

Enhanced superconducting properties of MgB₂ by doping the carbon quantum dots

K. C. Chung^{a,*}, S. H. Jang^b, Y. S. Oh^a, and S. H. Kang^a

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

^b Kiswire Advanced Technology Ltd, Daejeon 34026, Korea

(Received 28 November 2022; revised or reviewed 27 December 2022; accepted 28 December 2022)

Abstract

Carbon-based doping to MgB₂ superconductor is the simplest approach to enhance the critical current densities under magnetic fields. Carbon quantum dots is synthesized in this work as a carbon provider to MgB₂ superconductors. Polyvinyl Pyrrolidone is pyrolyzed and dispersed in dimethylformamide solvent as a dopant to the mixture of Mg and B powders. Doped MgB₂ bulk samples clearly show the decrease of *a*-axis lattice constant, grain refinements, and broadening of FWHM of diffraction peaks compared to un-doped MgB₂ possibly due to the carbon substitution and/or boron vacancy at the boron site in MgB₂ lattice. Also, high-field *J_c* for the doped MgB₂ is enhanced significantly with the crossover about 3 T at 5 & 20 K when increasing the doping of carbon quantum dots.

Keywords: MgB₂, superconductor, critical current density, flux pinning, carbon doping

1. 서 론

MgB₂ 초전도 전이온도는 약 39 K로 발견 이후 오랫동안의 연구개발로 초전도 성능의 향상과 더불어 기존의 상용 초전도체인 NbTi를 대체할 것으로 기대되고 있다. 특히 NbTi는 전이온도가 약 9.2 K로 초전도를 유지하기 위해서는 반드시 약 4.2 K의 끓는 점을 갖는 액체 헬륨을 사용해야 한다. 액체 헬륨의 매장량은 한정되어 있고 조만간 고갈이 예상되고 있어 최근 가격이 매우 높게 오른 상태이다. 이에 반해 높은 전이온도를 가진 MgB₂는 고가의 액체 헬륨 대신 저비용 전도방식의 냉각기술이 적용될 수 있어 초전도 특성향상과 더불어 응용 기기를 위한 선제화 연구가 활발하게 진행되어 왔다 [1-3].

한편, MgB₂ 초전도 소재의 특성향상에서 가장 중요한 부분의 하나가 다름아닌 외부 자기장을 인가한 상태에서 초전도 임계전류(밀도)를 증가시키는 것이다. 이러한 목적을 달성하기 위해서는 MgB₂ 초전도체에 침투해 들어오는 자기장을 효과적으로 고정시켜 자속유동에 의한 손실을 줄이는 것이며 자속고정을 위해 다양한 물질을 이용한 도핑기술이 발전해 왔다 [4-6].

MgB₂ 초전도체에서 자속고정을 위해 가장 많이 사용된 것은 구성원소를 치환하는 방법으로 Mg 자리에 Al, 등을 B 자리에 C, 등을 대신 자리잡게 하는 것이다. 실제로는 가장 우수한 자속고정 특성이 나타난 것은 붕소와 유사한 원자 반경을 가지고 있는 탄소로 치환한 경우로 알려져 왔다. 따라서 탄소 원자로만 구성되어 있는 nano carbon, carbon nanotube, graphite, graphene, reduced graphene oxide 등이 사용되었고, 또한 탄소를 포함하고 있는 탄화수소, 탄화물, 유기산, 탄소

복합체 등도 분해된 탄소를 이용하면 우수한 자속고정 특성을 얻을 수 있다 [4-7].

한편, 기존 탄소형 나노 물질과 구별되는 비정질 형태의 탄소로 이루어진 탄소양자점은 보통 크기가 10 nm보다 작은 구 모양을 띠며 입자크기에 의한 양자효과 등으로 다양한 분야에 활용이 기대되는 물질이다. 탄소가 포함된 다양한 물질로부터 쉽게 합성될 수 있고 안정성이 높아 나노 물질로서 다양한 기능을 효과적으로 이용할 수 있는 장점도 있다 [8-10].

본 연구에서는 접착제나 화장품 등 다양한 분야에 많이 사용되고 있는 고분자인 폴리비닐 피롤리돈(Polyvinyl Pyrrolidone, PVP)를 사용하여 탄소양자점을 제조하고, MgB₂ 벌크 시료에 첨가량을 조절하여 도입하였으며 탄소 양자점이 도핑된 MgB₂ 초전도 및 자속고정 특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험

탄소도핑 소재를 제조하기 위해 그림 1(a)와 같이 고분자인 PVP, (C₆H₉NO)_n 분말 3 g을 400°C에서 약 3 시간 동안 하소 공정을 통해 열분해를 진행하였으며 이 과정에서 포함된 휘발성분인 H₂O 및 CO₂ 등을 제거하였다. 하소가 끝난 검은 분말은 약 30 분간 약하게 분쇄하여 뭉쳐져 있는 부분을 풀어주었다. 이후 분말 0.2 g을 극성의 유기용매인 DMF (dimethylformamide, C₃H₇NO, 끓는점: 153°C) 10 ml에 넣고 약 3 시간동안 분산을 위하여 초음파 처리를 하였다. 그리고 나서, 원심 분리기에 넣고 15,000 rpm에서 15 분 동안 처리하였으며 아래쪽에 침전 분리된 큰 입자를 제거하고 탄소양자점이 고르게 분산된 상층액을 뽑아냈다 (그림. 1(b)).

* Corresponding author: kcchung@kims.re.kr

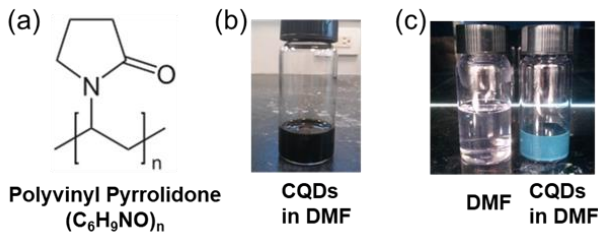


Fig. 1. (a) Chemical structure of PVP, (b) carbon quantum dots dispersed in DMF solvent, and (c) luminescent properties of DMF and CQDs by UV irradiation.

탄소양자점이 분산된 DMF 용액은 그림. 1(c)와 같이 자외선 조사를 통해 양자점 크기에 의한 발광특성을 확인하였다.

위와 같이 준비된 탄소양자점 포함 DMF 용액 각각 0.5, 1.0, 1.5 ml를 화학정량비가 1:2로 조절된 Mg과 B 분말에 넣어 약 30 분 혼합을 하였다. 혼합된 분말은 일축 가압 성형기에서 약 25 MPa의 압력으로 성형체를 제조하였다.

MgB₂ 초전도 상 형성을 위하여 탄소양자점이 도핑된 분말 성형체는 튜브형 열처리 로에 넣고 99.999% 순도의 알곤 가스 약 2 L/min 속도로 흘려주었다. 열처리의 승온 속도는 5 °C/min으로 최고온도 675 °C까지 올린 후 약 30 분 동안 머무르면서 열처리를 실시하고 열처리로 내부에서 상온까지 자연 냉각시켰다. 또한, 탄소양자점이 도핑된 MgB₂ 시료와의 초전도 특성비교를 위하여 도핑이 안된 순수 MgB₂ 벌크 시료에 대해서도 위와 동일한 방법으로 같이 준비하였다.

열처리가 끝난 MgB₂ 벌크 시료는 상분석을 위하여 Cu target의 K_α radiation을 이용한 XRD(Rigaku, D/Max 2500, Japan)로 측정하고 격자상수 및 반치폭 등을 분석하였다. 그리고, MgB₂ 초전도 특성인 온도변화에 따른 전이온도 및 가해진 자기장에 따른 임계전류밀도 등의 분석을 위하여 PPMS 장비의 VSM option (Evercool II, Quantum Design, USA)을 사용하였으며 ZFC (Zero-Field Cooling) 및 FC(Field Cooling) 모드로 외부 자기장 10 Oe를 가해진 상태에서 온도변화에 따른 자화값(Magnetization)을 측정하고 분석하였다. 한편, 자기장에 대한 초전도 임계전류밀도를 계산하기 위하여 자기장에 대한 자화변화인 $M-H$ 를 각각 측정온도 5 K와 20 K에서 자기장을 9 T에서 -9 T까지 변화시키면서 측정하였다. 그리고, Bean's model, $J_c = 20 \Delta$

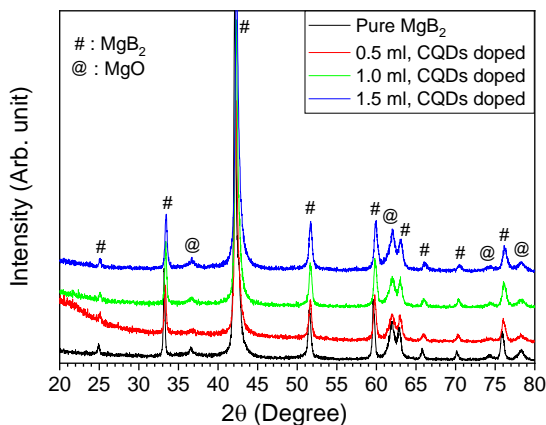


Fig. 2. XRD phase analysis of pure and doped MgB₂ bulk samples with the carbon quantum dots.

TABLE 1
LATTICE CONSTANTS AND FWHM OF MgB₂ BULK SAMPLES.

Samples	Lattice constant (Å)			FWHM (deg.)		
	a-axis	c-axis	c/a	(100)	(002)	(110)
Pure MgB ₂	3.1008	3.5411	1.1420	0.220	0.375	0.306
0.5 ml CQDs doped	3.0906	3.5359	1.1441	0.265	0.402	0.348
1.0 ml CQDs doped	3.0905	3.5372	1.1445	0.262	0.379	0.385
1.5 ml CQDs doped	3.0822	3.5334	1.1464	0.318	0.414	0.457

$M/a(1-a/3b)$ (여기서, ΔM 은 $M-H$ loop의 1과 4사분면의 자화값의 차이, a 와 b는 각각 MgB₂ 벌크 시료(1 x 2 x 3 mm³)의 두께와 폭에 해당)를 통하여 J_c-H 로 변환하여 초전도 임계전류밀도 및 자속고정 특성에 대하여 분석하였다 [11].

3. 결과 및 토론

MgB₂ 초전도체의 도핑소재로 탄소양자점을 선택하여 도입하였으며 고분자 PVP를 열분해, 분산, 원심분리 등을 통해 그림. 1과 같이 제조하였다. 탄소양자점이 분산된 용액은 검은 색을 띠고 있으며, 자외선을 조사하면 양자점 크기효과에 의해 옅은 푸른색으로 발광하고 있음을 확인할 수 있고 그에 반해 비교를 위해 함께 조사된 순수 DMF 용액에서는 아무런 발광현상이 없음을 볼 수 있다.

그림. 2에는 탄소양자점이 분산된 DMF 용액을 MgB₂에 각각 0.5, 1.0, 그리고 1.5 ml 투입하여 제조된 MgB₂ 초전도 벌크 시료의 XRD 회절곡선을 나타낸다. 모든 시료에서 MgB₂ 주요상이 잘 형성된 것을 확인할 수 있으며, Mg의 높은 산화특성으로 불순물인 MgO 상도 보이지만 다른 이차상은 관찰되지 않는다. 한편 XRD 그래프에서 MgB₂(002) 회절면은 약 52°에서 나타나며 탄소양자점 도핑에 의해 peak shift는 보이지 않는 반면, 60° 부근의 MgB₂(110)면은 탄소양자점의 도핑량이 증가함에 따라 peak shift가 높은 각도로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이는 B 자리에 원자반경이 작은 C가 치환되는 효과에 의해 MgB₂의 a축 방향의 격자상수가 줄어드는 것에 기인하여 나타날 수 있는 현상을 잘 보여주고 있다. 표. 1에는 탄소양자점 도핑량에 따른 MgB₂ 벌크 시료의 격자상수를 보여준다. c축 격자상수는 변화가 작은데 비하여 a축 격자상수는 도핑량에 따라 조금씩 줄어드는 경향을 알 수 있다.

한편, 표. 1에서 보면 MgB₂의 XRD에서 주요 회절강도 값의 반치폭(FWHM)에 해당하는 값들의 변화도 관찰할 수 있는데, 각각 (100), (002), 그리고 (110)의 반치폭 값이 탄소양자점 도핑량 증가에 따라 증가하는 경향을 확인할 수 있다. XRD에서 회절 peaks의 반치폭이 증가한다는 것은 결정립이 작아진다는 것을 의미하며, 탄소양자점의 도핑에 의해 열처리 온도에서 결정의 성장이 어느정도 억제되는 효과가 발생한 것으로 판단된다. 물론 결정립이 작아지면 당연히 결정입계의 수가 크게 증가하기 때문에 자속고정 특성에는 매우 유리할 것이다.

탄소양자점의 도핑량에 따른 MgB₂ 초전도 벌크 시료의 초전도 임계전이온도 변화를 그림. 3에서 볼 수 있다. MgB₂ 벌크 시료의 온도를 먼저 25 K으로 낮춘 후 자기장을 10 Oe를 가한 후 41 K까지 측정하는 ZFC 모드와 이후 자기장이 가해진

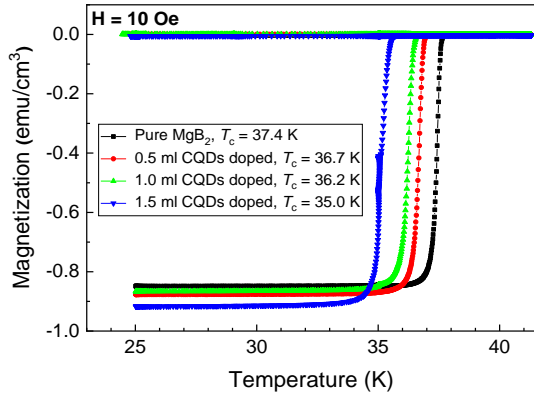


Fig. 3. Temperature dependence of Magnetization of the pure and doped MgB_2 bulk samples with the carbon quantum dots.

상태에서 시료의 측정온도를 다시 25 K로 낮추면서 측정하는 FC 모드로 측정하였다. 그리고 초전도 임계전이온도는 ZFC 모드에서 초전도 전이의 시작과 끝나는 지점의 중간지점, 비가역 자기장의 온도는 ZFC와 FC 모드가 분리되는 온도, 그리고 상부임계 자기장의 온도는 ZFC 모드에서 전이구간의 10%에 해당되는 지점으로 결정하였다. 도핑이 안된 순수 MgB_2 벌크 시료의 전이온도 T_c 는 약 37.4 K로 측정되고 이후 탄소양자점 도핑량이 증가함에 따라 초전도 임계전이온도, 비가역 자기장의 온도, 그리고 상부임계 자기장의 온도는 각각 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타나며, 초전도 임계전이온도 T_c 는 각각 0.5, 1.0, 그리고 1.5 ml 도핑에 의해 36.7, 36.2, 그리고 35.0 K까지 줄어들게 된다. 이는 MgB_2 격자에 붕소 자리에 탄소가 치환 또는 붕소의 공공 효과에 기인하여 격자 결합이 유도되고 초전도 cooper pairs의 산란에 의해 평균자유행로가 감소하기 때문에 발생하는 것으로 설명된다. 한편, T_c 감소에도 불구하고 초전도 전이폭은 거의 변화가 없으며 반차화 값이 오히려 조금씩 증가하는 것도 관찰할 수 있어 순수한 탄소양자점의 도핑 효과 외에 초전도 특성을 감소시키는 다른 불순물에 의한 영향은 적다는 것도 확인할 수 있다.

그림. 4에는 MgB_2 초전도 벌크 시료의 자기장에 대한 임계전류밀도 특성인 J_c - H 그래프를 보여준다. 순수 MgB_2 벌크 시료에 대하여 탄소양자점이 도핑된 모든 MgB_2 벌크 시료의 J_c 특성이 측정온도 5 K와 20 K에서 우수하다는 것을 볼 수 있다. 탄소양자점이 0.5 ml 도핑된 시료의 경우 self-field 및 저자기장에서도 J_c 특성이 감소하지 않는 것을 볼 수 있으며 20 K에서는 약 2 T 이상에서 그리고 5 K에서는 약 3 T 이상에서 자속고정 특성에 의한 J_c 의 증가를 확인할 수 있다. 1.0 ml 도핑의 경우에는 0.5 ml 도핑에 비하여 저자기장에서는 J_c 특성이 다소 감소하지만 20 K에서는 거의 비슷한 J_c - H 경향을 보여주고 있으며 5 K의 경우 높은 자기장 5 T 이상에서 다시 자속고정 특성이 증가하는 특성이 나타난다. 이러한 현상은 도핑량이 가장 큰 1.5 ml에서도 잘 나타나는데, self-field와 저자기장에서는 5 K와 20 K에서 모두 J_c 의 감소가 뚜렷하게 나타나지만 20 K에서는 3 T에서 그리고 5 K에서도 3 T에서 다시 J_c 가 증가하기 시작하는 소위 crossover 현상이 나타난다. 또한 주목할 만한 것은 탄소양자점이 도핑된 MgB_2 벌크

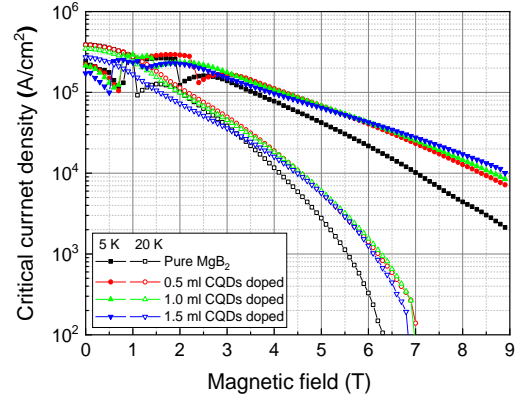


Fig. 4. Critical current density measurements as a function of the applied magnetic fields for the pure and doped MgB_2 bulk samples with the carbon quantum dots.

시료만의 J_c 특성만 비교해 보면 약 6 T 이상에서는 또다른 crossover 현상이 관찰되는 것이 확인된다. 이는 앞서 언급된 MgB_2 결정립의 미세화 및 반치폭 증가, 그리고 결정입계에 의한 자속고정 특성이 복합적으로 작용하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

MgB_2 초전도 시료의 자속고정 특성을 향상시키기 위해 새로운 도핑소재로 탄소양자점을 제조하고 도입하였다. 고분자 PVP를 열분해 및 분산 등으로 제조하였고 크기에 의한 양자효과로 발광특성이 확인되었다. DMF에 분산된 탄소양자점의 도핑에 의해 MgB_2 벌크 시료는 탄소 치환 효과 등에 기인하는 a 축 격자상수 및 결정립 감소, 그리고 반치폭 증가로 나타난다. 또한 탄소양자점 도핑량 증가에 따라 나타나는 초전도 임계전이온도의 감소도 관찰할 수 있었고, 탄소 도핑 등에 의한 자속고정 특성의 영향으로 MgB_2 초전도 벌크 시료의 임계전류밀도는 저자기장에서는 다소 조금 감소하지만, 측정온도 5 K와 20 K에서는 모두 3 T 이상의 고자기장에서 크게 향상된 것을 확인할 수 있다.

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] Rene Flukiger, et al., "MgB₂ Superconducting Wires; Basics and Applications," *World Scientific Publishing*, 2016.
- [2] J. H. Kim, et al., "Tailed materials for high-performance MgB₂ wire," *Adv. Mater.*, vol. 23, pp. 4942-4946, 2011.
- [3] 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.
- [4] 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.

- [5] M. Ranot, et al., "A safe and cost-effective PMMA carbon source for MgB₂," *Prog. Supercond. Cryog.*, vol. 19, pp. 47, 2017.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] S. Y. Lim, W. Shen, and Z. Gao, "Carbon quantum dots and their applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, pp. 362-381, 2015.
- [9] R. Das, R. Bandyopadhyay, and P. Pramanik, "Carbon quantum dots from natural resource: A review," *Materials Today Chemistry*, vol. 8, pp. 96-109, 2018.
- [10] Y. Wang and A. hu, "Carbon quantum dots: synthesis, properties and application," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, pp. 6912-6939, 2014.
- [11] C. P. Bean, "Magnetization of high-field superconductors," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 36, pp. 31-39, 1964.