Se_{0.5}+%5 In örneklerine ait $\ln\rho/\rho_0$ -1000/T eğrileri.

Şekil 8' de hesaplanan TAFF aktivasyon enerjisi grafiği verilmektedir ve ayrıca Tablo 2'de de sayısal olarak sunulmuştur. Burada, aktivasyon enerjisinin manyetik alanla $U_0(H) \sim H^{-\alpha}$ zayıf güç yasasına uygun olarak ölçeklendirilebilmesi mümkündür. Burada α , üs olup zayıf güç yasası içinde uygulanan her iki alan yönünde U_0 'daki düşüşü ifade eder. Yani, tek girdap sabitlenmesi baskın iken bunu toplu sabitlenme durumuna geçişle ilişkili olarak daha hızlı bir U_0 düşüşünün izlediğini göstermektedir. Bununla birlikte, U_0 'ın manyetik alana bağlılığı düşük alanlarla yüksek alanlar arasında farklılık gösterir [25]. Bu bağlamda, %1 In katkılı örnekte düşük alan değerlerinde (0-4 T) $\alpha=0.27$ ve yüksek alan değerlerinde (5-9 T) $\alpha=0.35$ ' dir. %5 In katkılı örnek için ise, $\alpha=0.78$ (0-4 T) ve $\alpha=1.7$ (5-9 T) değerleri elde edilmiştir. Bu durum, 4 T' ya kadar düşük alanlarda, girdapların birbirinden bağımsız olarak güçlü bir şekilde sabitlenmesi ve uygulanan alana güçlü bir direnç göstermesi şeklinde ortaya çıkarken 4 T' dan sonra yüksek alan değerlerinde ise durum tamamen değişmektedir. Girdaplar arası etkileşim

mümkün olduğunca artar ve girdap hareketi aktivasyon enerjisi üzerinde bir baskı oluşturarak birlikte hareket etmesi sonucu $U_0(H,T)$ düşmektedir. Bu düşüş, girdap hareketinden dolayı termal olarak aktif dağılıma şeklinde yorumlanmaktadır. Sonuç olarak, $U_0(H,T)$ ' ın manyetik alana bağıllığı yüksek alanlarda güçlü duruma gelmektedir.



Şekil 8. $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%1$ In, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%3$ In, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}+\%5$ In örneklerine ait U_0/k_B-T eğrileri.

4. Sonuç ve Öneriler

Sonuç olarak, başarılı bir şekilde self-flux metodunu kullanarak tek kristal formda %1, %3 ve %5 oranlarında In katkılanmış $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sistemini elde ederek yapısal ve elektriksel özelliklerini inceledik. Fe-tabanlı süperiletkenlerin oldukça farklı kristal kimyasına sahip olmaları sebebiyle üretim tekniğinin seçimi önem taşımaktadır. Sistemin faz diyagramları incelenerek termodinamik özelliklerinin tespit edilmesi ve buna bağlı olarak ısıl işlem prosedürünün belirlenmesi üretim aşamasındaki en önemli faktördür. Bu bağlamda burada kullandığımız self-flux metodu tek kristal formdaki $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sisteminin elde edilmesinde en uygun tekniktir. Tek kristal örneklerimize ait XRD verilerinde sadece (001) düzlemlerine ait pikleri gözlemlenerek P4/nmm uzay grubunda ve tetragonal kristal simetrisine sahip olduğunu belirlenmiştir. Örgü parametreleri hesaplanmış ve katkı oranı ile birlikte belirgin bir azalmanın olduğu görülmüştür. Süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları %1, %3 ve %5 In katkılı örnekler için sırasıyla, 16.07 K, 15.77 K ve 14.42 K olarak belirlenmiş ve katkı miktarının artmasıyla süperiletkenlik özelliklerindeki zayıflama FWHM değerleri belirlenerek doğrulanmıştır. Buna göre, %1 In katkılı örnek için 0 ve 9 T' daki FWHM değerleri sırasıyla 0.77 ve 3.96 K iken %5 In katkılı örnek için 2.86 ve 5.50 K değerleri elde edilmiştir. Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) eşitliği yardımıyla üst kritik alan değerleri, $H_{c2}(T)$, hesaplanmış ve %1 In katkılı örnek için direnç eğrisinin % 10, % 50 ve % 90 kriterleri baz alınarak 54,51 T, 45.27 T ve 28.01 T olarak belirlenmiştir. %1, %3 ve %5 katkılı $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sisteminin uyum uzunluğu, $\xi_c(0)$, Ginzburg-Landau eşitliği ile belirlenmiştir. Elde edilen üst kritik alan, $H_{c2}(T)$, ve uyum uzunluğu, $\xi_c(0)$, değerleri %1 In katkılı örnek için tek kristal formdaki katkısız $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ sistemi ile kıyaslanabilir ölçüdedir. Elde edilen örneklerin Aktivasyon enerjisi de hesaplanmıştır. Buna göre, aktivasyon enerjisi girdap sabitlemesinin baskın olduğu düşük alanlarda yüksek iken düşük alanlarda yüksek olduğu bulunmuştur. Genel olarak, In katkılanmasının elektriksel özelliklerde her hangi bir iyileştirme yapmadığı bulunmuştur.

Kaynaklar

- [1] Hsu FC, Luo JY, Yeh KW, vd. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2008; 105, 14262.
- [2] Onar K, Fese-Tabanlı Yeni Nesil Süperiletken Alaşımların Tek Kristal Formda Üretimi, Karakterizasyonu ve Mühendislik Uygulamaları. Doktora, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2017.
- [3] Stewart, GR. Superconductivity in iron compounds. Rev. Mod. Phys, 2011; 83, 1589.

- [4] Shimizu, K., Kimura, T., Furomoto, S., Takeda, K., Kontani, K., Onuki, Y., Amaya, K. Superconductivity in the Non-Magnetic State of Iron Under Pressure. *Nature*, 2001; 412, 316.
- [5] McQueen TM, Huang Q, Ksenofontov V, vd. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in Fe1+ δ Se. *Phys. Rev. B*. 2009; 79, 014522.
- [6] Medvedev S, McQueen TM, Troyan I., vd., Electronic and Magnetic Phase Diagram of beta-Fe(1.01)Se With Superconductivity at 36.7 K Under Pressure. *Nat. Mater.* 2009; 8, 630.
- [7] Margadonna S, Takabayashi Y, Ohishi Y, vd. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe (Tc=37 K). *Phys. Rev. B*. 2009; 80, 064506.
- [8] Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y. Superconductivity at 27K27K in tetragonal FeSe under high pressure. *Appl. Phys. Lett.* 2008; 93, 152505.
- [9] Wu MK, Hsu FC, Yeh KW, Huang TW, vd. The development of the superconducting PbO-type β -FeSe and related compounds. *Physica C*. 2009; 469, 340.
- [10] Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, vd. Substitution Effects on FeSe Superconductor *J. Phys. Soc. Jpn.* 2009; 78, 074712.
- [11] Fang MH, Pham HM, Qian B, vd. Superconductivity close to magnetic instability in Fe(Se1-xTex)0.82. *Phys. Rev. B*. 2008; 78, 224503.
- [12] Yeh KW, Huang TW, Huang Y, vd. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide. *Europhys. Lett.* 2008;84, 37002.
- [13] Sales BC, Sefat AS, McGuire MA, vd. Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of Fe1+yTexSe1-x. *Phys. Rev. B*. 2009; 79, 094521.
- [14] Taen T, Tsuchiya Y, Nakajima Y, Tamegai T. Superconductivity at Tc~14 K in single-crystalline FeTe0.61Se0.39. *Phys. Rev. B*. 2009; 80, 092502.
- [15] Kumar S and Singh PP. Excess of manganese in an iron-based superconductor: a first-principles study of its electronic, magnetic and superconducting properties. *Mater. Res. Express.* 2016; 3, 056001.
- [16] Ozabaci M, Yakinci K, Yakinci ME. Enhancement of Magnetic and Transport Properties of Superconducting Fe1-xMnxSe0.5Te0.5 Single Crystals. *JOM*. 2019;71,3285–3292.
- [17] Yakinci K, Ozabaci M, Depci T, Yakinci ME. Degradation of Superconducting Properties by Cu Adding on FeTe0.5Se0.5 System. *International Conference on Condensed Matter and Materials Science*; 2017; 11-15 October; Adana/ Turkey.112.
- [18] Chen N, Liu Y, Ma Z, Li H. Significant enhancement of superconducting properties in the FeSe0.5Te0.5 bulks by minor Sn addition. *Materials Letters*. 2016; 175,16–19.
- [19] Deguchi K, Takano Y, Mizuguchi Y. Physics and chemistry of layered chalcogenide superconductors. *Sci. Adv. Matter*. 2012; 13, 054303 (11pp).
- [20] Felner I, Nowik I, Tsindlekht MI, Ren Z, Shen X, Che G, Zhao Z, arXiv. 2008; 805, 2794.
- [21] Nowik I, Jerusalem IFHU, Awana VPS, Vajpayee A, Kishan H. *J. Phys. Condens. Matter*. 2008; 20, 292201.
- [22] Mukuda H, Terasaki N, Kinouchi H, Yashima M, Kitaoka Y, Suzuki S, Miyasaka S, Tajima S, Miyazawa K, Shirage P, Kito H, Eisaki H, Iyo A, Enhancement of Superconducting Transition Temperature Due to Antiferromagnetic Spin Fluctuations in Iron-pnictides LaFe(As1-xPx)(O1-yFy) : 31P-NMR Studies. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2008; 77, 093704.
- [23] Awana VPS, Pal A, Vajpayee A, Mudgel M, Kishan H, Husain M, Zeng R, Yu S, Guo YF, Shi YG, Yamaura K, Takayama-Muromachi E. Synthesis and physical properties of FeSe1/2Te1/2FeSe1/2Te1/2 superconductor. *Appl. Phys.* 2010; 107, 09-128.
- [24] Onar K, Özçelik B, Güler NK, Okazaki H, Takeya H, Takano Y, Yakinci ME, Enhanced physical properties of single crystal Fe0.99Te0.63Se0.37 prepared by self-flux synthesis method. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016; 683, 164-170.
- [25] Maheshwari PK, Jha R, Gahtori B, and Awana VPS, Flux free growth of large FeSe1/2Te1/2 superconducting single crystals by an easy high temperature melt and slow cooling method. *AIP ADVANCES*. 2015; 5, 097112.
- [26] Zhang S.B, Sun YP, Zhu XD, Zhu XB, Wang BS, Li G, Lei HC, Luo X, Yang ZR, Song WH and Dai JM. Crystal growth and superconductivity of FeSex. *Supercond. Sci. Technol.* 2009; 22,015020.
- [27] Velasco Soto D, Rivera Gomez, FJ, Santillan Rodriguez CR, Saenz Hernandez RJ, Botello Zubiante, M.E., Matutes Aquino JA. Upper critical fields in a FeSe0.5Te0.5 superconducting single crystal. *J. Appl. Phys.* 2013; 113, 17-138.
- [28] Ding QP, Mohan S, Tsuchiya Y, Taen T, Nakajima Y, Tamegai T. Low-temperature synthesis of FeTe0.5Se0.5 polycrystals with a high transport critical current density. *Supercond. Sci. Technol.* 2011; 24, 075025.
- [29] Palstra TTM, Batlogg B, Schneemeyer LF, and Waszczak JV. Thermally Activated Dissipation in Bi2.2Sr2Ca0.8Cu2O8+ δ . *Phys. Rev. Lett.* 1988; 61, 1662.
- [30] Blatter G, Feigelman MV, Geshkenbein VB, Larkin AI, and Vinokur VM. Vortices in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.* 1994; 66, 1125.
- [31] Jaroszynski J, Hunte F, Balicas L, Jo Y-J, Raicevic I, Gurevich A, Larbalestier DC, Balakirev FF, Fang L, Cheng P, Jia Y, and Wen HH. Upper critical fields and thermally-activated transport of NdFeAsO0.7F0.3 single crystal. *Phys. Rev. B*. 2008; 78, 174523.
- [32] Shahbazi M, Wang XL, Shekhar C, Srivastava ON, and. Dou SX. Supercond. Upper critical field, critical current density and thermally activated flux flow in fluorine doped CeFeAsO superconductors. *Sci. Technol.* 2010; 23, 105008.
- [33] Zhang YZ, Ren ZA, and Zhao Z X. Thermally activated energy and critical magnetic fields of SmFeAsO0.9F0.1. *Supercond. Sci. Technol.* 2009; 22, 065012.