Proceedings of the Korean Superconductivity Society Meeting 1999
(KSS 99), YongPyung, Kangwondo, Korea, Aug. 18-20, 1999

Texturing of $YBa_2Cu_3O_x$ thick film on MgO(001) single crystal

$YBa_2Cu_3O_x$ 후막의 단결정 MgO(001) 위에서의 배향화

Eugene Kim, Mingji Jin, *Young-Hee Han, *Tae-Hyun Sung, *Sang-Joon Kim, Kwangsoo No

김유진, 김명희, *한영희, *성태현, *김상준, 노광수

Electronic and Optical Materials Laboratory, Dep. of Mat. Sci.& Eng.,
Korea Advanced Institute of Science and Technology
373-1, KuSung-dong, YuSung-gu, TaeJon, Korea 305-701,
**Power System Laboratory,*
Korea Electric Power Research Institute
103-16 Munji-dong, Yusong-gu, Taejon, Korea 305-380,

대전광역시 유성구 구성동 한국과학기술원 재료공학과 전광실험실
**대전광역시 유성구 문지동 전력연구원*

We are investigating epitaxially grown $YBa_2Cu_3O_x$(123) on MgO single crystal by partial melting process for high power application. After fabricating of $BaCuO_2$(011), Y_2BaCuO_5(211) powder, we made $YBa_2Cu_3O_x$(123) paste with just mixing of (211), (011) and CuO(001) powders. Screen printing method was used to coat $YBa_2Cu_3O_x$(123) paste on MgO single crystal. To reduce the reaction in low temperature, rapid heating was conducted at partial melting temperature. The film was analysed with the difference of cooling-rate, thickness, reaction temperature by XRD, SEM, in-plane alignment, out-of-plane alignment, temperature-resistivity characteristics.

1. 서 론(Introduction)

산화물 고온 초전도체는 전기, 의료, 교통 등 산업전반에 걸쳐 넓은 응용가능성을 가지고 있으며 이를 위해서 초전도체의 선재화는 필수적이다. 그러나 선재를 포함한 벌크 초전도체의 경우는 가공성이 나쁘며 낮은 임계전류 또한 문제점으로 작용하고 있다. 초전도체의 소결시 결정입자들을 배향화 하는 것과 입계에 존재하는 제2상의 제거가 어렵다는점 들이 양질의 초전도체를 제조하는데 생기는 문제점이다. 이러한 문제를 해결해 나가기 위해 melt growth, QMG(Quench Melt Growth) 법 등이 사용되고 있으며 낮은 임계전류밀도등의 문제점들이 많이 해결되었으며 높은 값들이 보고되고 있다. 현재까지의 벌크초전도체에 대한 연구결과를 보면 용융 또는 부분용융과정을 거친 초전도체의 성질이 우수한 것으로 보인다.

본 연구에서는 MgO 단결정 위에 초전도후막을 인쇄하는 후막 제조기술을 개발함과 동시에 epitaxial한 막을 얻기 위한 공정조건을 확립하여 추후 초전도후막/중간층막/금속모재 연구의 기

초 데이터로 활용함을 목표로 하고 있다. 이와 함께 단결정 위에 배향화된 후막은 박막 보다 더 높은 전류 통과 능력을 부여할 수 있으므로 박막을 응용한 소자 혹은 새로운 응용이 가능하게 된다. 최종목표는 실용화가 가능한 배향된 장선 YBCO 초전도 후막 선재의 가공기술이므로 부분용융(partial melt)법을 주축으로 해서 여러 가지 금속모재를 사용한 실험을 진행하고 있으며 금속모재와 YBCO 초전도 후막의 반응을 막기 위해 필요한 중간반응방지막으로 MgO 등에 대한 연구또한 진행중에 있다. 최종적으로는 배향화 된 중간반응방지막 위에 초전도 후막을 배향화 하여야 하므로 이미 배향화된 단결정 MgO 위에서의 후막에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 YBCO 초전도체의 원료분말로 Y_2BaCuO_5(211), $BaCuO_2$(011) 및 CuO(001)이 사용되었다. 001 분말의 경우에는 구입한 원료를 그대로 사용하였지만 211과 011원료분말의 경우에는 고상반응을 이용하여 수 차례의 하소와 분쇄를 거친 후 합성하여 사용하였다. 이렇게 만들어진 211, 011, 001분말을 혼합하여 123의 조성을 갖는 혼합분말 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$(123)를 제조하였다. 직접 제조한 혼합분말을 사용하는 이유는 123분말에 비해 낮은 온도에서 액상이 생성되어 추후 재결정화가 일어날 때 배향도를 증진시키고 211의 입자가 구형으로 제조되어 pinning 효과를 증진시키기 때문이다.[1,2] 자세한 제조방법은 참고문헌에 나와있다.[3] 이 혼합분말의 초전도 특성은 여러 온도에서 소결한 후 temperature-resistivity를 측정하여 90K 이상에서 Tc를 볼 수 있었다. (그림1)

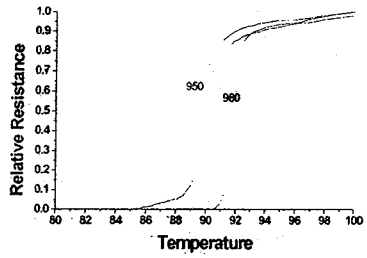

그림 1. 각 온도별로 소결된 시편의 R-T graph.

성질의 우수함이 확인된 혼합 분말을 3-D roller와 conditioning mixer를 사용하여 유기 바인더(대주정밀 DJB-7401)와 혼합하여 paste를 제조하였다. 제조된 paste는 screen printing법(200 ㎛ mesh size)을 이용하여 MgO 단결정 위에 횟수를 달리하여 인쇄하였다.

유기 바인더의 TG-DTA graph를 바탕으로 유기 바인더의 brun-out에 대한 실험을 진행하였으며 후막은 저온에서의 반응을 최소화 하기 위하여 반응온도에서 급열하는 방법으로 실험하였다.

반응온도와 냉각속도 등을 변수로 하여 여러 가지의 실험을 진행하였으며 완성된 시편의 형성상과 배향성은 X-ray diffractoemter(XRD), in-plane alignment, out-of-plane alignment를 이용하여 분석하였으며 미세구조는 광학현미경, 전자현미경 및 EDXS로 분석하였다.

2. 결과 및 고찰

그림 2는 3-D roller, conditioning-mixer를 사용한 paste 제조공정이 후막의 질을 향상시켰음을 보여주는 후막의 단면 전자현미경사진이다.

같은 횟수(3회)로 인쇄한 막임에도 불구하고 같은 배율에서 두께가 다른 것을 알 수 있으며 막의 밀도에서 현저한 차이를 보일 뿐 아니라 막의 표면 균일도 또한 향상된 것을 볼 수 있었다.

후막의 반응공정중 paste 제조시에 첨가된 유기 바인더가 제거되는 과정이 막의 밀도에 미치는 영향을 알아보기 위해 유기 바인더의 burn-out 실험을 진행하였다. 우선 유기 바인더의 TG-DTA를 바탕으로 발열 peak이 존재하는 온도를 찾고 이를 몇가지로 조합하여 실험을 진행한 후에 후막 단면의 차이점을 살펴보았으나 공정의 승온속도가 바인더를 제거하기에 충분히 느렸기 때문에(5℃/min) 온도에 따른 막의 차이는 발견할 수 없었다.

후막의 반응실험을 진행하기 위한 기초적 변수들(승온속도, 인쇄조건, paste 제조조건, paste 건조조건 등)이 정해진 후에 반응온도에 따른 실험을 진행하였다. 우선 액상이 생성될 수 있는 온도가 1000℃ 이상이므로 990℃, 1010℃, 1030℃, 1050℃을 반응온도로 정하였다.

그림 3은 후막의 반응온도에 따른 표면 저배율 현미경 사진이다.

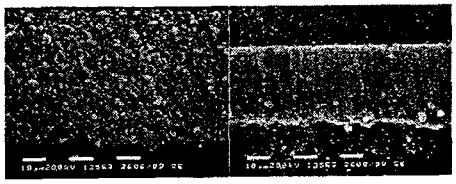

그림 2. 공정개선 전(좌),후(우)의 SEM images

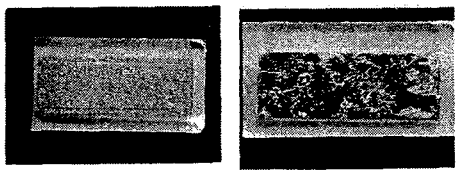

그림 3. 1010℃(좌)와 1030℃(우)에서 반응시킨 후막의 표면

액상의 생성으로 인해 표면의 변화가 관찰되는 온도는 1010℃에서 1030℃ 사이인 것으로 밝혀졌다.(990℃와 1010℃의 표면, 1030℃와 1050℃의 표면에서는 차이를 발견할 수 없음) 1010℃ 이하와 1030℃ 이상 시편의 XRD 분석 결과 표면 변화시 생긴 결정들은 123의 배향화된 결정임을 알 수 있었다.(그림 4) 그림 4를 살펴보면 (00l)면에 해당하는 peak이 강하게 보이고 있으며 약간의 불순물 peak들이 관찰된다.

1030℃ 이상에서 반응시킨 경우(1030℃, 1050℃) 후막의 배향화가 향상됨을 확인한 후 두께의 변화에 따른 배향화정도를 살펴보기 위한 실험을 진행하였다. 1~3회로 인쇄 횟수를 변화시키고 1030℃ 또는 1050℃에서 반응시킨 후에 XRD pattern을 비교해 보면 (그림 5) 두께가 얇은 경우의 상대 강도가 두꺼운 막보다 높은 것을 알 수 있다.

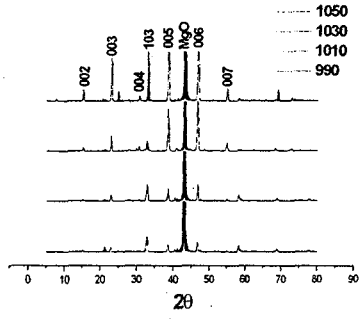

그림 4. 반응온도에 따른 후막의 배향화 정도

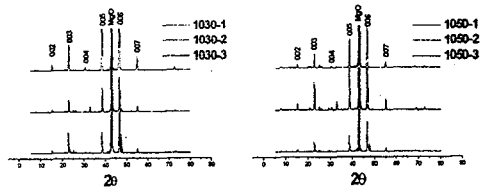

그림 5. 두께에 따른 후막의 배향화(1)

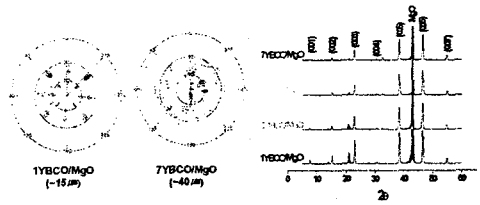

그림 6. 두께에 따른 후막의 배향화(2)

이러한 경향은 두께의 변화를 더 크게 (1회~7회) 해 보면 확실히 알 수 있으며 pole figure에서도 관찰 된다.(그림 6) 이는 두께가 두꺼워 짐에 따라서 기판의 배향성이 막에 미치는 효과가 줄어들었기 때문으로 생각된다.

$YBa_2Cu_3O_{7-x}$(123) 고온 초전도체의 입자는 판형으로 되어 있어서 판의 두께방향이 c-축이 되고 판의 면 방향이 a-b축이 된다. 그림 7은 1030℃에서 10분간 반응시킨 후 6℃/hr의 속도로 냉각시킨 후막의 편광현미경 미세구조 사진이다. 그림 7에서 보면 단결정과 평행한 판형결정들이 쌓여져 있는 sprial growth된 구조를 볼 수 있다. 이 미세구조는 일반적으로 MBE법으로 증착하여 c-축이 기판과 수직한 면으로 되어있고 a-b축이 기판과 평행한 면으로 되어 있는 epitaxial한 박막에서 일반적으로 관측할 수 있는 미세구조와 동일하다.

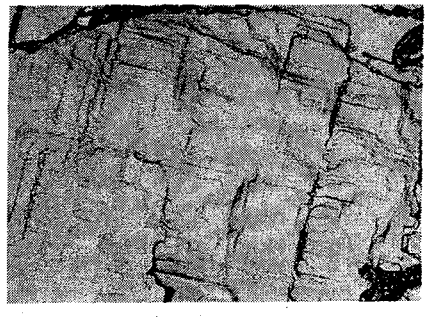

그림 7. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$(123) 입자의 편광현미경 사진

그림 8. 비이상적인 2차상의 편광현미경 사진

시편의 표면에는 결정화된 123상 외에 부분적으로 123와 맞지 않는 조성의 부분이 존재하는데 주로 011이나 001의 조성 등 yttrium이 없거나 부족한 조성으로 존재한다.(그림 8)

이러한 비이상적인 상들은 시편의 반응 후 냉각속도가 line component인 123가 생성되기에 너무 빠르기 때문에 미처 반응하지 못한 액상들이 고화되면서 생긴 상으로 보이며 냉각속도를 더 낮추어 주면서 해결해 나갈 수 있을 것으로 보인다.

4. 결론

본 실험에서는 기존에 사용되었던 방법과는 다른 경제적이며 낮은 온도에서 크기에 제한없이 두꺼운 고온 초전도 epitaxial 막을 제조하는 기술을 최종목표로 다루고 있다. 두께와 냉각속도, 반응온도등에 따라서 여러가지 양상을 보이고 있으며 각 경우에 대한 분석을 실시하였다. 아직 공정이 완성된 단계는 아니지만 추후의 공정 개선을 통하여 배향화가 완성된 후 금속모재 위에 입힌 배향화된 중간반응방지막 실험과 연계될 때에는 고 전류 응용분야에 사용될 수 있을 것으로 본다.

참고문헌

[1] T. H. Sung, et. al., Submitted to J. Mater. Sci. (1998)

[2] M. Murakami, et. al., Jpn. J. Appl. Phys. 28, 1189(1989)

[3] K. No, et. al., J. Mater. Sci. 26, 3593(1991)