

Effects of Polyacrylic Acid Doping on Microstructure and Critical Current Density of MgB₂ Bulk

S. M. Lee^a, S. M. Hwang^a, C. M. Lee^a, J. Joo^{*,a}, C.-J. Kim^b

^a School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Gyunggi, Korea

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

(Received 5 March 2010 revised or reviewed 9 April 2010 accepted 16 April 2010)

MgB₂ bulk의 미세구조와 임계전류밀도에 미치는 polyacrylic acid doping 효과

이승묵^a, 황수민^a, 이창민^a, 주진호^a, 김찬중^b

Abstract

We fabricated the polyacrylic acid (PAA)-doped MgB₂ bulks and characterized their lattice parameters, actual C substitutions, microstructures, and critical properties. The boron (B) powder was mixed with PAA using N,N-dimethylformamide as solvent and then the solution was dried out at 200 °C and crushed. The C treated B powder and magnesium powder were mixed and compacted by uniaxial pressing at 500 MPa, followed by sintering at 900 °C for 1 h in high purity Ar atmosphere.

We observed that the PAA doping increased the MgO amount but decreased the grain size, *a*-axis lattice constant, and critical temperature (*T_c*), which is indicative of the C substitution for B sites in MgB₂. In addition, the critical current density (*J_c*) at high magnetic field was significantly improved with increasing PAA addition: at 5 K and 6.6 T, the *J_c* of 7 wt% PAA-doped sample was 6.39×10^3 A/cm² which was approximately 6-fold higher than that of the pure sample (1.04×10^3 A/cm²). This improvement was probably due to the C substitution and the refinement of grain size by PAA doping, suggesting that PAA is an effective dopant in improving *J_c*(B) performance of MgB₂.

Keywords : Critical current density, Doping, *In-situ* process, MgB₂, Polyacrylic Acid

I. Introduction

MgB₂는 2001년 초전도 현상이 발견된 이후 [1], 상대적으로 높은 임계온도(*T_c* ~ 39 K)와 큰

결맞음길이(coherence length), 낮은 자장 이방성으로 인하여 그 응용에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또한, 제조 비용이 낮고, 제조 과정이 쉬운 특징을 지니고 있어 기존의 Nb계 저온 초전도체가 사용되고 있는 MRI magnet을 비롯한 다양한 분야에 적용될 수 있을 것으로 기대되고 있다 [2]. 그러나 MgB₂는 기존의 Nb

*Corresponding author. Fax : +82-32-299-4749

e-mail : jinho@skku.edu

계 초전도체에 비하여 자장 하에서 임계전류밀도(J_c)와 상부임계자장(H_{c2})이 낮아 이에 대한 개선이 필요하다. 이들 특성을 높이기 위하여 많은 연구가 진행되고 있는데, 대표적으로 Mg와 B 이외의 원소나 화합물을 doping하거나 제조공정을 개선하는 연구가 있다 [3-7]. 이 중에서 특히, C, SiC, CNT(carbon nanotube), 탄화수소(hydrocarbon) 등의 C 계열의 물질을 MgB_2 에 doping하는 방안이 가장 주목 받고 있는데, 이는 C가 구하기 용이하며 보다 경제적이며, 무엇보다 자장하에서 J_c 값을 향상시키는데 가장 효과적이기 때문이다 [7, 8]. MgB_2 에 doping된 C는 B 자리에 치환되거나 MgB_2 격자 내에 침입하여 격자 변형을 일으킴으로써 자속 고정힘(flux pinning force) 밀도를 증가시켜 주고 고 자장하에서의 J_c 를 향상시킨다 [8].

기본적으로 MgB_2 의 제조는 초기 원료물질에 따라 *in-situ* 공정과 *ex-situ* 공정으로 나눌 수 있는데, 전자의 경우 반응하지 않은 Mg와 B 분말을 사용하는 반면, 후자의 경우 기 형성된 MgB_2 분말을 사용한다. *In-situ* 공정은 *ex-situ* 공정에 비하여 C의 치환이 용이하여 자장하에서 J_c 향상이 우수한 장점이 있으나, 일반적으로 건식혼합법을 나노 분말 크기의 C계 물질에 적용할 때 모재 내 C 분말의 응집(agglomeration) 현상이 발생하여 국부적으로 균일도(homogeneity)를 떨어뜨리는 단점이 있다 [7, 8]. 최근에는 이러한 단점을 개선하고 C의 doping효과를 극대화 하기 위하여 습식혼합법을 사용하여 유기물질(organic reagent)을 doping하는 방안이 연구되고 있다 [9-11]. 이 방법은 유기물을 용매에 용해 시키고 B 분말과 균일하게 혼합시킨 뒤 건조(drying) 함으로써, 모재 내 C의 응집현상이 줄어들고 이에 따라 C doping이 향상되고 MgB_2 상이 보다 균일하게 형성된다.

본 연구에서는 PAA(polyacrylic acid) 유기물을 새로운 dopant로 사용하여 자장하에서 J_c 의 특성을 향상시키고자 하였다. 습윤제나 점성증가제 등의 제조에 사용되는 PAA는 약 250 °C 이상에서 분해되기 때문에 MgB_2 의 상형성 온도(~650 °C)보다 낮아 doping 원(source)으로 사용하기 적합한 물질로 사료된다. 이에 *in-situ* 공정을 사용하여 PAA를 첨가한 MgB_2 bulk를 제조하고, doping된 PAA의 함량이 MgB_2 bulk의

미세구조와 J_c 에 미치는 영향을 연구하였다.

II. Experimental details

본 실험에서는 N,N-dimethylformamide ($(CH_3)_2NCHO$)를 용매로 사용하여 B (96 %, <1 μm , Tangshan Weihao)과 PAA (Aldrich, $(C_3H_4O_2)_n$) 분말을 각각 시편의 1 wt%와 3 wt%, 5 wt%, 7 wt%의 비율이 되도록 혼합하고 200 °C에서 건조하였다. 상기 준비된 각 분말들은 분쇄(crushing) 후 200 mesh의 표준체를 사용하여 균일하고 미세한 분말 상태로 만들고, Mg (Tangshan, 325 mesh, 99 %) 분말과 각각 2:1의 몰 비로 혼합하였다. 혼합분말은 내부직경 10 mm의 몰드(mold)에 넣고 500 MPa의 일축 압력을 가하여 성형체를 제조한 뒤, 900 °C에서 1 시간 동안 Ar 분위기 내에서 소결하였다. 또한, J_c 특성과 미세구조를 비교, 분석하기 위하여 순수한 MgB_2 시편도 준비하였다.

시편의 상 분석 및 이상(secondary phase)의 존재 여부를 파악하기 위하여 고분해능 X-선 회절분석(high resolution X-ray diffraction)을 하였고, 격자상수(lattice parameter)와 모재 내 C 원소 치환량(actual C substitution)을 산출하여 비교하였다. MPMS(magnetic properties measurement system)를 이용하여 0-7 T의 자장 하에서 5 K과 20 K에서의 M-H 자화곡선을 얻었다. Bean의 모델을 이용하여 J_c 값을 계산하였으며, 2 mT 하에서 온도 증가에 대한 자화곡선의 변화를 측정하여 완전반자성 신호의 10%일 때의 온도를 T_c 로 정하였다. 또한, 주사전자현미경(scanning electron microscopy)을 이용하여 미세조직을 관찰하였고, 이를 통하여 입자의 모양과 크기, 균일도를 비교하여 PAA doping이 미세조직과 J_c 에 미치는 영향을 평가하였다.

III. Results and discussion

Fig. 1은 첨가된 PAA의 첨가량(wt%)에 따른 MgB_2 bulk의 X-선 회절분석 결과를 각 시편의 (101) peak을 기준으로 평균화(normalization)한 결과이다. 모든 시편에서 MgB_2 상이 주상

(primary phase)으로 관찰되었고, 소량의 MgB_4 및 MgO 가 이상으로 나타났다. MgO 상은 Mg 의 강한 산소친화력으로 인해 형성되었으며, 이와 함께 Mg 결핍상(Mg deficient phase)인 MgB_4 상도 형성된 것으로 사료된다 [12]. PAA의 양이 증가함에 따라 MgO peak의 강도가 증가하였는데, PAA에 포함된 O 가 증가하여 MgO 의 생성량이 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 2(a)에 PAA의 첨가량에 따른 MgB_2 격자 상수의 변화를 나타내었다. PAA 첨가량이 증가함에 따라 0 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 7 wt%의 PAA가 doping된 시편의 a축 격자상수(a-lattice parameter)는 3.085 Å, 3.082 Å, 3.081 Å, 3.080 Å, 3.072 Å으로 감소하였다. 반면 c축 격자상수는 PAA의 첨가량이 증가하여도 3.525 - 3.528 Å범위로 크게 변화하지 않았다. 이러한 a-축 및 c-축의 변화경향은 MgB_2 내의 B 자리에 C 원자가 치환되고 있음을 시사한다 [13]. 그리고 PAA 양이 0에서 7 wt%로 증가함에 따라 (110) peak의 반가폭(full width at half maximum)이 0.37부터 0.50으로 점진적으로 증가하였다. 이는 PAA의 첨가량 증가로 B 보다 원자반경이 큰 C가 MgB_2 의 B 자리에 치환되어 격자 변형(lattice distortion)이 증가하게 되고 MgB_2 의 결정성(crystallinity)이 감소하였기 때문으로 사료된다 [13]. a축 격자상수의 변화량을 이용하여 격자 내에 치환된 C의 양을 계산하고 그 결과를 Fig. 2(b)에 나타내었다 [14]. 순수한 시편과 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 7wt%의 PAA

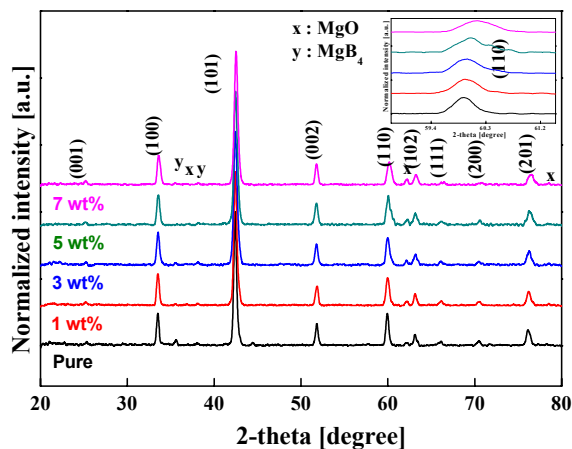


Fig. 1. XRD patterns of the PAA doped MgB_2 .

가 doping된 시편에 대하여 MgB_2 격자 내에 치환된 C의 조성(x , $Mg(B_{1-x}C_x)_2$)은 각각 0, 0.0068, 0.0090, 0.0110, 0.0290으로 계산되었다. 즉, 7 wt%까지 PAA의 첨가량이 증가할수록 MgB_2 격자 내에 치환된 C의 양도 계속 증가함을 알 수 있으며, 이로부터 MgB_2 에서 C의 고용한(solubility limit)에 대한 간접정보를 알 수 있다.

주사전자현미경을 이용하여 각 시편의 미세 조직을 분석하였으며 PAA의 첨가가 MgB_2 의 미세조직에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 순수한 MgB_2 시편의 경우(Fig. 3(a)), 결정립은 전체적으로 크고 둥근 형태로 관찰되며, 입자의 크기나 형태가 일정하지 않고 불규칙적이다. 반면에 PAA의 첨가량이 늘어날수록 크고 둥근 형태의 결정립으로부터 작고 균일한 각진 형태의 결정립으로 변하는 것이 관찰되었고 결정립계(grain boundary)의 면적이 증가하였다. 즉, 7 wt%의 PAA가 doping된 시편의 경우(Fig. 3(d)), 순수한 시편에 비하여 결정립은 전체적으로 작

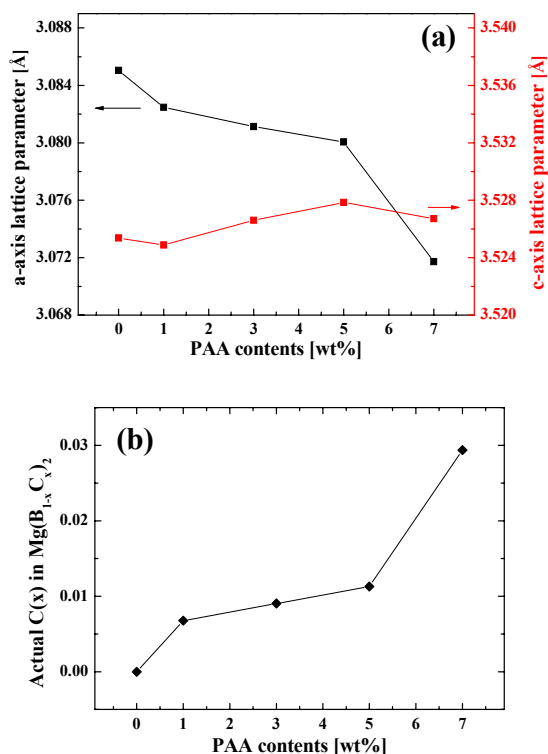


Fig. 2. Variations of (a) lattice parameters (Å) and (b) actual carbon substitution with PAA additions in MgB_2 .

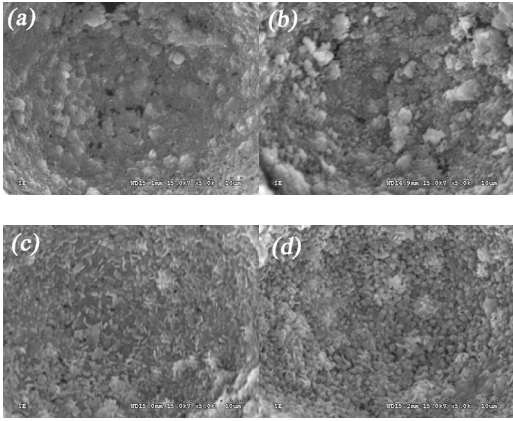


Fig. 3. Microstructures of the (a) pure (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, and (d) 7 wt% PAA-doped MgB_2 bulks.

고 그 크기나 형태가 상대적으로 균일하게 관찰된다. Doping된 시편에서 결정립의 크기가 감소한 것은 격자 내에 치환되지 않은 C 입자들이 결정립계에 편석(segregation)되어 결정의 성장을 방해하기 때문으로 사료된다. 그러므로 PAA를 doping함으로써 결정립 크기가 감소하게 되면 결정립계가 차지하는 면적이 증가하므로, 이에 따라 결정립계에 의한 자속 고정밀도가 증가할 것으로 예상된다.

Fig. 4는 PAA의 첨가량에 따른 각 시편의 T_c 를 나타내었다. PAA의 첨가량이 증가할수록 MgB_2 의 T_c 가 감소하였는데, 이는 Fig. 2(a)의 a 축 격자상수 감소와 비슷한 거동을 보인다. PAA 양이 증가하면 B 자리로 치환되는 C 양이 많아지게 되고, 이는 MgB_2 의 격자변형을

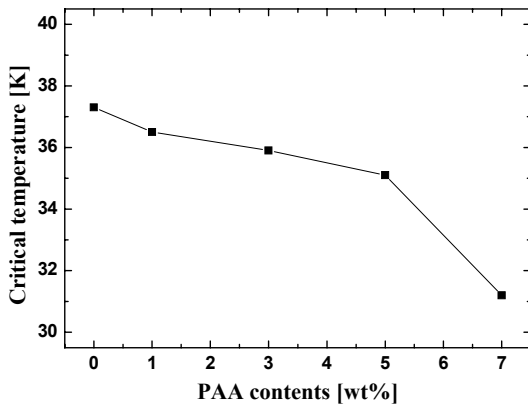


Fig. 4. Critical temperature T_c dependence on addition of PAA.

증가시키고 또한 초전도 상분율을 감소시켜 T_c 가 감소한 것으로 사료된다 [15].

Fig. 5는 5 K과 20 K에서 자장에 따른 J_c 변화를 나타내었다. 5 K에서 PAA의 첨가량이 늘어날수록 외부자장 증가에 따른 J_c 의 감소율 역시 감소하여 고자장 하에서의 J_c 값이 향상됨이 관찰되었다. 1-5.2 T에서 5 wt% PAA가 doping된 시편의 J_c 는 3 wt% doping된 시편보다 낮은 값을 가지나, 5.2 T에서 교차하며 역전함을 보인다. 그리고 6.6 T에서 순수한 MgB_2 의 J_c 값은 $1.04 \times 10^3 A/cm^2$ 인데 반해, 7 wt% doping된 시편에서 J_c 값은 $6.39 \times 10^3 A/cm^2$ 으로 순수한 MgB_2 에 비해 약 6배 가량 증가 되었다. PAA의 양이 증가함에 따라 C의 치환으로 인한 MgB_2 격자변형(lattice distortion)이 증가하고 또한, MgB_2 결정립계에 잔존하는 C 입자들이 결정의 성장을 방해하여 결정립계의 면적을 증가시키게 된다. 이러한 격자변형과 결정립계의 증가는 자속 고정점으로 작용하고 자속 고정밀도를 증가시킴으로써 고자장 하에서 J_c 값이 향상된 것으로 사료된다 [16].

20 K에서는 J_c 값이 5 K에서의 거동과 다소 다르게 관찰되었다. 특히, 7 wt%의 PAA가 doping된 시편의 J_c 값은 순수한 MgB_2 에 비하여 모든 자장범위에서 더 낮게 나타났다. 이는 PAA 함량의 증가로 상전도 상이 차지하는 분율이 증가하고 T_c 는 감소하게 됨으로써 20 K에서 자속 고정밀도의 증가 효과보다 T_c 의 감소 효과가 더 강하게 나타나 J_c 가 줄어든 것으로 생각된다 [15, 16].

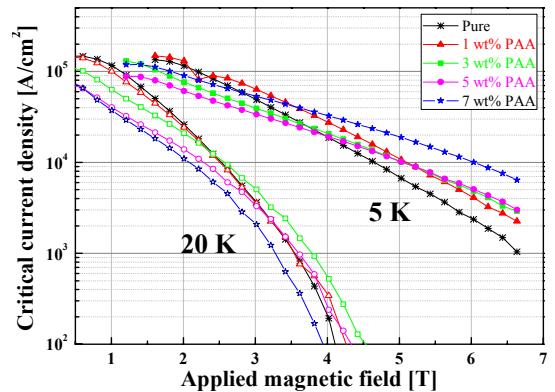


Fig. 5. Field dependence of critical current density on applied magnetic field for the MgB_2 at 5 K and 20 K.

IV. Conclusions

본 연구에서는 *in-situ* 공정으로 PAA를 첨가한 MgB₂ 시편을 제조하였고, PAA의 함량에 따른 MgB₂ 초전도 특성 변화를 관찰하였다. X-선 회절 분석결과 순수한 MgB₂에 비하여 PAA가 첨가된 시편에서는 C의 치환으로 인하여 MgB₂의 격자가 변형되고 a축 격자상수가 감소하였으며 또한 T_c가 감소하였다. MPMS 분석을 통하여 PAA의 첨가량이 증가함에 따라 고자장 하에서 J_c가 크게 향상됨이 관찰되었다. 5 K, 6.6 T에서 7 wt%의 PAA가 doping된 시편에서는 J_c 값(6.39 × 10³ A/cm²)이 순수한 MgB₂의 J_c 값(1.04 × 10³ A/cm²)에 비해 약 6배 가량 증가하였다. 이는 PAA가 첨가됨에 따라 MgB₂ 격자가 변형되고 결정립 크기가 감소함으로써 향상된 자속 고정 기구에 의한 것으로 사료된다.

Acknowledgments

이 논문은 성균관대학교의 2009학년도 성균 학술연구비에 의하여 연구되었음.

References

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, "Superconductivity at 39 K in magnesium diboride", *Nature*, 410, 63-64 (2001).
- [2] C. Buzea and T. Yamashita, "Review of the superconducting properties of MgB₂", *Supercond. Sci. Technol.*, 14, 115-146 (2001).
- [3] P. Kovac *et al.*, "Transport current improvements of in situ MgB₂ tapes by the addition of carbon nanotubes, silicon carbide or graphite", *Supercond. Sci. Technol.*, 20, 105-111 (2007).
- [4] H. Fujii, K. Togano, K. Ozawa, "Grain coupling and critical current density in Fe-sheathed carbon-substituted MgB₂ tapes fabricated through an ex situ process using chemically reacted powder", *Supercond. Sci. Technol.*, 21, 095018 (2008).
- [5] M. Herrmann *et al.*, "The effect of reactive nanostructured carbon on the superconducting properties of mechanically alloyed MgB₂", *Supercond. Sci. Technol.*, 20, 1108-1114 (2007).
- [6] M. Maeda *et al.*, "Fabrication of highly dense MgB₂ bulk at ambient pressure," *Supercond. Sci. Technol.*, 21, 032004 (2008).
- [7] V. Braccini *et al.*, "Improvement of Magnetic Field Behavior of Ex-Situ Processed Magnesium Diboride Tapes," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 17, 2766-2769 (2007).
- [8] A. V. Pogrebnyakov, J. M. Redwing, J. E. Giencke, "Carbon-doped MgB₂ thin films grown by hybrid physical-chemical vapor deposition," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 15, 3321-3324, (2005).
- [9] J. H. Kim, S. Zhou, M. S. A. Hossain, A. V. Pan, S. X. Dou, "Carbohydrate doping to enhance electromagnetic properties of MgB₂ superconducting bulk material", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 15, 3204-3206, (2005).
- [10] Z. Gao, Y. Ma, X. Zhang, D. Wang, Z. Yu, H. Yang, H. Wen, E. Mossang, "Enhancement of the critical current density and the irreversibility field in maleic anhydride doped MgB₂ based tapes", *J. Appl. Phys.*, 102, 013914, (2007).
- [11] R. Zeng, L. Lu, S. X. Dou, "Significant enhancement of the superconducting properties of MgB₂ by polyvinyl alcohol additives", *Supercond. Sci. Technol.*, 21, 085003, (2008).
- [12] S. C. Yan, L. Zhou, G. Yan, Y. F. Lu, "Effect of Mg content in precursors on the volume expansion of MgB₂ by two-step reaction method", *Physica. C. Supercond.*, 466, 96-100, (2007).
- [13] V.P.S. Awana *et al.*, "Role of carbon in enhancing the performance of MgB₂ superconductor", *Physica C*, 467, 67-72 (2007).
- [14] S. Lee, T. Masui, A. Yamamoto, H. Uchiyam, S. Tajima, "Crystal growth of C-doped MgB₂ superconductors: accidental doping and homogeneity", *Physica C*, 412-414, 31-35, (2004).
- [15] B. J. Senkowicz *et al.*, "Understanding the route to high critical current density in mechanically alloyed Mg(B_{1-x}C_x)₂", *Supercond. Sci. Technol.*, 20, 650-657, (2007).
- [16] Y. Katsura, A. Yamamoto, S. Ueda, I. Iwayama, S. Horii, J. Shimoyama, K. Kishio, "Flux pinning properties of undoped and C-doped MgB₂ bulks with controlled grain sizes", *Physica C*, 460-462, 572-573, (2007).