

## 용융법을 이용한 초전도 후막제작

### Fabrication of Superconducting thick films by MPMG method

\*강형곤, \*임성훈, \*정동철, \*\*한병성

\*전북대학교 전기공학과

\*\*전북대학교 전기공학과 교수

\*Hyeong-Gon Kang, \*Sung-Hun Lim, \*Dong-Cheol Jeong, and \*\*Byung-Sung Han  
Dept. of Electrical Eng, Chon Buk national Uni.

#### Abstract

Superconducting thick films were fabricated with various particle sizes on Alumina substrates by MPMG method. The sample of about  $63\mu\text{m}$  in this experimented the size of particles was the best for uniformity and the number of Y211. In this experiment, It is observed that proper powder size is very important to fabricate the superior thick films.

#### 1. 서론

1987년 임계온도가 액체질소의 비등점 이상을 갖는 Y계 산화물 초전도체가 발견된 이후, 잇따라 Bi계, Tl계 초전도체가 개발되었고, 최근에는 Y계에서 Y대신에 Hg로 대체한 임계온도가 150K에 이르는 Hg계 화합물 초전도체가 개발되어 많은 주목을 받았다. 그러나, 제작된 펄크만으로는 여러 가지 전자소자들에 직접적으로 응용할 수 없고, 초전도체의 선재화 및 박막화, 후막화 기술이 뒤따라야 한다. 선재화를 위해서는 주로 산소의 영향이 적고, 임계온도도 비교적 높은 Bi계가 많이 사용되고 있다. 박막화를 위해서는 결정구조나, 초전도 특성이 잘 알려진 Y계 초전도체가 주로 사용되고 있다. 특히 요즘 주목 받고 있는 마이크로 웨이브로의 응용을 위한 우수한 특성의 초전도박막을 제작하기 위해 sputtering, MO CVD, molecular beam evaporation, 최근에 많이 이용되고 있는 Laser ablation 법 등이 사용되고 있다. 그러나, 박막제작을 위한 연구는 많이 실행되고 있는데 반하여 초전도 후막에 관한 연구는 아직은 미미하다. 후막을 제작하기 위한 방법으로는 screen printing<sup>1-2)</sup>, 플라즈마 용사법(plasma spraying)<sup>3-4)</sup>, sol-gel법을 이용한 침지코팅법<sup>5)</sup> 등이 있다. 본 연구에서는 양질의 초전도 후막을 제작하기 위한 단계로서 MPMG법을 이용하여 초전도체를 용융시키는 방법으로 초전도 후막을 제작하고자 하였다. MPMG법은 용융된 과정을 거치기 때문에 결정입자들의 고밀도화를 가능케함으로 임계전류밀도를 높여 주게 되고 또한 온도의 오르내림의 기울기를 달리함으로써 결정성장 방향을 조절할 수 있어 방향응고방법에 따라

비교적 쉽게 배향성을 얻을 수 있다는 점이 임계전류를 높이는 데 기여하게 되는 것으로 보고되고 있다.<sup>6-7)</sup> 본 실험에서는 여러 가지 입자 크기별로 초전도 분말을 분류하여 알루미늄 기판위에서 MPMG법으로 용융시켜 초전도 후막을 제작하였다. 이의 표면을 X-ray 와 SEM사진을 통하여 관찰하였다.

#### 2. 실험 방법

MPMG법으로 Y계 초전도체에서 211입자의 도입을 위한 초기조성으로서 123상:211상의 비가 1:0.4가 되도록 99.9%의 순도를 갖는  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ 분말을 칭량하였다. 칭량 후 알루미늄 막자사발에서 균일하게 혼합하여 910°C로 36시간동안 하소처리하였다. 다시 이것을 분쇄하여 백금도가니에 넣고  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{L}(\text{BaO} + \text{CuO})$ 의 영역에 도달하기 위해 40분간 1410°C까지 가열을 실시하였다. 그리고 급랭을 위해 즉시 료에서 꺼내어 냉각하였다.

이렇게 용융 급랭된 시료를 분쇄한 후 각각  $90\mu\text{m}$ ,  $75\mu\text{m}$ ,  $63\mu\text{m}$ ,  $53\mu\text{m}$ ,  $45\mu\text{m}$ ,  $38\mu\text{m}$  인 표준망체를 통과시켜 시료를 각각 분류하였다. 분류된 시료를 알루미늄 기판위에 흩어 뿌린 후 900°C인 전기로에 넣어 1120°C까지 15분동안 상승하여 적절한 시간인 20분간 유지하였다. 유지 후 시료를 포정반용의 직상온도인 1000°C까지 급냉시킨 다음 950°C까지 40시간 동안 서냉시켰다. 다시 950°C에서 상온까지 3시간정도에 걸쳐 서냉하였다. 이와 같은 MPMG공정을 걸친 시료를 600°C 산소분위기하에

서 최종적으로 열처리하였다.

결정구조 및 상생성을 조사하기 위해 X선 회절분석과 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 입자크기에 따른 시료 표면의 미세조직을 관찰하였다.

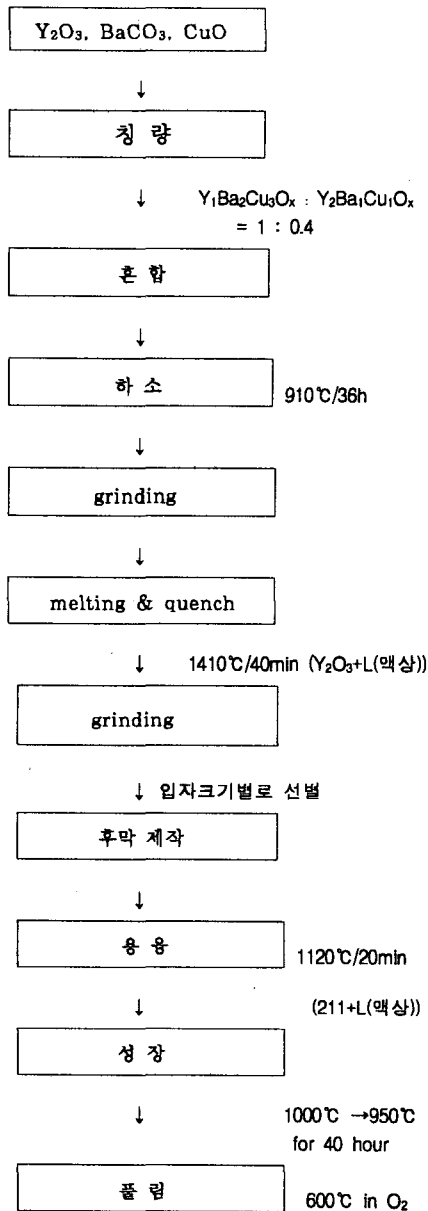


그림 1. MPMG법을 이용한 후막 제작공정도  
Fig. 1. Block diagram for sample preparation

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 여러가지 크기를 갖는 표준망체로 선별한

초진도 분말을 이용하여 제작한 후막들의 전자현미경 사진이다. 그림에서 보는 것과 같이 입자 크기가 작아질수록 공극(void)이 적게 발생되고 입자간 간격도 조밀하게 분포하는 것을 확인할 수 있다. 특히 입자 크기 38 $\mu$ m 크기로 선별한 분말로 제작한 후막에서는 많은 액상들을 확인할 수 있다. 이는 입자 크기가 작아질수록, 같은 조건에서 실험을 실시했을지라도 더 쉽게 용융이 됨을 알 수 있다.

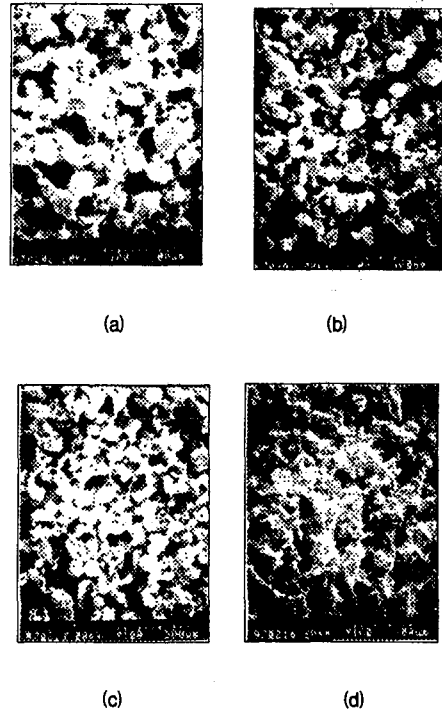


그림 2 각 후막의 단면 SEM사진  
(a) 90 $\mu$ m (b) 63 $\mu$ m (c) 45 $\mu$ m (d) 38 $\mu$ m  
Fig. 2 Surface of thick films by SEM  
(a) 90 $\mu$ m (b) 63 $\mu$ m (c) 45 $\mu$ m (d) 38 $\mu$ m

그림 3은 3,000 배로 확대하여 각 입자크기별 grain의 상태를 확인한 전자현미경 사진이다. 입자크기 63 $\mu$ m에서 조밀한 Y211상들을 관찰할 수 있다. 45 $\mu$ m에서는 크게 성장된 Y211상들을 관찰할 수 있다. 이를 통하여 입자크기 63 $\mu$ m정도 되는 분말을 사용하는 것이 Y211의 배열이 더 조밀하며, 다수의 Y211상들로 구성되어 있음을 알 수 있다. 38 $\mu$ m 망체로 선별하여 제작한 후막은 grain 안에서도 액상이 여전히 많이 존재하고 있음을 볼 수 있다. 또한 90 $\mu$ m로 선별된 분말로 제작된 후막 또한 약간의 액상들이 분포함을 볼 수 있다. 이는 너무 넓은 표면적을 갖는 입자들 또한 쉽게 많은 열을 흡수할 수 있게 되어 액상이 빠르게 생성됨을 알 수 있다. 이를 종합하여 볼 때 좋은 특성의 후막제작을 위해서는 적절한 표면적을 갖는 입자가 선별되어야 함을 알 수 있다. 본 실험에서는 63 $\mu$ m의 크기로 선별된 후막에서 높은 조밀도

를 갖는 특성을 나타내었다. 그림 4의 X-ray분석을 실시하여 상들을 분석하였다. 90 $\mu\text{m}$  크기와 38 $\mu\text{m}$  크기에서 액상들이 검출되고 입자크기가 큰 후막에서는 공극으로 인한 기관 피크도 다수 나타남을 볼 수 있다. 또한 63 $\mu\text{m}$ 의 후막에서 다수의 Y211 피크들을 확인할 수 있다.

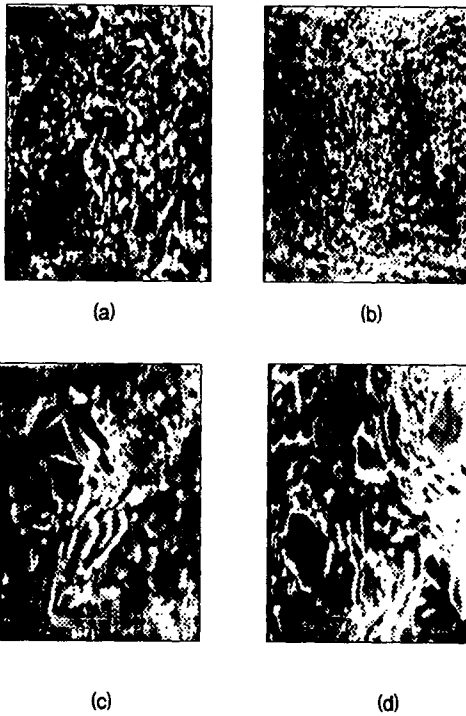


그림 3. 입자크기에 따른 grain의 단면  
 (a) 90 $\mu\text{m}$  (b) 63 $\mu\text{m}$  (c) 45 $\mu\text{m}$  (d) 38 $\mu\text{m}$   
 Fig 3. Surface of each grain along the sizes of powder  
 (a) 90 $\mu\text{m}$  (b) 63 $\mu\text{m}$  (c) 45 $\mu\text{m}$  (d) 38 $\mu\text{m}$

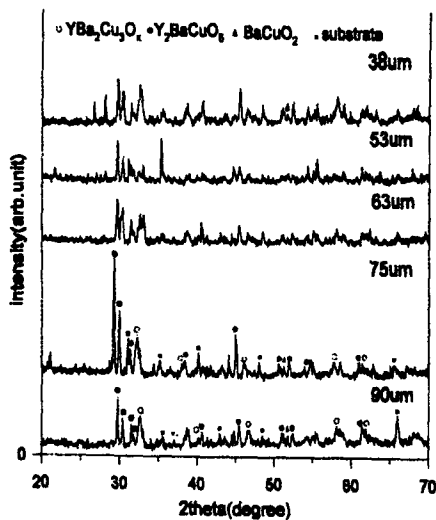


그림 4 입자 크기에 따른 X-ray 분석  
 Fig 4. X-ray diffraction along sizes of powder

#### 4. 결론

MPMG법을 이용하여 좋은 특성의 후막을 제작하고자 할 때 powder의 크기 또한 영향을 미침을 알 수 있다. 너무 입자가 굵은 powder인 경우에는 많은 기공이 발생되고 부분적으로 액상이 검출된다. 또한 너무 미세한 분말은 오히려 쉽게 용융되어 상대적으로 적은 Y211상을 생성하게 되므로 효율적이지 못하다. 본 실험에서 적절한 입자크기는 63 $\mu\text{m}$ 이었다.

초전도 후막제작시 입자크기를 고려하여 MPMG법을 이용하면 좋은 특성의 후막을 제작할 수 있으리라 본다.

#### 참고문헌

- (1) U. V. Varadaraju, G.V.S. Rao, K.D. Chandrasekaran, and A. Baradarajan, "Superconductivity Behaviour In Screen-Printed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Films," *Thin Solid Films*, 164, pp. 119-122 (1988)
- (2) M. Sacchi, F. Sirotti, B. Morten, and M. Prudenziati, "High  $T_c$  Superconductivity In Y-Ba-Cu-O Screen-printed Films," 53 (12) pp. 1110-1112 (1988).
- (3) N.Mori, Y. Itoi, and M. Okuyama, "Superconducting Y-Ba-Cu-O Thick Films on Silicon and alumina Substrates Prepared by the plasma Spraying Method," *Jpn.J. Appl.Phys.*, Vol. 28, No. 2, L239-L240 (1989).
- (4) B.Gudmundsson, H.Wang, R.A.Nelser, B.Katz, and H. Herman, "The Effect of Heat Treatment Environment on the Superconducting Properties of Plasma-sprayed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Deposits," *J. Appl. Phys.*, 67 (5) pp. 2653-2655 (1990)
- (5) Y. Masuda, R. Ogawa, Y. Kawate, K. Matsubara, T.Tateishi, and S. Saka, "preparation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Superconducting Films Through the Sol-Gel Method Using Metal Alkoxides as Starting Materials," *J. Mater. Res.*, Vol. 7, No. 4, pp 819-826 (1992)
- (6) C.Hannay, R.Cloots, H.W.Vanderschueren and P.A. Godelahe et al., "Electrical and magnetic properties of high  $T_c$  melt growth processed  $\text{YBaCuO}$  rods", *supercond. Sci. Technol.*, pp. S 296 - S 299, 5. 1992.
- (7) K.Watanabe, S.Awaji, G.Kido et al., "Magnetization Hysteresis in High Fields for Queen Melt Growth Processed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ", *Supercond. Sci. Technol.*, pp. S 288-292, 5. 1992.