

Germanium-based pinning dopants for MgB₂ bulk superconductors

K. C. Chung^{a,*}, M. Ranot^{a,c}, K. P. Shinde^{a,d}, Y. S. Oh^a, S. H. Kang^a, S. H. Jang^b, and D. Y. Hwang^b

^a Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Republic of Korea

^b Kiswire Advanced Technology Ltd, Daejeon 34026, Republic of Korea

^c Department of Physics, Bangalore University, Bangalore 560056, India

^d Department of Physics, Chungbuk National University, Cheongju 28644, republic of Korea

(Received 31 May 2019; revised or reviewed 20 June 2019; accepted 21 June 2019)

Abstract

Effects of the spherically shaped Ge and the rod-like carbon-coated Ge on the superconducting properties of MgB₂ were investigated. Pure Ge and carbon-coated Ge nano-powders were synthesized under the different amount of CH₄ (0 to 5 kPa) by using DC thermal plasma method. When the CH₄ was added ~100 nm sized Ge with a spherical shape changed to rod-like morphology with a diameter of ~30-70 nm and a length of ~400-500 nm. Also it was confirmed that thin carbon layers of a few nanometers were formed along the rod length and the agglomerated carbons were found on the edges of rods. Pure spherical Ge and Ge/C rods were mixed and milled with Mg & B precursor to form the doped MgB₂ bulk samples by the solid-state reaction method. Almost no change of T_c was noticed for the pure Ge-added MgB₂, whereas T_c was found to decrease with the Ge/C-added MgB₂ samples. It was found that the pure spherical Ge showed to have a negative effect on the flux pinning of MgB₂. However, Ge/C rods can enhance the flux pinning property of J_c due to the coated carbon on Ge rods.

Keywords: MgB₂, superconductor, flux pinning, dopants

1. INTRODUCTION

MgB₂ 초전도의 실용화를 위해 다양한 기초 및 응용연구가 활발하게 진행되고 있다 [1,2]. MgB₂ 초전도의 특성향상을 위해서 매우 중요한 요소들 중의 하나가 자기장하에서 초전도 임계전류(밀도)를 증가시키는 것이다. 이러한 목적을 이루기 위해서는 외부에서 MgB₂ 초전도체로 침투해 들어온 자속을 효과적으로 고정시킬 수 있는 자속고정점을 도입해야 하며, 다양한 종류의 자속고정 물질 및 그에 따른 효과적인 도핑기술이 개발되고 있다 [3-5].

MgB₂ 초전도 발견 후 가장 강력한 자속고정점 효과를 보여준 원소는 탄소로서 크기가 유사한 붕소원자의 격자 위치에 치환해 들어갈 수 있기 때문이다 [1,2]. 따라서 탄소원자로만 이루어진 nano carbon, graphite, graphene, 등이 사용되어 효과적인 자속고정 특성향상을 보여주었다 [3]. 또한 탄소를 포함하고 있는 탄화수소, 탄수화물, 유기산, 탄화물 등에서도 분해된 탄소에 의한 도핑효과에 기인한 초전도 특성향상이 널리 알려져 있다 [4,5].

한편, 도핑에 사용되는 단순 탄소물질은 화학적으로 강하게 결합되어 있는 경우가 많고 고체상태인 분말간 응집현상으로 탄소원자에 의한 붕소원자 치환 효율이 떨어지고 균일성 확보에 어려움이 존재한다. 그리고 화합물 상태의 물질을 사용하는 경우에는 열적 분해 과정이 필요하고 이때 생성되는 탄소는 소위 신선한 상태이므로 치환효율이 높을 것으로 판단할 수 있다.

그러나, 화합물을 구성하고 있는 물질에서 탄소는 물론 산소와 수소로 구성된 물질도 같이 분해되므로 최종 MgB₂에는 불순물로 작용되어 연결성 저하, core density 감소 등 문제점이 여전히 존재하고 있다.

본 연구에서는 탄소와 복합체를 이루고 있는 고상의 도핑 물질을 최초로 MgB₂ 초전도에 적용하였다. 복합체는 탄소가 게르마늄의 표면을 둘러싸고 있는 형태로서, MgB₂ 초전도체 제조 시 복합체를 구성하는 탄소원자에 의한 도핑효과 제공 여부와 나노크기의 게르마늄 형태가 MgB₂에 미치는 영향에 대해서도 조사하였다.

2. EXPERIMENTAL

MgB₂ 초전도 벌크 시료에 도핑소재로 사용한 순수 Ge 나노분말과 탄소가 표면에 코팅된 Ge/C 복합체 나노분말은 직류방식의 열플라즈마 방법을 이용하여 제조하였다. 열플라즈마는 텅스텐 음극과 구리 도가니인 양극 사이에 플라즈마가 직접 이동되는 방식으로, 양 전극간 전압은 ~50 V가 인가되고 ~200 A 전류가 통전되어 도가니에 충전된 Ge 덩어리가 용융하여 증발하게 된다. Ge 덩어리(태원화학, 한국)는 순도가 99.999 %이고 3-6 mm 크기의 알갱이로 준비하였다. 열플라즈마 챔버 내부 중심부에 위치한 도가니에 Ge 덩어리를 약 200 g을 장입한 후 수 mTorr까지 진공 배기하였다. 이후 펌핑을 멈추고 밸브로 잠근 후에 챔버 내부로 연결된 튜브를 통해 플라즈마 운전가스인 알곤, 나노분말 생성을 높이기

* Corresponding author: kcchung@kims.re.kr

위한 질소, 그리고 탄소피막 형성을 위한 메탄 가스를 각각 압력을 제어하여 투입하였다. 한편, Ge/C 복합 나노분말의 탄소함량을 제어하기 위해 메탄 압력을 각각 1, 3, 5 kPa로 조절하고 나머지는 알곤과 질소를 50:50 비율로, 내부 총 압력이 ~60 kPa이 되게 하였다.

다음으로, 열플라즈마로 제조된 순수 Ge과 Ge/C 복합 나노분말을 각각 5 wt. %로 칭량하여 Mg과 B 분말에 첨가하여 혼합하였다. 이때 사용한 Mg 분말(99 %, ~5 μm , Tangshan Weihao, China)과 B 분말(99 %, <100 nm, Specialty materials Inc, USA)은 몰비가 1:2가 되게 맞추었다. 글로브 박스에서 알곤 불활성 가스로 분위기가 제어된 상태로 약 30-40분 동안 혼합된 분말은 금속 몰드에 충전하고 약 10 ton의 압력을 가하여 크기가 ~2 x 10 x 10 mm³인 MgB₂ 펠렛을 제조하였다. 또한 비교 및 참고를 위해 아무런 도핑도 되지 않은 순수 MgB₂ 펠렛도 함께 제조하였다. 이후, 열처리하는 튜브형태의 열처리로를 사용하였으며, 99.999 %인 초고순도 알곤가스를 흘려주는 가운데 최고온도 700°C까지 승온시켜 ~30분 머문 후 상온까지 자연냉각을 하였다. 이때 열처리의 승온속도는 5 °C/min로 하였다.

열플라즈마로 제조된 Ge 및 Ge/C 나노분말과 열처리된 MgB₂ 벌크시료는 Cu의 K α radiation을 사용한 X-ray diffraction (Rigaku, D/Max 2500, Japan)로 상분석 및 도핑효과를 측정 및 분석하였다. 그리고, 나노분말의 미세구조 및 탄소피막 형상을 조사하기 위하여 FE-SEM (JSM-7610F, JEOL, Japan) 및 TEM (Themis Z, FEI, Thermo Fisher Scientific, USA) 관찰을 실시하였다. MgB₂ 벌크시료의 초전도 특성을 측정하기 위해 VSM option (PPMS, Quantum Design, USA)를 이용하였다. 온도변화에 대한 magnetization vs. temperature ($M-T$)를 통해 임계 전이온도를 분석하였으며, 온도 5 K와 20 K에서 각각 magnetization hysteresis($M-H$)를 측정하고 Bean model ($J_c = 20\Delta M/a(1-a/3b)$, 여기서 ΔM 는 $M-H$ loop의 높이차이에 해당하고, a 와 b 는 각각 시료(1 x 2 x 3 mm³)의 두께와 폭에 해당하는 값)를 이용하여 J_c-H data를 얻었다.

3. RESULTS AND DISCUSSION

MgB₂ 초전도체의 자속고정 특성을 살펴보기 위한 새로운 도핑물질로 순수 Ge 나노분말과 Ge/C 복합 나노분말을 제조하였다. Figure 1에는 열플라즈마 방식으로 제조된 순수 Ge 나노분말과 Ge/C 복합 나노분말의 미세구조를 나타내었다. 메탄 가스의 투입 없이 알곤과 질소 플라즈마 가스를 사용한 경우에는 순수 Ge 나노분말을 얻을 수 있었으며 ~100 nm 평균 크기를 갖는 구 형태의 미세구조를 확인할 수 있다 (Fig. 1a). 그러나, 추가적으로 메탄 가스를 넣어주고 함량을 증가시키기에 따라 나노분말의 미세구조 등에 매우 큰 변화가 생겼다. 메탄 가스를 1 kPa 압력으로 넣어주게 되면 구 형태의 Ge 나노분말은 크기가 줄어 ~70 nm로 관찰되고 막대형태의 나노분말이 보이기 시작했다.

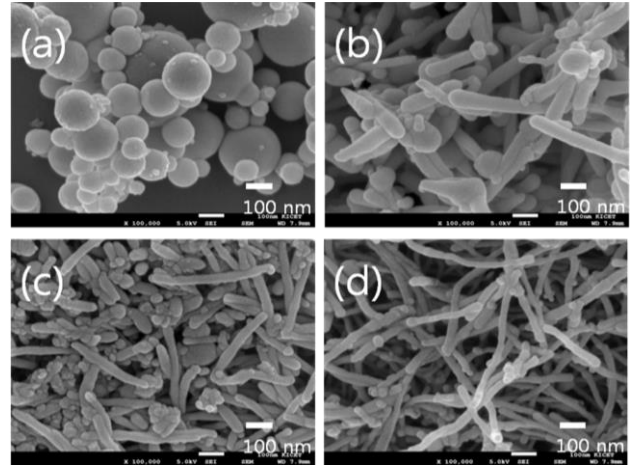


Fig. 1. FE-SEM images of (a) pure Ge nano-powder and Ge/C nano-composite at CH₄ partial pressure of (b) 1 kPa, (c) 3 kPa, and (d) 5 kPa.

여기서 막대형태는 Ge/C의 복합체로 Fig. 1b에서 보듯이 직경 ~70 nm에 길이 ~400 nm로 확인되고 막대의 표면에는 수 nm의 탄소피막층이 형성되어 있었다. 계속해서 메탄 가스를 3 kPa로 증가시키면 복합체 막대형태는 직경이 ~50 nm로 조금 더 줄어들고 길이는 ~400 nm로 유지되었다 (Fig. 1c). 마지막으로 5 kPa로 메탄 가스를 더 증가시키면 복합체 막대의 직경은 ~30 nm로 조금 더 줄고 길이는 ~500 nm로 증가하는 것을 확인하였다 (Fig. 1d).

챔버에 넣어준 메탄 가스는 열플라즈마의 고온에 의해 분해가 일어나고 탄소공급이 이루어진다. 그리고, Ge 나노분말의 모습도 구 형태에서 막대형으로 변화하는 현상이 나타나기 시작했다. 한편 막대의 길이방향으로는 탄소가 층을 이루어 graphite구조로 관찰되는 반면 [5], 막대의 선단에는 탄소가 층 구조가 아닌 뭉쳐져 있는 형태로 존재하는 것이 확인되었다. 이는 서로 다른 구와 막대, 막대와 막대 사이에서도 상호 뭉쳐져 엉키어 있는 탄소가 발견되었다. 이러한 모습은 메탄의 증가에 따라 두드러지게 관찰되었다.

Figure 2에는 열플라즈마로 제조된 Ge과 Ge/C 나노분말의 XRD 관찰 결과를 나타내었다. 메탄이 추가되지 않은 순수 Ge 나노분말의 상이 측정되었으며 다른 불순물 상은 보이지 않았다. 이후 메탄을 추가하고 증가시키기에 따라 XRD의 회절강도는 줄어들고 반치폭은 증가하는 경향을 볼 수 있다.

이러한 현상은 나노분말의 크기가 감소하는 미세화 효과의 영향으로 판단할 수 있다. 본 연구에서, 넣어준 메탄이 분해되어 나오는 탄소는 미량이기 때문에 XRD 측정에서는 피크가 측정되지 않는 것이다. 실제 탄소함량에 대해서는 원소분석기 (CS analyzer, LECO CS 744)를 사용하여 측정하였으며, 표. 1에 나타내었다. 메탄 가스의 압력증가에 의해 측정된 탄소 중량비가 각각 3.48 wt. % (1 kPa, CH₄), 6.07 wt. % (3 kPa, CH₄), 그리고 8.06 wt. % (5 kPa, CH₄)로 증가함을 알 수 있다.

Figure 3은 순수 MgB₂와 도핑된 MgB₂에 대한 XRD 결과이다. 순수 MgB₂는 MgB₂ 상이 잘 형성되었음을 볼 수 있고, MgO만 불순물 상으로 측정되었다. 한편, 도핑된

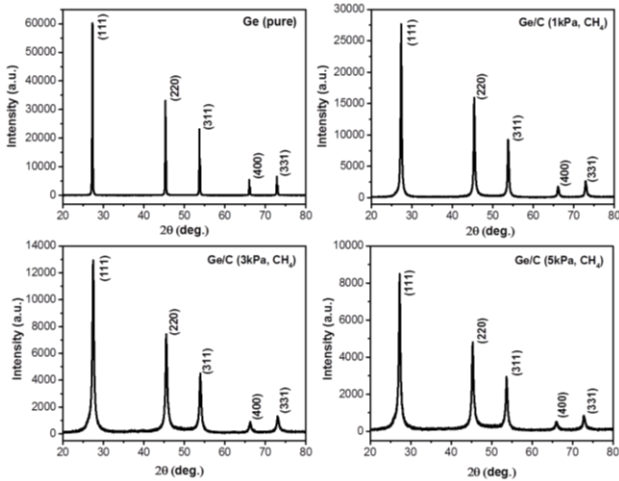


Fig. 2. XRD data for pure Ge nano-powder and Ge/C nano-composite at different CH₄ partial pressure.

TABLE I
ELEMENT ANALYSIS OF GE NANO-POWDER AND Ge/C NANO-COMPOSITE AT DIFFERENT CH₄ PARTIAL PRESSURE.

	Carbon (wt. %)	Oxygen (wt. %)	Ge (wt. %)
Ge	0.04	0.05	99.7
Ge/C (1kPa)	3.48	0.51	92.1
Ge/C (3kPa)	6.07	0.55	89.8
Ge/C (5kPa)	8.06	0.45	89.5

MgB₂ 시료들을 살펴보면 MgB₂상이 잘 형성되었지만 회절강도는 순수 MgB₂에 비하여 조금 줄어든 것을 볼 수 있다. 그리고 위에서 살펴본 Ge 나노분말의 XRD 회절상은 거의 보이지 않으며, 그대신 Mg과 Ge이 상호 반응하여 형성된 화합물 Mg₂Ge가 확인되었다. MgB₂에 첨가된 도핑량이 5 wt. %로 일정하므로 넣어준 메탄 가스의 부분압력이 증가할수록 표. 1에서 보듯이 나노분말에 포함된 Ge의 실질적 함량은 줄어들고 따라서 Mg₂Ge의 회절강도도 감소하는 것을 볼 수 있다.

한편, Fig. 4에서 볼 수 있듯이 순수 Ge 나노분말이 도핑된 경우 MgB₂(110) 피크의 이동이 보이지 않지만, Ge/C 복합체 나노분말이 도핑이 되면 (110)이 높은 각도로 이동하는 것이 관찰되고 이는 복합체 나노분말에서 떨어져 나온 탄소의 도핑효과에 기인하는 것으로 판단할 수 있다. 또한 MgB₂의 c축 방향인 (002) 피크는 도핑에 상관없이 피크 이동이 보이지 않으므로 B site에 탄소가 치환하는 경우에 해당한다고 볼 수 있다 [1,4].

다음으로 MgB₂ 초전도 벌크 시료의 초전도 특성을 조사하였다. 초전도 전이온도는 온도에 대한 자화값 변화를 관찰하였으며, 초전도 전이가 시작되는 부분과 끝나는 부분의 중간지점으로 결정하였다. 순수 MgB₂는 37.53 K로 측정되었으며, 순수 Ge 나노분말을 도핑한 시료도 37.41 K로 차이가 거의 없어 Ge 물질자체가 MgB₂ 초전도 전이온도에 미치는 영향은 거의 없다고 사료된다. 한편, Ge/C 복합 나노분말의 도핑에서는 전이온도가 감소하기 시작하였으며, 각각 37.16 K (1 kPa, CH₄), 36.60 K (3 kPa, CH₄), 그리고 36.83

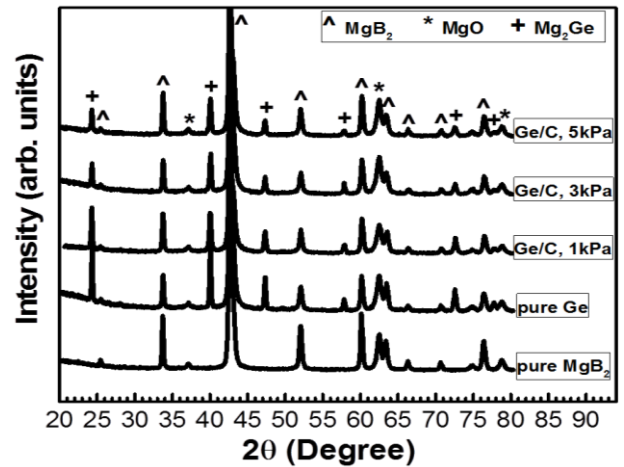


Fig. 3. XRD data of MgB₂ doped with pure Ge & Ge/C composites and reference pure MgB₂.

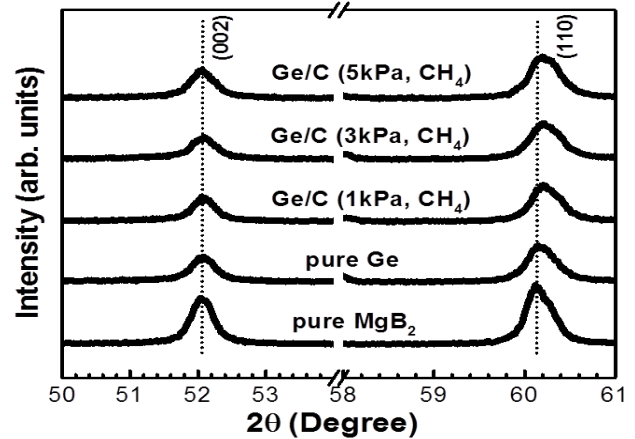


Fig. 4. Analysis of MgB₂ phase with angle shift of (002) and (110) reflections.

K (5 kPa, CH₄)로 측정되었다. 여기서 초전도 전이온도가 감소하는 것은 MgB₂에 탄소가 도핑이 되면서 MgB₂의 격자 결함을 유도하기 때문에 발생하는 것으로 설명될 수 있다 [1,5]. 다만, 본 연구에서 사용한 도핑량이 5 wt. %로 실제 포함된 탄소의 함량은 비교적 적은 양이기 때문에 전이온도의 감소량 또한 적게 나타난 것으로 생각된다. 표. 1에 나타난 도핑물질 자체의 탄소함량을 참고하여 MgB₂에 첨가된 탄소함량을 계산하면, 각각 0.18 wt. % (1 kPa, CH₄), 0.30 wt. % (3 kPa, CH₄), 그리고 0.40 wt. % (5 kPa, CH₄)로 볼 수 있다.

Figure 5에는 MgB₂ 초전도 벌크 시료의 미세조직을 나타내었다. 각 이미지들은 MgB₂ 벌크 시료에서 자주 관찰되는 기공구조 내부의 모습들이며, 전형적인 육각형의 알갱이 모습을 볼 수 있다. 한편, 메탄 압력 증가에 따른 Ge/C 복합 나노분말이 도핑됨에 따라 크기가 50-200 nm인 다각형 모습의 알갱이들이 증가하는 경향을 보여주고 있다. 앞에서 FE-SEM으로 살펴 본 Ge/C 막대형태는 모든 MgB₂ 시료에서 볼 수 없었으며, XRD 측정에서 관찰되었듯이 Mg₂Ge 반응물이 생성되면서 막대구조가 사라진 것으로 사료된다.

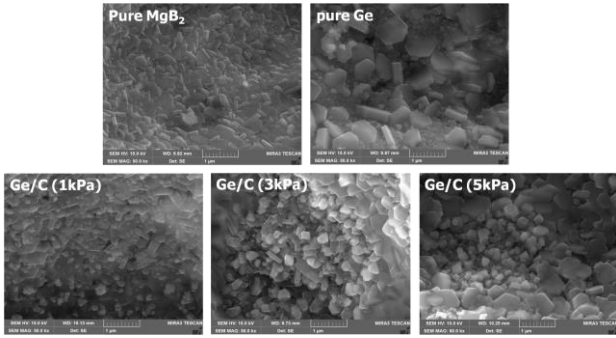


Fig. 5. FE-SEM images of MgB₂ bulk samples of pure and doped with pure Ge & Ge/C composites.

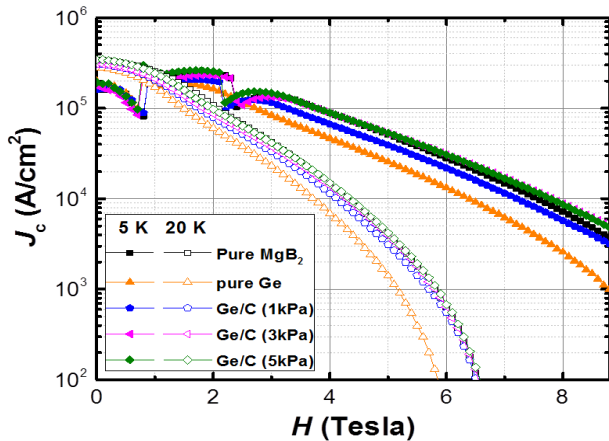


Fig. 6. Critical current density vs. applied field of MgB₂ bulk samples of pure and doped with pure Ge & Ge/C composites.

MgB₂ 벌크 시료의 자기장에 대한 임계전류밀도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 순수 MgB₂ 시료에 대하여 순수 Ge 구형분말이 도핑된 경우는 J_c - H 특성이 측정온도 5 K와 20 K에서 모두 전체적으로 감소하였으며, 특히 고자기장에서 감소폭이 크게 나타났다. Ge과 Mg이 반응함으로써 생성된 Mg₂Ge이 불순물이긴 하지만 자속고정점 역할을 할 수 있다고 판단하였지만, 실질적으로는 MgB₂ 초전도 부피를 감소시키고, 자속고정을 하기에는 Mg₂Ge의 크기가 클 것으로 사료된다. 이 부분에 대해서는 추후 자세한 연구가 더 필요하다고 판단된다.

한편, Ge/C 복합 나노분말을 도핑한 경우에는 J_c - H 특성이 순수 Ge에 비해 향상되는 경향을 보여주었다. 먼저, 1 kPa압력의 메탄에서 제조된 Ge/C 복합 나노분말을 도핑하면 순수 Ge 경우에 대비하여 J_c 특성이 다시 회복되고, 20 K에서는 순수 MgB₂와 거의 같은 값을 보여주고 있고 5 K에서는 조금 낮은 값을 나타내었다. 탄소도핑량이 증가한 3과 5 kPa 압력의 메탄에서 제조된 Ge/C 복합 나노분말이 사용되면, 측정온도 5 K와 20 K에서 순수 MgB₂와 거의 비슷한 J_c 값까지 회복 및 조금 증가한 것을 확인할 수 있다.

일반적으로 MgB₂ 초전도에 탄소 도핑효과의 경우가 해준 자기장하에서 임계전류밀도 곡선의 변화를 보면, 소위 crossover field 영역이 알려져 있는데 crossover field를 기준으로 저자기장에서는 연결성 및

초전도 단면적 감소로 J_c 가 감소하고 고자기장에서는 자속고정에 의해 J_c 가 증가하는 경향이다. 한편, 일부 crossover 현상이 일어나지 않는 경우는 MgB₂ matrix의 상호연결성이 증가하는 이유로 인해 저자기장에서도 J_c 의 감소가 발생하지 않기 때문이다. 본 연구에서는 탄소의 도핑량이 다소 적은 것과 Ge에 의한 Mg₂Ge 불순물 생성이라는 부정적 효과가 동시에 결합되어 나타난 것으로 사료된다. 물론 순수 Ge 구형분말에 비하여 막대형태의 Ge/C 복합체 나노분말의 직경이 작고 강력한 탄소 자속고정 역할이 있어 자속고정 특성향상에 기여한 것으로 사료된다.

4. CONCLUSION

탄소와 복합체를 구성하는 도핑물질 Ge/C를 열플라즈마 방식으로 제조하였으며, 메탄 가스 압력변화에 따라 구형의 Ge 나노분말이 탄소피막이 형성된 막대형태의 Ge/C 복합체 나노분말로 변화되는 것을 관찰하였다. MgB₂ 초전도체에 순수 Ge 구형분말을 도핑하면 T_c 변화는 거의 없으나 J_c 가 자기장 전 영역에서 감소하는 경향이 나타난 반면, Ge/C 복합체 막대분말 도핑의 경우에는 J_c 가 다시 회복하여 증가하는 모습을 확인하였다. Ge이 Mg과 반응하여 불순물 Mg₂Ge이 생성되기에 초전도 연결성에는 다소 부정적인 면이 있으나, 이때 피막에 있던 탄소가 분리되고 도핑되어 자속고정점 역할을 수행함으로써 MgB₂ 초전도체의 자속고정 특성을 향상시킨다는 것을 확인하였다.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by Industrial Technology Innovation Program (Grant No. 10053590) funded by the Ministry of Trade, Industry and Energy (MOTIE), Korea.

REFERENCES

- [1] J. H. Kim, et al., "Microscopic role of carbon on MgB₂ wire for critical current density comparable to NbTi," *NPG Asia Materials*, vol. 4, pp. e3, 2012.
- [2] J. H. Kim, et al., "Tailed materials for high-performance MgB₂ wire," *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 4942-4946, 2011.
- [3] H. Liu, et al., "Improved superconducting properties in graphene-doped MgB₂ prepared by coating method," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 31, pp. 1053-1058, 2018
- [4] M. Ranot, S. H. Jang, K. P. Shinde, B. B. Sinha, A. Bhardwaj, Y.-S. Oh, S. H. Kang and K. C. Chung, "A safe and cost-effective PMMA carbon source for MgB₂," *Prog. Supercond. Cryog.*, vol. 19, pp. 47, 2017.
- [5] S. Ye, A. Matsumoto, Y. Zhang and H. Kumakura, "Strong enhancement of high-field critical current properties and irreversibility field of MgB₂ superconducting wires by coronene active carbon source addition via new B powder carbon-coating method," *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 27, pp. 085012, 2014.
- [6] M. A. Susner, et al., "Critical current densities of doped MgB₂ strands in low and high applied field ranges: The $J_c(B)$ crossover effect," *Physica C*, vol. 490, pp. 20-25, 2013.