

# Enhancement of the Critical Current Density of MgB<sub>2</sub> Prepared using Mechanically Milled and Glycerin Treated Boron Powder

Byung-Hyuk Jun\*, Yi-Jeong Kim, Chan-Joong Kim

Neutron Science Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon, Korea

Received 1 July 2008

## 기계적 밀링 및 글리세린 처리된 보론 분말을 사용하여 제조된 MgB<sub>2</sub>의 임계전류밀도 향상

전병혁\*, 김이정, 김찬중

### Abstract

A combined process of a mechanical ball milling and liquid glycerin (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) treatment of boron (B) powder has been conducted to enhance the superconducting properties of MgB<sub>2</sub>. The individual aims of the mechanical milling and the glycerin treatment were to reduce the grain size of the MgB<sub>2</sub> and to achieve homogeneous carbon (C) incorporation into the MgB<sub>2</sub>, respectively. Four kinds of B powders of as-received, glycerin treated, 2 h milled, and 2 h milled + glycerin treated were prepared. MgB<sub>2</sub> bulks were fabricated by *in situ* process using the prepared B powders. The mechanical ball milling was effective for a grain refinement, and a lattice disorder was easily achieved by glycerin addition. It was found that the critical current density ( $J_c$ ) values were enhanced in the samples with milled B or glycerin treated B only. In the MgB<sub>2</sub> bulk prepared with both milled and glycerin treated B, the  $J_c$  was further increased due to a higher grain boundary density and a greater C substitution.

**Keywords** : MgB<sub>2</sub>, boron powder, mechanical milling, glycerin treatment, critical current density

### I. 서론

MgB<sub>2</sub> 초전도체는 Nb-Ti 또는 Nb<sub>3</sub>Sn과 비교해 보았을 때 39 K의 높은 임계온도를 갖고 있으며

고온 초전도체와 비교시 긴 coherence length를 보여줌으로써 전력 및 의료 기기 산업으로의 응용이 기대되는 재료이다. MgB<sub>2</sub>는 two gap 초전도체이며 산화물 고온 초전도체와는 달리 강한 이방성을 보이지 않는다는 장점이 있다.

MgB<sub>2</sub> 초기 원료 분말의 가격은 저온 초전도체 Nb-Ti, Nb<sub>3</sub>Sn에 비하여 싸다. MgB<sub>2</sub> 초전도체는 액

\*Corresponding author. Fax : +82 42 868 8275

e-mail : bhjun@kaeri.re.kr

체 헬륨이 아닌 경제적인 이점이 있는 냉동기를 사용하여 20-25 K에서 작동하는 magnetic resonance imaging (MRI) 마그네트와 같은 실질적인 분야에 응용될 수 있다. 고 자기장 하에서 MgB<sub>2</sub> 초전도 특성을 향상시키고자 SiC, 카본 (C), 탄화수소 (hydrocarbon) 그리고 탄수화물 (carbohydrate)와 같은 여러 종류의 형태의 탄소 도핑 연구가 많이 시도되어져 왔다 [1-8]. 산화물 고온 초전도체와는 달리 MgB<sub>2</sub> 초전도체의 중요한 특성중의 하나는 결정립계 (grain boundaries) 간에 weak links가 없다는 것이다 [9]. 특히, 작은 결정립 (grain)을 갖는 MgB<sub>2</sub> 초전도는 높은 결정립계 밀도의 flux pinning center를 갖게 되어 임계 특성이 향상된다고 알려져 있다 [10].

기계적 밀링은 초기 원료 물질을 정련 (refine) 하여 작은 결정립, 반응성 향상 그리고 초전도 특성을 향상시킨다고 알려져 있다. 이전 밀링 연구는 마그네슘 (Mg)와 Mg + 보론 (B)의 밀링형태로서 [11-13] Mg는 밀링 과정에서 쉽게 산화된다는 단점을 갖고 있다. 최근 B 분말의 볼 밀링이 MgB<sub>2</sub>의 임계전류밀도 ( $J_c$ )를 향상시키는데 효과적인 것으로 보고하였다 [14].

MgB<sub>2</sub> 초전도 특성에 대한 반결정성을 갖는 B 분말의 기계적 볼 밀링 및 글리세린 처리의 결합된 공정에 의한 영향을 알아보려고 하였다. MgB<sub>2</sub> 초전도 특성을 향상시키는 중요한 방법중의 하나는 높은 반응성을 갖는 C 소스 도펀트의 개발이다. 또한, 밀링되어 표면적이 넓어진 B 분말의 C에 의한 pre-coating은 더욱 효과적일 수 있다. 본 연구에서 C 소스로 사용한 글리세린 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>)은 음식물이나 의약품에 범용적으로 사용되고 있으며 독성이 없는 sugar alcohol 이다. 액체형태의 C 소스로서 약 40도의 낮은 온도에서 B 분말과 wettability가 좋으며 대부분의 고체 형태의 C 화합물안에서 발생할 수 있는 나노 입자들의 뭉침 (agglomeration) 거동을 피할 수 있다. 이미 650°C, 900°C의 열처리 온도에서 MgB<sub>2</sub> 초전도 특성에 대한 글리세린 첨가된 B의 영향에 대하여 보고하였다 [15]. 본 연구에서는 MgB<sub>2</sub>의 microstrain, 결정립 크기,  $T_c$ ,  $J_c$ 에 대한 기계적 밀링 및 글리세린으로 함께 처리된 B 분말의 효과를 알아보려고

하였다.

## II. 실험방법

Mg (99%, 4-6  $\mu$ m, Tangshan Weihao Magnesium Powder Co. Ltd., China)과 B (95-97%, < 1  $\mu$ m, Tangshan Weihao Magnesium Powder Co. Ltd., China) 분말이 원료로 사용되었다. 톨루엔 (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, 99.5%) 용매에 보론 분말을 넣고 2 mm 지름의 ZrO<sub>2</sub> 볼을 사용하여 200 rpm, 2 시간 동안 planetary 볼 밀링기에서 분쇄되었고 100°C 진공 오븐에서 건조되었다. 밀링된 B 분말과 밀링되지 않은 B 분말은 C 소스인 글리세린을 사용하여 40도에서 혼합되었고 200°C, 20 시간 동안 진공 오븐에서 건조되었다. As-received B, glycerin-added B, 2 h milled B, 그리고 2 h milled + glycerin-added B 분말이 준비되었고 Mg:B=1:2의 비로 Mg 분말과 혼합하였다. *In situ* MgB<sub>2</sub> 분말은 15 mm 직경, 1.2 mm 두께로 펠렛을 제조후 산소 getter 용 Ti tube에 넣어 900°C, 30분간 고순도 Ar 분위기 하에서 열처리 되었다. 이때 승온속도는 5 °C/min 이었다. 이러한 4 종류의 B 분말로 제조된 MgB<sub>2</sub> 벌크를 “샘플 1, 2, 3, 4” 로 각각 정의한다. (표 1 참조)

상, 결정 구조 분석은 x-ray diffraction (XRD)로 행하였으며 Jade 소프트웨어를 사용하여 refine 되었다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 법은 B 분말의 표면적을 측정하고자 사용되었다. 미세구조는 field emission-scanning electron microscope (FE-SEM)을 이용하여 관찰하였다. 자기적 임계 전류 특성은 최대 자기장 9 T의 physical properties measurement system (PPMS, Quantum Design)을 사용하여 행하여졌다. 자기 임계전류밀도 측정은 5 K, 20 K의 온도에서 직육면체 시편의 길이 방향에 평행하게 자기장을 가하면서 측정하였다. 자기 임계전류밀도는 Bean critical model을 사용하여 자화 루프의 높이 ( $\Delta M$ )로 부터 계산되었다. 자기장을 8.5 T 까지 변화시키며 자기모멘트를 측정하였으며 이로부터 임계전류밀도로 환산하였다. 전이 임계온도 (transport  $T_c$ )는 PPMS를 사용한 4 단자법

에 의해 0 T, 저항 (R) - 온도(T) 곡선에서 저항변화의 중간지점 온도로 정의되었다.

### III. 결과 및 고찰

그림 1은 네 가지 종류의 B 분말을 사용하여 900°C, 30분간 열처리된  $MgB_2$  샘플들의 XRD 패턴을 보여준다. 글리세린 첨가로 *a-b* in-plane과 관계된  $MgB_2$  (110) 피크는 높은 2-theta로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는  $MgB_2$ 내 B 자리의 C 치환이 일어나는 것을 의미한다. 반면에 (002) 피크는 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. “샘플 4”의 in-plane 피크 이동은 “샘플 2”보다 훨씬 큼을 볼 수 있는데 이는 B 분말의 밀링에 의하여 더 넓은 표면적에 의한 활발한 C 함유 및 치환이 일어나는데 기인한다. BET 결과로부터, B 분말의 2시간 밀링 후 표면적이  $16.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 에서  $22.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 증가하였다. 입자 크기의 감소는  $MgB_2$ 내 더 작은 결정립과 반응성 향상을 유도할 수 있고 이는  $J_c$ 의 향상을 기대할 수 있다. 반면 “샘플 3”의 단지 기계적 밀링에 의한 피크이동은 미약하였다.

그림 1에서 보듯이 밀링과 글리세린 첨가에 따라 MgO 분율 [ $MgO(220)/MgB_2(102)$  강도비]이 증가하였다. 2시간 밀링된 B 분말의 톨루엔 건조 후, 반결정성 B 분말은 비정질화되고 표면적이 증가하게 된다. 밀링된 B 분말과 공기중 산소와의 반응성이 높아져 B 분말 표면에 산화가 일어날 수 있다. 또한 밀링된 B 분말에 글리세린 첨가는 글리세린내 산소의 존재로 인하여 산화에 영향을 줄 수 있다고 사료된다.  $B_2O_3$ 의 산소 원자는  $MgB_2$  상 생성 열처리 과정 중 Mg와 반응하여 MgO를 생성시킨다.

밀링 또는 글리세린 첨가된 경우,  $MgB_2$  피크의 반가폭 (full width at half maximum, FWHM)은 그림 1 및 표 1에서 보듯이 모두 증가하였다. 이것은 결정립 크기의 감소와 결정성 악화로 해석할 수 있다. x-ray 피크 broadening은 crystallite 크기 (역비례관계)와 격자 스트레인에 의해 야기된다. 표 1에서와 같이 반가폭 데이터로부터 Williamson-Hall 분석을 이용하여 결정립 크기와 microstrain을

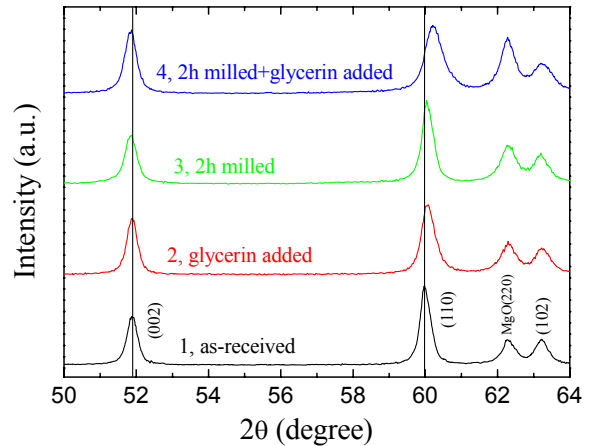


Fig. 1. XRD patterns for  $MgB_2$  pellets heat-treated at 900 °C for 30 min with different treatment conditions of the B powders.

계산하였다 [16]. 계산된 microstrain 값으로부터 lattice disorder는 글리세린 처리에 의하여 쉽게 일어남을 확인할 수 있다. 즉 “샘플 2”의 microstrain 값이 “샘플 1”에 비하여 크다는 것을 알 수 있다.

스트레인은 원소 치환, 특히 C 함유 또는 원자의 결핍에 의한 격자왜곡 (lattice distortion) 에 기인하는 중요한 요소이다. X. Xu 연구그룹은 톨루엔의 강한 원자 결합력에 의하여 톨루엔 용매로부터 C이 함유되지 않는다고 보고하였다 [17]. 그러나 밀링에 의하여 결정성의 감소와 Mg 결핍등을 야기시킬 수 있으며 이는 “샘플 3”에서 *a*-축 변화와  $J_c$ 의 향상을 가져올 수 있다. 2 시간 밀링을 통하여 입자 크기의 감소가 일어났으며 계산된 결정립 크기는 171 nm (샘플 1) 에서 86 nm (샘플 3)로 감소하였다. 반면 microstrain은 약간 감소하였다. “샘플 2”의 계산된 결정립 크기는 C 치환으로 인하여 118 nm로 감소되었고 “샘플 4”의 경우 밀링과 C 치환의 동시 효과로 45 nm 까지 감소하였다. 이러한 경향은 그림 2의 FE-SEM 분석 결과와 잘 일치한다. “샘플 3”의 결정립이 “샘플 2”에 비하여 더 균일한것을 볼 수 있다. 이는 볼 밀링으로 인한 균일성 향상과 더 작은 결정립 생성에 영향을 주는 것으로 사료된다. 즉, 기계적 볼 밀링은 결정립 정련 (grain refinement) 에 효과적인 공정으로 판단된다.

Table 1. The measured & calculated data for the MgB<sub>2</sub> pellets heat-treated at 900 °C for 30 min with different treatment conditions of the B powders.

Samples	(110) FWHM (deg.)	(002) FWHM (deg.)	Calculated grain size (nm)	Microstrain (%)	Lattice Parameter		T <sub>c</sub> (K)	J <sub>c</sub> (A cm <sup>-2</sup> ) (5 K & 8 T, ×10 <sup>3</sup> )
					a (Å)	c (Å)		
“1”, as-received	0.260	0.292	171	0.19	3.0819	3.5178	37.4	0.25
“2”, glycerin-added	0.380	0.299	118	0.223	3.0773	3.5196	36.7	1.5
“3”, 2 h milled	0.279	0.324	86	0.153	3.0784	3.521	36.5	2.5
“4”, 2 h milled & glycerin-added	0.525	0.336	45	0.178	3.0714	3.5227	35.1	12.7

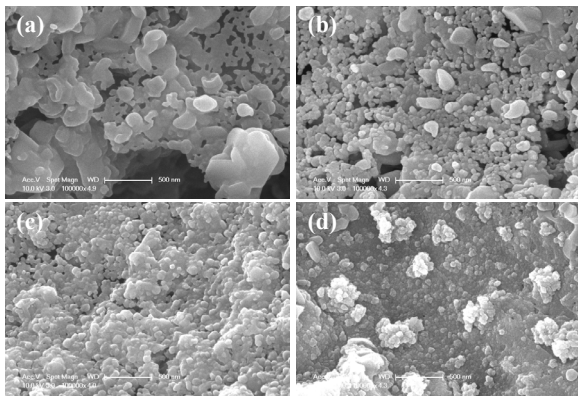


Fig. 2. FE-SEM images for the MgB<sub>2</sub> bulks heat-treated at 900 °C for 30 min with (a) as-received, (b) glycerin added, (c) 2 h milled, and (d) 2 h milled + glycerin added B powders.

그림 3은 여러 B 분말에 따른 MgB<sub>2</sub> 샘플의 전이 임계온도 변화를 보여주고 있다. As-received B를 사용한 경우, 37.4 K의 T<sub>c</sub>를 보여 주었다. 밀링 또는 글리세린 첨가에 따라 T<sub>c</sub>의 감소가 일어남을 볼 수 있다. 이는 반가폭 증가에서 언급한 결정성의 악화로 설명할 수 있다. “샘플 4”의 경우 T<sub>c</sub>는 밀링된 B 분말의 더 활발한 C 치환으로 인하여 35.1 K으로 줄어들었다.

그림 4는 여러 B 분말을 사용하여 900°C, 30분간 열처리한 MgB<sub>2</sub> 샘플의 자기 임계전류밀도 특성을 보여준다. 단지 밀링된 B 분말을 사용한 “샘플 3”의 경우, 계산된 결정립 크기와 FE-SEM에서 언급한 바와 같이 결정립계의 증가로 J<sub>c</sub>는 증가하였다. 반면, 글리세린 첨가된 샘플은 B 자

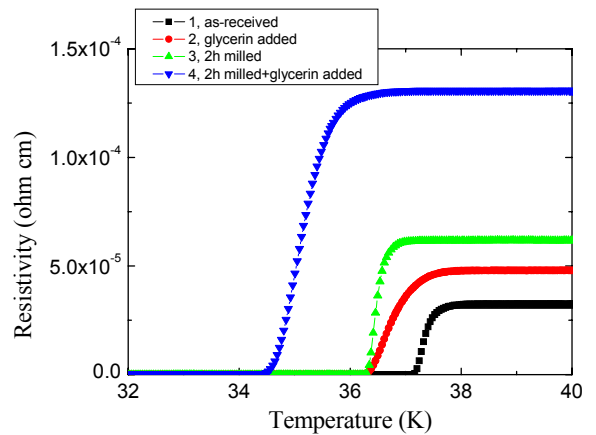


Fig. 3. Transport T<sub>c</sub> by R-T curves for the MgB<sub>2</sub> prepared with different treatment conditions of the B powders.

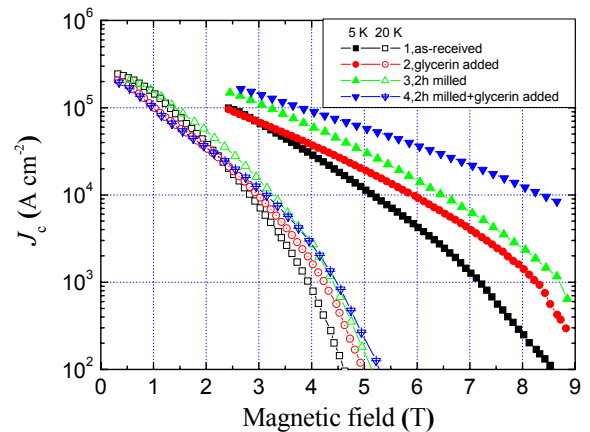


Fig. 4. Magnetic field dependence of J<sub>c</sub> at 5 K and 20 K for the MgB<sub>2</sub> prepared with different treatment conditions of the B powders.

리에 치환된 C에 의한 격자왜곡 또는 스트레인을 갖게 된다. “샘플 4”의 경우 disorder의 증가와 결정립 크기 감소의 동시 효과로 인하여 5 K, 8 T에서  $1.27 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$ 의 높은  $J_c$ 를 보이게 된다. 이는 아무 처리되지 않은 순수 B 분말을 사용한 MgB<sub>2</sub> 샘플에 비교해 보았을 때 효과적인  $J_c$  증가를 보여준다.

#### IV. 결론

4가지 다른 조건의 B 분말중 밀링과 글리세린 첨가의 결합된 공정을 이용하여 제조된 MgB<sub>2</sub> 시편은 결정성의 악화로 인하여 반가폭은 가장 크고 임계온도는 가장 낮았다. 또한 임계전류밀도값은 모든 자장하에서 크게 향상되었다. 이는 각각 밀링된 B 분말의 작은 입자 크기와 넓은 표면적으로 인한 더 작은 결정립과 활발한 C 함유에 기인한다. 높은 결정립계 밀도와 활발한 C 치환으로 인한 증가된 전자 산란 결합은 플럭스 피닝 성질을 향상시킬 수 있었다.

#### 감사의 글

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

#### References

- [1] 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).
- [2] R. H. T. Wilke, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and D. K. Finnemore, R. J. Suplinskas, and S. T. Hannahs, *Phys. Rev. Lett.* 92, 217003 (2004).
- [3] H. Kumakura, H. Kitaguchi, A. Matsumoto, and H. Hatakeyama, *Appl. Phys. Lett.* 84, 3669 (2004).
- [4] J. H. Kim, S. Zhou, M. S. A. Hossain, A. V. Pan, and S. X. Dou, *Appl. Phys. Lett.* 89, 142505 (2006).
- [5] S. X. Dou, O. Shcherbakova, W. K. Yeoh, J. H. Kim, S. Soltanian, X. L. Wang, C. Senatore, R. Fluekiger, M. Dhalle, O. Husnjak, and E. Babic, *Phys. Rev. Lett.* 98, 097002 (2007).
- [6] J. H. Kim, X. Xu, M. S. A. Hossain, D. Q. Shi, Y. Zhao, X. L. Wang, S. X. Dou, S. Choi, and T. Kiyoshi, *Appl. Phys. Lett.* 92, 042506 (2008).
- [7] B.-H. Jun and C.-J. Kim, *Supercond. Sci. Technol.* 20, 980 (2007).
- [8] Z. S. Gao, Y. W. Ma, X. P. Zhang, D. L. Wang, Z. G. Yu, K. Watanabe, H. A. Yang, and H. H. Wen, *Supercond. Sci. Technol.* 20, 485 (2007).
- [9] D. C. Larbalestier *et al.* *Nature* 410, 186 (2001).
- [10] P. Mikheenko, E. Martínez, A. Bevan, J. S. Abell, and J. L. MacManus-Driscoll, *Supercond. Sci. Technol.* 20, S264 (2007).
- [11] A. Gumbel, J. Eckert, G. Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Müller, and L. Schultz, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2725 (2002).
- [12] H. Fang, S. Padmanabhan, Y. X. Zhou, and K. Salama, *Appl. Phys. Lett.* 82, 4113 (2003).
- [13] A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi, H. Hatakeyama, H. Yamada, and M. Hirakawa, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 15, 3333 (2005).
- [14] X. Xu, J. H. Kim, M. S. A. Hossain, J. S. Park, Y. Zhao, S. X. Dou, W. K. Yeoh, M. Rindfleisch, and M. Tomsic, *J. Appl. Phys.* 103, 023912 (2008).
- [15] Y. J. Kim, B.-H. Jun, K. S. Tan, B. G. Kim, J. M. Sohn, C.-J. Kim, *Physica C* 468, 1372 (2008).
- [16] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.* 1, 22 (1953).
- [17] X. Xu, J. H. Kim, W. K. Yeoh, Y. Zhang, and S. X. Dou, *Supercond. Sci. Technol.* 19, L47 (2006).