

Y₂BaCuO₅ 기판과 (BaCuO₂+CuO) 분말의 확산법에 의한 YBa₂Cu₃O_{7-δ} 후막 연구

A study of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thick Films by a Diffusion Process Between Y₂BaCuO₅ Substrate and (BaCuO₂+CuO)

조동언, 임성훈, 한태희, 한병성

(Dong-Eon Cho, Sung-Hun Lim, Tae-Hee Han, Byung-Sung Han)

Abstract

The formation of the YBa₂Cu₃O_{7-δ}(Y123) thick films has been investigated by a surface diffusion process between 3BaCuO₂+2CuO composite coating powder and a Y₂BaCuO₅(Y211). This reaction has been studied in the temperature of 930°C and 940°C for 2h to 10h in an oxygen atmosphere. The Y211 substrates becomes covered by co-precipitation of Y123 grains and CuO inclusions. X-ray diffractometry revealed that the layer consisted of an orthorhombic crystal structure. The maximum Jc of 400A/cm² is obtained when the specimen was heat-treated at 930°C for 6h on the Y211 substrate.

Key Words(중요용어) : YBa₂Cu₃O_{7-δ} thick film(YBa₂Cu₃O_{7-δ} 후막), screen printing method(스크린 프링팅법), critical current density(임계전류밀도), diffusion process(확산공정)

1. 서론

고온초전도체 물질성분 중 녹색상인 Y₂BaCuO₅(Y211)을 기판으로 사용하여 후·박막을 제작하는 경우는 기판을 비교적 싸고 쉽게 가공할 수 있고 YBa₂Cu₃O_{7-δ}(Y123)상과 근사한 열팽창계수를 가지며 Y123상에 대하여 열역학적으로 안정하다[1]. 경계면에서의 YBa₂Cu₃O_{7-δ}(Y123)상은 Y₂BaCuO₅(Y211)상과 3BaCuO₂+2CuO의 반응에 의해 초전도막이 형성되므로 흡착력이 강하고 불순물의 확산 등에 의한 초전도성의 저하도 별 문제가 되지 않는 등의 이점이 있기 때문에 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 반응은 CuO+BaCuO₂(~930°C)의 용해 온도와 Y123(~1015°C)의 peritectic 분해 온도 사이의 액상의 존재로 매우 빠르게 진행되며 Y211기판의 기저면에 수직인 방향성을 갖는 Y123

입자의 뾰뾰한 층의 성장을 얻을 수 있다[2-4]. 그러나 이러한 확산공정에 의해 제작한 초전도 후막은 임계에서의 불순물과 마이크로 크랙 때문에 임계전류밀도는(77K, 0T) 수천 A/cm²를 넘지 못했다.

본 연구에서는 screen printing법을 이용하여 Y211 기판의 밀도(이론밀도(6.22g/cm³)의 77~80%)에 따른 초전도 막의 특성을 살펴보고, 액상소결의 온도와 유지시간에 따른 초전도 후막의 특성을 X-ray diffraction(XRD), 주사전자현미경(SEM)으로 조사하였다. 또한 임계특성을 조사하기 위해 직류4단자법을 이용하였다.

2. 실험 방법

Y₂O₃, BaCO₃, CuO를 2:1:1로 혼합하여 4시간동안

ball milling을 하여 곱게 간 다음 950°C에서 24시간 하소하고 Y211상상이 나타날 때까지 반복 실행하였다. 마지막으로 녹색상의 분말을 230mesh로 sieving하여 Y-BaCuO₂(Y211)상을 준비하였다. 그림2는 준비된 Y211상의 X ray 회절패턴을 보여주고 있다. sieving한 Y211분말을 각각 1g씩 칭량한 후 약 3ton/cm²의 압력으로 가압하여 지름 15mm인 원형 기판을 제작하였다. 기판의 소결온도에 따르는 밀도 변화와 각 기판을 이용해 제작된 Y123후막의 임계 전류밀도변화를 알아보기 위해 열처리 조건을 공기 분위기(in air)에서 950°C~1200°C로 24시간 행하였다. BaCuO₂+CuO의 반응물질은 BaCO₃와 CuO가 3:5가 되도록 혼합 후 ethanol을 매체로 milling하였다. 산소분위기(in oxygen)로 860°C에서 24시간 1차 하소한후 이를 다시 분쇄하여 900°C에서 24시간 2차 하소하여 미세 분말로 분쇄하였다. 400mesh스크린으로 sieving한 분말에 용질인 ethyle cellulose를 첨가하고 isopropyl alcohol(2 Propanol; HPLC grade)을 매체로 약 2시간 동안 milling하여 분말과 ethyle cellulose가 균일하게 혼합되도록 한다. 균일하게 혼합된 파우더에 2-(2 Butoxyethoxy)ethyl acetate를 혼합하여 paste를 제조하였다. 제조된 paste를 325mesh silk screen을 통해 두께 30~50μm로 Y211기판위에 프린팅하였다. 열처리과정은 그림 1에 나타내었다.

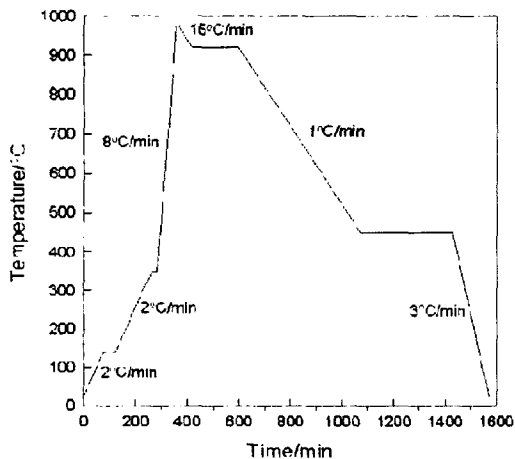


그림 1. Y123상 합성을 위한 열처리 곡선

산소분위기(in oxygen)하에서 970°C까지 가열하고 5분동안 유지한다. 그 후 15°C/min의 속도로 각각

940°C, 930°C, 920°C까지 온도를 내리고 소결온도의 유지시간은 2h, 3h, 6h, 10h 행하여 Y123상을 형성, 안정화 시킨다. 그리고 1°C/min의 속도로 450°C까지 내린 후 막의 산소함유량을 증가시키기 위해 약 6시간동안 열처리를 행한다. 마지막으로 3°C/min의 속도로 상온으로 냉각시킨다.

3. 결과 및 고찰

혼합분말인 BaCuO₂+CuO의 DTA분석결과 928°C에서 peritectic 분해가 일어남을 알 수 있었고 이는 이미 보고된 온도(926°C)와 유사한 결과이다[5]. 이 온도 이상에서 α Y₂BaCuO₅+3BaCuO₂+2CuO → YBa₂Cu₃O_{7-δ}의 화학반응에[6] 의해 얻어진 Y123후막($\alpha > 1$) 표면의 X-ray회절 패턴을 그림2에 나타내다. (a)930°C-10h (b)930°C-6h (c)930°C-3h (d)930°C-2h회절패턴 모두 2theta=32.6°에서 orthorhombic구조의 방향성을 갖는 Y123상(103)이 나타났으며 약한 Y211상과 38° 부근에서 CuO피크와 40° 부근에서 BaCuO₂가 공존함을 알 수 있었다. 이러한 잔류물은 막의 표면위에 나타나며 초전도 특성에 큰 영향을 주지 않는다.

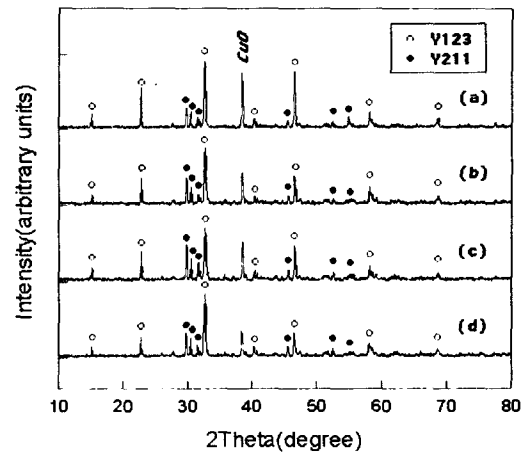


그림 2. 소결시간에 따른 Y123상의 XRD회절패턴 (s1100°C-24h)
(a)930°C-10h (b)930°C-6h
(c)930°C-3h (d)930°C-2h

한편 소결온도의 유지시간에 따른 X-ray회절 패턴은 거의 동일하게 나타났으나 10h에서 회절선이 다

소 강하게 나타났는데 이는 생성된 Y123상의 결정도가 다소 높음을 의미한다.

그림 3은 기판밀도와 후막특성간의 관계를 살펴보기 위해 950℃와 1100℃로 각각 24시간 열처리한 Y211기판(s950℃-24h, s1100℃-24h) 위에 930℃에서 3시간 소결하여 얻은 Y123상의 XRD회절패턴이다. 기판온도가 950℃인 경우 이론밀도(6.22g/cm³)의 68~69%를 1100℃인 경우 77~80%를 각각 나타냈다. 또한 기판밀도가 증가할수록 입자간의 연결이 좋아져 입자정장이 증가함을 알 수 있었다.

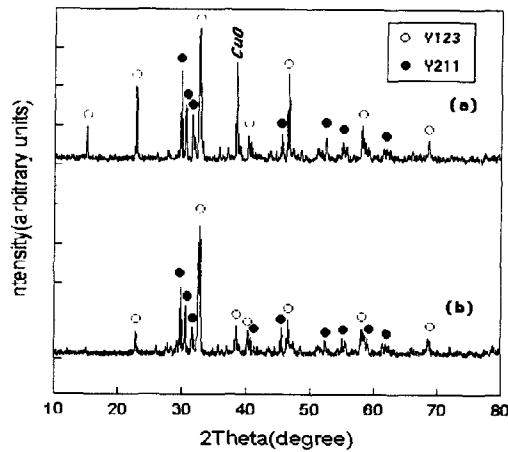


그림 3. 기판의 소결온도에 따른 Y123상의 XRD회절패턴 (소결온도 930℃-3h)
(a)s1100℃-24h (b)s950℃-24h

그림 4는 유지시간에 따른 후막표면의 주사전자현미경(SEM)사진을 보여주고 있다.

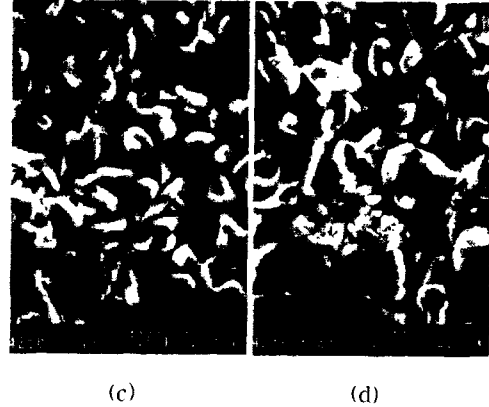
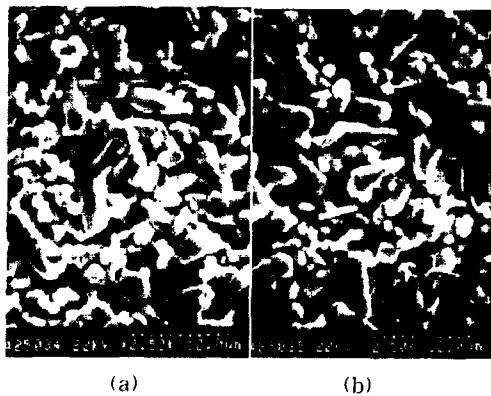


그림 4. 유지시간에 따른 후막표면의 주사전자현미경 사진(기판온도 s1100℃-24h)
(a)930℃-3h (b)930℃-6h
(c)940℃-3h (d)940℃-6h

그림 4에서 알 수 있듯이, 930℃의 소결시편은 Y123결정의 평균입도가 약 8마이크론으로 미세하다. 반면 940℃에서 소결시편의 Y123입자는 장축이 수십 마이크론, 단축이 수 마이크론으로 930℃시편과 비교하여 조대하다. 또한 유지시간이 3시간에서 6시간에서 입자의 크기가 더욱 발달함을 볼 수 있었다.

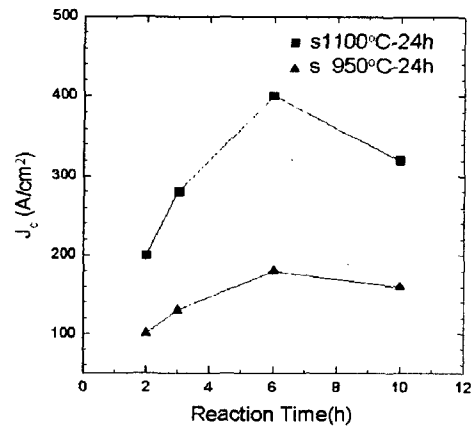


그림 5. 소결온도의 유지시간에 따른 Y123후막의 임계전류밀도변화
(Y211기판; 1100℃, 950℃-24h)

한편 그림 5는 소결온도의 유지시간에 따른 Y123후

막의 임계전류밀도를 이론밀도의 68~69%(s950℃)인 경우와 77~80%(s1100℃)인 기판에 대하여 각각 살펴보았다. 기판의 소결온도 증가에 따라 임계전류밀도의 증가를 볼 수 있으며, 이는 액상소결온도 이상에서 반응한 입자간의 연결이 좋아지기 때문이라 생각된다[7]. 또한 930℃에서 6시간 열리한 경우에 400A/cm²의 최대 임계전류밀도를 얻을 수 있었다. 유지시간이 길어질수록 임계전류밀도가 낮아진 이유는 970℃에서 5분동안 유지한 후 냉각시 형성된 Y123상이 안정화되는 시간이 지나쳐 고온에서 불안정한 Y123상의 일부가 상대적으로 안정한 Y211상으로 바뀌어가기 때문이라 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서는 고온초전도 후막을 확산법에 의해 제조하였다. 930℃에서 열처리 시간을 달리한 결과 시편 모두 38° 부근에서 CuO피크와 40° 부근에서 BaCuO₂가 공존함을 알 수 있었으나 초전도 특성에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있었고, 6시간 유지한 시편에서 임계전류밀도는 400A/cm²를 얻어수 있었다. Y211의 기판밀도가 증가함에 따라 후막을 형성한 입체간의 연결도가 좋아 전류밀도도 함께 증가함을 알 수 있었다. 임계전류값은 비교적 작게 나타났지만 이를 이용한 후막형 제한기의 응용이 가능할 것으로 생각된다.

본 연구는 1997년도 서울대 기초전력공학공동 연구소 선정과제(관리번호 : 97-071)에 의하여 수행 되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Hrnclir K, Janda M, Skacel V, Koller A, Fiedlerova J, Vlcek M and Horak J 1989 *Euroceramics* vol 2(Amsterdam: Elsevier) p 461
2. Freeman P A, Ökan N, Honeyball P D and Glowacki B A 1991 *Supercond. Sci. Technical.* **4** S358
3. Grammatika N, McLachlan D S and

Sonnenberg N 1993 *Supercond. Sci. Technical.* **6** 469

4. Ryelandt L, Schewebach A, Willot I, Bertrand M-A and Delannay F 1993 *J. Alloys Comp.* **195** 227
5. Sadakata N, Sugimoto M, Kohno O and Tachikawa K 1989 *IEEE Trans. on Magnetics* **25** 2180
6. Jacques P, Verbist K, Lapin J, Ryelandt L, Tendeloo G V and Delannay F 1996 *Supercond. Sci. Technical.* **9** 176
7. 안희균, 이기진, 박광서, 1991 New Physics(Korean Physical Society) Vol. 31, 614