

Mg Difüzyonu Tekniği ile Türkiye’de Saflaştırılmış Bor Kullanılarak Üretilen MgB₂ için B Saflığının Süperiletkenlik Özellikleri Üzerine Etkisi

Özlem ÇİÇEK^{1*}

¹ Mühendislik Temel Bilimleri Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İskenderun Teknik Üniversitesi, İskenderun, Hatay, Türkiye
*¹ ozlemthecicek@gmail.com

(Geliş/Received: 01/02/2024;

Kabul/Accepted: 04/05/2024)

Öz: MgB₂ süperiletken külçeleri, Türkiye’de saflaştırılmış olan üç farklı saflıkta B tozu kullanarak tümüyle aynı koşullarda Mg difüzyon yöntemiyle sentezlendi. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda çoğunlukla yüksek saflıkta başlangıç tozları kullanılmaktadır. Büyük ölçekli üretim için yüksek saflıktaki başlangıç tozları üretim maliyeti açısından büyük bir yük getirmektedir. Bu çalışmamızda Mg difüzyon yöntemi için B düşük saflık derecesinin etkisi incelenmiştir. 850 °C’de 10 saatlik ısıtım sonucu üretilen MgB₂ külçe numunelerinin, mikro yapısal özellikleri XRD analizleri ile incelenmiştir. XRD sonuçları Rietveld yöntemiyle arıtılarak örgü parametreleri $a=b=3,08 \text{ \AA}$, $c=3,52 \text{ \AA}$ civarında elde edilmiştir. Kristal boyutları ve mikro gerinimleri Scherrer ve Williamson-Hall formülleri kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca manyetik özellikleri incelendiğinde, %86,70 saflıkta B kaynağı kullanılan numune de T_c değeri 38,74 K ve 20 K’de $J_c(B=0)$ değeri ise $3,14 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ olarak tespit edilmiştir. Manyetik ölçümlerden F_p hesaplanmış ve çivlenme mekanizmaları Dew-Hughes’un ölçeklendirme yaklaşımı ile irdelenmiştir. Numunelerimizin tümünde baskın çivlenme mekanizması tane sınırları ve süperiletken olmayan nokta çivlenme mekanizmaları olduğu tespit edilmiştir. İlgili teknolojiler için önemli olan yüksek J_c ve T_c değerlerine %86,70 saflıkta Türkiye’de saflaştırılmış olan B kaynağı ile ulaşılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: MgB₂, B Saflığı, Rietveld Arıtımı, Kritik Akım Yoğunluğu, Çivlenme Mekanizması.

Effect of B Purity on MgB₂ Superconductor Produced by Mg Diffusion Technique Using Purified Boron in Turkey

Abstract: MgB₂ bulks were synthesized by the Mg diffusion method under exactly the same conditions, using B powder of three different purities purified in Turkey. In laboratory scale studies, high purity starting powders are used. For large-scale production, low purity powders are better in terms of production costs. In this study, the effect of low purity grade B on the Mg diffusion method was examined. The microstructural properties of MgB₂ samples produced by heat treatment at 850 °C for 10 hours were examined by XRD analysis. Rietveld refinement was performed on these results, and lattice parameters were obtained around $a=b=3.08 \text{ \AA}$, $c=3.52 \text{ \AA}$. Crystal sizes and microstrains were calculated using the Scherrer and Williamson-Hall formulas. In addition, by magnetic measurements, the T_c was determined to be 38.74 K, and the $J_c(B=0)$ at 20 K was determined to be $3.14 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ for the sample using an 86.70% purity B source. F_p was calculated, and pinning mechanisms were examined using the Dew-Hughes scaling approach. The dominant pinning mechanism was determined to be grain boundaries and non-superconducting points. It has been shown that high J_c and T_c values, which are important for relevant technologies, can be achieved with the 86.70% purity of the B source purified in Turkey.

Key words: MgB₂, B Purity, Rietveld Purification, Critical Current Density, Pinning Mechanism.

1. Giriş

Süperiletken malzemeler, belirli bir kritik sıcaklığın (T_c) altına soğutulduklarında elektriksel dirençlerini kaybederler. Heike Kamerlingh Onnes’in 1908’de helyumu sıvılaştırması, bu yeni fazla tanışmamız için zemin hazırlamıştır. Birbiri ardına süperiletkenlik fazı üzerine çalışmalar yapılmış ve günümüzde de yapılmaya devam etmektedir. Günümüze kadar birçok element, alaşım, seramik ve bileşiğin süperiletken özellik sergiledikleri rapor edilerek literatüre kazandırılmıştır. Ancak bu çeşitlilik arasında sınırlı sayıda malzeme uygulama alanları açısından ilgi çekici olabilmıştır. Özellikle tel/şerit uygulamalarından olan miktatıs ve bobin tasarımlarında en çok tercih edilen süperiletkenler Nb₃Sn, NbTi, BSCCO ve YBCO olmuştur. 2001 yılında Akimitsu tarafından 40 K’de süperiletken faza geçtiği keşfedilen MgB₂’nin literatüre kazandırılmıştır [1]. Bu yeni süperiletken sahip olduğu özellikler sayesinde araştırmacılar arasında yeni bir heyecan yaratmıştır. MgB₂ süperiletkeninin ilgi çeken özellikleri (i) basit kimyasal yapısı, (ii) nispeten kolay üretimi, (iii) kimyasal maliyetinin düşük olması [2], (iv) polikristal olarak da çalışabilmesi [3], (v) farklı şekil ve boyutlarda üretilebiliyor olması (külçe, silindir, halka, tel, şerit) [4-5], (vi) tane sınırlarının çivlenme merkezi görevi görmesi [6-7], (vii) daha büyük manyetik alanları

* Sorumlu yazar: ozlemthecicek@gmail.com Yazarın ORCID Numarası: ¹ 0000-0001-9350-3456

tuzaklayabiliyor olması [8] şeklinde sıralanabilir. Özellikle Manyetik Rezonans Görüntüleme-MRI [9-13], Hatalı Akım Sınırlayıcı-FCL [14-16], Süperiletken Kuantum Girişim Cihazı SQUID [17], elektrik motoru ve jeneratörler [18-19] gibi uygulamalar için, uygulamanın ihtiyacına yönelik MgB₂ malzeme özelliklerinin geliştirilmesi yönünde birçok araştırma yapılmıştır [20-23]. MgB₂ uzay araştırmalarında, ulaşımda, tıpta, enerjide ve hafif malzeme gerektiren diğer alanlarda hafif bir malzeme oluşu sebebiyle de ilgi çekmektedir. Sağladığı birçok imkân sayesinde ulusal bor ekonomimizin gelişimi açısından da büyük potansiyele sahiptir. Bunun için MgB₂’nin tel/şerit/kablo formunda üretimine, dolayısıyla da geliştirilmiş elektriksel iletkenlik özelliklerine ihtiyaç vardır. Bu amaca yönelik MgB₂ üretim teknikleri temelde ikiye ayrılır: (i) *in-situ yöntemi* (Mg ve B toz karışımı önce nihai şekline getirilir, sonra fırınlanır) ve (ii) *ex-situ yöntemi* (önce Mg ve B toz karışımı fırınlanarak MgB₂ oluşturulur, sonra nihai şekle getirilir) [24]. Avantaj olarak tanecikler arası bağlantının daha iyi gelişmesini sağlayan *in-situ* yöntemi ile üretilen numunenin gözenekli yapısı kritik akım yoğunluğunu (J_c) düşürdüğü için bir dezavantaj oluşturmaktadır. *Ex-situ* üretimde ise öncekinin tam tersi bir durum söz konusudur [25]. Bu yüzden hangi yöntemin kullanılması gerektiği uygulamaya yönelik karar verilmesi gereken bir durum olarak araştırmacıların karşısına çıkmaktadır. Tanecikler arası bağlanmanın önemli olduğu transport akım içeren uygulamalarda ise genel olarak *in-situ* yöntem ve türevleri tercih edilmektedir. Ancak ihtiyaca yönelik bu yöntemin dezavantajlarını azaltmak önem arz eder. Yapılan çalışmalarda MgB₂’nin kritik akım yoğunluğunu arttırmak için çeşitli katkılamlar (özellikle karbon katkıları [26-28]), kaçınılmaz ikincil faz olarak MgO’nun uygun seviyede oluşmasının sağlanması [29], MgB₂ tanecik boyutunun küçültülmesi gibi farklı yaklaşımlar denenmiştir [24, 30-32]. Ayrıca, ısıl işlem sonucunda numunede oluşan yapının gözenek yoğunluğunu azaltmak için magnezyum difüzyonu ve türevi yöntemler önerilmiş ve oldukça büyük külçe numuneler üretilmiştir [33]. Mg difüzyon yöntemi ve türevleri MgB₂’nin tel formu için de popüler kullanılan bir yöntem olmuştur [34-36]. Hatta MgB₂ tel/şerit/kabloların birbirine eklenmesi gereken ek yerlerinde, bu ekleme işlemi için de yaygın olarak kullanılan *in-situ* yöntem yerine Mg difüzyon yöntemi [37-38] tercih edilmeye başlanmıştır. Bunlara ilaveten Mg ve B başlangıç tozlarının parçacık boyutlarının etkileri de incelenmiştir [39]. Başlangıç tozlarının reaksiyon yüzeyini artırma amaçlı yüksek enerjili bilyeli öğütme ile birbirine yakın ve küçük parçacık boyutları elde edilmeye çalışılmıştır. Bunun sonucunda da kritik akım yoğunluğunda artış rapor edilmiştir [31, 40-42]. Başlangıç tozlarının saflıklarının önemli ölçüde etkilediği gösterilmiştir [43]. Bu çalışmalarda genellikle % 99 civarı yüksek saflıkta küçük parçacık boyutuna sahip amorf B tozu kullanılarak yüksek kritik akım yoğunluğu elde edilmiştir [44]. Laboratuvar çalışmaları literatüre katkı sağlamak amacıyla numunelerin özelliklerini araştırmak için küçük miktarlarda üretim yeterli olduğundan, yüksek saflıkta başlangıç tozlarının kullanımı kabul edilebilir. Süperiletken teknolojisi geliştikçe günlük yaşamımızda yer bulacak uygulamalar yaygınlaşacağından, büyük ölçekli üretim ihtiyacı da artacaktır. Büyük ölçekli süperiletken üretimi için ise yüksek miktarlarda başlangıç tozuna ihtiyaç duyulur. Bu yüzden yüksek saflıkta başlangıç tozlarının kullanımı, üretim maliyeti açısından sorun oluşturur. Bu noktada düşük saflıkta başlangıç tozlarının kullanımı bu maliyeti ciddi oranda azaltabilir.

Bu çalışmada temelde üretim maliyetinin önemli bir kısmını oluşturan başlangıç kimyasallarının maliyetini azaltabilmek için Türkiye’de saflaştırılmış Bor kaynaklarının farklı saflık derecelerinin bazı süperiletkenlik özellikleri üzerindeki etkisi araştırıldı. MgB₂ süperiletken örnekleri, *in-situ* yöntemin dezavantajı olan gözenekli yapı sorununa çözüm olarak Mg difüzyon yöntemi ile üretildi. Üretilen MgB₂ örneklerinin bazı mikro yapısal ve manyetik özellikleri incelenerek bulgular değerlendirildi.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada incelenen numuneler aynı kimyasal oranlarda (Mg:B=2:1), aynı Mg tozu (%99,50) ile farklı saflıklarda (PAVEZYUM, PVZ %95,20, PVZ %91,10 ve PVZ %86,70) B tozları kullanılarak üretildi. B öncül tozlarının ortalama parçacık büyüklüğü $\leq 1 \mu\text{m}$ ve Mg öncül tozunun ortalama parçacık büyüklüğü $\leq 44 \mu\text{m}$ (-325 mesh)'dir. Mg difüzyon yöntemi uygulaması için B pelet formda ve Mg ise toz formda kullanıldı. B tozları 5MPa basınç altında 5 mm çaplı pelet formuna getirildi. B pelet yüksekliği kullanılan toz miktarı için yaklaşık 1,5 mm civarında elde edildi. Tüm numuneler ısıl işleme alınmadan önce farklı saflıktaki her bir B peleti kimyasal orana uygun miktarda Mg tozu ile Zr folyo ile sarıldı. Hem B peleti ile Mg tozlarını yakın temas halinde tutmak hem de kullanılan tüp ile kimyasallarımızın temasını kesen bir bariyer olması amacıyla Zr folyo kullanıldı. Zr folyo ile sarılmış formdaki kimyasallar Ni-Fe tüplere konuldu ve tüplerin uçları preslenerek kapatıldı. Isıl işlem aşamasında örnekler 5°/dak ısıtma hızı ile 850°C’de 10 saat Argon gazı akışı altında bekletildikten sonra fırın içinde soğumaya bırakılarak üretildi. Bu çalışmada bundan sonraki kısımda kolaylık sağlaması için hazırlanan numuneler B saflık derecelerine atfen PVZ %95,20 B kullanılan numune A(95), PVZ %91,10 B kullanılan numune B(91) ve PVZ %86,70 B kullanılan numune C(86) olarak adlandırılmışlardır.

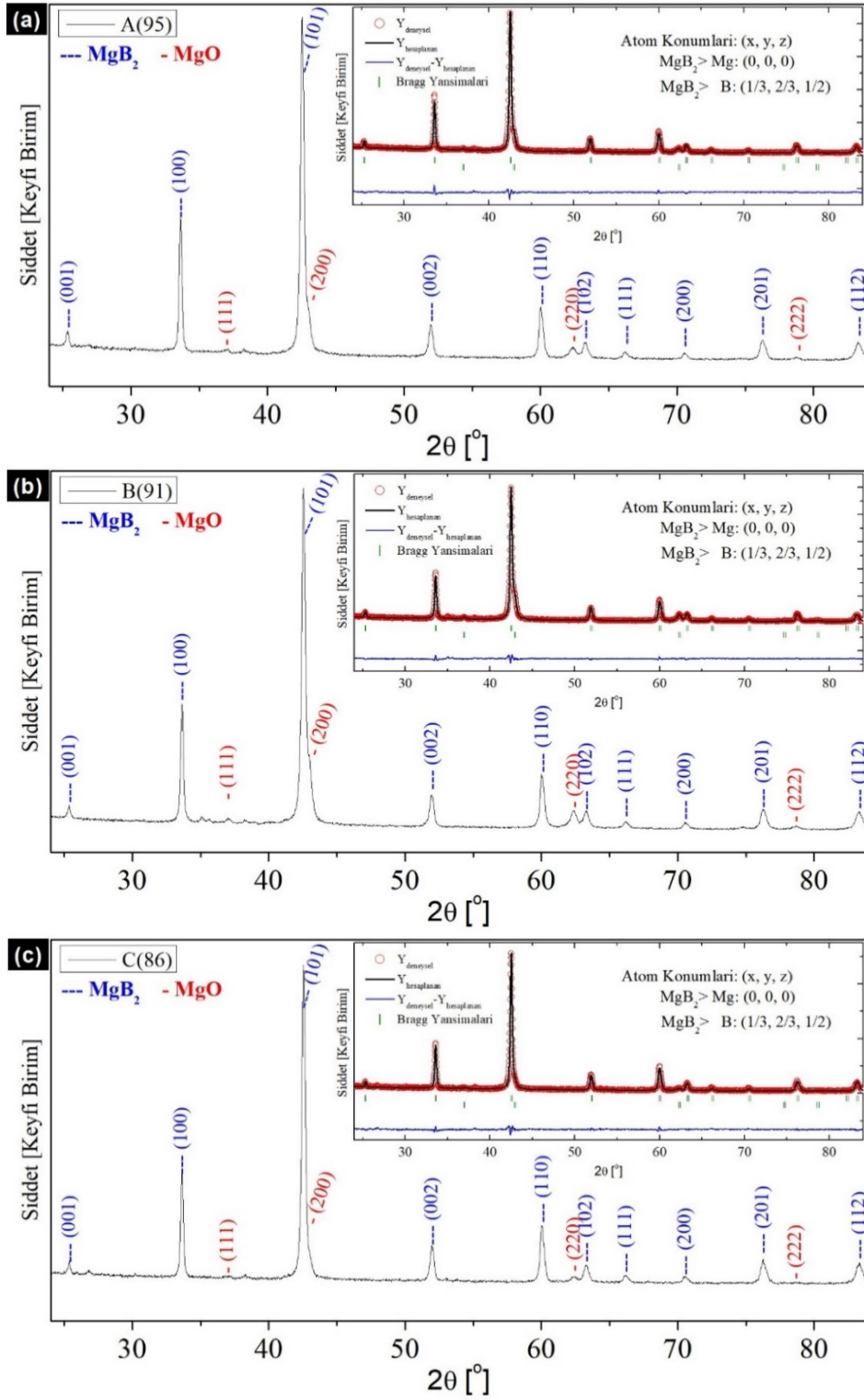
Kristalli maddelerin incelenmesi ve fazların araştırılması için X-ışını difraktometresi (XRD) standart bir araçtır. Bu yüzden fırınlama işlemi tamamlanan numunelerin faz analizi, CuK α radyasyonu kullanan GBC

Scientific - MMA(mini-materials analyzer) X-ışını difraktometresi (XRD) ile yapıldı. Bu ölçümler pelet formundaki numunelerin yüzeylerinden 24° ile 84° arasında $0,02^\circ$ adımlarla oda sıcaklığında alındı. XRD sonuçları Match ve Tracer yazılımı kullanılarak analiz edilerek iki fazlı yapıya sahip oldukları tespit edildi. Daha sonra XRD sonuçları Rietveld yöntemi ile FullProf yazılımı kullanılarak iki fazlı olarak artırılarak örgü parametreleri, birim hücre hacimleri ve faz oranları belirlendi. Numunelerin kristal boyutu Scherrer formülü ve mikro gerinim değeri Williamson-Hall (WH) Denklemi kullanılarak XRD verilerinden hesaplandı. Ayrıca numunelerin uygulanan sabit manyetik alan altında sıcaklığa bağlı manyetik moment $M(T)$ ölçümleri ve sabit sıcaklık altında uygulanan değişken manyetik alana bağlı manyetik moment $M(H)$ ölçümleri fiziksel özellikler ölçüm sistemi (PPMS) Quantum Design PPMS-9T sisteminde gerçekleştirildi. $M(T)$ verilerine göre bu örneklerin kritik sıcaklıkları normal durumdan ilk sapma noktasından tespit edildi. 5 K ve 20 K'de 8 T'ye kadar uygulanan değişken manyetik alan altında gerçekleştirilen $M(H)$ ölçümlerinden Bean Modeli kullanılarak manyetik kritik akım yoğunlukları ($J_{c,mag}$, A/cm² cinsinden) hesaplandı. Akı çivilenme mekanizmasını incelemek için akı çivilenme kuvveti $F_P = J_c \times B$ formülü ile hesaplandı. Çivilenme mekanizmalarının analizi, Dew-Hughes'un (DH) ölçeklendirme yaklaşımı ve Gajda'nın DH yönteminden geliştirerek oluşturduğu yaklaşım [45] kullanılarak yapıldı.

3. Bulgular ve Tartışma

Isıl işlemi tamamlanan numunelerin yüzeyinden 24° ile 84° arasında $0,02^\circ$ adımlarla oda sıcaklığında taranarak elde edilen XRD grafikleri Şekil 1'de verildi. Şekil 1'den de görüldüğü gibi iyi gelişmiş MgB₂ fazının oluştuğu gözlemlendi. Tüm numunelerde MgB₂ ana pikinin yanında omuz vermiş şekilde gözlenen MgO'nun $2\theta \approx 42,80^\circ$ 'de (200) yansımasına ait ana piki ve $2\theta \approx 63^\circ$ 'de (220) yansımasına ait olan piki tüm numunelerde net olarak gözlemlendi. Elde edilen XRD sonuçları, bu çalışma için üretilen MgB₂ malzemesinin tam olarak saf olmadığını ve MgO safsızlık fazını belli oranlarda içerdiğini açıkça gösterdi. MgO'nun yüksek reaksiyona girme meyilinden dolayı bu piklerin ortaya çıkması beklenen bir durumdur [46-47]. Düşük saflıkta B ile ilgili literatürde yapılan çalışmalarda da MgB₂ ve MgO fazları elde edilmiş olup, Mg:B=1:2 kimyasal oranına sadık olarak hazırlanan numunelerde MgB₂ ve MgO fazlarına ek olarak çok küçük oranlarda MgB₄ ve MgB₁₂ fazları raporlanırken [48], fazla Mg kullanılmış olan çalışmada MgB₂ ve MgO fazlarına ek olarak Mg fazı da gözlemlendiği rapor edilmiştir [49]. Savaskan ve grubunun bu çalışmasında [49] ortalama parçacık büyüklüğü $\leq 1 \mu\text{m}$ olan %86-88, %91-93 ve %85-97 saflıklarda amorf B kaynakları ile hazırladıkları numunelerden elde edilmiş olan XRD desenleri ile bu çalışmada elde edilmiş olanlar karşılaştırıldığında, faz yapısı açısından benzerlik sergilediği tespit edilmiştir. Literatürdeki bu farklı saflıklardaki B tozları ile yapılan çalışmalarda numunelerden elde edilen XRD desenlerinde az önce bahsedilen fazlar dışında belirgin bir başka faz rapor edilmemiştir. Bu çalışmada Mg uçuculuğu için fazla Mg kullanımı yerine, numune tüp içinde kapatıldı. Bu işlemde numunenin kapatıldığı hacmin numune hacmine yakın olmasına dikkat edildi. Böylece Mg uçuculuğunun önüne geçilmeye çalışıldı. Bunun sonucu olarak yukarıda verilmiş olan [48] ve [49] çalışmalarından farklı olarak artakalan Mg piki veya Mg eksikliğinden oluşan MgB₄ ve MgB₁₂ piki gözlemlenmedi.

XRD desenleri ile iki fazlı Rietveld arıtımı gerçekleştirilerek fazlara ait yansımalar, bu yansımaların şiddetleri, MgO'nun oranını ve MgB₂ fazının kafes parametreleri hesaplandı. Bunun için öncelikle programa numune fazlarının tanıtılması yapıldı. Numunelerin fazları, ana faz MgB₂ ve ikincil faz MgO olarak belirlendikten sonra arıtım programı için gerekli olan faz yapılarına ait temel değerler arıtım için referans değerler olarak programa tanımlandı. Yansımalara ait pik şeklini tanımlamak için de FullProf yazılımında Pseudo-Voigt fonksiyonu tercih edildi [50]. Programda arıtım işlemi için ilk olarak arka plan (background) eşleştirmesi yapıldı. Devamında sırası ile ilgili parametreler arıtıma tabi tutularak, orijinal ölçüm ile arıtım sonuçları arasındaki farkı gösteren χ^2 değeri minimize edildi. Şekil 1'deki iç grafiklerde arıtım sonuçları gösterildi. Bu grafiklerde kırmızı daireler ile orijinal ölçüm, siyah çizgi ile hesaplanan model sonuçları ve mavi çizgiyle ölçüm ile model arasındaki fark gösterildi. Ayrıca bu iç grafiklerde modele göre fazlara ait Bragg yansımalarının yerleri yeşil çubuklar ile üst sırada MgB₂ ve alt sırada MgO için verildi. Literatürdeki çalışmalarda saf MgB₂ numuneleri için a örgü parametresi 3,07-3,09 Å aralığında ve c örgü parametresi 3,52-3,55 aralığında rapor edilmiştir [51-55]. Arıtım sonucunda elde edilmiş olan MgB₂ örgü parametreleri literatürde rapor edilen değer aralığında olup, $a=b=3,08$ Å, $c=3,52$ Å civarında elde edildi. Numunelere ait bu parametreler ayrı ayrı arıtım sonuç dosyalarında hesaplanmış olduğu halleriyle ile Tablo 1'de verildi. a örgü parametresi neredeyse sabit kalırken c parametresinde de ciddi bir değişim gözlemlenmedi.



Şekil 1. Arıtım sonucunda a) A(95), b) B(91) ve c) C(86) örnekleri için elde edilmiş XRD desenleri ve iç grafiklerde Reitveld arıtımı sonuçları verilmiştir.

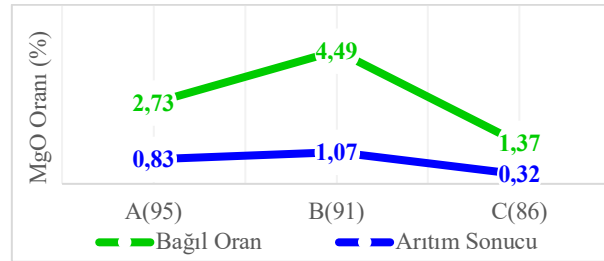
Tablo 1. Numunelere ait örgü parametreleri, T_c ve J_c ($0 T, 20 K$) değerleri

Numune Adı	$a = b$ [Å]	c [Å]	MgO oranı	T_c [K]	J_c ($0 T, 20 K$) [A/cm ²]
A(95)	3,0824	3,5218	0,83	38,22	$2,30 \times 10^5$
B(91)	3,0822	3,5229	1,07	38,47	$2,40 \times 10^5$
C(86)	3,0823	3,5210	0,32	38,74	$3,10 \times 10^5$

Ayrıca, iki fazlı Reitveld arıtımı yapıldığı için bu iki fazın oranları da elde edilmiş oldu. Arıtım sonucunda elde edilmiş olan MgO faz oranları ile B'nin saflık derecesi arasında bir bağlantı olmadığı gözlemlendi. Kontrol amaçlı olarak MgO oranı Denklem 1 [56] kullanılarak arıtım sonucunda elde edilen MgO ve MgB₂'ye ait pik şiddetlerinden hesaplanmıştır.

$$D_{MgO}(\%) = \frac{I_{MgO(220)}}{\sum I_{MgB_2(hkl)} + I_{MgO(220)}} \times 100 \quad (1)$$

burada I ilgili XRD piklerinin şiddeti ve (hkl) Miller indisleridir. MgO oranları için Denklem 1'e göre her bir numune için hesaplanan bağıl oran sonuçları ile Reitveld arıtımı sonucunda elde edilen arıtım sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 2'de verildi ve paralel bir eğilim gösterdikleri görüldü. Numunelerde, Denklem 1 ile elde edilen MgO oranı maksimum % 4,50 ile sınırlı kaldı. Literatürde rapor edilen MgO fazının oranları incelendiğinde, Qin ve arkadaşları %93-94 saflıkta amorf B ile hazırlanan saf MgB₂ numunesinde % 6,30 civarında olduğunu bildirmişlerdir [57]. Numune hazırlama aşamasında kontrollü Ar atmosferinin etkisinin incelendiği diğer bir çalışmada %95-97 saflıkta B kullanılarak biri normal atmosferde diğeri kontrollü Ar atmosferinde hazırlanan numuneler için sırasıyla %39,63 ve %7,23 olarak rapor edilmiştir [58]. MgB₂ üretiminde kaçınılmayan MgO oluşumunu azaltmak amacıyla Cu ilavesi kullanan Ma ve ekibi ise saf MgB₂ numunesinde %16,50 oranında MgO fazı rapor etmiştir [29]. MgO fazının oluşmasının MgB₂'nin süperiletken özellikleri açısından MgB₂ tane sınırlarında birikmesi sonucu kritik akım yoğunluğunu düşürebileceği genel kabul görmüştür. Buna karşın, Jiang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada MgB₂'nin uyum uzunluğu (yaklaşık 6-7 nm) mertebesinde parça boyutuna sahip MgO katkısı denemişlerdir. Bu çalışmada düşük oranlarda (ağırlıkça %2,5'ten az) yapılan MgO katkısının kritik akım yoğunluğunu (J_c) artırabildiği rapor edilmiştir [59]. Bu açıdan, üretilmiş olan numunelerimizde MgO oranlarının çok düşük olması nedeniyle ve ayrıca minimal düzeydeki MgO'nun akı çivilenme merkezi olarak davranma olasılığı bulunduğu için süperiletkenlik özellikleri açısından önemli bir olumsuzluk ve fark oluşturmayacağı düşünülmüştür.



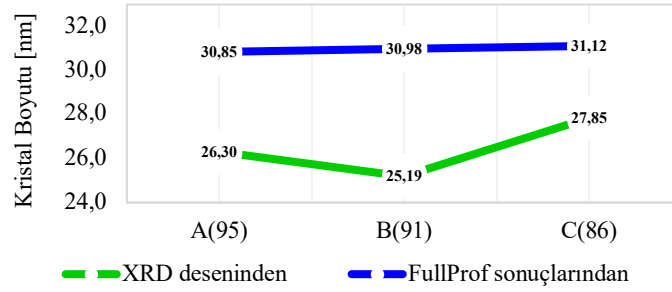
Şekil 2. MgO oranları için bağıl oranları ve arıtım sonuçları

Piklerin şekilleri, kristalografik yapının düzgünlüğünü belirleyen bir diğer önemli göstergedir. XRD modellerini oluşturan pik profiline, kristal boyutu, mikro gerinim, sıcaklık ve enstrümantal katkılar (enstrümantal tepe genişliği katkısı X-ışını kaynağına, dedektöre, birincil ve ikincil optiklere vb. bağlıdır [60]) gibi çeşitli katkılar vardır. Bu bağlamda Denklem 2'deki Scherrer denklemi [61] kullanılarak, XRD piklerinin genişlikleri ve numunenin kristal boyutuyla ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Scherrer denklemi;

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

şekindedir. Burada D kristal boyutu (nm cinsinden), K Scherrer-sabitidir (0,94). λ Cu K_α radyasyonunun dalga boyu (nm cinsinden), β pikin yarı yüksekliğindeki tam genişliği (FWHM) (radyan cinsinden) ve θ (radyan cinsinden) pikin konumudur. Numune için ortalama kristal boyutu, XRD deseninde (100), (101), (002), (110), (102), (201) ve (112) yansımalarına ait MgB₂ pikleri için gerekli değerler kullanılarak hesaplandı. Scherrer denklemi ile her bir pik için hesaplanan kristal boyutlarının ortalaması alınarak numune geneli için ortalama boyut belirlendi. Burada Scherrer denklemi ile ortalama kristal boyutları hesaplanırken XRD desenindeki ilgili piklerin

FWHM ve θ değerleri tespit edilerek hesaplandı. Bu sonuçlar Şekil 3’te yeşil renkli eğri ile verilmiştir. Şekil 3’ten görülebileceği gibi XRD verilerinden elde edilen ortalama kristal boyutları arasında küçük farklar gözlenmiştir. XRD deseninde elde edilen piklerin bazılarında hem MgB₂ hem de MgO yansımalarının katkısı olabilmektedir, örneğin MgB₂’nin ana pikinin MgO’nun ana piki ile kısmen çakışıyor olması. Bu durum, MgB₂ fazının kristal boyutu hesaplanırken kullanılan MgB₂ piklerine ait FWHM değerini MgO fazının etkilediği düşündürdü. MgB₂ kristal yapılarını boyutlarını hesaplarırken MgO etkisinin kaldırılmasının daha doğru sonuçlar vereceğine karar verildi. Rietveld yöntemiyle arıtım sonuçlarında hesaplanmış olan MgB₂’ye ait FWHM ve θ değerleri kullanılarak Scherrer denklemi uygulaması yapıldı. Arıtım verileri ile hesaplanan ortalama kristal boyutları Şekil 3’te mavi renkli eğri ile verilmiştir. Arıtılmış değerlerle hesaplanan ortalama kristal boyutları arasında neredeyse hiç fark gözlenmedi. Arıtılmış değerlerle hesaplanan ortalama kristal boyutlarında MgO etkisi kaldırıldığı için üretilen numunelerimizin neredeyse aynı büyüklükte kristal boyutları sergiledikleri söylenebilir. Ayrıca hem örgü parametrelerinin neredeyse sabit kalmış olması hem de kristal boyutlarının çok yakın değerlerde tespit edilmiş olması, küçük oranlarda varlığı gözlenmiş olan MgO fazının tane sınırlarında birikmiş olabileceğini düşündürdü. Ancak bu konuda kesin karar verilebilmesi için SEM ve EDX analizleri ile bu noktanın detaylı araştırılmasına ihtiyaç vardır.



Şekil 3. Scherrer Denklemi ile elde edilen kristal boyutları

Kristal yapılarıdaki mikro gerilme Denklem 3’te verilen Williamson-Hall Denklemi [62] yardımı ile hesaplanabilmektedir;

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (3)$$

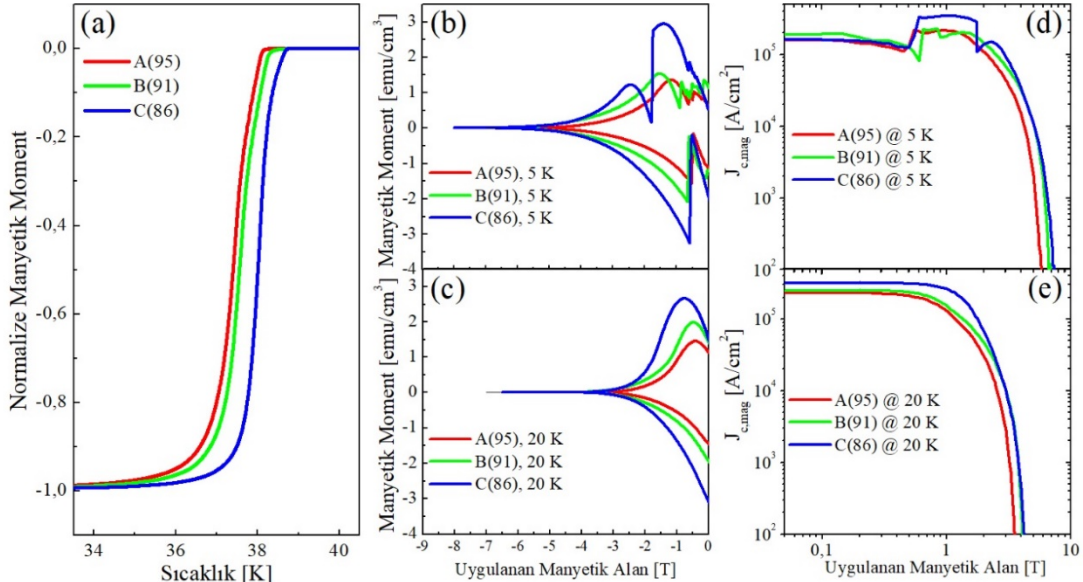
Burada β piklerin FWHM değeri (radyan cinsinden) θ Bragg açısı (radyan cinsinden), K boyutsuz Scherrer sabiti (0,94), λ kullanılan X-ışını kaynağının dalga boyu (nm cinsinden), D kristal boyutu (nm cinsinden) ve ϵ örgü gerinimidir [50]. Denklem 3’teki $(4\sin\theta)$ terimi x - eksenine ve $(\beta \cdot \cos\theta)$ terimi y - eksenine yerleştirerek grafik çizildiğinde, elde edilen noktaları kullanarak en iyi uyum doğrusu elde edilir. Denklem 3’e göre bu doğrunun eğimi mikro gerinim değerini verirken, y - eksenini kestiği nokta ise numunedeki kristallerin ortalama büyüklüğü hakkında bilgi verir. Denklem 3’ü kullanılarak arıtım verilerinden A(95) için mikro gerinim değeri $1,50 \times 10^{-3}$, B(91) için mikro gerinim değeri $1,30 \times 10^{-3}$ ve C(86) için mikro gerinim değeri $1,40 \times 10^{-3}$ olarak hesaplandı. Literatürde bilyeli öğütmenin MgB₂ üzerindeki etkinin araştırıldığı çalışma da [63] bilyeli öğütme yapılmamış örnekte örgü gerinim değeri $2,50 \times 10^{-3}$ olarak rapor edilmiştir. Bu çalışmada uygulanan bilyeli öğütme süresi artışı ile gerinim değeri $4,50 \times 10^{-3}$ ’e kadar yükselmiştir. Kim ve ekibinin yaptığı çalışmada [64] ise WH grafikleri ile elde edilen gerinim değerleri 800 °C ısıl işlem için $4,00 \times 10^{-3}$ civarındayken 900°C ısıl işlem için $3,50 \times 10^{-3}$ civarında rapor edilmiştir. Bu çalışmada bulmuş olduğumuz gerinim değerleri literatüre kıyasla daha düşük ve tüm numuneler için neredeyse sabit olarak hesaplandı. Sonuç olarak düşük oranda MgO varlığının MgB₂ yapısının mikro gerilimini etkilemediği görüldü. Bu durum yine düşük orandaki MgO fazının tane içinde değil de tane sınırlarında biriktiği şeklinde yorumlandı. Genel olarak düşünüldüğünde mikro gerinim, yapı kusurlarının derecesine atfedilir [65]. Bu yapı kusurları yük taşıyıcılarının saçılmalarını artırır. Bu yüzden ortalama serbest yol azalır. Bu durum direncin ve B_{c2}’nin artmasına neden olur [66]. Buna göre numunelerin mikro gerinim değerlerinin birbirine çok yakın oluşu, numuneler arasında yapı kusurları açısından da önemli bir fark olmadığı şeklinde yorumlandı. Daha önce de vurgulandığı gibi bu çıkarımların SEM ve EDX analizleri ile detaylı olarak araştırılması gerekir. XRD deseninde pik kayması gözlenmediği için makro gerinim de söz konusu değildir [67].

Numunelerin manyetik özellikleri, uygulanan sabit manyetik alan altında sıcaklığa bağlı manyetik moment, $M(T)$, ölçümü ve sabit sıcaklıklarda uygulanan değişken manyetik alana bağlı manyetik moment, $M(H)$, ölçümleri ile incelendi. Kritik sıcaklık (T_c), Şekil 4 (a)’da verilen PPMS-9T (Quantum Design) kullanılarak yapılmış olan

$M(T)$ ölçüm sonuçlarından belirlendi. $M(T)$ verilerine göre bu örneklerin kritik sıcaklıkları $T_{c,A}= 38,22$ K, $T_{c,B}= 38,47$ K, $T_{c,C}= 38,74$ K olarak manyetik moment eğrilerinin normal durumdan ilk saptığı sıcaklıklardan tespit edildi. Şekil 4 (a)'dan görüldüğü gibi başlangıç tozu olarak kullanılan B'ların saflık derecesinin azalmasına karşılık artan bir eğilim gösterdi. Numunelerin geçiş bölgelerindeki eğri parçaları incelendiğinde A(95) ve B(91) numuneleri arasında neredeyse hiç fark yoktur. Sadece farklı T_c değerleri yüzünden kaymış bir görünümde dirler. Buna karşın C(86) numunesinde ise kısmen daha dar bir geçiş gözlemlendi. T_c değeri en yüksek olan bu numunede faz geçişinin de diğer numunelere göre daha dar gerçekleşmiş olması, bu numunenin diğerlerine göre süperiletkenlik özelliklerinin kısmen daha iyi olduğunu göstermektedir. Kendi aralarında bu farklara rağmen tüm numunelerin faz geçişi keskin olarak gerçekleşmiş olması numunelerin iyi derecede homojenlik sergilediklerine işaret etmiştir. Numunelerin manyetik kritik akım yoğunluğunun ($J_{c,mag}$) manyetik alan bağımlılığı genişletilmiş Bean modeline göre Denklem 4 kullanılarak mıknatıslanma döngülerinden hesaplanmıştır [68].

$$J_c = \frac{20 \cdot \Delta M}{\left(a - \frac{a^2}{3b}\right)} \quad (4)$$

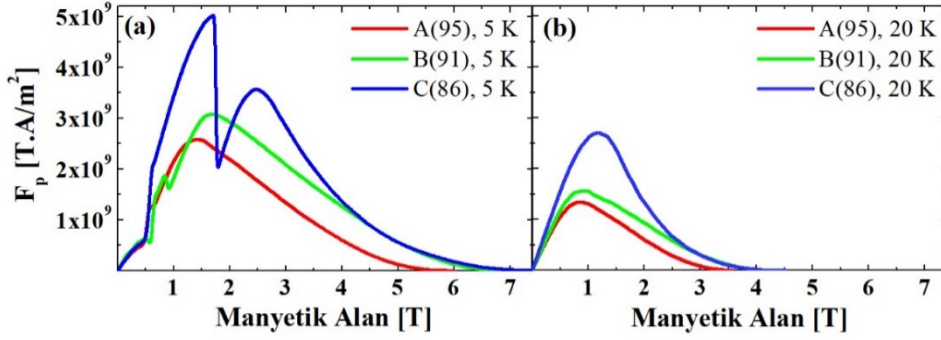
burada $\Delta M = M^+ - M^-$ (emu/cm³ cinsinden) mıknatıslanma döngüsünün genişliğidir, a ve b ($a < b$, cm cinsinden) numunenin uygulanan manyetik alana dik kesit alan boyutlarıdır. 5 K ve 20 K'de gerçekleştirilmiş olan $M(H)$ ölçümleri 5 K için Şekil 4 (b)'de ve 20 K için Şekil 4 (c)'de verildi. $M(H)$ eğrilerinin genişliğinden genişletilmiş Bean modeline göre hesaplanan $J_{c,mag}(H)$ eğrileri ise 5 K için Şekil 4 (d)'de ve 20 K için Şekil 4 (e)'de sunuldu. Sentezlenen tüm numunelerde 5 K'de gerçekleştirilen hesaplamalarda düşük manyetik alan bölgesinde gözlenen keskin değişimler manyetik akı sıçramasından kaynaklanmaktadır. Bu durum yüksek J_c ve düşük ısı kapasitesi ile manyetik akının lokalize hareketine neden olması sonucunda süperiletken malzemede akı sıçramalarına sebep olmasından kaynaklanır [69]. Bu akı sıçramaları sadece 5 K ölçüm sonuçlarında gözlemlendi ve A(95) ve B(91) numunelerinde 0-1 Tesla aralığında gözlenirken, C(86) numunesinde 2 Tesla civarına kadar gözlemlendi. Hesaplanan kritik akım yoğunluğu değerleri literatür ile kıyaslanabilir boyutta bulunmuştur. Örneğin, Dadiel ve arkadaşlarının 2023'te yayınladıkları çalışma sonuçlarında *ex-situ* ve *in-situ* karma bir teknik ile üretilen numunelerinde dış manyetik alan sıfır iken 20 K'de $3,48 \times 10^5$ A/cm² ve sadece *in-situ* teknik ile üretilen numunelerinde ise $2,98 \times 10^5$ A/cm² olarak rapor edilmiştir [70]. Bu çalışmada üretilmiş olan numunelerimizde ise 5 K'de $2,22 - 3,44 \times 10^5$ A/cm² aralığında ve 20 K'de $2,34 - 3,14 \times 10^5$ A/cm² aralığında kritik akım yoğunluklarıyla literatür değerleri ile kıyaslanabilir. C(86) numunesi hem 5 K'de hem de 20 K'de genel olarak diğer iki numuneye göre iyi sonuçlar vermiştir. Yine de bölgesel olarak 5 K'de 4,00-5,50 T aralığında ve 20 K'de 2,50-3,50 T aralığında B(91) numunesi ile aynı ve hatta kısmen daha küçük değerler gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 4. (a) $M(T)$ ölçüm sonuçları, (b) $M(H)$ ölçümlerinden 5K için hesaplanan $J_{c,mag}$ (c) 20K için hesaplanan $J_{c,mag}$, (d) 5K de F_p grafikleri ve (e) 20K de F_p grafikleri

Numunelerin kristal boyutu ve mikro gerinim değerlerinde önemli bir fark olmadığı için C(86) numunesinin nispeten iyi J_c değerleri sergilemiş olması, öncül B tozunun safsızlıklarının numunede homojen olarak dağılarak

normal nokta akı çivilenme merkezi olarak davranması olarak yorumlandı. Bu sonucu araştırmak için akı çivilenme mekanizmalarının detaylandırılmasına karar verildi. Akı çivilenme mekanizmasını detaylandırabilmek için öncelikle akı çivilenme kuvveti (F_p), $F_p = J_c \times B$ formülü [71] kullanılarak J_c değerlerinden elde edildi. Akı çivilenme kuvveti (F_p) eğrileri 5 K için Şekil 5 (a)’da ve 20 K için Şekil 5 (b)’de verildi. Düşük manyetik alan bölgesinde C(86) numunesi için elde edilen F_p değerleri belirgin bir fark gösterirken A(95) ve B(91) numuneleri arasında bu derece bir fark gözlenmedi. $F_{p,max}$ değerine ulaştıktan sonra yüksek alanlara doğru A(95) ve B(91) numuneleri benzer bir karakteristik sergilerken, C(86) eğrisinin yapısı belirgin şekilde farklılık gösterdi. F_p pikinin düşük alanlarda ortaya çıkması, $j_c(B)$ ’deki yüksek alanlara çıkıldıkça güçlü düşüş göstermesine bağlıdır.



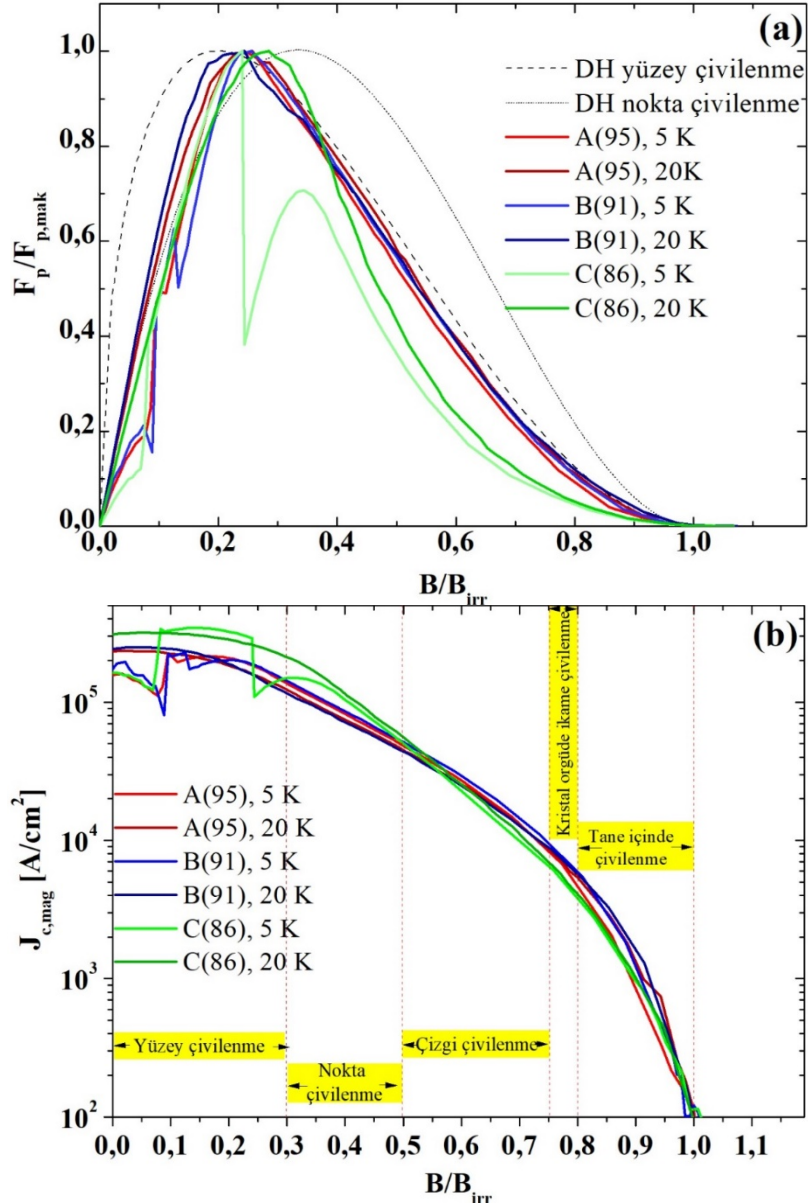
Şekil 5. Çivilenme kuvveti eğrileri (a) 5 K’de ve (b) 20 K’de

Numunelerdeki akı çivilenme mekanizmalarını kıyaslanabilmesi için Dew-Hughes’un (DH) ölçeklendirme yaklaşımını [72] kullanıldı. Bu yaklaşıma göre ölçeklendirilmiş sabitleme kuvveti verileri $f = F_p/F_{p,max}$ ve $b = B/B_{irr}$, $f = A.(b)^p.(1 - b)^q$ ile verilen fonksiyonel bağımlılığa uyarlanabilir. Bu bağıntıda A sayısal bir parametredir ve p ve q gerçek sabitleme mekanizmasını açıklar. DH ölçeklendirmesine göre B/B_{irr} ekseninin belli gölgelerinde belli mekanizmalar baskındır ve f ’ın b ’e göre oluşturulan eğrilerinde özlenen pikin bulunduğu bölge geçerli baskın mekanizmayı gösterir [72]. Örneğin, 5 nm boyutlarında (MgB₂’nin uyum uzunluğu) çökeltiler (MgO, Mg, MgB₄ vb.) ve boşluklar gibi süperiletken olmayan noktalarda girdap çekirdeğinin çivilenmesinden kaynaklanan nokta çivilenme mekanizması $f = A.b^1.(1 - b)^2$ DH denklemi ile ifade edilir ve $F_p/F_{p,max} - B/B_{irr}$ grafiğinde $b=0,33$ de pik oluşur. Tane sınırları gibi yüzey çivilenme merkezlerinde girdap çekirdeğinin çivilenmesinden kaynaklanan yüzey çivilenme mekanizması $f = A.b^{0,5}.(1 - b)^2$ DH denklemi ile ifade edilir ve $F_p/F_{p,max} - B/B_{irr}$ grafiğinde $b=0,20$ de pik oluşur [73]. Bu çalışmadaki numunelere ait $F_p/F_{p,max}$ ’ın B/B_{irr} ’e göre grafikleri ile bu iki Dew-Hughes fonksiyonu, birlikte Şekil 6 (a)’da verildi. 5 K de gerçekleştirilen ölçümlerde akı sıçramaları mevcut olduğu için $F_{p,max}$ tespitinde sıkıntı yaşanmış ancak sayısal olarak en yüksek olan değer $F_{p,max}$ kabul edilerek devam edildi. Bu yüzden 5 K de $F_p/F_{p,max}$ eğrilerinin tepe noktaları aynı konumda (yaklaşık olarak $B/B_{irr}=0,24$ ’te) gözlemlendi. Buna karşın 20 K ölçümlerinde $F_p/F_{p,max}$ eğrilerinin tepe noktaları A(95) numunesi için $B/B_{irr}=0,24$ ’te, B(91) numunesi için $B/B_{irr}=0,23$ ’te ve C(86) numunesi için $B/B_{irr}=0,27$ ’de konumlanmış olarak tespit edildi. Bu durumda DH yaklaşımına göre tüm numunelerimizde genel olarak hem tane sınırlarındaki yüzey çivilenmesi etkisi hem de normal nokta (boyutu 5nm civarında) çivilenme etkisi olduğunu gösterdi. 20 K ölçümlerini temel alındığında A(95) ve B(91) numuneleri için tepe konumlarının çok yakın olması, bu iki numunede yüzey ve nokta çivilenme merkezleri oranının yakın olduğu yönünde yorumlandı. Ayrıca her iki numunede de tepe noktasının 0,20 değerini daha yakın oluşu sebebiyle de, yüzey çivilenme mekanizmasının nokta çivilenme mekanizmasına göre kısmen daha baskın olduğunu sonucuna varıldı. Buna karşın C(86) numunesindeki durumun nokta çivilenme mekanizmasına doğru kaydığını gözlemlendi. Bu kayma nedeniyle, C(86) numunesinde çivilenme merkezi görevi gören süperiletken olmayan noktaların diğer 2 numuneye göre daha fazla olduğu düşünüldü. Ayrıca $B/B_{irr}=0,27$ ’de gözlemlenen tepe noktası, çivilenme merkezi olan bu noktaların boyutlarının MgB₂’nin uyum uzunluğuna (5nm) yakın değerlerde olması gerekliliği sonucunu doğurdu. Geldiğimiz bu noktada DH yaklaşımından elde ettiğimiz bu çıkarımın desteklenebilmesi için SEM ve EDX gibi analizler ile numunelerin daha detaylı araştırılması gerekmektedir.

DH yaklaşımı için $F_{p,max}$ değeri gereklidir ve bu çalışmada 5 K ölçümlerinde gözlenen akı sıçramaları yüzünden bu değer tespitinde zorlanılmıştır. Ayrıca yüksek manyetik alan altında C(86) numunesinde diğer ikisinden farklı bir eğilimi olduğu görülmüştür. Bu sebeplerden Gajda’nın [45] referanslı çalışmasında önerdiği yöntem ile inceleme gerekli görülmüştür. Gajda, [45] çalışmasında tanımladığı bu yöntemin önceki yöntemleri tamamladığını ve MgB₂ tellerindeki yüksek alan sabitleme merkezlerinin daha iyi analiz edilmesine olanak sağladığını rapor etmiştir. Bu yöntemde $F_{p,max}$ değerine ihtiyaç duyulmadan J_c ’nin B/B_{irr} ’ye göre grafikleri oluşturularak belli B/B_{irr} değerlerini belli çivilenme mekanizmalarına atfederek değerlendirme yapmaktadır. Buna

göre, $0,00 < B/B_{irr} < 0,33$ aralığındaki baskın mekanizma yüzey çivileme merkezlerinden kaynaklanmaktadır ve DH denklemi $(b)^{0,5} \cdot (1 - b)^2$ şeklindedir. $0,30 < B/B_{irr} < 0,50$ aralığındaki baskın mekanizma ise nokta çivileme merkezlerinden kaynaklanmaktadır ve DH denklemi $(b)^1 \cdot (1 - b)^2$ veya $(b)^1 \cdot (1 - b)^1$ ile verilmektedir.

$0,50 < B/B_{irr} < 0,75$ aralığındaki baskın mekanizma çizgi çivileme merkezlerinden kaynaklanmaktadır ve DH denklemi $(b)^1 \cdot (1 - b)^2$ veya $(b)^1 \cdot (1 - b)^1$ ile verilmektedir. $0,75 < B/B_{irr} < 0,80$ aralığındaki baskın mekanizma kristal örgüde ikame eden çivileme merkezlerinden kaynaklanmaktadır ve Gajda $(b)^{2,3-3,9} \cdot (1 - b)^1$ denkleminin çivilenme mekanizmasının bu çeşidini iyi tanımladığını rapor etmiştir. Son olarak Gajda, $0,80 < B/B_{irr} < 1,00$ aralığında ise pik etkisinden sorumlu çivilenme merkezlerinin aktif olduğunu ve $(b)^{4,9} \cdot (1 - b)^1$ denkleminin çivilenme mekanizmasının bu çeşidini iyi tanımladığını rapor etmiştir [45]. Gajda'nın bu yaklaşımına göre numunelerimizin J_c 'nin B/B_{irr} 'ye göre grafikleri Şekil 6 (b)'de verildi. Şekil 6 (b) incelendiğinde, tüm numunelerde yüzey çivilenme mekanizmasının en etkin mekanizma olduğu bu bölgede sergilenen yüksek J_c değerleri sayesinde gözlemlendi.



Şekil 6. Numunelerin (a) $F_p/F_{p,max}$ 'ın B/B_{irr} 'ye göre (b) J_c 'nin B/B_{irr} 'ye göre grafikleri

Ticari olarak temin edilebilen MgB_2 tozu için de baskın çivilenme mekanizmasının yüzey çivilenmesi olduğu literatürde rapor edilmiştir [74]. Tüm numunelerin davranışı $0,00 < B/B_{irr} < 1,00$ aralığında genel olarak incelendiğinde, A(95) ve B(91) numunelerin tüm aralıkta çok benzer davrandığı tespit edildi. C(86) numunesinde

ise diğer iki numuneden farklı olarak yüzey ve nokta çivilenmesinin daha yüksek olduğu, buna karşın yüksek manyetik alan bölgesinde etkin olan çizgi çivileme ve kristal örgüde ikame çivilenme merkezlerinin diğer iki numuneden kısmen daha az etkili olduğu görüldü. Buda Şekil 6 (a)’da DH yaklaşımını göstermek için oluşturulan $F_p/F_{p,max} - B/B_{irr}$ grafiğinde C(86) numunesinin yüksek manyetik alan bölgesindeki farklı davranışını açıklamaya yardımcı oldu. C(86) numunesinde düşük saflıkta B öncül tozu ile elde edilen daha yüksek J_c değerlerinin nedeninin netleştirilmesi için çivilenme mekanizmalarının daha detaylı araştırılması gereklidir. Çivilenme mekanizmaları hakkında tane sınırları ve safsızlıklar ile ilgili bilgi edinilmesi ve açıklamaların desteklenebilmesi için SEM ve EDX gibi daha fazla analiz yapılması faydalı olacaktır.

4. Sonuç

Bu çalışmada temelde süperiletken malzeme üretim maliyetinin önemli bir kısmını oluşturan başlangıç kimyasallarının maliyeti göz önünde bulundurularak düşük saflıkta B kullanımı için, tamamen ülkemizde saflaştırılan düşük saflıkta Bor öncül tozları kullanılmıştır. Farklı saflıklardaki B öncül tozları kullanılarak in-situ yöntem çeşidi olan ve gözenekli yapı sorununa çözüm olarak önerilen Mg difüzyon metodu ile üretilen MgB₂ süperiletken örnekleri incelenmiştir. XRD sonuçları üzerinden yapılan mikro yapısal incelemede öncül düşük saflıkta B tozlarının saflık derecelerinden bağımsız olarak örgü parametrelerinin sabit kaldığı tespit edilmiştir. Numunelerdeki ikincil fazın MgO olduğu tespit edilmiş ve MgO oranları hem arıtım işlemi ile hem de Denklem 1 yardımıyla hesaplanmıştır. Her iki sonuç paralel bir eğilim göstermiş ve elde edilen en yüksek MgO oranı bile literatüre göre düşük bir seviyede kalmıştır. XRD sonuçları kullanılarak Scherrer denklemi ile kristal boyutları ve WH denklemi ile mikro gerinim değerleri hesaplanmıştır. Tüm numuneler için Scherrer ile hesaplanan kristal boyutları neredeyse sabit kalmıştır. WH ile hesaplanan mikro gerinim değerlerinde de belirgin bir fark tespit edilmemiştir. Numunelerinin kritik sıcaklık T_c değerleri $M(T)$ eğrilerinden tespit edilmiştir. Numunelerinin T_c değerleri arasında büyük bir fark gözlenmemesine rağmen, öncül B tozunun saflığı azaldıkça artan bir eğilim göstermiştir. $M(T)$ eğrilerinin genel olarak tüm numuneler için keskin bir geçiş sergilemesi, numunelerimizin tümünde iyi derecede bir homojenliğin göstergesi olmuştur. 5 ve 20 K’de gerçekleştirilen $M(H)$ ölçümlerinde, 5 K’de akı sürüklenmesi gözlenmiştir. Genişletilmiş Bean Modeline göre gerçekleştirilen J_c hesapların sonucunda en yüksek J_c karakteristiğini C(86) numunesinde elde edilmiştir ve J_c değeri tüm numunelerde yüksek alanlarda hızlı bir şekilde bir düşüş sergilemiştir. Akı çivilenme mekanizmasının analizi ile tüm numunelerde genel olarak en baskın mekanizmanın yüzey çivilenme merkezlerinden kaynaklandığı, ancak nokta çivilenme merkezlerinin de katkısı olduğu tespit edilmiştir. Türkiye’de saflaştırılmış olan B kaynakları arasında %95,20, %91,10 ve %86,70 saflıklarındaki B öncülleri kullanılan bu çalışmada nispeten daha yüksek J_c ve T_c değerlerine %86,7 saflıkta B öncül tozu ile üretilen numunede ulaşıldığı gösterilmiştir. Ancak bu davranışın sebeplerinin netleştirilebilmesi için daha fazla ve çeşitli analize gerek vardır.

Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2219-Yurt Dışı Doktora Sonrası Araştırma Burs Programı (2014-2.Dönem: 1059B191401920) desteği ile desteklenmiştir. Projeye verdiği destekten ötürü TÜBİTAK’a teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

- [1] Nagamatsu, J, Nakagawa, N, Muranaka, T, Zenitani Y, Akimitsu J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. Nature 2001; 410: 63-64. <https://doi.org/10.1038/35065039>
- [2] Barua S, Hossain MSA, Ma Z, Patel D, Mustapic M, Somer M, Acar S, Kokal I ve diğerleri. Superior critical current density obtained in MgB₂ bulks through low-cost carbon-encapsulated boron powder. Scripta Materialia 2015; 104: 37-40. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.04.003>
- [3] Badr MH, Ng KW. A new heat treatment to prepare high-quality polycrystalline and single crystal MgB₂ in a single process. Superconductor Science and Technology 2003; 16: 668. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/16/6/302>
- [4] Giunchi G, Ripamonti G, Cavallin T, Bassani E. The reactive liquid Mg infiltration process to produce large superconducting bulk MgB₂ manufactures. Cryogenics 2006; 46 (2-3): 237-242. <https://doi.org/10.1016/j.cryogenics.2005.11.011>
- [5] Bhagurkar A. Processing of MgB₂ Bulk Superconductor by Infiltration and Growth. London: Brunel Univeristy London, 2017. <http://bura.brunel.ac.uk/handle/2438/14777>
- [6] Kitaguchi H, Matsumoto A, Kumakura H, Doi T, Yamamoto H, Saitoh K, Sosiati H, Hata S. MgB₂ films with very high critical current densities due to strong grain boundary pinning. Applied Physics Letters 2004; 85: 2842-2844. <https://doi.org/10.1063/1.1805195>

- [7] Prikhna TA, Eisterer M, Weber HW, Gawalek W, Kovylaev VV, Karpets MV, Basyuk TV, Moshchil VE. Nanostructural inhomogeneities acting as pinning centers in bulk MgB₂ with low and enhanced grain connectivity. *Superconductor Science and Technology* 2014; 27: 044013. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/27/4/044013>
- [8] Durrell JH, Dancer CEJ, Dennis A, Shi Y, Xu Z, Campbell AM, Hari Babu N, Todd RI, Grovenor CRM, Cardwell DA. A trapped field of >3 T in bulk MgB₂ fabricated by uniaxial hot pressing. *Superconductor Science and Technology* 2012; 25: 112002. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/25/11/112002>
- [9] Kodama M, Kotaki H, Suzuki T, Tanaka H. Relation between constituent material fraction in multifilamentary MgB₂ wires and requirements for MRI magnets. *Superconductor Science and Technology* 2022; 35: 094007. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/ac8317>
- [10] Patel D, Matsumoto A, Kumakura H, Maeda M, Kim SH, Hossain MSA, Choi S, Kim JH. MgB₂ for MRI applications: dual sintering induced performance variations in in situ and IMD processed MgB₂ conductors. *Journal of Materials Chemistry C* 2020; 8: 2507-2516. <https://doi.org/10.1039/C9TC06114B>
- [11] Kodama M, Kotaki H, Ohara S, Ichiki Y, Fujita S, Suzuki T, Tanaka H, Aoki M. Feasibility study of novel rapid ramp-down procedure in MgB₂ MRI magnet using persistent current switch with high off-resistivity. *Superconductor Science and Technology* 2021; 34: 074003. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/ac034f>
- [12] Zhang R. The Potential Superconducting Materials in MRI Scanner—Comparison between NbTi and MgB₂. *Highlights in Science, Engineering and Technology* 2023; 29: 308-315. <https://doi.org/10.54097/hset.v29i.4845>
- [13] Zhang Z, MacManus-Driscoll J, Suo H, Wang Q. Review of synthesis of high volumetric density, low gravimetric density MgB₂ bulk for potential magnetic field applications. *Superconductivity* 2022; 3: 100015. <https://doi.org/10.1016/j.supcon.2022.100015>
- [14] Knott J, Commins PA, Moscrop J, Dou SX. Design considerations in MgB₂-based superconducting coils for use in saturated-core fault current limiters. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 2014; 24 (5): 1-4. <https://doi.org/10.1109/TASC.2014.2340459>
- [15] Ye L, Majoros M, Campbell AM, Coombs T, Astill D, Harrison S, Husband M, Rindfleisch M ve diğerleri. Experimental studies of the quench behaviour of MgB₂ superconducting wires for fault current limiter applications. *Superconductor Science and Technology* 2007; 20 (7): 621. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/20/7/007>
- [16] Smith AC, Oliver A, Pei X, Husband M, Rindfleisch M. Experimental testing and modelling of a resistive type superconducting fault current limiter using MgB₂ wire. *Superconductor Science and Technology* 2012; 25 (12): 125018. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/25/12/125018>
- [17] Lolli L, Li T, Portesi C, Taralli E, Acharya N, Chen K, Rajteri M, Cox D ve diğerleri. Micro-SQUIDS based on MgB₂ nano-bridges for NEMS readout. *Superconductor Science and Technology* 2016; 29 (10): 104008. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/10/104008>
- [18] Magnusson N, Hellesø SM, Mikkonen R, Abrahamsen AB, Runde M, Berg G, Nysveen A. Testing of an MgB₂ coil for a wind turbine generator pole. *Physica C: Superconductivity and its Applications* 2021; 587: 1353901. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2021.1353901>
- [19] Kalsi SS, Badcock RA, Storey JG, Hamilton KA, Jiang Z. Motors Employing REBCO CORC and MgB₂ Superconductors for AC Stator Windings. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 2021; 31 (9): 1-7. <https://doi.org/10.1109/TASC.2021.3113574>
- [20] Hossain MSA, Motaman A, Xun X, See KW, Çiçek Ö, Ağıl H, Ertekin E, Gencer A ve diğerleri. Structurally homogeneous MgB₂ superconducting wires through economical wet mixing process. *Materials Letters* 2013; 91: 356-358. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.105>
- [21] Noudem JG, Xing Y, Bernstein P, Retoux R, Higuchi M, Arvapalli SS, Muralidhar M, Murakami M. Improvement of critical current density of MgB₂ bulk superconductor processed by Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society* 2020; 103 (11): 6169-6175. <https://doi.org/10.1111/jace.17366>
- [22] Kodama M, Suzuki T, Tanaka H, Okishiro K, Okamoto K, Nishijima G, Matsumoto A, Yamamoto A ve diğerleri. High-performance dense MgB₂ superconducting wire fabricated from mechanically milled powder. *Superconductor Science and Technology* 2017; 30: 044006. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/aa5f36>
- [23] Kobayashi H, Muralidhar M, Koblichka MR, Inoue K, Murakami M. Improvement in the Performance of Bulk MgB₂ Material through Optimization of Sintering Process. *Physics Procedia* 2015; 65: 73-76. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.05.127>
- [24] Dadiel JL, Naik SPK, Peczkowski P, Sugiyama J, Ogino H, Sakai N, Kazuya Y, Warski T ve diğerleri. Synthesis of Dense MgB₂ Superconductor via In Situ and Ex Situ Spark Plasma Sintering Method. *Materials* 2021; 14 (23): 7395. <https://doi.org/10.3390/ma14237395>
- [25] Muralidhar M, Shadab M, Srikanth AS, Jirsa M, Noudem J. Review on high-performance bulk MgB₂ superconductors. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2024; 57: 053001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad039a>
- [26] Hossain MSA, Mustapic M, Gajda D, Senatore C, Patel D, Yamauchi Y, Shahbazi M, Flukiger, R. Significant reduction of critical current anisotropy in malic acid treated MgB₂ tapes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2020; 497: 166046. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166046>
- [27] Erdem O, Kirat G. Influence of coronene addition on some superconducting properties of bulk MgB₂. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2018; 29: 17222-17233. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9816-3>
- [28] Duz I, Guner SB, Erdem O, Demir I, Kapucu V, Çelik Ş, Ozturk K, Hossain MSA, Gencer A, Yanmaz E. Comparison of Levitation Forces of Bulk MgB₂ Superconductors Produced by Nano Boron and Carbon-Doped Nano Boron. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 2014; 27: 2241-2247. <https://doi.org/10.1007/s10948-014-2602-4>

- [29] Ma Z, Liu Y, Shi Q, Zhao Q, Gao Z. Effect of Cu addition in reduction of MgO content for the synthesis of MgB₂ through sintering. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; 471 (1-2): 105-108. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.098>
- [30] Ghorbani SR, Farshidnia G, Wang XL, Dou SX. Flux pinning mechanism in SiC and nano-C doped MgB₂: evidence for transformation from δ Tc to δ l pinning. *Superconductor Science and Technology* 2014; 27 (12): 125003. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/27/12/125003>
- [31] Kovac P, Husek I, Melisek T, Grivel JC, Pachla W, Strbik V, Diduszko R, Homeyer J, ve diğerleri. The role of MgO content in ex situ MgB₂ wires. *Superconductor Science and Technology* 2004; 17 (10): L41. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/17/10/L03>
- [32] Malagoli A, Braccini V, Bernini C, Romano G, Vignolo M, Putti M, Ferdeghini C. Study of the MgB₂ grain size role in ex situ multifilamentary wires with thin filaments. *Superconductor Science and Technology* 2010; 23 (2): 025032. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/23/2/025032>
- [33] Perini E, Giunchi G, Saglietti L, Albisetti AF, Matrone A, Cavaliere V. Magnetic Field Trapping in MgB₂ Bulks and Inserts. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 2011; 21 (3): 2690-2693. <https://doi.org/10.1109/TASC.2010.2086043>
- [34] Gajda D, Babij M, Zaleski A, Avcı D, Karaboğa F, Yetiş H, Belenli İ, Czujko T. Investigation of Layered Structure Formation in MgB₂ Wires Produced by the Internal Mg Coating Process under Low and High Isostatic Pressures. *Materials* 2024; 17 (6): 1362. <https://doi.org/10.3390/ma17061362>
- [35] Yetiş H, Avcı D, Karaboğa F, Aksoy C, Gajda D, Martinez E, Tanyıldızı FM, Zaleski A, Babij M, Tran ML, Angurel LA, de la Fuente GF, Belenli İ. Transport and structural properties of MgB₂/Fe wires produced by redesigning internal Mg diffusion process. *Superconductor Science and Technology* 2022; 35: 045012. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/ac5339>
- [36] Xiong X, Wang Q, Yang F, Feng J, Li C, Yn G, Zhang P. Improved superconducting properties of multifilament internal Mg diffusion processed MgB₂ wires by rapid thermal processing. *Physica C: Superconductivity and its Applications* 2021; 580: 1353800. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2020.1353800>
- [37] Patel D, Matsumoto A, Kumakura H, Moronaga T, Hara Y, Hara, T, Maeda M, Hossain MSA, Yamauchi Y, Choi S, Kim JH. Superconducting Joining Concept for Internal Magnesium Diffusion-Processed Magnesium Diboride Wires. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2021; 13 (2): 3349-3357. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17385>
- [38] Avcı D, Yetiş H, Gajda D, Babij M, Tran LM, Karaboğa F, Aksoy C, Zaleski A, Belenli I. Optimized superconducting MgB₂ joint made by IMD technique. *Superconductor Science and Technology* 2023; 36: 075004. <https://doi.org/10.1088/1361-6668/accf3f>
- [39] Zhao W, Suo H, Wang S, Ma L, Wang L, Wang Q, Zhang Z. Mg gas infiltration for the fabrication of MgB₂ pellets using nanosized and microsized B powders. *Journal of the European Ceramic Society* 2022; 15: 7036-7048. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.029>
- [40] Wang C, Ma Y, Zhang X, Wang D, Gao Z, Yao C, Wang C, Oguro H ve diğerleri. Effect of high-energy ball milling time on superconducting properties of MgB₂ with low purity boron powder. *Superconductor Science and Technology* 2021; 25 (3): 035018. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/25/3/035018>
- [41] Wu YF, Lu YF, Li JS, Chen SK, Yan G, Pu MH, Li CS, Zhang PX. The microstructures and superconducting properties of MgB₂ bulks prepared by a high-energy milling method. *Physica C: Superconductivity and its Applications* 2007; 467 (1-2): 38-42. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2007.08.010>
- [42] Arvapalli SS, Muralidhar M, Murakami M. High-Performance Bulk MgB₂ Superconductor Using Amorphous Nano-boron. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 2019; 32: 1891-1895. <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4919-x>
- [43] Zhou S, Pan AV, Horvat J, Qin MJ, Liu HK. Effects of precursor powders and sintering processes on the superconducting properties of MgB₂. *Superconductor Science and Technology* 2004; 17 (9): S528. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/17/9/014>
- [44] Xu X, Santos DID, Kim JH, Yeoh WK, Qin MJ, Konstantinov K, Dou SX. Effect of Boron powder purity on superconducting properties of bulk MgB₂. *Physica C: Superconductivity and its Applications* 2007; 460-462 (1): 602-603. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2007.04.112>
- [45] Gajda, D. Analysis Method of High-Field Pinning Centers in NbTi Wires and MgB₂ Wires. *Journal of Low Temperature Physics* 2019; 194: 166-182. <https://doi.org/10.1007/s10909-018-2076-z>
- [46] Alecu G, Cosac A, Zamfir S. Superconductivity in MgB₂. *Annals of the University of Craiova. Electrical Engineering Series* 2006; 30: 382-385.
- [47] Varghese N, Vinod K, Rao A, Kuo YK, Syamaprasad U. Enhanced superconducting properties of bulk MgB₂ prepared by in situ Powder-In-Sealed-Tube method. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; 470, (1-2): 63-66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.056>
- [48] Safran S, Kılıç A, Asikuzun E, Kılıçarslan E, Ozturk O, Gencer A. Influence of different boron precursors on superconducting and mechanical properties of MgB₂. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2014; 25: 2737-2747. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-1937-8>
- [49] Savaskan B, Ozturk UK, Güner SB, Abdioglu M, Bahadır MV, Acar S, Somer M, Ionescu AM, Locovei C, Enculescu M, Badica P. Bulk MgB₂ superconductor for levitation applications fabricated with boron processed by different routes. *Journal of Alloys and Compounds* 2023; 961: 170893. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170893>
- [50] Durmuş H, Kocabaş K. The influence of Mn nanoparticles on superconducting properties and pinning mechanism of MgB₂. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2022; 33: 17079-17089. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-08584-0>

- [51] Lim JH, Jang SH, Hwang SM, Choi JH, Joo J, Kang WN, Kim C. Effects of the sintering temperature and doping of C60 and SiC on the critical properties of MgB₂. *Physica C: Superconductivity* 2008; 468 (15-20): 1829-1832. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2008.05.233>
- [52] Zhou S, Pan AV, Dou SX. An attempt to improve the superconducting properties of MgB₂ by doping with Zn-containing organic compound. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; 487 (1-2): 42-46. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.046>
- [53] Sinha BB, Kadam MB, Mudgel M, Awana VPS, Kishan H, Pawar SH. Synthesis and characterization of excess magnesium MgB₂ superconductor under inert carbon environment. *Physica C: Superconductivity* 2010; 470 (1): 25-30. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.09.010>
- [54] Husekova K, Husek I, Kovac P, Kulich M, Dobrocka E, Strbik V. Properties of MgB₂ superconductor chemically treated by acetic acid. *Physica C: Superconductivity* 2010; 470 (5-6): 331-335. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2010.02.001>
- [55] Zhang Z, Suo H, Ma L, Zhang T, Liu M, Zhou M. Critical current density in MgB₂ bulk samples after co-doping with nano-SiC and poly zinc acrylate complexes. *Physica C: Superconductivity and its Applications* 2011; 471 (21-22): 908-911. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2011.05.086>
- [56] Kim JH, Dou SX, Rindfleisch M, Tomsic M. Study of MgO formation and structural defects in in situ processed MgB₂. *Superconductor Science and Technology* 2007; 20 (10): 1026-1031. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/20/10/023>
- [57] Qin F, Cai Q, Chen H. Partial dissolution of MgO and the effect on critical current density in urea-doped MgB₂ bulks. *Journal of Alloys and Compounds* 2015; 633: 201-206. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.018>
- [58] Singh DK, Tiwari B, Jha R, Kishan H, Awana VSP. Role of MgO impurity on the superconducting properties of MgB₂. *Physica C: Superconductivity and its Applications* 2014; 505: 104-108. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2014.06.004>
- [59] Jiang CH, Hatakeyama H, Kumakura H. Effect of nanometer MgO addition on the in situ PIT processed MgB₂/Fe tapes. *Physica C: Superconductivity* 2005; 423, (1-2): 45-50. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2005.03.022>
- [60] Mostafa MYA, Mostafa A, Abdel-Rahman M, Assem EE, Ashour A, Badawi EA. XRD peak broadening modelling for Al-alloys characterization compared with Rietveld profile analysis. *Materials Today: Proceedings*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.252>
- [61] Scherrer P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* 1918; 26: 98-100.
- [62] Williamson GK, Hall WH. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica* 1953; 1 (1): 22-31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
- [63] Lee JH, Shin SY, Kim CJ, Park HW. Superconducting properties of MgB₂ prepared from attrition ball-milled boron powder. *Journal of Alloys and Compounds* 2009; 476 (1-2): 919-924. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.197>
- [64] Kim JH, Dou SX, Shi DQ, Rindfleisch M, Tomsic M. Study of MgO formation and structural defects in in situ processed MgB₂/Fe wires. *Superconductor Science and Technology* 2007; 20 (10): 1026-1031. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/20/10/023>
- [65] Maeda M, Choi JH, Knott JC, Kim JH, Hahn G, Kang H, Hahn S, Choi S. Disorder anisotropy of layered structure in multi-band MgB₂ superconducting materials with high critical current performance. *Journal of Alloys and Compounds* 2023; 934: 167873. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167873>
- [66] Eisterer M. Magnetic properties and critical currents of MgB₂. *Superconductor Science and Technology* 2007; 20, (12): R47-R73. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/20/12/R01>
- [67] Kim JH, Dou SX, Wang JL, Shi DQ, Xu X, Hossain MSA, Yeoh WK, Choi S, Kiyoshi T. The effects of sintering temperature on superconductivity in MgB₂/Fe wires. *Superconductor Science and Technology* 2007; 20: 448-451. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/20/5/007>
- [68] Bean CP. Magnetization of hard superconductors. *Physical Review Letters* 1962; 8 (6): 250-252. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.8.250>
- [69] Felner I, Awana VPS, Mudgel M, Kishan H. Avalanche of flux jumps in polycrystalline MgB₂ superconductor. *Journal of Applied Physics* 2007; 101: 09G101. <https://doi.org/10.1063/1.2669959>
- [70] Dadiel JL, Sugiyama J, Sakai N, Takemura K, Oka T, Ogino H, Muralidhar M, Murakami M. Improved Connectivity of MgB₂ Bulk Superconductor via In Situ-Ex Situ Co-synthesis. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 2023; 36: 1097-1102. <https://doi.org/10.1007/s10948-023-06549-w>
- [71] Koblishka MR, Murakami M. Pinning mechanisms in bulk high-T_c superconductors. *Superconductor Science and Technology* 2000; 13 (6): 738. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/13/6/321>
- [72] Dew-Hughes D. Flux pinning mechanisms in type II superconductors. *Philosophical Magazine* 1974; 30: 293-305. <https://doi.org/10.1080/14786439808206556>
- [73] Koblishka MR, Wiederhold A, Koblishka-Veneva A, Chang C, Berger K, Nouailhetas Q, Douine B, Murakami M. On the origin of the sharp, low-field pinning force peaks in MgB₂ superconductors. *AIP Advances* 2020; 10: 015035. <https://doi.org/10.1063/1.5133765>
- [74] Matsumoto Y, Shigeta I, Abiru T, Terasaki Y, Akune T, Sakamoto N. Critical current density and flux pinning characteristics of powdered MgB₂ specimens. *Physica C: Superconductivity* 2003; 2388-389: 163-164. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(02\)02707-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(02)02707-7)
- [75] Kalsi SS, Hamilton KA, Badcock RA. Superconducting rotating machines for aerospace applications. 2018 Joint Propulsion Conference, Cincinnati, OH, USA. <https://doi.org/10.2514/6.2018-4796>
- [76] Gao Z, Ma Y, Zhang X, Wang D, Yu Z, Yang H, Wen H, Mossang E. Enhancement of the critical current density and the irreversibility field in maleic anhydride doped MgB₂ based tapes. *Journal of Applied Physics* 2007; 102: 013914. <https://doi.org/10.1063/1.2748711>

- [77] Fujii H, Kitaguchi H. Superconducting properties of sintered ex situ MgB₂ tapes through ball milling process as a function of crystallite size in the as-milled and sintered states. *Physica C: Superconductivity and its Applications* 2021; 583: 1353838. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2021.1353838>
- [78] Tripathi D, Dey TK. Effect of (Bi, Pb)-2223 addition on thermal transport of superconducting MgB₂ pellets. *Journal of Alloys and Compounds* 2015; 618: 56-63. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.065>