

Effect of Ball-Milling on the Superconducting Properties of C and C-Based Compound Doped MgB₂

Jung-Ho Ahn^{*,a}, Minkyu Jang^a, Sangjun Oh^b

^a Andong National University, Andong, Korea

^b National Fusion Research Institute, Daejeon, Korea

Received 4 July 2008

탄소 및 탄소화합물이 도핑된 MgB₂ 초전도체의 볼밀링 효과

안중호^{*a}, 장민규^a, 오상준^b

Abstract

We have examined the effect of ball-milling on the superconducting properties of MgB₂ doped with C. The ball-milling of pre-reacted MgB₂ powder was carried out in dry or wet state using C or diethylenetriamine (C₄H₁₃N₃) as additives. The diethylenetriamine, whose chemical formula contains no oxygen, was chosen to avoid an excess oxidation during doping. The superconducting transition temperature (T_c) of the ball-milled or doped MgB₂ powders was only slightly smaller than that of undoped MgB₂. The critical current density (J_c) of the highly ball-milled MgB₂ was higher than that of C-doped MgB₂. The addition of diethylenetriamine was detrimental to J_c, although T_c was almost unchanged.

Keywords : MgB₂ superconductor, Carbon doping, High-energy ball milling, Grain refinement

I. 서론

MgB₂는 임계온도(T_c)가 39K로 산화물 고온초전도체와 금속 저온초전도체 사이의 값을 가지어 상업적 이용이 크게 기대되는 물질이다[1]. 즉, 고가의 액체헬륨을 사용하지 않고 보다 염가의 냉

동기로 초전도성을 얻을 수 있기 때문에 경제적인 응용이 가능하다. 또한 조성이 간단하고 공정도 산화물 초전도체에 비하여 용이한 편이어서 많은 이점이 있다. 그러나 MgB₂의 본격적인 응용을 위해서는 임계전류밀도(J_c)를 보다 높이고, 자속고정(flux pinning) 향상을 통해 비가역 및 상부 임계자장(H_{irr}, H_{c2}) 값을 높여줄 필요가 있다 [2]. 근래 이러한 문제를 해결하기 위해 여러 물질, 특히 나노미터 크기의 SiC나 C를 도핑하여 임계전

*Corresponding author. Fax : +82 54 820 5648
e-mail : jhahn@andong.ac.kr

류 밀도를 현저히 향상시키는 것이 보고되었다 [3-5]. 이들의 첨가에 의한 임계전류밀도 증가의 상세한 원인은 아직 명확히 밝혀지지 않았으나 B의 격자 위치에 C가 치환되는 비초전도 격자의 형성, 격자결함, 결정립 성장 억제, 결정격자의 변형 등이 관련된 것으로 여겨지고 있다. 특히, 첨가된 나노 SiC나 C 입자의 크기가 작을수록 임계전류밀도가 더욱 증가되는 것으로 알려졌다 [5]. 그러나 나노입자의 첨가는 나노입자 특유의 심한 응집성으로 인해 균일한 분산이 기술적으로 용이치 않다. 특히 Mg와 B의 원소분말을 혼합하여 반응시키는 in-situ 방법 보다 ex-situ 방법에서는 더욱 어렵다. 이러한 문제를 최소화하고자 근래에는 SiC나 C 대신 silicon oil, polyvinyl alcohol 등 유기용매를 첨가하는 연구가 활발히 진행되고 있다 [6-10].

한편, MgB_2 초전도체에서는 결정립계도 자속고정과 임계전류밀도 향상에 크게 기여하는 것으로 알려졌다 [11]. 즉, 나노결정립과 같은 미세 결정립이나 중성자 조사, 기계적 심한 소성 변형 등에 의해 야기되는 결정의 무질서도가 초전도성에 크게 영향을 미치는 것으로 생각된다. 따라서 일부 연구자는 기계적합금화 (mechanical alloying; MA)라 불리는 고에너지 볼밀링을 통해 SiC 혹은 C가 도핑된 MgB_2 를 합성하는 연구를 행하였다 [12-14]. 그러나 이들 보고된 방법들은 in-situ방법이 ex-situ 방법 보다 결정립 결합(grain boundary coupling)에 보다 유리하기 때문에, Mg과 B의 원소분말혼합체를 볼밀링한 후 700~950°C의 비교적 고온에서 반응시켜 MgB_2 를 합성하는 것이 대부분이었다. 이런 방법에서는 Mg 분말은 매우 연성이 크고 산화에 매우 민감하기 때문에 MgB_2 화학정량비를 맞추기도 힘들고 폭팔성이 심해 공정에 많은 문제가 따른다. 또한 이 온도에서는 Mg (m.p. 650°C)이 용융하기 때문에 결정립 성장의 문제도 있을 수 있다. 더구나 고에너지 볼밀링을 고온에서 in-situ 반응을 시키기 때문에 볼밀링만의 효과를 정확히 알기도 용이치 않다.

따라서 본 연구에서는 in-situ가 아닌 ex-situ방

법으로 이미 합금화된 MgB_2 분말을 고에너지 볼밀링하여 극미세 결정립화하였고, 고온 열처리를 하지 않아 심한 소성변형을 받은 상태에서의 분말 초전도 특성을 조사하였다. 또한 이러한 고에너지 밀링된 MgB_2 분말과 C가 도핑된 분말의 초전도성도 비교하였다. 아울러 최근 일부 그룹에서 많이 연구하고 있는 polyvinyl alcohol 등과 같은 탄-수소화합물 유기물의 첨가 효과도 병행하여 조사하였다. 특히 본 연구에서는 타 연구에서 보고되지 않은 diethylenetriamine ($C_4H_{13}N_3$)을 MgB_2 에 첨가하여 보았다. $C_4H_{13}N_3$ 을 첨가한 이유는, 1) 기존에 연구된 타 수소화물 유기물과 달리 화학분자식에 O가 전혀 포함되지 않아 MgB_2 의 도핑 중산화의 위험성이 없을 것이라는 점, 2) 상온에서 액상이므로 습식밀링을 행한다면 고체 유기물에 비해 훨씬 효과적으로 MgB_2 모함금 분말과 균일하게 혼합 및 도핑이 가능할 것이라는 점, 3) 독성이 없는 점, 4) 비교적 염가인 점을 고려하였다.

II. 실험방법

먼저 MgB_2 를 합성하고자 사용된 원료분말은 B (Merck, 입도 2 μm , 순도 >99%)와 Mg (Riedel-de Haen, 순도 > 99%) 분말이었다. 이들 두 분말은 Mg의 높은 증기압으로 인한 손실을 보충하기 위해 1 at.% Mg 과잉의 MgB_2 조성으로 혼합하여 금형 성형한 압축체로 만든 후, Fe튜브에 밀봉하여 850°C에서 1시간에 동안 Ar 분위기에서 반응시켰다. 반응 후 합성된 MgB_2 분말은 초전도 특성 분석을 위해 막자사발에서 파쇄 후 다시 다음과 같은 4 종류의 분말로 준비하였다: (A)- 반응 후 단순히 파쇄된 상태의 순수 MgB_2 분말, (B)- 10 wt%의 비정질 탄소를 첨가한 분말, (C)- 고에너지 볼밀링한 분말, 그리고 (D)- 10 mol%의 diethylenetriamine ($C_4H_{13}N_3$)를 첨가한 분말. (B)와 (D)의 경우 C나 $C_4H_{13}N_3$ 를 MgB_2 와 단순 혼합하지 않고 어느 정도 도핑이 일어나도록 저에너지 조건에서 단 시간 밀링하였다(유성형 밀링 150 r.p.m.). (D)의 경우 $C_4H_{13}N_3$ 이 실온에서 액체이기 때문에 밀링은 습식 상태에서 행해졌으며, 밀링

후 H, N 등의 원소를 분해, 제거하기 위해 이 화합물의 비점 보다 높은 400°C의 온도에서 2시간 동안 진공 열처리하였다. (C)의 고에너지 밀링은 Fristch 유성형 밀을 사용하여 300 r.p.m에서 60 시간 밀링하였다. 모든 밀링과 분말의 준비, 채취는 고순도 Ar 분위기하에서 행하였다. 밀링용기와 볼은 예비실험 결과, 경화처리한 마텐사이트계 스테인레스 강이나 고탄소강을 사용한 경우 자성의 Fe 성분이 미량의 불순물로 밀링분말에 남아 초전도 특성을 저하시키는 것으로 밝혀졌다. 따라서 본 연구에서는 밀링 매체로 금속을 사용하지 않고, 알루미늄(Al_2O_3) 용기와 직경 5 mm의 탄화규소(SiC) 볼을 사용하였다. 볼:분말의 무게비는 20:1 이었다.

이상과 같이 합성된 4 종류의 분말은 Rigaku (D-Max 2000) X-선 회절분석기로 Cu-K ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 타겟을 사용해 상분석을 하였다. 분말 형상은 JSM-6700F 전계방출형 주사현미경으로 관찰하였다. 초전도 특성 측정은 초전도 양자간섭 장치 (SQUID)을 이용하여 행하였다. 초전도 임계 온도(T_c)는 20 G의 외부자기장에서, 외부자장에 대한 자화율 $-5 \text{ T} \sim 5 \text{ T}$ 범위로 5 K과 20 K의 온도에서 각기 측정하였다. 측정된 자화값은 Bean model을 이용하여 임계전류밀도를 구하였다.

III. 결과 및 토론

위와 같이 준비한 4종의 분말형상이 그림 1에 예시되어 있다. 일반적으로 모든 분말은 서브마이크론 크기의 미세 입자들이 수 십 μm 크기로 응집된 모양(그림 1의 박스 안)을 공통적으로 보여주고 있다. 먼저 아무 처리도 하지 않은 순수 MgB_2 분말(A)을 고배율로 보면, 850°C에서 1시간의 in-situ 반응을 통해 잘 발달된 육각형태의 결정들이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이와 같은 육각형태는 전형적인 MgB_2 상의 결정 모양으로 알려져 있으며, 결정들의 크기는 대체로 1 μm 이하이었다. 한편 MgB_2 에 10 wt% C를 첨가한 (B) 분말은 고온 열처리를 전혀 하지 않은 상태임에

도 특이하게도 입자 사이가 마치 용융으로 접합되고 구형화된 듯한 모습을 보여주고 있다. 이러한 양상은 고에너지 볼밀링한 MgB_2 분말(C)의 경우도 어느 정도 볼 수 있어, 육각의 전형적인 MgB_2 결정형태는 사라지고 등축 구형에 가까운 형상을 띄고 있다. 평균입도는 4종의 시편 중 가장 작아 수 십~수 백 nm였으며, X-선 회절선의 MgB_2 (101) 피크로부터 Scherrer 식을 이용하여 계산한 고에너지 밀링분말 입자의 결정립 크기는 약 40nm 내외였다. 한편 $C_4H_{13}N_3$ 를 첨가한 (D) 분말은 6각의 MgB_2 결정이 파단되어 모서리가 비교적 날카로운 모양과 보다 미세한 등축 분말이 공존하고 있었다. 후자는 $C_4H_{13}N_3$ 의 분해 부산물로 여겨진다. 이와 같이 비록 밀링의 강도는 달랐지만 건식밀링을 행한 (B), (C) 분말이 비교적 구형을 취하고 심한 경우 (B)와 같이 용융된 듯한 모습이 나타나는 반면, 습식 밀링을 행한 (D)의 경우 각진 형상의 분말이 형성된 것은 다음과 같이 설명 할 수 있을 것이다. 습식 밀링의 경우 분말입자 표면에 액체유기물이 흡착되어있어 표

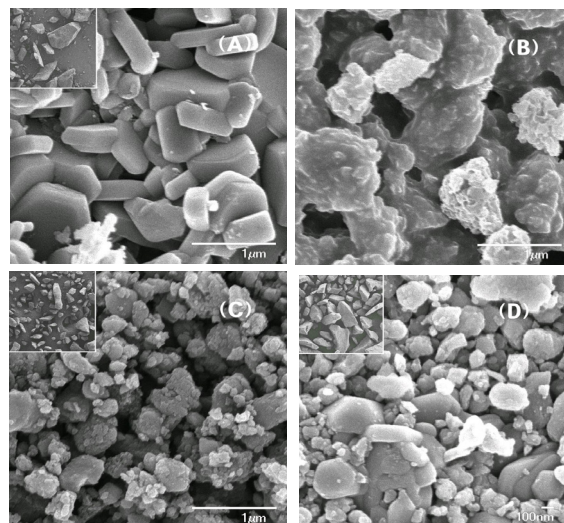


Fig. 1. Powder morphology by field-emission scanning electron microscopy : (A) as-reacted and crushed pristine MgB_2 powder, (B) 10 wt% C-doped MgB_2 powder, (C) high-energy ball-milled (60 h) MgB_2 powder, (D) 10 mol% $C_4H_{13}N_3$ -doped MgB_2 powder powders. [Inset: low magnification (x100) images].

면에너지가 이미 낮아진 상태이다. 반면, 보호분위기하 건식 밀링의 경우 파쇄에 의해 나노미터 크기 등, 극미세 상태가 되면 증가된 표면적에 의해 발생한 과잉의 표면에너지를 줄이려고 조그만 외부에너지 입력에도 쉽게 구형화되는 것으로 사료된다. 이렇게 유도된 고상반응 과정을 통해 C 등이 보다 용이하게 도핑되면서 MgB₂ 결정의 형상이 변화하는 것으로 보인다. 이 부분에 대해서는 향후 고분해능 TEM 등을 통하여 보다 체계적으로 살펴 볼 필요가 있다.

한편 이들 4종 분말의 X-선 회절 분석결과를 살펴보면(그림 2), 위에서 본 바와 같이 형상이 각기 다름에도 불구하고 비슷한 패턴을 보여주고 있다. 특히, 원료분말인 (A)와 고에너지 볼밀링한 (B)의 경우, MgO 등과 같은 불순물 피크가 거의 없는 순수한 MgB₂ 상 만이 관찰되었다. (C)~(D) 분말의 경우도 일부 매우 약한 Mg산화물 피크가 보이지만 전체적으로 단상에 가까운 MgB₂ 회절 선을 보여주고 있다. 이로 미루어 C이나 C₄H₁₃N₃의 첨가가 MgB₂ 상의 생성에 그다지 큰 영향을 주지 않는 것으로 사료된다. C나 C₄H₁₃N₃ 첨가 분말의 경우 일부 MgB₂ 회절선이 잘 나타나지 않는데, 이종(異種) 원소 불순물에 의한 결정성의 감소가 원인으로 생각된다.

그림 3은 열처리 하지 않은 상태에서 측정한 4종의 MgB₂계 분말의 온도에 따른 자화율 곡선이

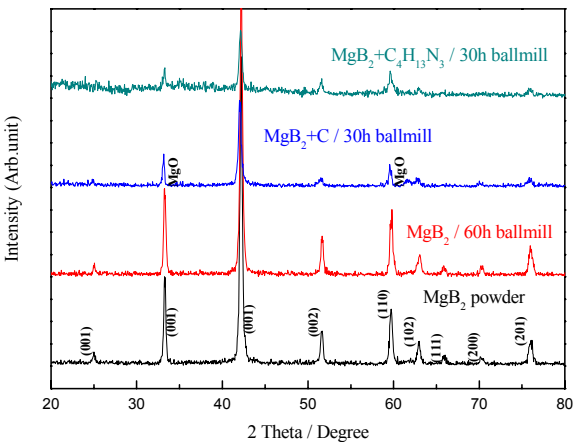


Fig. 2. Powder x-ray diffraction patterns for different MgB₂ powders.

다. 모든 종류의 분말에서 Tc는 38.3K로, ±0.2K의 오차 범위 내에서 유사한 값을 보여주었다. 다만 C₄H₁₃N₃를 첨가한 (D) 분말의 경우 음의 자화율 절대 값이 타 분말에 비해 작는데, 이것은 비초전도성 C-H-N 화합물 분해 부산물들이 일부 남아 있기 때문으로 사료된다. 통상 99.9% 이상 고순도 MgB₂의 Tc 값은 39K [1] 내외로 알려져 있는데, 본 실험에서 합성한 분말들은 이 보다는 약간 낮았으나 전체적으로 MgB₂상이 비교적 잘 유지되고 있는 것으로 보인다. 일반적으로 탄소가 첨가된 MgB₂에서는 B 격자점에 C가 치환하면서 Tc가 선형적으로 감소한다고 알려져 있다 [15]. 본 연구의 분말 시편들은 모두 열처리를 하지 않은 것이기 때문에 아직 본격적으로 B 위치에 C가 치환되지 않은 것으로 보이며, 치환 되었다 하더라도 제한된 양만이 치환되었거나 볼밀링에 의해 변형되고 무질서화(disorder)된 격자 결합점에 첨가원소가 준안정 상태에 머물고 있는 것으로 사료된다.

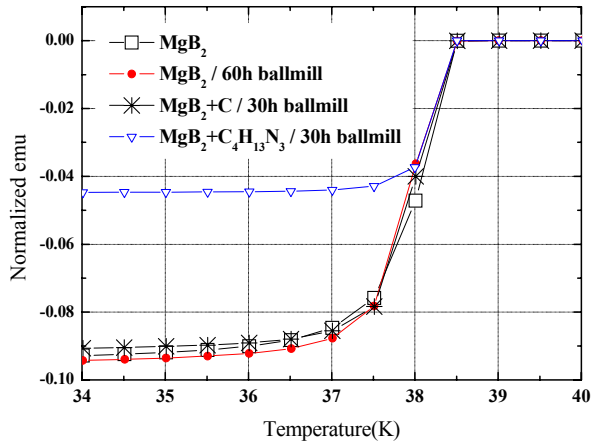


Fig. 3. Magnetic susceptibility curves for different MgB₂ powders.

임계전류 밀도의 측정은 열처리를 전혀 하지 않은 분말을 홀더내에서 가볍게 압축한 시편을 대상으로 하였다. 따라서 MgB₂ 이론밀도의 35~40% 인 상태였다. 일반적으로 MgB₂는 소결성이 매우 나빠 고밀도를 얻기가 매우 힘들며, 임계전류밀도는 소결체의 밀도에 크게 영향을 받는 것

으로 잘 알려져 있다. 따라서 본 연구에서와 같은 분말 시편의 임계전류밀도는 높지 않을 것이 예상되나, 열처리에 의한 입자성장, 격자결함의 감소 등이 배제되기 때문에 고에너지 볼밀링과 탄소도핑의 효과는 보다 분명히 비교 구분될 수 있을 것이다.

그림 4는 측정온도 20 K에서 인가 자기장(최대 5T)에 대한 임계전류밀도(J_c) 곡선이다. 측정은 0.8T 이상에서만 했는데, MgB_2 초전도체 특징인 자속점프(flux jump) 때문이었다. 그림에서 보는 바와 순수한 MgB_2 에 비해 C 도핑이나 고에너지 볼밀링한 분말의 임계전류밀도가 뚜렷이 높았으며, 특히 후자가 전자 보다 더 효과적이었다. 고에너지 볼밀링한 분말의 경우 0.8T에서 $J_c \sim 169,000$ A/cm², 3T에서 $J_c \sim 4,800$ A/cm² 이었다. 열처리한 소결체 시편에 비해 자장하 임계전류밀도 감소 폭이 큰 것은 낮은 분말밀도로 인해 결정립간 결합(grain boundary coupling) 낮기 때문이다. 한편, 처음 시도되었던 탄소화합물($C_4H_{13}N_3$)의 첨가는 오히려 임계전류밀도에 나쁜 영향을 주고 있는데, 불완전한 $C_4H_{13}N_3$ 의 분해 때문으로 생각된다. 한편, 5K, 최대 자기장 7T에서의 임계전류밀도 측정 결과가 그림 5에 표시되어 있다. 이 경우도 20K에서와 같이 임계전류밀도는 고에너지 볼밀링 → C-도핑 → 순수 MgB_2 → $C_4H_{13}N_3$ 첨가 분말 시편

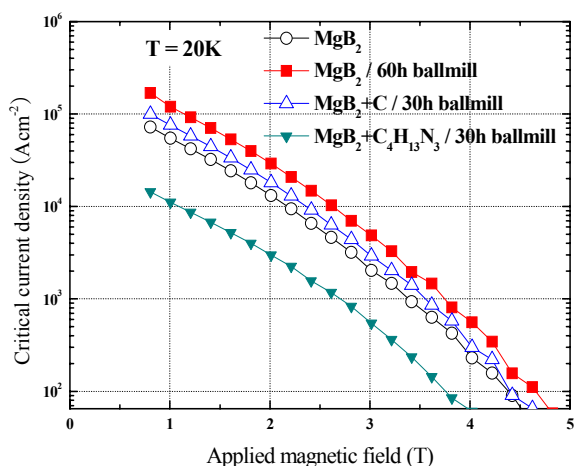


Fig. 4. J_c as a function of applied magnetic field at 20 K for different MgB_2 powders.

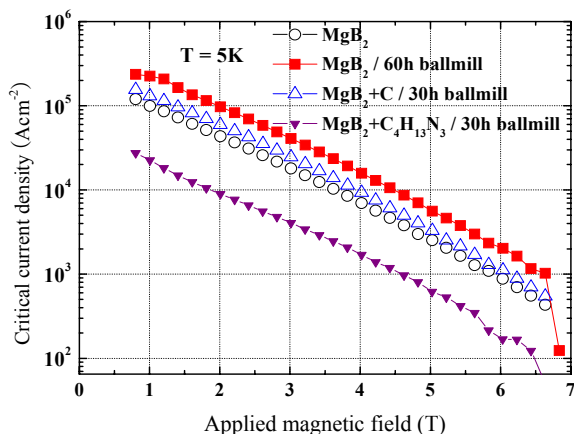


Fig. 5. J_c as a function of applied magnetic field at 5 K for different MgB_2 powders.

의 순으로 큰 값을 보여주고 있어 그림 4의 결과와 일치하였다.

IV. 결론

본 연구에서는 고에너지 볼밀링된 MgB_2 와 탄소나 탄소화합물($C_4H_{13}N_3$)이 첨가된 MgB_2 의 분말 상태에서의 초전도 특성을 알아 보았다. 열처리를 전혀 하지 않은 상태에서는 탄소의 도핑 보다 심한 고에너지 볼밀링이 초전도성 향상에 보다 더 효과가 큰 것으로 사료된다. 이것은 MgB_2 의 결정성 감소가 격자결함을 유도시킴과 동시에 결정립 미세화도 함께 이루기 때문으로 생각된다. 한편 본 연구에서 처음 시도하였던 $C_4H_{13}N_3$ 의 첨가는 오히려 초전도 특성이 열화 되는 효과를 가져왔으며, 이는 불완전한 $C_4H_{13}N_3$ 의 분해, 일부 분해된 화합물 중에 잔류된 N 등에 의한 영향으로 보인다.

Acknowledgments

이 논문은 과학기술부의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구이며(No. R01-2007-000-20462), 지원에 감사 드립니다.

References

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu: Nature, Superconductivity at 39K in magnesium diboride,” 410, 63-65 (2001).
- [2] R. Fluekiger, H;L. Suo, N. Musolino, C. Beneduce, P. Toulemonde, P. Lessa, “Superconducting properties of MgB₂ tapes and wires”, *Physica C* 385, 286-305 (2003).
- [3] S. X. Dou, S. Soltanian, J. Horvat, X. L. Wang, S. H. Zhou, M. Ionescu, H. K. Liu, P. Munroe and M. Tomsic, “Enhancement of critical current density and flux pinning of MgB₂ superconductor by nanoparticle SiC doping”, *Appl. Phys Lett.*, 81 (2002) 3419-3421.
- [4] R. H. T. Wilke, S. L. Bud’ko, P. C. Canfield, D. K. Finnemore, R. J. Suplinskas and S. T. Hannahs, “Systematic Effects of Carbon Doping on the Superconducting Properties of Mg(B_{1-x}C_x)₂” *Phys. Rev. Lett.*, 92, 217003 (2004).
- [5] 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, “Control of nano carbon substitution for enhancing the critical current density in MgB₂,” *Supercond. Sci. Technol.*, 19, 596-599 (2006).
- [6] XL Wang, Z.X. Cheng, S.X. Dou, “Silicone oil: a cheap liquid additive for enhancing in-field critical current density in MgB₂,” *Appl. Phys. Lett.*, 90, 042501 (1007).
- [7] J. H. Kim, S. Zhou, M. S. A. Hossain, A. V. Pan and S. X. Dou, “Carbohydrate doping to enhance electromagnetic properties of MgB superconductors,” *Appl. Phys. Lett.*, 89, 142505 (2006).
- [8] Z. Gao, Y. Ma, X. Zhang, D. Wang, Z. Yu, K. Watanabe,” Strongly enhanced critical current density in MgB₂/Fe tapes by stearic acid and stearate doping,” H. Yang and H. Wen: *Supercond. Sci. Technol.*, 20, 485-489 (2007).
- [9] H Yamada, M Hirakawa, H.Kumakura, H Kitaguchi, “Effect of aromatic hydrocarbon addition on in situ powder-in-tube processed MgB₂ tapes,” *Supercond. Sci. Technol.* 19, 175-177 (2006).
- [10] R Zeng, L Lu, S X Dou, “Significant enhancement of the superconducting properties of MgB₂ by polyvinyl alcohol additives,” *Supercond. Sci. Technol.* 21, 085003 (2008).
- [11] A. Yamamoto, J. Shimoyama, S. Ueda, Y. Kasura, I. Iwayama, S. Horii, K. Kishio, “Universal relationship between crystallinity and irreversibility field of MgB₂”, *Appl. Phys.Lett.*, 86, 212502 (2005).
- [12] Y. F. Wu, Y. F. Lu, J. S. Li, S. K. Chen, G. Yan, M. H. Pu, C. S. Li and P. X. Zhang, Superconductivity and its applications, *Physica C*, 467, 38-42 (2007).
- [13] A. Guembel, J. Eckert, G. Fuchs, K. Nenkov, K-H. Mueller, L. Schultz, “Induced superconducting properties in nanocrystalline bul MgB₂,” *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2725 (2002).
- [14] M Herrmann, W H“aßler, C Mickel, W Gruner, B Holzapfel, L Schultz, „The effect of reactive nanostructured carbon on the superconducting of mechanically alloyed MgB₂”, *Supercond. Sci. Technol.* 20, 1108-1114 (2007).
- [15] S. Soltanian, J. Horvat, X. L. Wang, P. Munroe and S. X. Dou: *Physica C*, “Effect of nano-doping on the flux pinning properties of MgB₂ superconductors”, 390, 185 (2003).