

MgB₂ 초전도 선재의 임계전류특성 향상을 위한 C 도핑기술

황수민, 주진호
성균관대학교 신소재공학부

1. 서론

2001년 일본의 Akimitsu 연구그룹에 의해 발견된 MgB₂ 초전도체는 AlB₂ 형태의 단순한 육방결정 구조를 갖는 금속간 화합물로서, NbTi 및 Nb₃Sn과 같은 저온 초전도체에 비해 상대적으로 높은 임계온도(T_c~39 K)를 가진다. 이는 값비싼 액체 헬륨을 사용하지 않고 20~30 K의 냉각시스템에서 운용될 수 있는 장점이 있다. 또한, 결맞음길이(coherence length)가 크고 자장 이방성이 낮으며, 제조가 용이할 뿐 아니라, 그 비용도 저렴하여 NMR, MRI 자석에 응용되고 있는 기존의 Nb계 저온 초전도체를 대체할 수 있는 물질로 인식되고 있다 [1, 2].

그러나 응용에 필수적인 특성인 상부 임계자장(H_{c2}) 및 자장하에서의 임계전류밀도(J_c)가 Nb계 초전도체에 비해 다소 떨어진 다. 따라서 이들을 개선하기 위해 그동안 많은 연구가 이루어졌는데, 초기 원료물질에 대해 화학적인 처리, 이종원소의 도핑, 기계적인 밀링 공정 등을 실시하거나, 상 형성 및 소결 열처리 전후에 추가적인 열처리 또는 가공 공정 등을 적용하는 방법들이 있다. 이 중 C를 사용한 도핑기술은 그 특성들을 개선시키는 데 가장 효과적인 방법 중 하나로 널리 알려져 있다. 본 지에서는 이러한 C 도핑기술의 효과와 그 외에 보고된 도핑물질들을 간단히 열거하고, ex-situ 및 in-situ 공정에서의 C 도핑효과를 바탕으로 본 연구그룹에서 시도한 C 도핑기술들에 대해 소개하고자 한다.

2. 도핑효과 및 도핑물질

도핑기술은 MgB₂의 H_{c2}와 자장 하에서의 J_c 특성을 향상시키기 위한 일반적이고 용이한 방법으로서, 지금까지 여러 연구그룹에 의해 여러 가지의 도핑물질들이 광범위하게 연구되어 왔다. 이는 도핑이 비록 MgB₂의 T_c

를 저하시키지만, 상대적으로 큰 폭으로 H_{c2}와 자장 하의 J_c 특성을 향상시키기 때문이다. 표 1에 지금까지 보고된 대표적인 도핑물질들을 형태별로 분류하여 나열하였다 [3]. 이들은 MgB₂의 Mg 또는 B 자리에 치환되거나(substitutional) 격자 내에 침입(interstitial) 또는 MgB₂ 결정립계(grain boundary)에 잔류하여 임계특성에 긍정적 또는 부정적인 효과를 유발한다.

이러한 도핑물질들 중에 H_{c2} 및 J_c 특성 향상에 가장 효과적으로 알려져 있는 물질은 C 또는 C를 함유하고 있는 화합물이다 [4]. 이로부터 발생된 C 원자는 MgB₂ 격자 내의 B 원자와 쉽게 치환되어 격자변형(lattice distortion)을 일으킬 뿐 만 아니라, 점결함(point defect) 및 선결함(line defect) 등의 결정결함을 초래하며, 치환되지 못한 일부 탄소 및 그 나머지 물질들은 격자 내에 침입하거나 결정립계 부근에 잔류하게 된다. 결과적으로 이들은 자장 하에서 자속고정점(flux pinning center)으로 작용하여 자속고정힘 밀도(flux pinning force density)를 증가시킴으로써, 자

표 1. 형태별 도핑물질의 종류.

Configuration	Doping materials
Nitrides	Si ₃ N ₄ ,
Borides	ZrB ₂ , TiB ₂ ,
Silicides	WSi ₂
Carbon	C nanotubes, C ₆₀
Carbon inorganics	Nanodiamond, Graphite, SiC, TiC, B ₄ C, Si ₃ N ₄ ,
Metallic elements	Ti, Zr, Mo, Fe, Co, Cu, Ag, Al
Metal oxides	MgO, TiO ₂ , Dy ₂ O ₃ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Organics	Sugar, Malic acid, Toluene, Paraffin, Polyvinyl alcohol

장 하에서의 J_c 를 높일 수 있다 [5]. 이와 더불어, 이들은 MgB₂ 내의 서로 다른 두 개의 전자 밴드(σ & π bands)내에 불순물 산란(impurity scattering)을 효과적으로 유발할 수 있다. 이는 전자의 평균자유행로(mean free path)를 감소시켜, 결맞음길이를 감소시킴으로써, 결과적으로 H_{c2} 를 향상시킨다 [4, 6].

그러나 이러한 이종원소의 도핑은 앞서 언급하였듯이, H_{c2} 및 자장 하의 J_c 특성을 향상시키는 반면, T_c 는 일반적으로 도핑양이 증가할수록 저하된다. 결과적으로 약 20 K 이상의 높은 온도 대에서의 H_{c2} 및 J_c 가 오히려 저하될 수 있다. 따라서 최적의 임계특성을 얻기 위해서는 각 도핑물질마다 적절한 양으로 도핑이 이루어져야 한다. 일반적으로 MgB₂ 내의 B 자리에 C 치환이 일어나면, c축 격자상수는 크게 변화없으나, a축 격자상수는 C 치환양이 증가할수록 감소하는 것으로 알려져 있다. 이러한 관점에서 MgB₂ 단결정에서의 C 도핑에 따른 a축 상수 변화를 바탕으로 실질적으로 B 자리에 C가 치환된 정도를 간접적으로 평가하고 있다.

3. Ex-situ 및 In-situ 공정에서의 C 도핑

일반적으로 MgB₂ 초전도체의 제조방법은 사용된 초기 원료물질에 따라 in-situ 또는 ex-situ 공정으로 분류된다. In-situ는 반응하지 않은 Mg와 B를 사용하는 반면에, ex-situ는 기 형성된 MgB₂를 사용한다.

In-situ 공정은 반응하지 않은 Mg와 B를 사용하므로, MgB₂ 상이 형성되는 동안 B 자리에 C가 치환되거나 격자 내부로의 C 침입이 상대적으로 용이하여 도핑효과가 크다. 그러나 이 공정에 의해 제조된 MgB₂는 상 형성 시 발생하는 Kirkendall 공동(void)에 의해 밀도가 낮고, 선재 형태로 제조하기 위해 피복재(sheath)를 사용할 경우, 원료물질과 피복재와의 반응으로 인해 초전도상의 분율을 감소시킬 수 있다. 또한 일반적으로 도핑물질의 크기가 나노크기일 때 보다 쉽게 C 원자 또는 분자로 분해(decomposition)되어 도핑효과가 극대화될 수 있는 것으로 알려져 있는데, 이러한 나노크기의 도핑물질은 오히려 응집(agglomeration)현상으로 인해 MgB₂ 모재 내에 불균일을 일으킬 수 있으

며, 제조비용을 높이는 결과를 초래한다.

최근에는 이러한 문제들을 개선하고자, 탄화수소(hydrocarbons), 탄수화물(carbohydrates), 고분자(polymers) 등과 같은 유기물질들을 도핑물질로서 사용하여 원료물질과의 습식혼합(wet mixing)공정을 통해 도핑효과를 극대화 시키고자 하는 연구가 시도되고 있다. 이들은 MgB₂의 상 형성 온도인 650°C 이하의 온도에서 분해되어 반응성 높은 C 원자 또는 분자들을 제공하며 습식혼합을 통해 모재 내에 보다 균일하게 분포됨으로써 도핑효과를 극대화시킨다. 이러한 맥락에서 본 연구그룹에서는 cellulose acetate(CA)와 phenol-formaldehyde resin(PF)과 같은 고분자를 도핑물질로 선택하고 습식혼합법을 이용하여 효과적으로 C를 도핑시켜 H_{c2} 와 고 자장 하에서의 J_c 를 향상시켰다. 이에 대한 연구결과는 아래의 4장에 기술하였다.

한편, ex-situ 공정은 기 형성된 MgB₂를 사용하기 때문에 피복재와의 반응성이 적고, in-situ 공정에 비해 상대적으로 밀도가 높다. 그러나 B 자리에의 C 치환이나 격자 내부로의 침입이 용이하지 않아 대개 결정립계에 잔류하게 되므로 일반적으로 이종원소의 도핑이 효과적이지 못하다. 따라서 ex-situ 공정의 장점을 최대한 이용하고, 이종원소의 도핑이 어려운 단점을 극복하고자 본 연구그룹에서는 고 에너지를 가하는 기계적 합금화(mechanical alloying, MA) 공정을 통해 기 형성된(ex-situ) MgB₂ 내에 C를 도핑시키고 자장에서의 높은 J_c 를 가지는 선재를 제조하였다. MA는 고 에너지를 이용하여 원료물질의 입자 또는 결정립의 크기를 감소시키거나 비정질 상태를 유발하고 원료물질들을 합금화 하는데 효과적인 공정으로서, 최근 MgB₂ 벌크 및 테잎의 제조 시에 적용되고 있다. 이에 대한 연구결과는 다음의 5장에 기술하였다.

4. 고분자 및 습식혼합법을 이용한 C 도핑된 in-situ MgB₂ 선재 제조

적절한 양의 B(95~97%) 분말을 MgB₂의 3 wt%에 해당하는 CA 및 PF 분말과 각기 적절한 용매를 사용하여 균일하게 혼합한 후, 용매를 제거하기 위해 Ar 분위기에서 건

조하였다. 수득된 CA + B 및 PF + B의 혼합분말들을 투과전자현미경으로 관찰해 본 결과, B 입자들 사이에 CA 및 PF 입자들이 균일하게 분포하고 있는 것을 확인하였다. 상기 혼합분말들을 각각 Mg 분말과 2:1의 조성비로 혼합하고, Fe 튜브(외경: 8 mm, 내경: 5.6 mm)에 장입한 후, 스웨이징 (swaging) 및 인발(drawing) 공정을 반복하여 최종 직경 1.4 mm를 갖는 선재를 제조하였다. 소결공정은 900°C에서 1시간 동안 Ar 분위기에서 이루어졌다. X-선 회절분석을 통해 상분석을 하고 격자상수를 계산하였으며, MPMS(magnetic properties measurement system)와 PPMS(physical properties measurement system)를 이용하여 T_c, J_c, H_{c2}를 평가하였다 [7, 8].

표 2에 각 시편들의 T_c와 a축 및 c축 격자상수를 나타내었다. CA 도핑 및 PF 도핑에 의해 T_c와 a축 격자상수는 감소한 반면, c축 상수는 크게 변화하지 않았다. 이러한 거동은 열처리 동안 CA 및 PF가 분해되어 발생된 C가 MgB₂ 내의 B 자리에 효과적으로 치환되었음을 시사한다. a축 격자상수의 변화를 바탕으로 B 자리에 치환된 C의 양을 평가한 결과, Mg(B_{1-x}C_x)₂의 조성에서 CA 도핑된 시편과 PF 도핑된 시편은 각각 x=0.0147 및 x=0.0192로 계산되었다. CA와 PF가 모두 3 wt%의 농도로 도핑되었음에도 불구하고, C 치환량이 서로 다른 것은 각기 함유하고 있는 C 원소의 양과 분해온도가 다르기 때문이다. C 치환량을 기준으로 평가하였을 때, PF 도핑이 CA 도핑에 비해 B 자리의 C 치환이 보다 효율적인 것으로 사료된다.

그림 1은 5 K 및 20 K에서의 외부자장에 따른 J_c 변화를 보여준다. 그림에서 볼 수 있듯이, CA 도핑 및 PF 도핑에 의해 J_c의 자장 의존성이 크게 감소하였다. 5 K, 6.6 T에서 순수한 MgB₂ 시편은 1.1 × 10² A/cm²의

J_c를 가지나, CA 또는 PF가 도핑된 시편은 각각 3.1 × 10² A/cm² 및 6.2 × 10³ A/cm²로 약 30배 및 60배 이상 높은 J_c를 보였다. 20 K에서도 이와 유사한 결과를 보였다.

온도에 따른 H_{c2} 변화(-dH_{c2}/dT) 그래프를 그림 2에 도시하였다. CA 또는 PF 도핑된 시편은 순수한 MgB₂ 시편과 비교해 볼 때, 곡선의 기울기가 급한 것을 알 수 있다. 이는 T_c 근처의 고온에서는 순수한 MgB₂ 시편에 비해 낮은 H_{c2}를 지나 저온으로 갈수록 상대적으로 H_{c2}가 증가하는 것을 보여준다. 이러한 자장 하에서의 J_c 및 H_{c2}의 향상은 앞에서 언급하였듯이 CA 또는 PF 도핑에 의한 B 자리에의 C 치환 때문인 것으로 판단된다. 즉, 자장 하에서 자속고정점으로 작용하여 자속고정힘 밀도를 높이고, 두 개의 전자 밴드 내에 불순물 산란을 유발함으

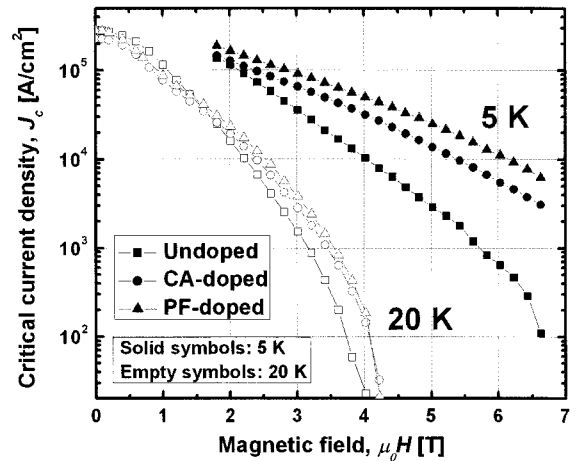


그림 1. 5 K 및 20 K에서의 J_c 그래프.

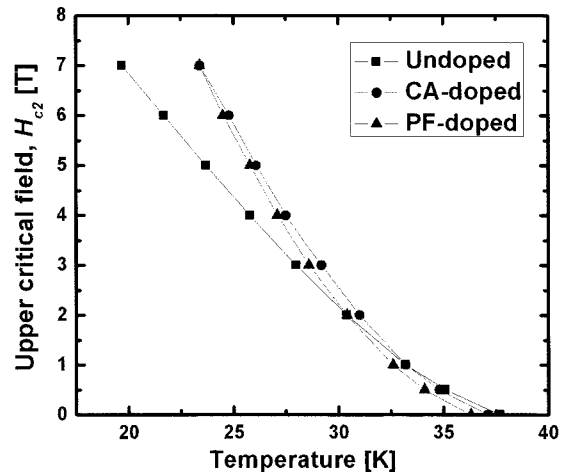


그림 2. 온도에 따른 H_{c2} 그래프.

표 2. T_c, a축 및 c축 격자상수.

Sample	T _{c-onset} [K]	Lattice constant [Å]	
		a-axis	c-axis
Undoped	36.7	3.0859	3.5254
CA-doped	35.3	3.0794	3.5254
PF-doped	36.8	3.0774	3.5269

로써, 결과적으로 자장 하에서의 J_c 및 H_{c2}의 향상을 가져오는 것으로 사료된다.

5. 기계적 합금화 공정을 통한 C 도핑된 ex-situ MgB₂ 선재 제조

99 at% MgB₂ 분말과 0 at%, 1 at%, 5 at% C 분말을 각각 혼합하고, 5 mm 및 10 mm 직경을 가지는 WC 볼들을 Ar 분위기에서 밀링 jar에 넣은 후, 유성형 볼밀링(planetary ball milling)을 이용하여 25시간 동안 처리하였다. 상기의 방법으로 준비된 분말들을 각각 M-0, M-1, M-5로 명명하였다(M은 MA처리됨을 의미하며, 숫자는 C 함량을 뜻함). 기계적 합금화 공정에 의한 효과를 비교분석하기 위해 순수한 MgB₂ 분말에 대해서도 상기와 같은 밀링조건으로 MA 처리하였으며, 이 분말을 P-0로 명명하였다. 위의 방법들로 준비된 분말들을 이용하여 앞서 기술된 in-situ 도핑실험에서와 같이 직경 1.4 mm를 갖는 선재를 제조하였다. 소결공정은 1000°C에서 1시간 동안 Ar 분위기에서 이루어졌다 [9].

그림 3(a)에 각 시편의 a축 및 c축 격자상수의 변화를 나타내었다. P-0, M-0, M-1, M-5의 a축 상수는 각각 3.0849 Å, 3.0850 Å, 3.0816 Å, 3.0776 Å이며, c축은 3.5241 Å, 3.5273 Å, 3.5283 Å, 3.5277 Å이었다. P-0과 M-0 시편간의 비교를 통해 MA공정은 a축 상수를 변화시키지 않은 반면, c축

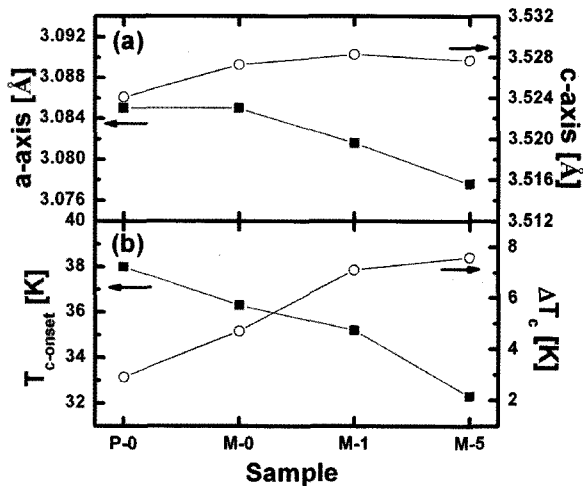


그림 3. (a) a축 및 c축 격자상수 변화와 (b) T_c 및 ΔT_c 변화.

상수를 다소 증가시켰음을 알 수 있다. 그러나 C 함량이 증가할수록 a축 상수는 감소하였다. 이러한 변화는 MA 공정과 이후의 소결 열처리 공정에 의해 MgB₂ 내에 C가 도핑된 것을 간접적으로 보여 준다. a축 격자상수의 변화를 바탕으로 B자리에 치환된 C의 양을 평가해 본 결과, Mg(B_{1-x}C_x)₂의 조성에서 M-1 및 M-5는 각각 x=0.0077 및 x=0.0167로 계산되었다. 그림 3(b)에는 MgB₂ 선재에 대한 임계온도 및 임계온도의 천이폭(ΔT_c) 변화를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, MA 처리로 인한 C의 치환은 임계온도를 감소시키고, 천이폭을 증가시켰다. P-0, M-0, M-1, 그리고 M-5의 임계온도는 각각 38.0 K, 36.3 K, 35.2 K, 32.3 K이었으며, 천이폭은 2.9 K, 4.7 K, 7.1 K, 7.6 K이었다. 이러한 변화는 C 치환으로 초래된 격자 변형 및 초전도 상분율의 감소 때문인 것으로 판단된다.

그림 4는 MgB₂ 선재에 대한 5 K 및 20 K에서의 외부자장에 따른 J_c 변화를 보여준다. MA처리된 시편(M-0)은 P-0에 비해 비록 저 자장에서는 낮은 J_c를 보이지만, 외부자장 증가에 따른 J_c 감소는 작아짐으로써, 결과적으로 고 자장에서는 높은 J_c를 보였다. 5 K에서 M-0은 P-0 곡선과 3.8 T에서 교차하여 6.4 T에서 P-0의 J_c(6.9 × 10² A/cm²)에 비해 약 2.3 배 높은 1.6 × 10³ A/cm²의 J_c값을 나타냈다. 또한 C가 도핑되고 MA처리된 시편(M-1, M-5)들은 외부자장에 대한 J_c 의존성이 더욱 감소하였다. 5 K, 6.4 T에서 M-1 및 M-5의 J_c는 각각 4.1 × 10³

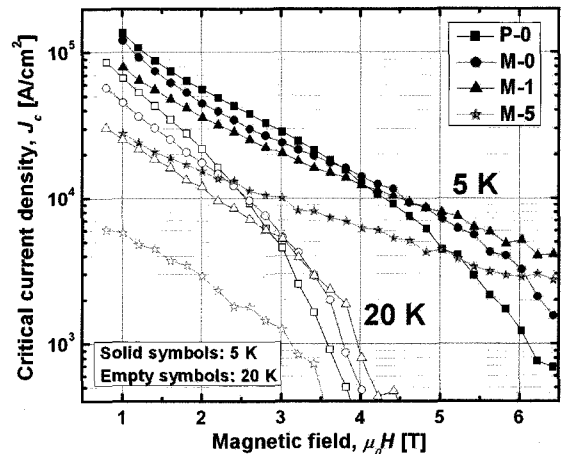


그림 4. 5 K 및 20 K에서의 J_c 그래프.

A/cm² 및 2.7×10^3 A/cm²로, P-0의 J_c에 비해 각각 5.9배 및 3.9배 높았다. 이러한 고자장하에서의 J_c 향상은 MA 공정에 의해 결정립 크기가 감소하고 격자변형이 일어난 것 뿐 아니라, MgB₂ 내의 C 치환으로 자장하에서의 자속 고정힘이 향상되었음을 의미한다.

6. 결 론

본 지에서는 MgB₂ 초전도 선재에서 H_{c2} 및 자장하에서의 J_c 특성을 향상시키는 C 도핑의 효과에 대해 살펴보고, 본 연구그룹에서 시도된 in-situ 및 ex-situ 공정에서의 C 도핑기술 및 그 결과들을 알아보았다. In-situ 공정에서 CA 및 PF와 같은 고분자 유기물과 습식혼합법을 통해 MgB₂ 내의 B 자리에 효과적으로 C를 치환시켰으며, ex-situ 공정에서는 MA 공정과 열처리에 의해 B 자리에의 C 치환을 유발시켰다. 이들은 결과적으로 자장하에서 자속고정점으로 작용하여 자속고정힘을 증가시키고, 전자 밴드내에 불순물 산란을 일으켜 H_{c2} 및 자장하에서의 J_c 향상을 초래하였다. MgB₂ 초전도체가 실질적으로 응용되기 위해서는 C 도핑을 바탕으로 임계특성을 향상시키는 것이 매우 중요하며, 최적화된 특성을 얻기 위해 지속적인 연구가 요구되고 있다.

참고문헌

- [1] C. Buzea and T. Yamashita, "Review of the superconducting properties of MgB₂," *Supercond. Sci. Technol.*, 14, R115-R146 (2001).
- [2] K. Vinod et al., "Prospects for MgB₂ superconductors for magnet application," *Supercond. Sci. Technol.*, 20, R1-R13 (2007).
- [3] E.W. Collings et al., "Prospects for improving the intrinsic and extrinsic properties of magnesium diboride superconducting strands," *Supercond. Sci. Technol.*, 21, 103001 (2008).
- [4] W.K. Yeoh and S.X. Dou, "Enhancement of H_{c2} and J_c by carbon-based chemical doping," *Physica C*, 456, 170-179 (2007).

[5] S. Soltanian et al., "Effect of nano-carbon particle doping on the flux pinning properties of MgB₂ superconductor," *Physica C*, 390, 185-190 (2003).

[6] A. Gurevich, "Enhancement of the upper critical field by nonmagnetic impurities in dirty two-gap superconductors," *Phys. Rev. B*, 67, 184515 (2003).

[7] S.M. Hwang et al., "Improvement of the critical current density and upper critical field in C-doped MgB₂ wire using cellulose acetate," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, submitted for publication.

[8] C.M. Lee et al., "Enhanced magnetic property of MgB₂ wire using phenol-formaldehyde resin," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, submitted for publication.

[9] S.M. Hwang et al., "Effect of mechanical alloying on the microstructure and properties of C-doped MgB₂ wire by ex-situ process," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 19(3), 2710 (2009).

저자이력



황수민 (黃水珉)

2000-2007년 성균관대학교 신소재공학부 학사, 2007-2009년 성균관대학교 대학원 신소재공학부 석사, 2009-현재 성균관대학교 대학원 신소재공학부 박사과정.



주진호 (朱鎭皓)

1980-1984년 성균관대학교 금속공학과 학사, 1986-1988년 미국 웨인주립대 재료공학과 석사, 1989-1993년 미국 일리노이공대 재료공학과 박사, 1995-현재 성균관대학교 신소재공학부 교수.