

Influence of the Heat-treatment Temperature on the Critical Properties of $C_4H_6O_5$ -doped MgB_2/Fe Wire

Byung-Hyuk Jun^{*,a}, Jung Ho Kim^b, Shi Xue Dou^b, Chan-Joong Kim^a

^a Nuclear Nanomaterials Development Laboratory, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon, Korea

^b Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, Wollongong, Australia

Received 10 August 2007

$C_4H_6O_5$ 도핑된 MgB_2/Fe 선재의 임계특성에 대한 열처리 온도의 영향

전병혁^{*,a}, 김정호^b, Shi Xue Dou^b, 김찬중^a

Abstract

The effects of the heat-treatment temperature on the carbon (C) substitution amount, full width at half maximum (FWHM) value, critical temperature (T_c), critical current density (J_c) have been investigated for 10 wt % malic acid ($C_4H_6O_5$)-doped MgB_2/Fe wires. All the samples were fabricated by the *in-situ* powder-in-tube (PIT) method and heat-treated within a temperature range of 650 °C to 1000 °C. As the heat-treatment temperature increased, it seemed that the lattice distortion was increased by a more active C substitution into the boron sites from the malic acid addition. These increased electron scattering defects seemed to enhance the J_c - H properties in spite of an improvement in the crystallinity, such as a decrease of the FWHM value and an increase of the T_c . Compared to the un-doped wire heat-treated at 650°C for 30 min, the J_c was enhanced by the C doping in a high-field regime. The wire heat-treated at 900 °C resulted in a higher magnetic J_c of approximately 10^4 A/cm² at 5 K and 8 T.

Keywords : critical properties, heat-treatment temperature, MgB_2 wire, malic acid ($C_4H_6O_5$)

I. 서론

MgB_2 초전도체는 Nb-Ti 또는 Nb_3Sn 과 비교해 보았을 때 39 K의 높은 임계온도를 갖고 있

으며 고온초전도체와 비교시 긴 coherence length를 보여줌으로써 전력 및 의료 기기 산업으로의 응용이 기대되는 재료이다. MgB_2 는 two gap 초전도체이며 weak link 거동을 보이지 않는다. 또한 산화물 고온 초전도와는 달리 강한 이방성을 보이지 않는다는 장점이 있다 [1, 2].

39 K의 높은 임계온도를 보이는 MgB_2 초전

*Corresponding author. Fax : +82 42 868 8275

e-mail : bhjun@kaeri.re.kr

도체는 20 K 근방에서 작동하는 냉동기를 사용하여 쉽게 응용하는 것이 가능하다. MgB_2 초기 원료 분말의 가격도 Nb_3Sn 에 비하여 싸다. 그러므로 20 ~ 25 K에서 작동하는 magnetic resonance imaging (MRI) 마그네트와 같은 실질적인 응용 분야에 사용될 수 있다. 그러나 상대적으로 작은 upper critical field (H_{c2})와 약한 flux pinning strength로 인하여 낮은 임계전류밀도 (critical current density, J_c)를 보이는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하는 방법으로 여러 가지 탄소 (Carbon, C) 형태의 도핑을 통한 임계특성을 향상시키는 연구가 많이 이루어져 왔다. 예를 들면, SiC [3-5], carbon [6, 7], carbon nanotube (CNT) [8] 그리고 carbohydrate [9] 내의 탄소가 MgB_2 의 J_c - H 특성을 향상시키는데 효과가 있다고 알려져 있다. 일반적으로 나노 분말 형태의 탄소 도핑은 나노 입자들 사이의 agglomeration으로 인하여 방해를 받으며 반응 분말 사이에 탄소를 균일하게 분포시키는 것이 어려운 것으로 알려져 있다. 최근 탄소 도핑 재료로서 DL-malic acid ($C_4H_6O_5$)을 선택하여 용매에 녹여 분산시키는 공정을 시도하였다. $C_4H_6O_5$ 가 첨가된 MgB_2 벌크를 900 °C의 열처리 온도에서 malic acid 양을 변화시켜가며 임계특성을 알아보았다 [9]. 용액상태에서는 고체상태보다 분산이 쉽게 이루어져 원활한 도핑 효과를 나타낼 수 있다고 판단된다. 본 연구에서는 10 wt% malic acid를 첨가한 MgB_2/Fe 선재를 powder-in-tube (PIT) 법으로 제작하여 650 °C ~ 1000 °C의 열처리 온도를 변화에 따라 상분석, 탄소 함량, 임계온도 (critical temperature, T_c), 임계전류밀도 (J_c) 등의 특성을 알아보았다.

II. 실험방법

마그네슘 (Mg, 99%) 분말, 비정질 보론 (amorphous B, 99%) 분말 그리고 탄소 공급원으로 DL-malic acid ($C_4H_6O_5$, 99%) 분말이 초기 원료로 사용되었다. 총 MgB_2 분말량의 10 wt% malic acid를 톨루엔 (C_7H_8 , 99.5%) 용매에 보론

분말과 초음파를 사용하여 혼합하였다. 진공 오븐에서 건조시켜 탄소가 함유된 보론 분말을 얻었다. Malic acid를 사용시 용매 톨루엔과 비슷한 150 °C의 낮은 증발 온도로 인하여 B_2O_3 의 생성 확률이 낮다. Mg:B = 1:2의 몰비에 맞춰 Mg 분말을 혼합하였다. MgB_2 분말을 14 cm 길이, 10 mm 외경, 7 mm 내경의 Fe 튜브에 넣고 알루미늄 호일로 끝단을 막는다. PIT 공정을 이용하여 순철 튜브를 외경 1.42 mm가 될 때까지 드로잉 (drawing) 하여 선재를 만들었다. 제작된 선재는 약 3 cm로 자른 뒤 Ar 분위기, 650 °C ~ 1000 °C의 온도 범위에서 30 분간 열처리 되었다. 이때 선재의 산화를 최소화시키기 위하여 Zr 포일로 선재를 감싸 행하였다. 승온 속도는 5 °C/min 이었으며 로냉을 행하였다. 기준 시편으로서 도핑이 되지 않은 순수 MgB_2 선재는 650 °C, 30분간 열처리를 하였다. 순수 MgB_2 선재의 경우 650 °C의 저온에서 열처리 한 것의 임계성질이 임계 피닝 (grain boundary pinning) 효과로 인하여 높은 열처리 온도의 임계 성질보다 우수하다고 알려져 있다.

상, 결정 분석은 x-ray diffraction (XRD) 로 행하였다. a - and c - 격자상수는 Rietveld refinement 법으로 구하였으며 이로부터 c/a 와 실제 탄소 함량 (actual carbon content)를 계산하였다. 단면 미세구조는 주사전자현미경을 통하여 관찰하였다. 선재의 자기적 임계 전류 특성은 최대 자기장 9 T의 physical properties measurement system (PPMS, Quantum Design)을 사용하여 실린더 바 형태의 시편에 대하여 행하여졌다. Fe sheath 금속의 강한 자성으로 인한 부정확한 측정을 피하기 위하여 기계적으로 Fe 금속을 제거한 뒤 실린더 바 형태의 MgB_2 코어만을 갖고 자기 임계전류밀도 (J_c) 측정을 행하였다. 샘플 크기에 의한 영향을 최소화 하기 위하여 0.95 mm의 지름과 2.7 mm 길이로 만들어졌다. 자기 임계전류밀도 측정은 5 K, 20 K의 온도에서 선재의 길이 방향에 평행하게 자기장을 가하면서 측정하였다. 자기 임계전류밀도는 Bean critical model을 사용하여 자화 루프의 높이 (ΔM) 로부터 계산되었다. 자기장을 8.5 T 까지 변화시

키며 자기모멘트를 측정하였으며 이로부터 임계전류밀도로 환산하였다. 10 K 이하의 측정 온도에서는 낮은 자기장 하에서 flux jumping 으로 인하여 측정이 불가능하다. 임계 온도는 외부 자기장 0.1 Oe, 117 Hz의 주파수에서 ac susceptibility의 실수부를 측정하였고 시작 임계 온도 ($T_{c,onset}$)는 반자성이 측정되는 시점의 온도로 결정되었다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 여러 온도에서 열처리된 malic acid 가 첨가된 선재 샘플의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 650 °C ~ 900 °C에서 열처리된 시편의 경우 소량의 MgO 상을 포함하는 전형적인 MgB₂ 다 결정 상이 잘 발달하였다. 1000 °C에서 열처리된 경우 Fe₂B와 MgB₄와 같은 이차상이 관찰되었다. Fe₂B는 MgB₂와 Fe sheath 사이의 계면에서 반응으로 인하여 생성되며 MgB₄는 높은 열처리 온도에서 MgB₂ 상의 분해로 인하여 생성된다. 결국 이들 이차상은 실질적인 MgB₂ 초전도 부피를 줄이게 되고 임계전류밀도의 감소를 야기시키게 된다. MgO(220) / MgB₂(102) 피

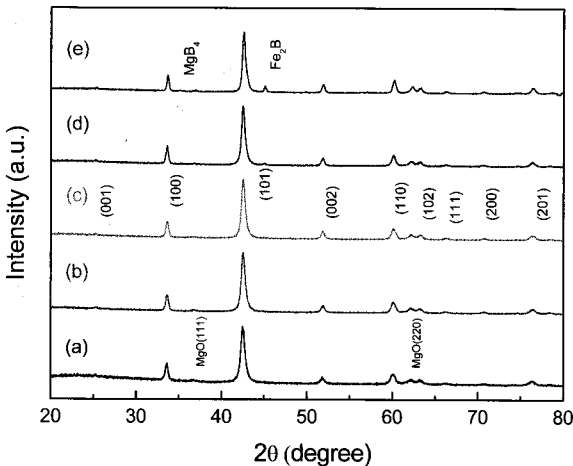


Fig. 1. XRD patterns for 10 wt% malic acid-doped MgB₂ wires heat-treated at different temperatures for 30 min ; (a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C and (e) 1000 °C.

크 분율은 열처리 온도에 따라 변화하지 않는 것을 볼 수 있고 이는 도핑하지 않은 샘플의 경우와 비슷하였다. 이것은 선재 분말의 혼합 시 malic acid의 낮은 분해 온도 (150 °C) 로 인하여 malic acid에 포함된 산소는 MgO 생성에 거의 무시할 수 있는 수준라는 것을 의미한다.

열처리 온도가 증가함에 따라 MgB₂ (100)과 (110) 피크가 높은 2θ로 이동하는 것이 보이는데 이는 B 자리로 C의 치환이 활발히 일어난다는 것을 의미한다. 피크의 이동으로 부터 a-축 격자상수는 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하고 c/a 비는 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여주었다 (그림 2 참조). 이로부터 보론에 대한 탄소의 치환이 일어나는 것을 알 수 있다. a-축, c-축 격자상수의 변화에 근거하여 실질적인 C 치환량을 계산하여 보았다. Avdeev et al에 따르면 C 치환량, Mg(B_{1-x}C_x)₂ 내 x 는 다음과 같은 관계식을 갖는다고 알려져 있다 [10]. 즉, $x = 7.5 \times \Delta(c/a)$, 여기서 $\Delta(c/a)$ 는 도핑되지 않은 샘플과 도핑된 샘플의 c/a 차이를 의미한다. 그림 2에서와 같이 실제로 650 °C 부터 1000 °C 로 열처리 온도가 증가함에 따라 x는 0.0131에서 0.0247로 증가함을 알 수 있다. 한가지 주목할 만한 것은 650 °C 의 낮은 열처리 온도에서도 B 자리에 C의 치환이 비교적 잘 된다는 것이다. 이것은 C 공급원으로서 carbohydrate가 사용될 때 낮은 온도에서

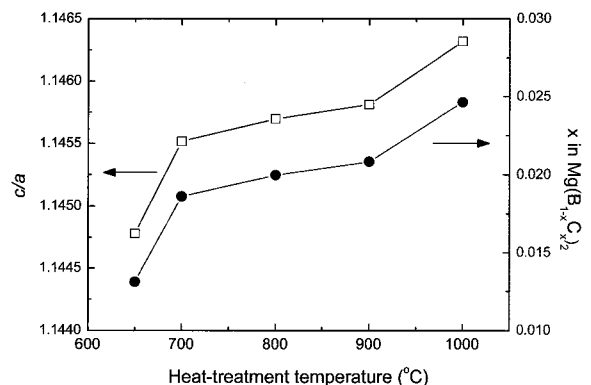


Fig. 2. Variations of c/a and carbon content (x) at Mg (B_{1-x}C_x)₂ in 10 wt% C₄H₆O₅ doped MgB₂ wires prepared at various heat-treatment temperatures.

C 도핑 효과와 입계 피닝 효과를 동시에 볼 수 있다는 장점이 있다고 판단된다.

(110) 피크의 반가폭은 격자왜곡 (lattice distortion) 현상에 기인하는 *in-plane* 결정성과 관련 있다. 열처리 온도 변수에 따른 (110) MgB_2 피크의 반가폭 (FWHM) 변화를 관찰해 본 결과, 열처리 온도가 650 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C로 증가함에 따라 (110) 반가폭 값은 0.89°, 0.67°, 0.69°, 0.58°, 0.49°로 감소하는 경향을 보였다. 이는 결정립 크기가 증가함에 따른 결정성의 향상으로 설명될 수 있다. 이러한 결정성의 향상은 또한 결정립들 간의 연결력 (connectivity) 향상을 동반하게 되며 이는 MgB_2 의 밀도 증가와 전기저항의 감소로 연결된다. 반면 650 °C에서 30분간 열처리된 순수 MgB_2 선재의 경우 (110) 피크의 반가폭은 0.47°이었다. 도핑된 선재의 반가폭이 더 큰데 이는 C 치환으로 인한 결정립 크기의 감소로 해석된다. 또한 이는 많은 결정립계를 생성시켜 피닝 효과를 증대시키는 효과를 나타낸다.

Malic acid가 첨가된 MgB_2 선재의 열처리 온도에 따른 SEM 형상을 그림 3에 나타내었다. 샘플의 core 미세조직은 많은 기공을 포함하고 있음을 볼 수 있다. 대략 MgB_2 의 밀도는 1.3 g/cm^3 정도로 알려져 있다. 이는 만일 선재의 초전도 밀도를 증가시킨다면 선재성능이 더욱 향상 될 수 있다는 것을 의미한다. Fe sheath와 MgB_2 core 사이의 계면은 확연히 구분이 가는 것을 볼 수 있으며 800 °C 이하의 열처리 온도에서는 계면에서의 반응이 보이지 않는다. 계면에서의 반응은 900 °C 부터 시작되는 것을 관찰할 수 있으며 Fe-B 반응두께는 열처리 온도 1000 °C에서 대략 30 ~ 40 μm 이었다. 이 경향은 앞서 언급한 XRD 결과와 일치한다. 1000 °C에서 열처리된 시편의 단면 이미지의 경우 크랙이 아닌 기공 linkage들의 연결이 보인다. 이러한 현상을 해석하기 위하여 추후 고배율 미세조직 분석을 통한 연구를 고려하고 있다.

그림 4는 열처리 온도에 따른 $T_{c,onset}$ 의 변화를 보여주고 있다. 650 °C에서 열처리된 순수

MgB_2 의 경우는 37.2 K을 나타내었다. 상대적으로 탄소가 도핑된 시편들은 모두 임계온도가 낮았다. 열처리 온도가 650 °C에서 900 °C로 증가함에 따라 $T_{c,onset}$ 는 35.7 K에서 36.7 K로 증가하였다. 열처리 온도 증가에 따른 반가폭 감소와 임계온도 증가는 결정성의 향상에 기인한다. 한편 1000 °C에서 열처리된 선재의 임계온도는

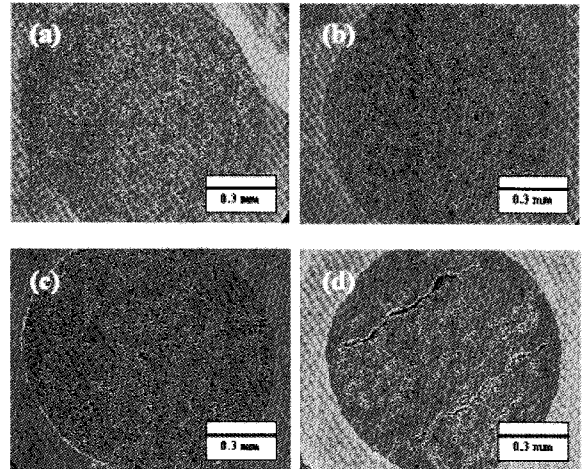


Fig. 3. SEM cross sectional views of 10 wt% malic acid-doped MgB_2/Fe wires heat-treated at different temperatures ; (a) 650 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C and (d) 1000 °C.

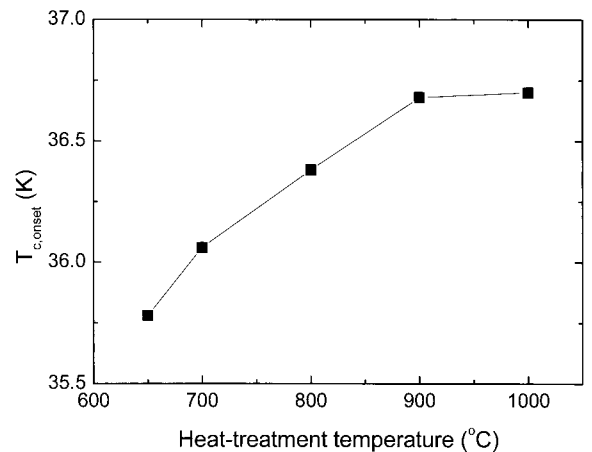


Fig. 4. Variation of the critical temperatures (T_c) of undoped wire heat-treated at 650 °C for 30 min and 10 wt% malic acid-doped MgB_2 wires heat-treated at different temperatures for 30 min.

이차상의 존재로 인하여 미세하게 감소하였다.

그림 5는 순수 선재 및 malic acid 첨가된 선재의 열처리 온도에 따른 자기 임계전류밀도 값의 변화를 보여주고 있다. 5 K와 20 K에서 측정된 순수 MgB_2 선재 (650 °C, 30분 열처리)의 J_c 값은 낮은 자장범위에서 C 도핑된 선재와 비교하였을 때 높은 값을 나타내었다. 자장이 증가함에 따라 순수 선재와 도핑 선재 사이의 교차점 (crossover)이 발생하고 높은 자장 지역에서는 도핑 선재의 J_c 값이 향상된 flux pinning strength로 인하여 상대적으로 높게 된다. 한편 도핑선재의 J_c 는 열처리 온도에 따라 많은 차이를 보이고 있지는 않다. 대부분의 자장 영역 하에서 800 °C, 900 °C의 높은 열처리 온도에서의 J_c 는 많은 C 치환의 영향으로 낮은 열처리 온도의 J_c 에 비하여 높은 값을 나타낸다. 순수 샘플의 경우 주된 전자 산란 결함 (electron scattering defect)는 결정립계 (grain boundary)이다. 반면 C 도핑된 샘플은 주요 산란 결함으로서 B에 대한 C 치환에 의한 격자 왜곡이다. 800 °C 또는 900 °C에서 측정된 J_c 값은 5 K, 8 T에서 대략 10^4 A/cm²을 나타내었다. 1000 °C에서 열처리된 시편의 J_c 는 이차상의 존재와 기공 linkages로 인하여 감소하는 것으로 사료 된다.

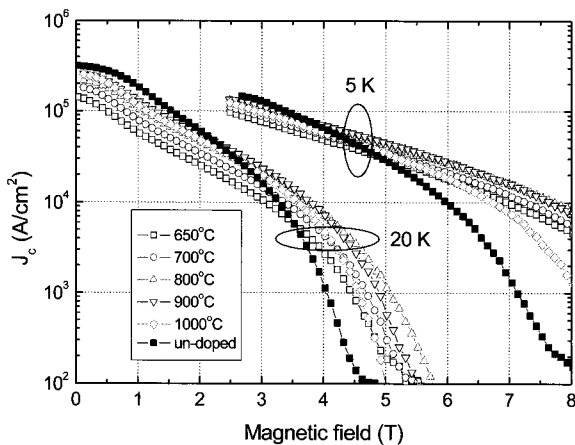


Fig. 5. Magnetic field dependency of J_c at 5 K and 20 K for un-doped MgB_2 and MgB_2+10 wt% $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ wires with different heat-treatment temperatures.

IV. 결론

10 wt% $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ 도핑된 MgB_2/Fe 선재에 대하여 상변화, 격자상수, C 치환 함량, 반가폭, T_c , 그리고 J_c 등에 대한 열처리 온도의 영향을 알아보았다. 모든 샘플은 *in-situ* PIT 법으로 제조하였으며 열처리 온도 범위는 650 °C ~ 1000 °C 이었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성 향상으로 인하여 (110) FWHM은 감소하고 T_c 는 증가하였다. 열처리 온도가 650 °C에서 1000 °C로 증가함에 따라 실제 C 치환량, x , [x in $\text{Mg}(\text{B}_{1-x}\text{C}_x)_2$]는 0.0131 to 0.0247로 증가하였다. 도핑되지 않은 순수 MgB_2 선재와 비교시 B에 대한 C 치환은 격자왜곡과 같은 결함을 형성시켜 높은 자기장 영역에서 flux pinning strength를 향상시켜 초전도 임계 성질이 좋아지게 되는 반면 임계 온도는 낮아지게 된다. 800 °C 또는 900 °C에서 열처리된 시편의 임계전류밀도는 5 K, 8 T에서 대략 10^4 A/cm²의 값을 보였다. 이러한 현상은 활발한 C 치환에 의한 flux pinning의 증가에 기인한다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발사업 (R-2006-1-248)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, *Nature* 410, 63 (2001).
- [2] M. Kambara, N. Hari Babu, E. S. Sadki, J. R. Cooper, H. Minami, D. A. Cardwell, A. M. Campbell and I. H. Inoue, *Supercond. Sci. Technol.* 14, L5-7 (2001).
- [3] S. X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X. L. Wang, S. H. Zhou, M. Ionescu, H. K. Liu, P. Munroe and M. Tomsic, *Appl. Phys. Lett.* 81, 3419 (2002).
- [4] H. Kumakura, H. Kitaguchi, A. Matsumoto and H. Hatakeyama, *Appl. Phys. Lett.* 84, 3669 (2004).
- [5] M. D. Sumption, M. Bhatia, M. Rindfleisch, M.

- Tomsic, S. Soltanian, S. X. Dou and E. W. Collings, *Appl. Phys. Lett.* 86, 092507 (2005).
- [6] R. H. T. Wilke, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, D. K. Finnemore, R. J. Suplinskas and S. T. Hannahs, *Phys. Rev. Lett.* 92, 217003 (2004).
- [7] W. K. Yeoh, J. H. Kim, J. Horvat, X. Xu, M. J. Qin, S. X. Dou, C. H. Jiang, T. Nakane, H. Kumakura and P. Munroe, *Supercond. Sci. Technol.* 19, 596 (2006).
- [8] J. H. Kim, W. K. Yeoh, M. J. Qin, X. Xu, S. X. Dou, P. Munroe, H. Kumakura, T. Nakane, C. H. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 89, 122510 (2006).
- [9] J. H. Kim, S. Zhou, M. S. A. Hossain, A. V. Pan, S. X. Dou, *Appl. Phys. Lett.* 89, 142505 (2006).
- [10] M. Avdeev, J. D. Jorgensen, R. A. Ribeiro, S. L. Bud'ko and P. C. Canfield, *Physica C* 387, 301 (2003).