

Influence of Ag Addition on Superconducting Property of Carbon-black Doped MgB₂ Superconductor

H. J. Kim^a, H. J. Kim^a, C. J. Kim^b, H. W. Park^{*a}

^a Materials Engineering Department, Korea University of Technology and Education, Cheonan, Korea

^b Nuclear Science Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, Korea

(Received 3 August 2010 revised or reviewed 29 September 2010 accepted 4 October 2010)

카본블랙이 도핑 된 MgB₂ 초전도체의 Ag 첨가의 영향

김효진^a, 김현지^a, 김찬중^b, 박해웅^{*a}

Abstract

In this work we synthesized both MgB₂ and Carbon doped MgB₂ superconductor with Ag addition via high energy milling and substituent heat treatment. Heat treatments were performed at 900 °C for 30 min in flowing Ar gas. We varied amount of Ag powder. In a range of Ag powder was 0~5wt%. The effect of Ag was correlated with superconducting properties. The results show a slight decrease in critical temperature (T_c) and a reduction of critical current density (J_c) at high fields for the Ag-doped samples as compared to the un-doped samples. Reduction of J_c may be due to the formation of MgAg compound

Keywords : MgB₂, attrition milling, Ag powder addition, critical current density

I. 서론

MgB₂ 초전도체가 2001년 일본의 Akimitsu에 의해 발견된 이후 [1] 임계전류밀도(critical current density, J_c)와 비가역 및 상부 임계자장 등 초전도 특성향상을 위한 연구결과들이 발표되었다 [2-4]. 특히, 결정립 간의 weak-link 특성이 작으며 [5], 39 K이라는 비교적 높은 임계온도와 저렴한 원료 분말은 고온 초전도체와 비

교해 볼 때 경제적으로 이점이 있다 [6]. 이러한 특성으로 약 20 K 근처에서 운영되는 MRI와 같은 실용적인 분야에서 응용될 수 있다. 하지만 지금의 MgB₂ 초전도체는 약한 자속 고정력(flux pinning strength) 때문에 고자기장에서는 낮은 임계전류밀도를 가지는 단점이 있다. 결과적으로 MgB₂를 초전도체로서 실용적인 분야에서 응용하기 위해서는 임계 전류밀도, 비가역(H_{irr}) 및 상부임계자기장(H_{c2})을 더욱 향상시켜야만 한다. 최근 MgB₂의 초전도 특성을 향상시키고자 여러 종류의 탄소 혹은 화합물을 이용한 연구결과들이 많이 발표되고 있다 [7-10]. 이러한 연구결과들 중에서 SiC를 첨가

*Corresponding author. Fax : +82 41 560 1360

e-mail : hwpark@kut.ac.kr

하여 임계전류밀도를 향상시키는 연구결과가 발표되었다 [11]. 이 연구에서 임계전류밀도의 증가의 원인은 정확히 규명된 것은 없지만 MgB_2 를 구성하고 있는 B(보론) 입자의 위치에 SiC에서 떨어져 나온 C입자가 치환되어 MgB_2 의 결정격자의 변형 혹은 결정립 성장억제 등이 원인으로 알려져 있다.

또한, MgB_2 초전도체는 조직 내 공동(void)을 다수 포함하고 있다. 이러한 MgB_2 조직 내 공동들은 Mg의 녹는점인 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 열처리 과정에서 Mg가 녹으면서 보론 입자와 결합하여 MgB_2 상이 생성 되면서 발생한다. 이렇게 생성된 기공들은 MgB_2 초전도체내에 존재하면서 MgB_2 초전도체의 밀도감소를 가져오며 결과적으로 초전도 특성을 저하시키는 원인이 된다 [12]. 이러한 문제점을 개선하기 위해 녹는점이 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 보다 높고 금속원소인 Ag를 첨가하여 MgB_2 의 초전도 특성을 연구한 결과들이 발표 되었다. MgB_2 초전도체에 Ag를 첨가하여 Mg의 손실도 막고 MgB_2 초전도체의 밀도를 향상시켜 지금보다 높은 임계전류밀도를 얻고자 함이었다. 하지만 연구결과에 따르면 연구 목적과는 달리 초전도특성의 향상은 얻지 못하였다. 이는 첨가된 Ag가 Mg와 먼저 반응하여 MgAg를 생성하여 MgB_2 상의 생성이 억제 되기 때문이다 [13].

따라서 본 연구에서는 카본블랙(carbon-black)이 도핑 된 MgB_2 에 Ag를 첨가하여 MgAg의 생성을 억제하고자 하였으며 상 분석, 임계온도, 임계전류밀도 등의 초전도 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

II. 실험방법

MgB_2 벌크 시편은 in situ 반응 공정으로 준비되었다. 카본블랙과 보론 분말($95\sim 97\%$, $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$)을 일정한 조성비($Mg(B_{1-x}C_x)_2$, x =carbon-black의 첨가비)로 톨루엔을 용매로 ZrO_2 볼을 사용하여 어트리션 볼 밀링 공정을 하였다. 밀링은 1000 rpm 의 회전속도로 3시간 동안 하였다. 볼 밀링한 카본블랙-보론 혼합분말을 진공오븐에서 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10시간 건조 후 마그네슘(99.6%) 분말과 막자 사발을 이용하여 Hand-mixing 하

였다. 혼합 된 MgB_2 분말을 실린더 형 die를 이용하여 5 ton 의 힘으로 일축 가압하여 펠렛(pellet)을 만들었다. 모든 MgB_2 펠렛은 산화를 최소화 하기 위해 Ti 튜브를 사용하여 튜브 내부에 시편을 넣은 후 양 끝단을 막은 다음 Ar/H_2 혼합가스 분위기에서 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 열처리하였다. 열처리 후 시편의 결정상 분석은 XRD(X-Ray Diffractometer)로 행하였고, 밀링한 후 입자의 형상은 SEM(Scanning electron microscopy)을 이용하여 관찰하였다. 또한 임계온도와 임계전류밀도 측정은 MPMS(Magnetic Property Measurement System, Quantum Design)을 사용하였고, 5 K 와 20 K 의 두 온도에서 7 T 까지 자화율을 측정하여 Bean's model을 사용하여 임계전류밀도를 계산하였다.

III. 결과 및 고찰

밀링 시 분말조성에 따른 시작분말의 입자크기 및 형상 변화를 관찰하기 위하여 초기 보론 분말을 동일한 조건(1000 rpm , 3시간)으로 밀링하였다. 초기 보론 분말과 밀링된 보론 분말의 입자크기와 형상을 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 1은 초기 보론 분말과 밀링된 보론 분말의 입자크기와 형상을 관찰한 SEM 사진이다. (a)의 초기 보론 분말의 경우 약 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 크기의 불규칙한 입자들이 관찰되었다. 3시간동안

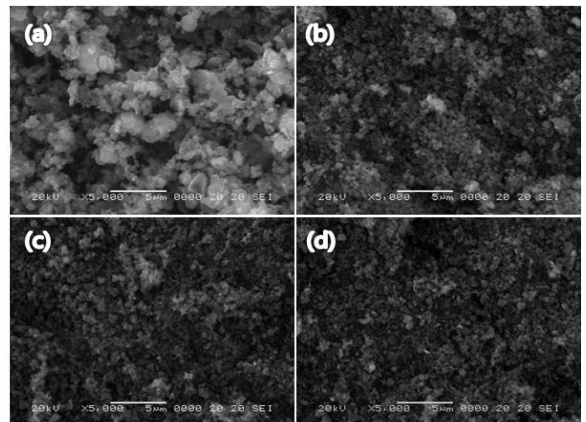


Fig. 1. SEM micrographs of (a) as-received B, (b) milled B (c) milled B ($Mg(B_{1-x}C_x)_2$, carbon-black, $x=0.025$), and (d) milled B (carbon-black, $x=0.05$).

밀링한 (b)의 입자 크기를 보면 약 0.2~0.5 μm 로 초기 분말입자의 크기보다 더 미세 해지고 좀더 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. (c)와 (d)는 보론 분말에 카본블랙을 일정한 조성비로 첨가하여 동일한 조건으로 밀링 한 것으로 (b)와 비교 해 보았을 때 좀 더 균일한 분포를 나타내며 약 0.2 μm 정도의 입자들이 다수 관찰 된다. 그리고 밀링으로 인해 입자가 미세화 되면서 입자간의 agglomeration 현상이 카본 블랙이 첨가된 분말에서는 보론만 밀링한 분말보다 많이 관찰되지 않았다.

밀링 시 첨가된 카본블랙의 탄소입자들이 보론 분말을 보다 효과적으로 분쇄하는데 영향을 준 것으로 판단되며 미세화 된 보론 분말은 표면적 증가로 반응성이 우수해 졌으며 [15] MgB_2 합성 시 분말들 간의 반응성이 증가하는데 영향을 미칠 것으로 생각된다.

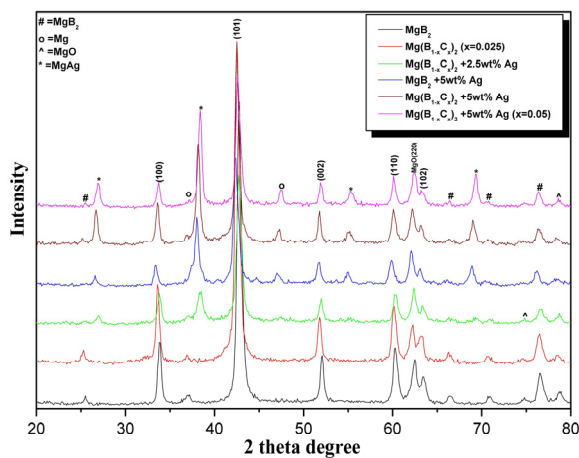


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of MgB_2 and MgB_2 with different ratio of component.

Fig. 2는 조성 별로 제조된 MgB_2 시편의 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 열처리 후 X선 회절분석을 한 것이다. 측정된 XRD 패턴의 주 회절선은 MgB_2 회절선으로 MgB_2 상이 주상(major phase)으로 판단된다. 모든 조성에 관계 없이 MgO 의 회절선이 관찰되는데 이는 열처리과정 혹은 이전의 분말 혼합과정 중에 큰 산화력을 가진 Mg 분말이 대기중의 산소에 반응하여 생성된 것으로 판단된다. Mg 의 녹는점은 650 $^{\circ}\text{C}$ 이다. 따라서 열처리 온도인 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 Mg 의 용

용으로 인한 액상반응 공정으로 MgB_2 가 생성 되었을 것으로 판단된다. 카본블랙만 도핑한 MgB_2 시편은 MgB_2 상의 강도가 가장 높고, Ag 만을 첨가한 시편에서는 MgAg peak이 관찰 되었으며, 반응하지 못한 잔류 Mg 의 peak 또한 관찰 되었다. 순수한 MgB_2 에 Ag 가 첨가 되면 MgB_2 peak의 세기가 줄어든 것을 볼 수 있다. 이는 첨가된 Ag 입자가 MgAg 상을 형성하여 Mg 의 손실을 가져와 MgB_2 상의 형성을 저하시키기 때문이다. 하지만 카본블랙만 도핑된 시편에서는 MgB_2 peak의 세기가 다시 세지는 것을 볼 수 있다. 최근에 발표된 연구결과에 따르면 탄소가 도핑 되면 MgB_2 의 보론이 탄소입자로 치환되며 치환되지 않은 탄소입자는 flux pinning center로 작용하여 초전도특성 향상에 기여한다고 한다 [14, 16].

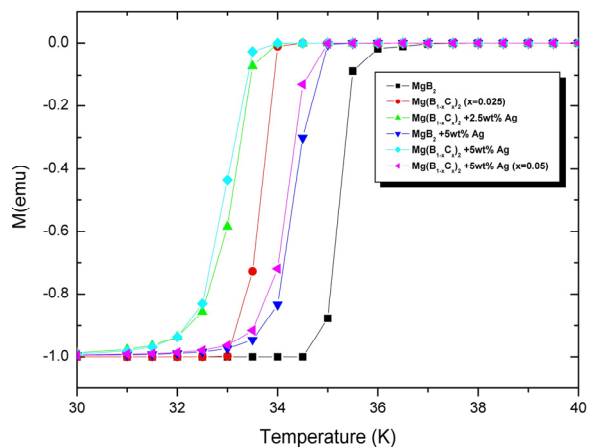


Fig. 3. Normalized magnetization of MgB_2 and MgB_2 with different ratio of component.

Fig. 3는 도핑물질로 첨가된 카본블랙과 Ag 분말의 함량에 따른 임계온도를 보여주고 있다. 5 wt% Ag 만 첨가된 시편과 카본블랙만 첨가된 시편의 임계온도를 MgB_2 시편과 비교해 보면 카본블랙만 첨가된 시편이 5 wt% Ag 만 첨가된 시편보다 임계온도가 더 낮은걸 볼 수 있다. 이는 첨가된 카본블랙의 탄소가 MgB_2 내의 보론 입자와 치환되면서 그에 따른 MgB_2 의 결정성 감소로 인하여 임계온도 값이 감소한 것으로 판단된다 [16]. MgB_2 에 카본블랙(탄소입자) 또는 Ag 와 같은 금속 원소 등이 첨가되면

MgB₂조직 내에서 화학결합이 일어나 새로운 2차상을 생성하게 되는데 이것으로 인해 MgB₂상의 생성이 억제 되거나 MgB₂의 격자구조가 변형됨으로 인해 MgB₂의 결정성에 변화가 생겨 임계온도가 감소하거나 혹은 증가 하는 것으로 판단된다.

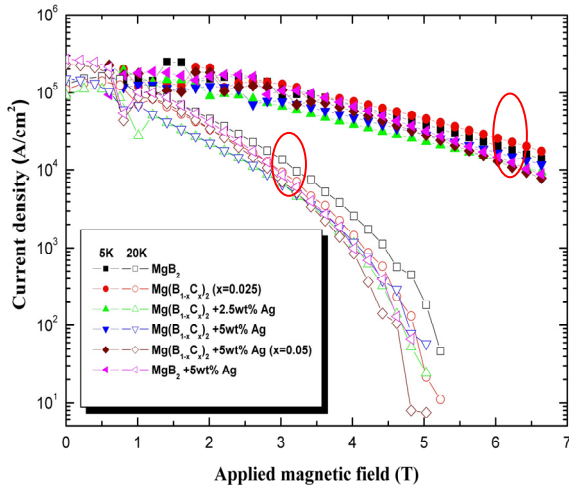


Fig. 4. Magnetic critical current density (J_c) of carbon-black and Ag co-doped MgB₂ samples.

Fig. 4는 가해지는 인가 자기장에 따른 임계전류밀도를 측정하는 것이다. 5 K와 20 K에서 측정하였으며 5 K에서는 일정한 카본블랙만 첨가한 시편의 임계전류밀도가 6 T에서 27,600 A/cm²로 가장 높았으며 20 K에서는 첨가 물질 없이 불 밀링한 보론으로 제조한 시편의 임계전류밀도가 3 T에서 13,560 A/cm²로 가장 높았다. 카본블랙이 도핑 된 MgB₂에 Ag이 첨가되면 임계전류밀도는 감소함을 보이며 첨가된 Ag양이 동일한 시편에서 도핑되는 카본블랙의 양을 증가 시키면 5 T를 기준으로 임계전류밀도는 감소함을 보인다. 이는 일정한 양까지 치환되고 남은 탄소입자들이 결정립 계면에서 weak-link로 작용하여 임계전류밀도의 감소에 영향을 끼친 것으로 판단된다. 한편, 본 연구의 목표였던 카본블랙과 Ag의 첨가는 본래의 목적과는 다르게 초전도특성의 향상을 가져오지 못하였으며, 오히려 특성의 저하를 가져왔다. 이는 금속원소인 Ag의 첨가로 인한 2차상 (MgAg) 생성에 기인한 것이라 생각된다. 초전

도체내에서 2상은 pinning center로 작용 할 수 있지만, 본 연구에서와 같이 초전도상(MgB₂)의 생성을 억제 하는 2상의 생성은 오히려 초전도체의 특성 저하를 가져왔다 [17].

IV. 결론

본 연구에서는 고 에너지 어트리션 밀링에 의해 도핑 된 분말의 특성 및 그 분말로 제작된 각기 다른 조성의 초전도체의 초전도 특성에 관해서 연구 하였다. 어트리션 밀링에 의해 보론 분말과 카본블랙분말을 혼합 및 미세 균일화 하였다. 조성에 따라 만들어진 시편의 임계전류밀도 값은 본래 목적과는 다르게 감소하였고 임계온도의 경우 순수한 MgB₂ 시편의 임계온도보다 낮아 짐을 볼 수 있었다. 이는 카본블랙의 첨가로 인한 탄소의 치환으로 인한 격자변형에 의한 결정성감소에 따른 것으로 판단되며, 임계전류밀도의 감소는 Ag의 첨가로 인한 2차상 생성으로 인한 MgB₂상 생성의 억제로 인한 것으로 판단 된다. 하지만 5 T 이상의 고 자장 하에서도 10⁴ A/cm² 이상의 임계전류밀도 값을 가지는 결과로 미루어보아 향후 결정립 크기의 조절 혹은 2차상 생성조절을 통해 초전도특성의 향상을 가져 올 수 있을 것이라 생각된다.

References

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, "Superconductivity at 39K", Nature 410 (2001) 63.
- [2] Qian Zhao, Yongchang Liu, Yajing Han, Zongqing Ma, Qongzhi Shi, Zhiming Gao, "Effect of heating rates on microstructure and superconducting properties of pure MgB₂", Physica C 469 (2009)857.
- [3] C. U. Jung, S. -I, Lee, "Effect of unreacted Mg on the pinning properties of MgB₂", Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310 (2007) 501.
- [4] X. Xu, J. H. Kim, M. S. A. Hossain, J. S. Park, Y. Zhao, S. X. Dou, W. K. Yeoh, M. Rindfleisch, M. Tomsic, "A correlation between transport current

- density and grain connectivity in MgB₂/Fe wire made from ball-milled boron”, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 023912.
- [5] R.H.T. Wilke, S.L. Bud’ko, P.C. Canfield, D. K. Finnemore, S.T. Hannahs, “Synthesis of Mg(B_{1-x}C_x)₂ powders”, *Physica C* 432 (2005) 193.
- [6] D. H. L. Ng, W. M. Hon, “Effect of boron concentration on the superconductive and microstructural properties of MgB₂/Mg composites”, *Physica C* 460-462 (2007) 783.
- [7] S.C. Yan, G. Yan, C.F. Liu, Y. F. Lu, L. Zhou, “Effect of carbon doping on the formation and stability of MgB₂ phase”, *Journal of Alloys and Compounds* 459(2008) 452
- [8] W. Häßler, M. Herrmann, C. Rodig, M. Schubert, K. Menkov, B. Holzapfel, “Further increase of the critical current density of MgB₂ tapes with nano carbon-doped mechanically alloyed precursor”, *Supercond. Sci. Technol.* 21 (2008) 062001.
- [9] B.J Senkowicz, A .Polyanskii, R.J. Mungall, Y. Zhu, J.E. Giencke, P.M. Voyles, C.B. Eom, E.E. Hellstrom and D.C. Larbalestier, “Understanding the route to high critical current density in mechanically alloyed Mg(B_{1-x}C_x)₂”, *Supercond. Sci. Technol.* 20 (2007) 650-657.
- [10] 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.
- [11] S.X. Dou, O. Shcherbakova, W.K. Yeoh, J.H. Kim, S. Soltanian, X.L. wang, C. Senatore, R. Flukiger, M. Dhalle, O. Husnjak, and E. Babic, “Mechanism of Enhancement in Electromagnetic Properties of MgB₂ by nano SiC doping”, *Physical Review Letters* 98 (2007) 097002.
- [12] S.C. Yan, G. Yan, C.F. Liu, Y. F. Lu, L. Zhou, “Experimental study on the phase formation for the Mg-B system in Ar atmosphere”, *Journal of Alloys and Compounds* 437(2007) 298.
- [13] T. Sun, X. P. Zhang, Y. G. Zhao, R. Shen, K. wang, L. W. Zhang, B. S. Cao, Y. H. Xiong , P.J. Li, H. H. Wen, “Study of the reaction between MgB₂ and Ag at high temperature”, *Physica C* 382 (2002) 367.
- [14] Jung-Ho Ahn, Minkyu Jang, Sangjun Oh, “Effect of ball milling on the superconducting properties of C and C-based compound doped MgB₂”, *Progress in Superconductivity 10-1* (2008) 17.
- [15] J. H. Lee, S. Y. Shin, B. -H. Jun, C. -J. Kim, H. W. Park, “Refinement of crystalline boron and the superconducting properties of MgB₂ by attrition ball milling”, *Progress in Superconductivity 10-1* (2008).
- [16] Byung- Hyuk Jun, Yi-Jeong Kim, Chan-Joong Kim, “Enhancement of critical current density of MgB₂ prepared using mechanically milled and glycerin treated boron powder”, *Progress in Superconductivity 10-1* (2008) 40.
- [17] D. Kumar, S.J. Pennycook, J. Narayan, H. Wang and A. Tiwari, “Role of silver addition in the synthesis of high critical current density MgB₂ bulk superconductors”, *Supercond. Sci. Technol.* 16 (2003) 455-458