

Effect of Annealing Temperature on Superconducting Properties of Charcoal Doped MgB₂

Nam-Kyu Kim^{a,b}, Kai Sin Tan^a, Byung-Hyuk Jun^a, Hai-Woong Park^c, Jinho Joo^b,
Chan-Joong Kim^{*,a}

^a Nuclear Nanomaterials Development Laboratory Korea Atomic Energy Research institute

^b School of Metallurgical and Materials Engineering, Sungkyunkwan university

^c Powder Metallurgy Department, Korea University of Technology and Education

Received 12 August 2007

목탄이 첨가된 MgB₂의 초전도 성질에 미치는 열처리 온도의 영향

김남규^{a,b}, 탄카이신^a, 전병혁^a, 박해웅^c, 주진호^b, 김찬중^{*,a}

Abstract

Charcoal was used as a carbon source for improving the critical current density of MgB₂ and the effect of annealing temperature on the J_c of MgB₂ was investigated. The charcoal powder used in this study was 1~2 microns in size and was prepared by wet attrition milling. MgB₂ bulk samples with a nominal composition of Mg(B_{0.95}C_{0.05})₂ were prepared by *in situ* process of Mg and B powders. The powder mixture was uniaxially compacted into pellets and heat treated at temperatures of 650°C - 1000°C for 30 minutes in flowing Ar gas. It was found that superconducting transition temperature of Mg(B_{0.95}C_{0.05})₂ decreased by charcoal additions which indicates the carbon substitution for boron site. J_c of Mg(B_{0.95}C_{0.05})₂ was lower than that of the undoped MgB₂ at the magnetic fields smaller than 4 Tesla, while it was higher than that of the undoped sample especially at the magnetic field higher than 4 T. High temperature annealing seems to be effective in increasing J_c due to the enhanced carbon diffusion into boron sites.

Keywords : MgB₂ superconductivity, charcoal, carbon source, doping effect, critical current density

1. 서론

2001년 Akimitsu 그룹에서 MgB₂의 초전도체를

발견한 이후 이 재료의 상업적 응용을 위해 많은 연구들이 수행되어 왔다 [1]. 화합물 초전도체 계열로 알려진 MgB₂는 임계온도가 40 K로 동 계열의 초전도체 중에서 가장 높고, 초전도 전류특성을 결정하는 인자인 초전도 결맞음 길

*Corresponding author. Fax : +82 42 868 8275
e-mail : cjkim2@kaeri.re.kr

이 (coherence length)가 길어서 초전도 전류특성이 우수하다 [2]. 또한 원료가격이 저렴하며, 간단한 결정구조를 가지고 있어 전류의 이방성이 작을 뿐 아니라, 고온 초전도체에 비해서 제조가 용이하다는 장점을 갖고 있다. 하지만 MgB_2 초전도체의 단점은 자속에 대한 pinning strength가 약하기 때문에 고자장에서 전류밀도가 급격하게 떨어진다는 점이다 [3, 4]. 이러한 단점을 보완하고자 불순물 첨가가 시도 되었으며, 보론 위치에 탄소를 치환함으로써 flux pinning을 높여서 임계전류밀도를 향상시킬 수 있었다 [5 - 12].

보론의 치환용으로 사용하는 탄소는 매우 다양하며 탄소유기물, 나노탄소 입자나 탄화규소로부터 얻어진다. 하지만 이런 물질들의 일부는 MgB_2 의 물성을 향상시켜 주지만 가격이 비싸서 상업적인 목적으로 사용이 어렵다. 본 실험에서는 쉽게 구할 수 있고 가격도 저렴한 탄소계 물질인 목탄(charcoal)을 사용하여 MgB_2 의 특성을 향상시키는 탄소소스로서의 가능성을 타진해 보았다.

일반적으로 구입할 수 있는 목탄을 밀링하여 마이크론 이하의 목탄입자를 제조하여 원료분말에 일정량 [$Mg(B_{0.95}C_{0.05})_2$]을 첨가하여 초전도 특성에 대한 열처리 온도($650\text{ }^\circ\text{C} \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$)의 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

$Mg(B_{0.95}C_{0.05})_2$ 벌크의 제작 과정은 다음과 같다. 구형 Mg 분말 (Tangshan Weiho Co., Ltd. 순도 97%, 입도 $4\sim 6\text{ }\mu\text{m}$)과 B 분말 (Tangshan Weihao Co., Ltd, 순도 95~97 %, 입도 $1\text{ }\mu\text{m}$), charcoal 분말 (Showa, 밀링 후 입도 $<3\text{ }\mu\text{m}$)을 사용하였다 (Fig. 1 참조). 탄소원으로 사용된 charcoal 분말은 1.5 mm의 ZrO_2 ball을 사용해서 에탄올을 용매로 에트리션 밀링공정으로 6시간 동안 600 rpm으로 분쇄 하여 제조하였다. Fig. 1(c) 에서 보는바와 같이, 밀링으로 분쇄한 목탄입자는 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 크기이며, $1\text{ }\mu\text{m}$ 보다 작

은 입자들도 일부 섞여있다.

B에 대해 5 at%의 비율로 목탄을 칭량한 후 Mg, B, 목탄 분말을 기계식 막자사발에 넣어 1시간 동안 혼합하였다. 혼합분말을 지름이 15 mm인 원형 몰드에 넣어서 8 ton의 압력으로 일축 가압하여 펠렛을 제작하였다. 또한 Mg과 B의 1:2의 비율로 칭량하여 같은 공정으로 1시간 동안 섞은 후 동일 몰드에서 같은 압력을 가하여 목탄이 첨가 되지 않은 순수한 MgB_2 시편을 비교용으로 제작하였다.

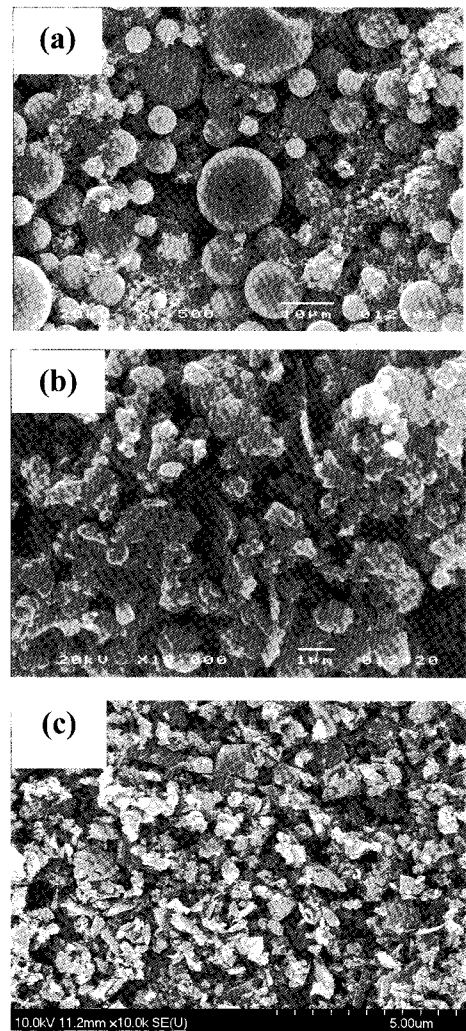


Fig. 1. SEM micrographs of (a) Mg, (b) B and (c) charcoal powders.

시편들의 산화를 최소화 하기 위해 Ti 튜브를 사용하여 튜브내부에 시편을 넣은 후 양옆을 막은 다음 650 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 1000 °C에서 각각 열처리 하였고, 목탄이 첨가가 안된 시편은 900°C에서 열처리 하였다. 그림 2는 Ti 튜브와 제조된 MgB₂ 시편을 보여주고 있다.

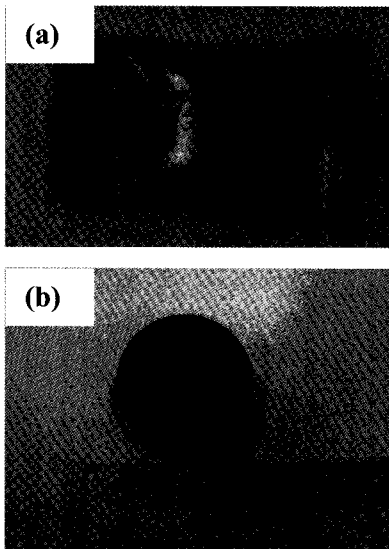


Fig. 2. (a) Ti tube used for the encapsulation of MgB₂ bulk pellet to prevent it from oxidation and (b) prepared MgB₂ pellet.

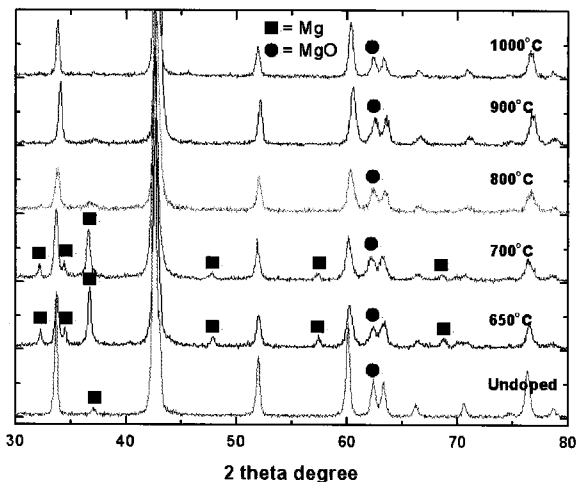


Fig. 3. XRD diffraction patterns of the samples annealed at 650 °C ~ 1000°C for 30 min in flowing Ar gas.

Ar 가스를 열처리 시작 전 20분간 흘려주면서 튜브로 내의 공기를 제거하였으며, 5 °C/min의 승온속도로 가열하였고, 각각의 온도에서 30분간 유지한 후 로냉하였다.

각 온도에서 동일 시간 열처리한 시편의 상생성을 확인하기 위해 펠릿을 분쇄하여 분말로 만든 후, Rigaku사의 X-선 회절시험을 하였다. X-선의 회절분석은 35 kV, 15 mA에서 CuKα(λ=1.5418Å) 타겟을 사용하였고, X-선 회절각(2θ)은 30~80° 구간에서 측정하였다. 또한 임계온도(T_c)와 임계전류밀도(J_c)의 측정은 Quantum design MPMS (Magnetic Property Measurement System) 장비를 사용하여, 20 G의 외부 자기장에서 임계온도를 측정하였고, 5 K과 20 K의 두 온도에서 5.2 T까지 자화를 측정하여 Bean's model을 사용하여 임계전류밀도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

목탄을 첨가한 시편과 undoped 시편의 X-선 회절 결과는 Fig. 3과 같다. 열처리 온도를 달리 하여 제조한 시편에서 MgB₂의 회절선이 관찰되었다. 열처리 시간이 30분 정도로 짧았지만 이 온도 영역에서 Mg 분말과 B 분말의 반응을 통한 MgB₂의 성장이 이루어졌음을 알 수 있다. 열처리 온도의 영향을 살펴보면, 온도가 낮을 경우 (650 °C 와 700 °C)에는 미반응 Mg의 회절선이 관찰되며, 800 °C에서도 그 강도는 작지만 Mg의 회절선이 관찰된다. 하지만 900 °C와 1000 °C와 같이 열처리 온도가 높을 경우에는 Mg의 회절선이 관찰되지 않았다. 주목할만한 점은 모든 회절선에서 MgO의 회절선이 관찰되고 있다는 점이다. 산화를 방지하기 위해 시편을 Fig 2와 같이 Ti 튜브에 넣어 열처리했는데도 불구하고 MgO가 형성됨은 Mg의 산화성이 매우 높아 튜브 내부에 잔존하는 산소와 반응하기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 650 °C ~ 1000 °C에서 열처리한 목탄을 첨가한 Mg(B_{0.95}C_{0.05})₂ 시편과 900 °C에서 열처리한 undoped MgB₂ 시편의 온도에 대한

susceptibility 곡선이다. 이 결과에서 알 수 있듯이, undoped MgB_2 시편의 임계온도 (T_c)는 36.9K이고, 목탄을 첨가한 시편의 T_c 는 33K - 34K 사이의 온도로 undoped MgB_2 보다 상대적으로 낮다. 탄소 첨가 시편에서 T_c 가 낮은 이유는 일반적으로 탄소가 보론 위치에 치환되기 때문으로 알려져 있다 [13].

T_c 에 대한 열처리 온도의 영향을 살펴보면, 높은 온도에서 열처리한 시편의 경우가 낮은 온도에서 열처리한 경우보다 T_c 가 더 낮다. 높은 열처리 온도에서 제조한 시편의 T_c 가 낮은 이유는 탄소 확산에 대한 고온에서 에너지가 커서 보론 위치에 탄소가 상대적으로 많이 치환되었다고 할 수 있다. 즉, 높은 온도에서 상대적으로 많이 보론과 치환되었기 때문으로 이해된다. 이런 현상은 이미 보고된 탄소의 치환효과에 대한 다른 연구 결과와도 잘 일치한다 [14, 15].

Susceptibility 곡선에서 Transition width (ΔT)는 생성상의 균일성과 관련이 있다. 목탄첨가 시편에서 열처리 온도가 증가함에 따라서 ΔT 값이 작아진다. 이는 보론 위치로의 탄소의 치환이 시편 전체에서 균일하지 않기 때문으로 설명할 수 있다.

Fig 5는 650 °C ~ 1000 °C에서 열처리한 목탄 첨가 $Mg(B_{0.95}C_{0.05})_2$ 시편과 900 °C에서 열처리한 undoped MgB_2 시편의 인가자장에 대한 임계전류밀도 (J_c) 곡선이다.

모든 시편의 J_c 값은 2 T 이하에서 flux jump로 인한 불안정함으로 인해 정확하게 측정하기 어렵다. 고자장에서는 flux jump가 크지 않아 $Mg(B_{0.95}C_{0.05})_2$ 시편의 J_c 값은 3.5 T에서 undoped MgB_2 시편의 J_c 보다 상대적으로 낮다. 하지만 3.5 T 이상의 고자장에서는 undoped 시편보다 더 높은 J_c 를 얻을 수 있었다. 특히 900 °C나 1000 °C의 고온에서 열처리한 경우 이 경향이 두드러진다.

탄소나 탄화규소를 첨가하여 초전도특성을 연구한 다른 연구결과[16]에서도 유사한 결과가 보고되었는데, 이는 탄소치환에 의한 flux pinning이 4T 이상의 고자장에서 효과적이기 때문이다. 본 연구에서도 낮은 자장에서는 Flux pinning에 대한 첨가물 효과가 분명치 않고 거의 모든 탄소첨가의 경우 4T 이상의 고자장에서부터 pinning 효과가 얻어진다 [17-19]. 열처리 온도를 달리하였을 때 저온 열처리한 시편의 J_c 가 낮는데 그 이유는 탄소치환이 잘 이루어

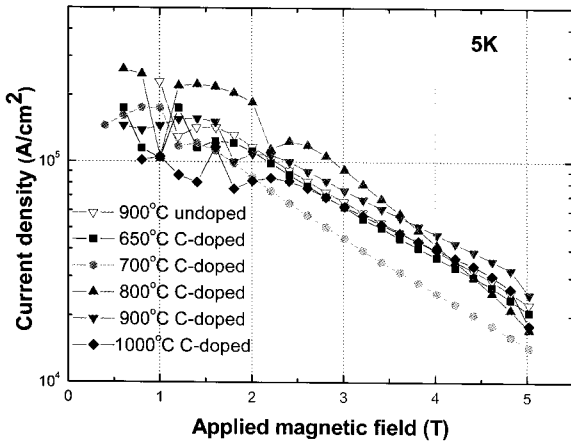


Fig. 4. Variation of magnetic moment as a function of an annealing temperature of samples annealed at 650 °C ~1000 °C for 30 min (T_c 's are measured as 36.9K for 900 °C undoped, 34.1K for 650 °C $Mg(B_{0.95}C_{0.05})_2$, 33.9K for 700 °C $Mg(B_{0.95}C_{0.05})_2$, 33.6K for 800 °C $Mg(B_{0.95}C_{0.05})_2$, 33.4K for 900 °C $Mg(B_{0.95}C_{0.05})_2$, 33.1K for 1000 °C $Mg(B_{0.95}C_{0.05})_2$).

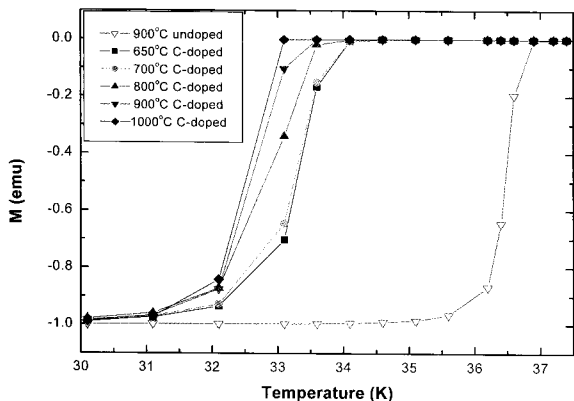


Fig. 5. Critical current density of $Mg(B_{0.95}C_{0.05})_2$ samples annealed at 650 °C~1000 °C for 30 min and undoped MgB_2 annealed at 900 °C.

어지지 못한 것과 미반응 Mg의 존재로 설명할 수 있다. 900 °C와 1000 °C의 고온 열처리에서는 XRD 결과에서도 확인한 바와 같이 미반응 Mg이 없기 때문에 탄소의 확산이 용이해서 고자장에서 상대적으로 높은 J_c 값이 나온 것으로 사료된다 [13, 20].

4. 결 론

본 연구에서는 MgB_2 의 전류밀도를 향상하고자 목탄(charcoal)을 탄소의 원료물질로 선택하여 보론의 일부를 치환하고자 하였다. 650 °C ~ 1000 °C 온도범위에서 열처리한 결과, 900 °C ~ 1000 °C의 고온에서는 저온 열처리에서 관찰된 잔류 Mg가 관찰되지 않았다. 고온에서는 상생성이 용이하고 보론 위치에 탄소의 확산이 상대적으로 용이하여 보론 위치로 탄소의 치환이 잘 이루어진 것으로 사료된다. 그 결과 T_c 가 감소하고 J_c 는 상승하였다. 하지만 J_c 에 탄소 첨가의 영향은 3.5 T이상의 고자장에서 효과적이었고 그 이하의 저자장에서는 탄소첨가시편의 J_c 가 undoped MgB_2 의 J_c 보다 낮았다. 고자장에서 탄소첨가에 의한 J_c 상승의 원인 중의 하나는 보론 위치로의 탄소의 치환이지만 탄소첨가에 위한 제 2상 생성이나 결정입자 미세화도 가능한 원인이 될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

This research was supported by a grant (R-2006-1-248) from Electric Power Industry Technology Evaluation & Planning, Republic of Korea.

참고문헌

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature*. 410 (2001) 63.
- [2] D. K. Finnemore, J. E. Ostensen, S. L. Bud'ko, G. Lapertot, P. C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2001) 63.
- [3] Bud'ko. S. L, Petrovic. C, Lapertot. G, Cunningham. C. E, Canfield. P. C, Jung. M. H and Lacerda. A. H, *Phys. Rev. B*. 63 (2001) 220 503.
- [4] Buzea. C and Yamashita. T, *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) 115.
- [5] J. S. Slusky, N. Rogado, K. A. Regan, M. A. Hayward, P. Khalifah, T. He, K. Inumarul, S. Loureiro, M. K. Hass, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, *Nature*. 410 (2001) 343.
- [6] B. Lorenz, R. L. Meng, Y. Y. Xue, W. Chu, *Phys. Rev. B*. 64 (2001) 052513.
- [7] O. de. La. Pena, A. Aguayo, R. de. Coss, *Phys. Rev. B*. 66 (2002) 012 511.
- [8] E. Ohmichi, T. Masui, S. Lee, S. Tajima, T. Osada, J, *Physic. Soc. Jpn.* 73 (2004) 2065.
- [9] W K Yeoh, J Horvat, S X Dou, V Keast, *Supercond. Sci. Technol.* 17 (2004) S572.
- [10] S. X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X. Wang, S. Zhou, M. Ionescu, H. Liu, P. Munroe, M. Tomic, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 3419.
- [11] H. Kumakura, H. Kitaguchi, A. Matsumoto, H. Hatakeyama, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 15 (2005) 3184.
- [12] S. Ueda, J. Shimoyama, A. Yamamoto, Y. Katsura, I. Iwayama, S. Horii, K. Kishio, *Physica C* 426 (2005) 1225.
- [13] R. A. Ribero, S. L. Bud'ko, C. Petrovic, P. C. Canfield, *Physica C* 384 (2003) 227 236.
- [14] Xianping. Zhang, Zhaoshun. Gao, Dongliang. Wang, Zhengguang. Yu and Yanwei. Ma, *Appl. Phys. Lett* 89 (2006) 132 510.
- [15] S. K. Chen, M. Wei and J. L. Mac. Manus-Driscoll *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 192 512.
- [16] S. X. Dou, A. V. Pan, S. Zhou, M. Ionescu, H. K. Liu and P. R. Munroe, *Supercond. Sci. Technol.* 15 (2002) 1587.
- [17] E. Ban, R. Sakaguchi, Y. Matsuoka, T. Goto, K. Watanabe, G. Nishijima, *Physica C* 426 (2005) 1249.
- [18] A. Serquis, L. Civale, D. L. Hammon, X. Z. Liao, J. Y. Coulter, Y. T. Zhu, D. E. Peterson and F. M. Mueller, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 6.
- [19] C. H. Jiang, T. Nakane and H. Kumakura *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 252 505.
- [20] M. Avdeev, J. D. Jorgesen, R. A. Ribero, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, *Physica C* 387 (2003) 301 306.