

Refinement of Crystalline Boron and the Superconducting Properties of MgB_2 by Attrition Ball Milling

J. H. Lee^a, S. Y. Shin^a, B. -H. Jun^b, C. -J. Kim^b, H. W. Park^{*,a}

^a Korea University of Technology and Education, Cheonan, Korea

^b Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, Korea

어트리션 볼 밀링에 의한 보론 분말의 미세화 및 MgB_2 의 초전도특성

이지현^a, 신승용^a, 전병혁^b, 김찬중^b, 박해웅^{*,a}

Abstract

We report refinement of crystalline boron by an attrition ball milling system and the superconducting properties of the MgB_2 pellets prepared from the refined boron. In this work, we have conducted the ball milling with only crystalline boron powder, in order to improve homogeneity and control the grain size of the MgB_2 that is formed from it. We observed that the crystalline responses in the ball-milled boron became broader and weaker when the ball-milling time was further increased. On the other hand, the B_2O_3 peak became stronger in the powders, resulting in an increase in the amount of MgO within the MgB_2 volume. The main reason for this is a greater oxygen uptake. From the perspective of the superconducting properties, however, the sample prepared from boron that was ball milled for 5 hours showed an improvement of critical current density (J_c), even with increased MgO phase, under an external magnetic field at 5 and 20 K.

Keywords : ball milling processing, critical current density, grain size, lattice strain, MgB_2

I. 서론

MgB_2 초전도체가 발견된 이 후 임계전류밀도 (critical current density, J_c)와 비가역자기장 (irreversibility field, B_{irr})의 특성 향상을 위한 연구

들이 발표되었다 [1]. 특히, 결정립간의 weak-link 특성이 작으며, 상대적으로 높은 39 K의 임계온도 (critical temperature, T_c)와 저렴한 초기 원료 분말은 저온 초전도체와 비교해 볼 때 경제적으로 유리하다. 따라서 약 20 K 근처의 동작온도에서 운영되는 초전도 시스템에 적용될 수 있다. 그러나 현재까지 MgB_2 초전도체는 약한 flux pinning strength 때문에 고자장하에서 저온 초전도체에 비

*Corresponding author. Fax : +82 41 560 1360
e-mail : hwpark@kut.ac.kr

해 낮은 임계전류밀도(J_c)를 갖는 단점이 있다 [2,3]. 결과적으로 실제 응용에 적용하기 위해서는 임계전류밀도(J_c)와 비가역자기장(B_{irr})을 더욱 향상시킬 필요성이 있다.

최근에는 볼 밀링을 이용한 향상된 결과들이 많이 발표되었다 [4-8]. 고 에너지 볼밀링은 입자 크기를 작게 하고, 반응성을 향상시킨다. 특히, 입자성장은 효과적인 pinning을 감소시키는 반면, 작은 MgB_2 입자 크기는 강한 flux pinning에 효과가 있다. 일반적으로 마그네슘은 낮은 용융점 ($650^\circ C$)을 갖고 있는 반면 보론은 상대적으로 높은 용융점($2030^\circ C$)을 갖고 있다. 이로 인해 MgB_2 형성은 $650^\circ C$ 부근에서의 마그네슘 원자의 확산되는 속도에 의해서 제어되기 때문에 MgB_2 의 입자 크기는 초기 보론의 입자크기에 크게 의존한다 [9]. 따라서 보론 분말의 크기를 제어하는 것은 MgB_2 의 초전도성에 중요한 요소이다. 99% 이상의 고순도의 비결정질 보론의 사용은 뛰어난 초전도 특성을 보이기 때문에 매우 이상적이다. 반면 비결정질의 고순도 보론 분말은 저 순도의 결정질 보론 분말에 비해 매우 비싸기 때문에 기계적인 방법의 의한 결정질 보론의 미세화가 중요한 요소로 주목되고 있다. 본 실험에서는 Ar 가스 분위기에서의 고 에너지 어트리션 볼밀링 공정을 통해 초기 보론 분말을 미세화 하고, 그 분말로 제작 된 초전도체의 볼 밀링 시간에 따른 초전도 특성을 비교 분석하였다.

II. 실험방법

MgB_2 벌크 시편은 *in situ* 반응 공정으로 준비되었다. 보론 분말(95-97%, $\sim 1\mu m$, Tangshan, China)은 톨루엔을 용매로 어트리션 볼 밀링 공정을 하였다. Ar 가스 분위기에서 ZrO_2 볼을 사용하여 밀링을 하였다. 밀링은 1000 rpm의 회전속도로 0-20시간 동안 하였다. 볼 밀링한 보론 분말을 마그네슘(99.6%, $4\sim 10\mu m$, Tangshan, China) 분말과 혼합하고, 압축하여 시편을 만들었다. 모든 MgB_2 시편은 Ar/H_2 혼합가스 분위기에서 $650^\circ C$ 에서 30분 동안 열처리 하였다. 상 그리고 결정 분석은

X-Ray Diffractometer(XRD)로 행하였고, Lattice strain과 반가폭(full width at half maximum, FWHM) 등은 Jade software를 이용한 Rietveld refinement 법으로 평가되었다. 미세구조는 Field Emission gun-Scanning Electron Microscopy(FE-SEM)을 이용하여 관찰하였다. 또한 임계온도(T_c)와 임계전류밀도(J_c)의 측정은 Magnetic Property Measurement System(MPMS, Quantum Design)을 사용하였고, 5 K와 20 K의 두 온도에서 5 T까지 자화를 측정하여 Bean's model을 사용하여 임계전류밀도를 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 볼 밀링을 하지 않은 보론의 분말과 5시간, 10시간, 20시간 동안 볼 밀링한 보론 분말의 형상을 나타낸다. 볼 밀링 한 분말의 입자크기는 500 nm 보다 작은 것을 관찰할 수 있다. 그러나 볼 밀링 시간을 20시간까지 증가 한 결과 보론의 형상과 크기는 짧은 시간(5 시간) 볼 밀링한 것에 비해 눈에 띄게 큰 차이는 볼 수 없지만 균일한 분말크기의 분포가 예상된다.

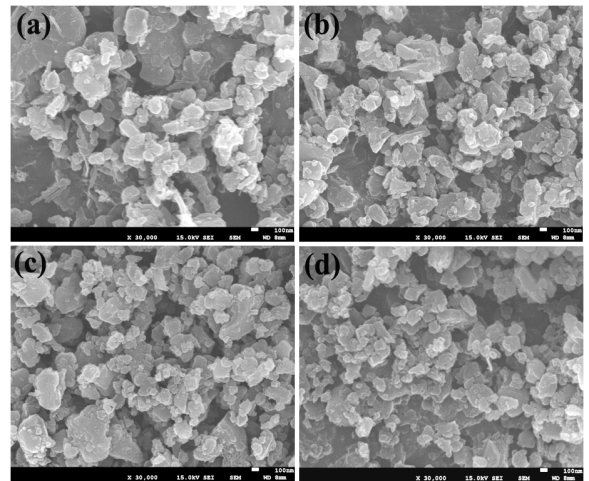


Fig. 1. Field emission gun-scanning electron microscopy (FE-SEM) images of ball-milled boron powders with different milling times of (a) 0 hour, (b) 5 hours, (c) 10 hours, and (d) 20 hours.

그림 2는 볼 밀링 시간이 증가함에 따른 보론 분말의 XRD 상을 보이고 있는데, 관찰 결과 볼 밀링 하지 않은 보론 분말은 강한 결정성 상이 관찰되었다. 또한 볼 밀링 시간이 증가함에 따라 보론의 반가폭이 증가하는 것이 관찰 되는데 이것은 보론의 결정성이 저하 되었다고 할 수 있다. 즉, 분말의 비정질화 경향이 증가하였다. 일반적으로 결정상(crystalline phase)은 마그네슘과 보론 분말의 완전한 반응을 위해서는 높은 온도에서 긴 열처리시간이 필요하다고 알려져 있다 [10]. 특히 마그네슘과 보론의 반응은 약 650°C 부근에서 마그네슘이 용융되면서 진행 된다. 이런 메커니즘은 마그네슘이 보론 입체로 확산됨으로써 제어된다. 유의할 점은 볼 밀링 하지 않은 보론을 제외하고 B₂O₃상 (2θ~27.8°)이 존재하는데 이것은 보론이 공정 중에 산소와 반응하여 B₂O₃ 불순물 상을 형성한 것이다. 고 에너지에 의한 기계적 변형을 통해 보론 분말에 증가된 내부에너지에 의해서 생겨난 것이라고 할 수 있다. 즉, 건조와 열처리 중에 보론과 산소의 반응성의 반응으로 이차상이 생성된것으로 사료된다.

최근의 Kim *et al.*에 따르면 보론에 존재하는 B₂O₃는 용융온도가 450°C로 낮아 MgB₂의 형성하는 동안 액상으로 존재하는데, 이것은 열처리 하는 동안 마그네슘과 반응하여 MgO를 형성한다고

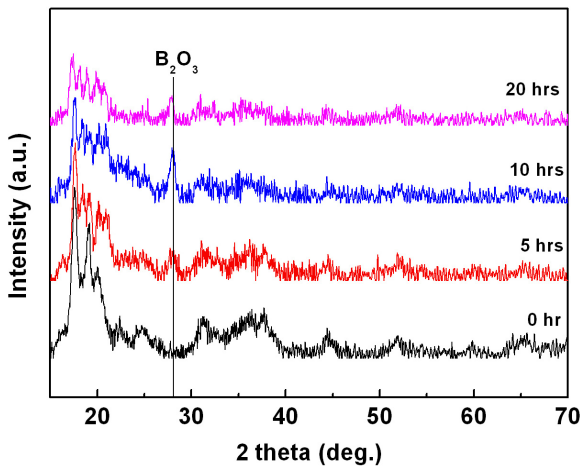


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of reference and ball-milled boron powders as a function of ball-milling time.

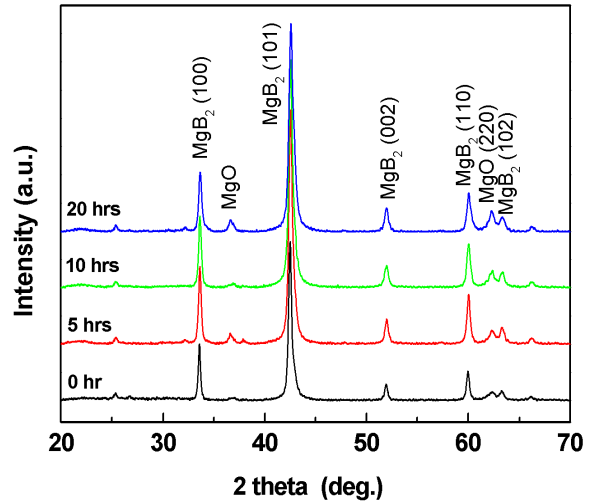


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for all MgB₂ samples with different boron ball-milling times.

알려져 있다 [11]. 그림 2에서 볼 밀링 시간이 10 시간으로 증가할 때 B₂O₃ 상이 증가하고, 20시간 볼 밀링 한 것에서는 더 약해진다.

그림 3에서는 볼 밀링 시간에 따른 보론 분말로 MgB₂를 제조한 시편의 열처리 한 시편의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 소량의 MgO 상을 포함하고, MgB₂ 상이 잘 형성 되었다. 볼 밀링 시간이 증가할 수록 MgO의 분율이 높아지는 것을 볼 수 있다. 다음 식 (1)을 이용하여 XRD의 상대적인 MgO피크의 강도를 계산하였다.

$$R_{MgO} = \frac{I_{MgO(220)}}{I_{MgB_2(102)}} \quad (1)$$

계산된 상대적 값은 0.90, 0.96, 1.01, 1.03으로 볼 밀링 시간이 0시간에서 20시간으로 증가하면서 MgO의 분율의 계산 값도 증가한다. 증가된 MgO와 미 반응한 마그네슘은 MgB₂내에서 마그네슘 결핍과 초기조성의 손실의 원인이 된다.

모든 볼 밀링한 시편은 볼밀링 시간이 증가함에 따라 형성된 MgB₂ 피크의 반가폭이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 표 1을 보면 모든 시편의 (110)피크의 반가폭은 볼 밀링 시간이 0-20시간으로 증가함에 따라 각각 0.234, 0.308, 0.309, 0.373°

Table 1. Calculated full width at half maximum (FWHM) of (100), (002), (110), and (102) peaks for all MgB_2 samples with different boron ball-milling times.

Ball milling time(hrs)	FWHM (deg.)			
	(100)	(002)	(110)	(102)
0	0.227	0.223	0.234	0.324
5	0.282	0.320	0.308	0.372
10	0.279	0.361	0.309	0.452
20	0.318	0.314	0.373	0.435

로 증가 하며, (100), (002), (102) 피크에서도 비슷한 경향을 나타낸다. 즉, 볼 밀링 시간이 증가함에 따라서 피크의 폭이 넓어진다. 잘 알려진 바와 같이 반가폭은 입자 크기와 lattice strain을 밝히는데 중요한 요소이다 [5,6,11]. 반가폭이 넓어진다는 것은 입자 크기가 감소하고, lattice strain이 증가한다는 것을 의미한다. 특히, MgB_2 초전도체의 입자크기는 입계 영역에 영향을 미치게 되고 이것은 고 자장에서 강한 임계전류밀도(J_c)의 자기 의존성에 영향을 미치게 된다. 이러한 영향은 Rietveld refinement에 의해 계산된 lattice strain과 입자 크기 사이의 관계에 의해 설명할 수 있다. 이런 관계는 그림 4에서 볼 수 있다. 볼 밀링 시간이 증가함에 따라 입자크기는 감소하는 반면 lattice strain은 증가하는 경향을 보인다. 이는 볼 밀링에 의한 기계적인 변형에 의해 증가하는 disorder 때문이다. Disorder는 전하운반자의 분산을 유도하며, 평균자유행정(mean free path)을 감소시킨다. 결과적으로 resistivity와 상부임계자기장(B_{c2})을 증가시키고 결과적으로 전류밀도를 향상시킨다 [12]. 그러나 볼 밀링 공정은 MgB_2 의 결정립들 간의 연결성(connectivity)을 감소시킨다. 그림 5에서는 볼 밀링 시간에 따른 임계온도(T_c)를 보여주고 있다. 임계온도($T_{c,onset}$)는 볼 밀링 시간의 증가에 따라 점차 감소하는 경향을 보인다. 볼밀링을 하지 않은 순수한 시편에서는 36.9 K를 나타내었다. 상대적으로 볼 밀링을 한 시편들은 모두 임계온도($T_{c,onset}$)가 낮았다. 볼밀링 시간이 5 시간에서 20시간으로 증가함에 따라 임계온도

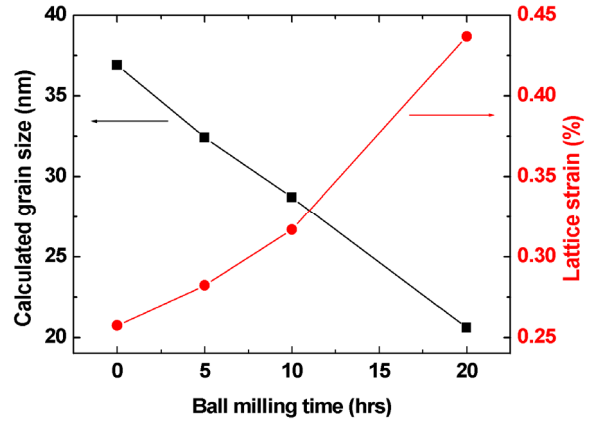


Fig. 4. Correlation between calculated grain size and lattice strain for all MgB_2 samples with different boron ball-milling times.

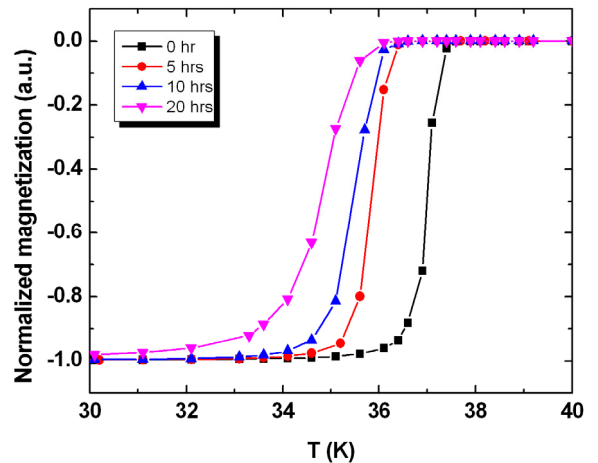


Fig. 5. Normalized magnetization of MgB_2 samples prepared from different ball-milled boron powders.

($T_{c,onset}$)는 35.8 K에서 34.6 K로 감소하였다. 이것은 고 에너지 밀링에 의해 기계적 변형이 발생하면서 격자왜곡이 발생하였고 또한, 입계에 불순물인 MgO상의 존재에 의해 설명될 수 있다.

그림 6은 가해지는 인가 자기장에 따른 임계전류밀도(J_c)를 측정 한 것이다. 5 K와 20 K에서 측정하였으며 5시간의 결과가 가장 높은 결과를 보인다. 5 K의 경우 4 T에서 $70000\text{A}/\text{cm}^2$ 의 값을 갖는다. 이 전류밀도 값은 볼 밀링을 하지 않은 것에 비해 높은 값을 보이고 있다. 입자 크기가 감

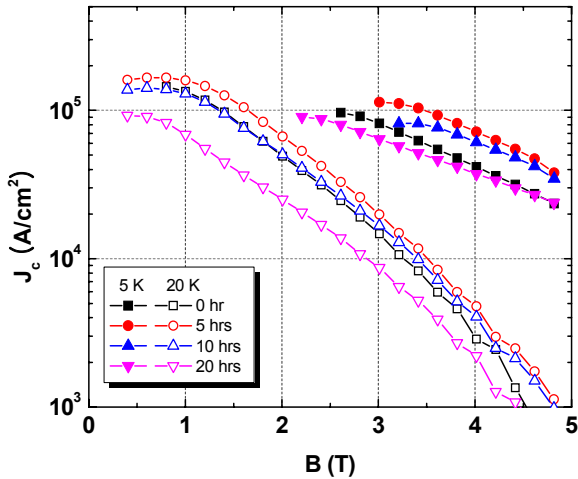


Fig. 6. Magnetic critical current density (J_c) of all MgB_2 samples at 5 K and 20 K.

소함으로써 높은 격자 왜곡을 일으킴으로 인한 결과이다 [12,13]. 작은 입자 크기는 flux pinning을 강화에 효과적인데, 입계가 효과적인 pinning center의 역할을 하기 때문이다 [14]. 또한, 격자 왜곡은 상부자기장(B_{c2})의 증가를 유발하고 높은 임계전류밀도(J_c) 값을 갖는데 영향을 미친다. 도핑하지 않은 볼 밀링한 시편은 격자상수가 변화하지 않지만, lattice strain, 임계온도(T_c), 임계전류밀도(J_c)값은 변화한다.

IV. 결론

본 연구에서는 볼 밀링 시간에 따른 보론분말의 특성 및 그 분말로 제작된 초전도 특성의 연관성에 관해서 연구하였다. 어트리션 밀링에 의해 결정성 보론 분말을 미세화하고 균일화하였다. 볼 밀링 시간이 20 시간으로 증가함으로써 결정성 보론 피크는 폭이 넓어 졌으며 즉 보론 입자의 결정성이 약해졌다는 것을 의미한다. 그러나 볼 밀링 하지 않은 분말을 제외하고 B_2O_3 피크가 발생하였는데, 이것은 고 에너지의 기계적 변형에 의해 분말의 내부 에너지가 증가하였기 때문이다. XRD 분석에서 볼 밀링 시간이 증가함에 따라 lattice strain 이 증가하는 반면, 계산된 입자 크기

는 감소한다. 심한 기계적 변형에 의해 disorder가 증가하였기 때문이다. 특히, 5 시간 동안 볼 밀링한 시편의 임계전류밀도(J_c)값은 순수 시편보다 향상된 값을 보인다. 볼 밀링 공정은 초기 분말의 미세화와 균일한 입자 크기 분포, 입계와 미세 결합의 증가를 유발하며, 결론적으로 임계전류밀도(J_c), 비가역자기장(B_{irr})을 향상시킨다. 반면에 임계온도(T_c)를 낮게 하고, 연결성(connectivity)을 약화시킨다.

감사의 글

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

References

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, Nature 410 (2001) 63.
- [2] Y. Iwasa, D. C. Larbalestier, M. Okada, R. Penco, M. D. Sumption, X. Xi, IEEE Trans. Appl. Supercond. 16 (2006) 1457.
- [3] K. Vinod, R.G. Abhilash Kumer, U. Syamaprasad, Supercond. Sci. Technol. 20 (2007) R1.
- [4] M. Herrmann, W. Häßler, C. Mickel, W. Gruner, B. Holzapfel, L. Schultz, Supercond. Sci. Technol. 20 (2007) 1108.
- [5] X. Xu, J. H. Kim, M. S. A. Hossain, J. S. Park, Y. Zhao, S. X. Dou, W. K. Yeoh, M. Rindfleisch, M. Tomsic, J. Appl. Phys. 103 (2008) 023912.
- [6] B. J. Senkowitz, R. J. Mungall, Y. Zhu, J. Jiang, P. M. Voyles, E. E. Hellstrom, D.C. Larbalestier, Supercond. Sci. Technol. 21 (2008) 035009.
- [7] W. Häßler, M. Herrmann, C. Rodig, M. Schubert, K. Menkov, B. Holzapfel, Supercond. Sci. Technol. 21 (2008) 062001.
- [8] A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi, H. Hatakeyama, H. Yamada, M. Hirakawa, IEEE Trans. Appl. Supercond. 15 (2005) 3333.

- [9] K. S. Tan, N. K. Kim, Y. J. Kim, B. H. Jun, C. J. Kim, *Supercond. Sci. Technol.* 21 (2008) 015015.
- [10] S. K. Chen, K. A. Yates, M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll, *Supercond. Sci. Technol.* 18 (2005) 1473.
- [11] J. H. Kim, S. X. Dou, J. L. Wang, D.Q. Shi, X. Xu, M. S. A. Hossain, W. K. Yeoh, S. Choi, T. Kiyoshi, *Supercond. Sci. Technol.* 20 (2007) 448.
- [12] M. Eisterer, *Supercond. Sci. Technol.* 21 (2007) R47.
- [13] J. H. Kim, X. Xu, M. S. A. Hossain, D. Q. Shi, Y. Zhao, X. L. Wang, S. X. Dou, S. Choi, T. Kiyoshi, *Appl. Phys. Lett.* 92(2008) 042506.
- [14] P. Mikheenko, E. Martinez, A. Bevan, J. S. Abell, J. L. MacManus-Driscoll, *Supercond. Sci. Technol.* 20 (2007) S264.