



# Makale Başlığı Karbon Kaplı Nano-Bor Kullanılarak Hazırlanan Süperiletken MgB<sub>2</sub> Numunelerde Magnezyum Kaynağının Yapısal ve Elektriksel Özellikler Üzerindeki Rolü

Serap SAFRAN<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 06100, Tandoğan/ANKARA

<sup>2</sup>Ankara Üniversitesi, Süperiletken Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi, 50. Yıl Kampüsü, Gölbaşı/ANKARA

## Öz

Süperiletken MgB<sub>2</sub> numuneler üzerinde magnezyum kaynağının yapısal ve elektriksel özellikler üzerine etkisi detaylı olarak çalışılmıştır. Numuneler geleneksel bir metot olarak bilinen katıhal reaksiyonu yöntemiyle iki farklı magnezyum kaynağı kullanılarak hazırlanmıştır. Bor kaynağı olarak yüksek saflıkta bor yerine % 2,3 karbon kaplı nano-bor tercih edilmiştir. Üretilen numuneler X-Işını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektron dağılımlı spektroskopisi (EDS) ve özdirenç karşılık sıcaklık ( $\rho$ -T) ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada, magnezyum kaynağının külçe numunelerin elektriksel özelliklerini üzerinde etkisini araştırmak için elektriksel özellikler ölçümler üzerinde yoğunlaşmıştır. Hazırlanan numunelerin kritik süperiletken geçiş sıcaklığı, tane boyutu, fazların saflığı, yüzey morfolojisi ve özdirenç değerleri birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

## Makale Bilgisi

Başvuru: 16/04/2018  
Düzeltilme: 09/05/2018  
Kabul: 29/05/2018

## Anahtar Kelimeler

MgB<sub>2</sub>  
Karbon kaplı nanobor  
Magnezyum kaynağı  
Süperiletken özellikler

## Keywords

MgB<sub>2</sub>  
Carbon encapsulated nanoboron  
Magnesium source  
Superconducting properties

## Role of Magnesium Source on Structural and Superconducting Properties of MgB<sub>2</sub> Using Encapsulated Nano Boron

## Abstract

The effect of magnesium source of MgB<sub>2</sub> superconductors on their structural and electrical properties have been studied in detail. Samples were prepared using conventional method known as solid-state reaction (SS) technique with two different magnesium source. 2.3% carbon-coated nano-boron has been preferred instead of high-purity boron as boron source. The fabricated samples were then characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), electron dispersive spectroscopy (EDS) and resistivity vs. temperature ( $\rho$ -T). In this study, we have focused on electrical measurements to investigate the effect of magnesium source on the electrical properties of bulk samples. The critical superconducting transition temperature, grain size, phase purity, surface morphology and resistivity values of the prepared bulk samples are compared with each other.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

2001 yılında süperiletken olduğu keşfedilen MgB<sub>2</sub>, ikili bileşikler arasında yaklaşık 39 K'lik yüksek geçiş sıcaklığı ile dikkati çekmektedir[1]. Bu malzeme, geleneksel metalik süperiletkenlerle kıyaslandığı zaman, modern kryo-soğutma sistemlerinin kullanımına olanak vermesi sebebiyle çok ideal ve ekonomik hale gelmektedir. Basit kristal yapısı, düşük anizotropi sergilemesi, zayıf bağ probleminin olmaması vb. etkenler bu malzemenin büyük ölçekli uygulamalarda kullanılabilmesine imkan sağladığı için son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışmalar devam etmektedir. Süperiletkenlik parametrelerini geliştirebilmek amacıyla üretim teknikleri, katkılama, ekleme vb. birçok yöntem kullanılmaktadır [2].

Başlangıç tozu olarak kullanılan bor elementinin safsızlığının süperiletkenlik özellikleri üzerinde etkisi yaygın olarak çalışılmıştır [3, 4]. Bor elementinin saflığının artırılması ile daha az safsızlık fazlarının olduğu, süperiletken geçiş sıcaklığının değiştiği ve kritik akım taşıma kapasitesini artırıldığı belirlenmiştir [3, 4]. Bunu yanı sıra, MgB<sub>2</sub>'nin süperiletkenlik özelliklerini iyileştirmek için genel olarak yapısında karbon elementi bulunan katkılar ve magnezyum kaynağı olarak Mg yerine MgH<sub>2</sub> kullanılması üzerine de çalışmalar bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak silisyum karbür (SiC) [5], B<sub>4</sub>C [6], karbon (C) [7], karbon nanotüp(CNT) [8], karbohidratlar [9, 10] ve aromatik hidrokarbonlar [11] verilebilir. Karbon ile bor periyodik cetvelde peş peşe gelen, atom numaraları arasında bir fark bulunan elementlerdir. Bu sebeple B ile C yapıda yer değiştirerek daha yüksek akım taşıma kapasitesine ulaşılmasını sağlayabilmektedirler. Yapı içinde meydana gelen bu değişiklik perçinlenme merkezlerinin oluşmasını ve kritik akım yoğunluğunun artırılmasını sağlamaktadır. Ancak yapılacak olan bu eklemenin belirli bir oranda olması gerekmektedir. Optimum değer üzerinde yapılan eklemeler yapıyı bozmakta ve süperiletkenlik parametrelerini düşürmektedir. Bu sebeplerle, bu çalışmada bor kaynağı olarak saf bor yerine karbon ile kaplanmış nano-bor kullanmış ve iki farklı magnezyum kaynağının süperiletken MgB<sub>2</sub> külçe numunelerin yapısal ve elektriksel özelliklerini nasıl etkilediği araştırılmıştır. Ayrıca ısı işlem sıcaklığının etkisinin ne olduğu anlaşılmaya çalışılmıştır.

## 2. MALZEME HAZIRLAMA VE YÖNTEM (SAMPLE PREPARATION AND METHOD)

MgB<sub>2</sub> külçe numuneler iki farklı magnezyum kaynağı (Mg, % 99,9 ve MgH<sub>2</sub>, % 96,5) ve % 98 saflıkta, yaklaşık olarak % 2,3 karbon içeren, karbon kaplı nano-bor (CENB) (Pavezyum Kimya, Türkiye) kullanılarak üretilmiştir. CENB'nin üretim prosedürü [12]'de detaylı olarak anlatılmaktadır. Başlangıç tozuna, düşük erime sıcaklığına sahip olan magnezyumun, ısı işlem sırasındaki buharlaşmasını kompanse etmek için ağırlıkça % 10 fazla magnezyum eklenmiştir. Magnezyum kaynağının etkisini belirlemek için iki grup halinde farklı tavlama sıcaklıklarında toplam olarak altı külçe numune hazırlanmıştır. MgB<sub>2</sub> külçe numunelerin hazırlama yöntemi [3] detaylı olarak verilmektedir. Final tozu 400 MPa basınç altında 13 mm çap olacak şekilde basılarak külçe haline getirilmiştir. Her numune ayrı ayrı tantalyum folyo ile sarılarak paslanmaz çelik boru içinde 750 °C, 800 °C ve 850 °C'de 1 saat yüksek saflıkta argon (%99,99) atmosferinde 10 bar basınç altında tüp fırında ısı işlemine tabi tutulmuştur. Fırın, ısıtma hızı 5 °C/dak seçilmiş olup numuneler ısı işlem tamamlandıktan sonra fırın içinde oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuştur. Hazırlanan numuneler M750, M800, M850 and MH750, MH800, MH850 şeklinde adlandırılmıştır. Harf sembolü kullanılan magnezyum kaynağını (M sembolü Mg, MH sembolü MgH<sub>2</sub>), sayı değeri ise ısı işlem sıcaklığını temsil etmektedir. Sonuç olarak M serisi ve MH serisi olmak üzere iki grup numune üretilmiştir.

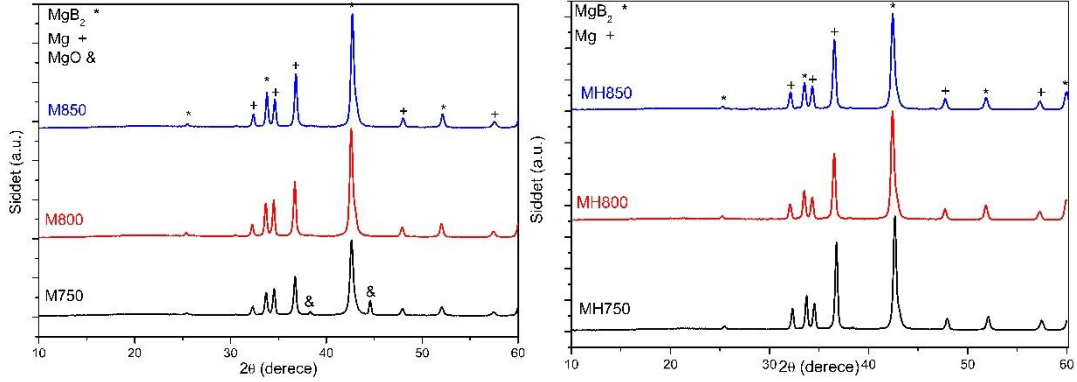
Fazları belirlemek ve yapı hakkında bilgi edinmek için toz X-ışınları kırınımı desenleri Rigaku D/Max-IIIC difraktometre ile CuK $\alpha$  radyasyonu kullanılarak alınmıştır. Veriler oda sıcaklığında 2 $\theta$ =10°– 60° olacak şekilde 3°/dak tarama hızında alınmıştır. Numunelerin yüzey morfolojileri 20 kV'da 15,000 büyütme yapılarak FEI Quanta FEG 250 cihazı ile gözlemlenmiştir. Elektriksel özdirence karşı sıcaklık grafikleri 10-200 K sıcaklık aralığında standart dört nokta kontak yöntemi kullanılarak Janis CCS-450 marka kapalı devre kryostat kullanılarak alınmıştır.

## 3. TARTIŞMA (DISCUSSION)

Farklı magnezyum kaynağı kullanarak üretilen numuneler ait XRD desenleri Şekil 1.a ve 1.b'de gösterilmektedir. Ana pikin MgB<sub>2</sub> fazına ait olduğu görülmekle birlikte, Mg fazına ait piklerde belirlenmiştir. Reaksiyona girmemiş Mg piklerinin görülme sebebinin, numune hazırlaması sırasında başlangıçta eklenen fazla Mg'den kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna ek olarak sadece M750 numunesinde MgO pikine rastlanmıştır. MgO pikinin görülmesi, yetersiz ısı işlem sıcaklığı, numune hazırlama sırasında presleme işlemi yaparken numune için tuzaklanan ve/veya numunenin oksitlenmemesi için sarılan tantalyum folyo içinde kalan havadan kaynaklanabileceği şeklinde yorumlanmıştır. MgB<sub>2</sub>'ye ait ana (101) pikinin genişliği, M serisi numunelerde artan ısı işlem sıcaklığı ile artarken, aynı koşullar altında hazırlanmış MH serisi numunelerde azalmaktadır. Pik genişliği ile tane boyutu arasında sıkı bir ilişki bulunmaktadır. Pikin genişliğinin artması Debye-Sherrer eşitliğine göre tane boyutunun azalması anlamına gelmektedir. Debye-Sherrer formülü ortalama tane boyutu hesaplamak için kullanılmaktadır [13], tane boyutu D;

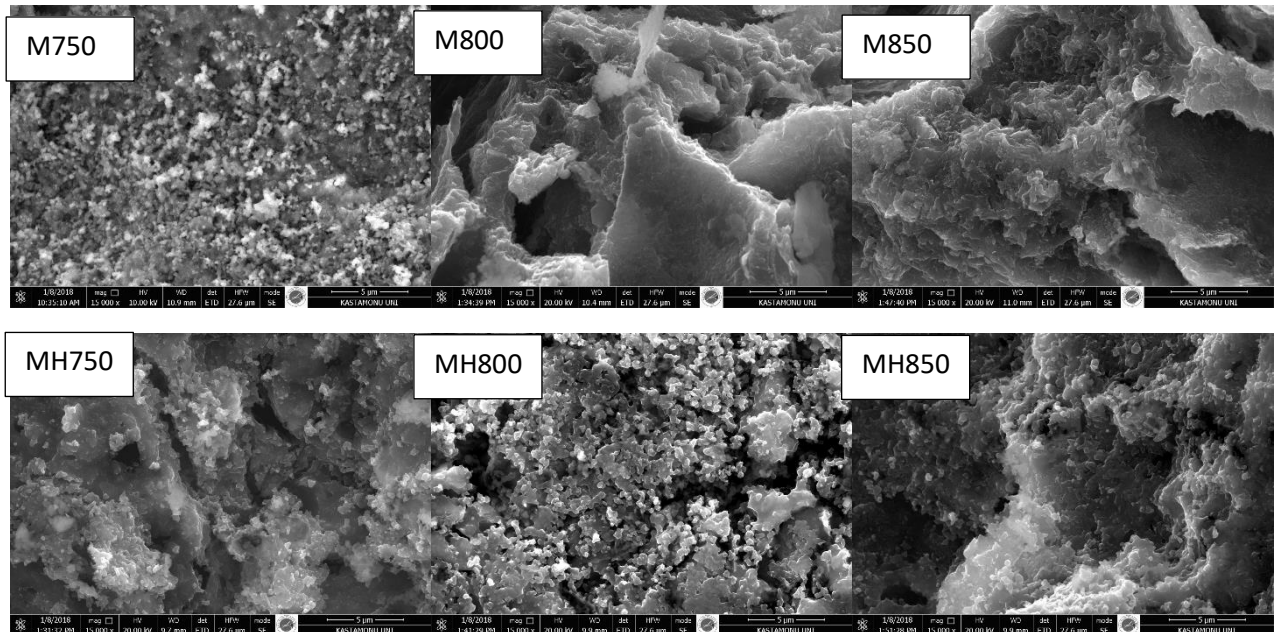
$$D = \frac{0.941 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad 3.1$$

şeklinde verilir. Burada  $\lambda$ ,  $\beta$ , and  $\theta$  sırasıyla kullanılan X-ışınının dalgaboyu (15,418 nm), ana pikin maksimumunun yarı genişliği (FWHM) ve Bragg kırınım açısı olarak tanımlanmıştır. Pik genişliğinde görülen bu davranışa göre, ısıtma işlem sıcaklığının artması ile M serisi numunelerde tane boyutunun geliştirirken, MH serisi numunelerde düşürdüğü sonucuna ulaşabilmektedir.



Şekil 1. a) M serisi ve b) MH serisi numunelere ait XRD grafikleri.

Hazırlanan bütün külçe numunelere ait 15.000 büyütme altında çekilmiş olan SEM fotoğrafları Şekil 2’de verilmektedir. Şekil 2’den de açıkça görüldüğü üzere numune yüzeyinde farklı şekil ve boyutta oldukça fazla sayıda boşluk bulunmaktadır. Bu gözenekli yapı MgB<sub>2</sub> numunelerde çözümlenmesi gereken ana problemlerden biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu problemi çözmek için numune hazırlanması sırasında birçok yöntem uygulanmıştır. Numuneye katkı yapma, farklı bor kaynakları kullanmak, ısıtma işlem sıcaklığını optimize etmek bunlardan birkaçıdır. [4, 14, 15]. SEM fotoğraflarından numune boyutunu tam olarak tespit etmek oldukça güçtür. Ancak bu mikro grafiklerden tane boyutu hakkında genel bir fikir edinmek mümkündür. MgB<sub>2</sub>’nin ana yapısının çubuk benzeri tanelerden meydana geldiği belirlenmiştir. Isıtma işlem sıcaklığının artması ile M serisi numunelerde tane boyutunun büyüdüğü, MH serisi numunelerde ise küçüldüğü mikro yapıdan açıkça görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar XRD sonuçları ile tam bir uyum içerisinde.



Şekil 2. Hazırlanan külçe numunelere ait 15.000 büyütme altında çekilmiş olan SEM fotoğrafları.

Numunelerin EDS analizi sonucunda elde edilen elemental yüzdeleri Tablo 1’de verilmektedir. MH serisi numunelerde B bileşiğinin elemental oranı azalırken, Mg elementinin oranı azalmaktadır. M serisi numunelerde ise, ısıl işlem süresi 750 °C’den, 800 °C ve 850 °C çıkarıldığında B bileşiğinin elemental oranı azalmış, Mg elementinin oranı ise artmıştır, ancak bu değişimler sistematik değildir. Bütün numuneler içinde O elementinin elemental oranı M750 numunesinde en küçük bulunmuştur. Bu sonuç, sadece M750 numunesinde MgO piklerinin bulunmasını açıklamaktadır.

**Tablo 1.** Hazırlanan külçe numunelerin EDS analizi sonucunda bulunan elementel yüzdeleri

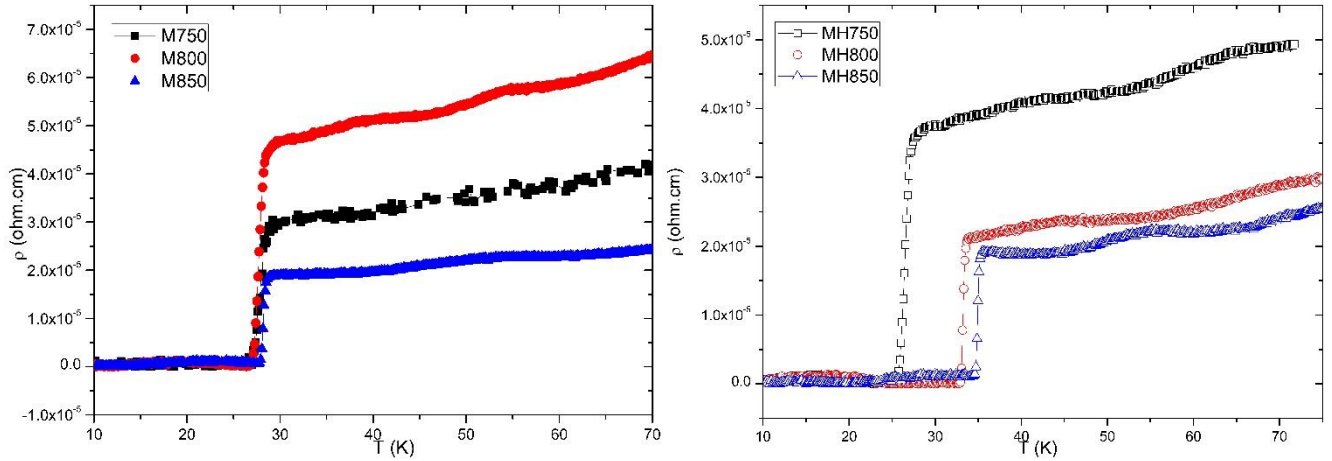
Numune adı	B % wt	O % wt	Mg % wt
M750	50,21	2,88	46,72
M800	42,59	6,25	51,16
M850	42,92	7,09	49,99
MH750	43,35	4,21	52,44
MH800	46,40	4,78	48,83
MH850	47,60	5,05	47,60

Sıfır manyetik alan altında öz direncin sıcaklığa bağımlılık grafiği ( $\rho-T$ ) Şekil 3’te gösterilmiştir. Bütün numuneler süperiletkenlik geçiş sıcaklığının üstünde metalik davranış göstermektedir.  $\rho-T$  grafiğinden yararlanılarak bulunan süperiletkenliğe geçiş sıcaklıkları Tablo 2 ‘de verilmektedir. Lineer davranıştan sapmanın başladığı sıcaklık değeri başlangıç kritik sıcaklık ( $T_{c,başlangıç}$ ), öz direncin sıfıra düştüğü sıcaklık değeri ise denge kritik sıcaklık değeri ( $T_{c,bitiş}$ ) olarak alınmıştır. Tablo 2’de açık bir şekilde görüldüğü üzere M serisi numunelerin ısıl işlem sıcaklığından bağımsız olarak kritik sıcaklık değerleri birbirlerine oldukça yakındır, bu seride en keskin süperiletkenlik geçişin M850 numunesinde olduğu belirlenmiştir. Çünkü MH850 numunesinin süperiletkenlik geçişi ( $\Delta T$ ) 0,9 K gibi dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça süperiletkenlik geçişinin keskinleştiği ( $\Delta T$  değerlerinin azalması) Tablo 2’den değerlendirilebilir. M serisi numuneler için belirlenen kritik sıcaklık değerleri literatür ile de uyum içindedir [17]. MH serisi numunelerde ise ısıl işlem sıcaklığı arttıkça  $T_{c,başlangıç}$  değerinin 28,5 K’den 35,4 K’ye arttığı gözlenmiştir, benzer davranış  $T_{c,bitiş}$  değerinde de görülmektedir. MH serisi numunelerde de ısıl işlem sıcaklığı 850 °C çıkarıldığında geçişin oldukça keskin olduğu saptanmıştır. Isıl işlem sıcaklığının artırılması ile süperiletkenlik geçişin keskin olması taneler arası bağlantının iyi kurulduğu şeklinde yorumlanabilir. Magnezyum kaynağı olarak  $MgH_2$  kullanılan numunelerin kritik sıcaklık değerleri, Mg kullanılarak hazırlanan numunelere göre daha yüksek ve süperiletken geçiş genel olarak daha keskindir. Ancak her iki seri numunede elde edilen kritik sıcaklık değerleri, literatür de  $MgB_2$  için verilen yaklaşık 39 K’lik değerle karşılaştırıldığı zaman daha düşük olduğu görülmektedir[1].

**Tablo 2.** Hazırlanan numunelerin kritik geçiş sıcaklığı değerleri.

Numune adı	$T_{c,başlangıç}$ (K)	$T_{c,bitiş}$ (K)	$\Delta T$ (K)
M750	29,1	27,0	2,1
M800	29,3	27,0	2,3
M850	28,9	27,8	1,1
MH750	28,5	25,6	2,9
MH800	33,9	32,9	1,0
MH850	35,4	34,5	0,9

Süperiletken numunelere katkılama yapıldığı zaman kritik sıcaklık değerinin düştüğü bilinen bir gerçektir [13, 17]. Numune üretiminde başlangıç tozu olarak kullanılan bor kaynağı % 2,3 karbon kaplanmış olması sebebiyle düşük kritik sıcaklık değerlerinin elde edildiği değerlendirilmektedir. Etrafı karbon ile kaplanmış bor elementleri malzemede katkı yapmış etkisi yaratmış olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3. Sıfır manyetik alan altında öz direncin sıcaklığa bağımlılık grafiği.

#### 4. SONUÇ (CONCLUSIONS)

İki farklı magnezyum kaynağı ve karbon kaplı nano-bor kullanılarak katihal reaksiyon yöntemi ile iki seri  $MgB_2$  külçe numune hazırlanmıştır. Yapısal karakterizasyon için numunelerin XRD, SEM ve EDS ölçümleri alınmıştır. Hazırlanan numunelerde ana fazın  $MgB_2$  olduğu tespit edilmiş olup, tane büyüklüklerinin M serisi numuneler için artarken, MH serisi numuneler için azaldığı belirlenmiştir. SEM ölçümlerinden alınan sonuçlar XRD ölçümlerini doğrulamaktadır. Elektriksel karakterizasyon için numunelerin  $\rho$ -T ölçümleri alınmış olup, hazırlanmış olan bütün numunelerde süperiletkenliğin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca  $\rho$ -T grafiğinden yararlanılarak süperiletkenlik geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Bulunan değerler,  $MgB_2$ 'nin literatürde kayıt edilen yaklaşık 39 K'lik değerinden düşüktür. Bunun sebebinin başlangıç tozu olarak kullanılan bor kaynağının karbon kaplı olmasına bağlı olduğu değerlendirilmiştir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature 410 (2001) 63. Doi: 10.1038/35065039
- [2] Y. Yamada, M. Kanazawa, T. Ohno, K. Tachikawa, K. Kajikawa, T. Inoue, I. Aoki, A. Matsumoto, and H. Kumakura, IEEE Trans Appl Supercond 22 (2012) 3. Doi: 10.1109/TASC.2011.2176295
- [3] S. Safran, A. Kılıç, E. Asikuzun, E. Kılıçarslan, O. Ozturk, A. Gencer, J Mater Sci: Mater Electron 25 (2014) 2737. Doi: 10.1007/s10854-015-2733-9
- [4] S. Safran, E. Kılıçarslan, A. Kılıç, A. Gencer, Cryogenics 63 (2014) 133. Doi: 10.1016/j.cryogenics.2014.04.001
- [5] S.X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X.L. Wang, S.H. Zhou, M. Ionescu, H.K. Liu, Applied Physics Letters 81 (2002) 18. Doi: 10.1063/1.1517398
- [6] P. Lezza, C. Senatore, R. Flukiger, Supercond Sci Technol 19 (2006) 1030. Doi:10.1088/0953-2048/19/10/007
- [7] Y. Ma, X. Zhang, G. Nishijima, K. Watanabe, S. Awaji, X. Bai, Appl Phys Lett 88 (2006) 072502. Doi: 10.1063/1.2173635
- [8] J. H. Kim, W. K. Yeoh, M. J. Qin, X. Xu, S. X. Dou, P. Munroe, H. Kumakura, T. Nakane, and C. H. Jiang, Appl Phys Lett 89 (2006) 122510. Doi: 10.1063/1.2355467

- [9] M.S.A. Hossain, J.H. Kim, X. Xu, X.L. Wang, M. Rindfleisch, M. Tomsic, M.D. Sumption, E.W. Collings, S.X. Dou, *Supercond Sci Technol* 20 (2007) L51. Doi:10.1088/0953-2048/20/8/L03
- [10] J.H. Kim, S. Zhou, M.S.A. Hossain, A.V. Pan, S.X. Dou, *Appl Phys Lett* 89 (2006) 142505. Doi: 10.1063/1.2358947
- [11] H Yamada, N. Uchiyama, A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, *Supercond Sci Technol* 20 (2007) L30. Doi:10.1088/0953-2048/20/6/L02
- [12] Barua S., Hossain M. S., Al Ma Z., Patel D., Mustapic M., Somer M., Acar S., et al., *Scr. Mater.*, 104 (2015) 37. Doi. 10.1016/j.scriptamat.2015.04.003
- [13] P. Debye and P. Scherrer, *Phys. Z.*, 1917, 18, 291.
- [14] M. G. Babaoglu, S. Safran, O. Cicek, H. Agıl, E. Ertekin, Md S. A. Hossain, E. Yanmaz, A. Gencer *J Magn Magn Mater* 324 (2012) 3455. Doi:10.1016/j.jmmm.2012.02.064
- [15] M. Muralidhar, K. Inoue, M. R. Koblishka, M. Tomita, and M. Murakami, *J. Alloys Compd.*, 608 (2014) 102. Doi. 10.1016/j.jallcom.2014.04.017
- [16] İ. Duz, S. B. Guner, O. Erdem, I. Demir, V. Kapucu, S. Celik, K. Ozturk, S. Hossain, A. Gencer, Yanmaz, *J Supercond Nov Magn* 27 (2014) 2241. Doi 10.1007/s10948-014-2602-4
- [17] D. Bumin, E. Yanmaz, M. Basoglu, A. Gencer, *J Supercond Nov Magn* 24 (2011) 211. Doi 10.1007/s10948-010-1048-6