

## CeO<sub>2</sub>첨가에 따른 YBCO 고온초전도 후막의 특성

### Characterization of YBCO HTSC-Thick film with addition of CeO<sub>2</sub>

윤기웅\*, 임성훈\*, 홍세은\*, 강형곤\*, 한용희\*\*, 한병성\*

(Ki-Woong Youn, Sung-Hun Lim, Se-Eun Hong, Hyeong-Gon Kang, Hyei-Yong Han, Byoung-Sung Han)

#### Abstract

To fabricate YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> thick film using diffusion process, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> and BaO+CuO as the material of substrate and the doping material were selected. CeO<sub>2</sub> in the doping material was mixed. As another doping material, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> was prepared for the comparison with BaO+CuO doping material. Each doping material was patterned on Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> substrate by the screen printing method and then was annealed above peritectic reaction temperature of YBCO with a few step. It could be observed by X-ray diffraction patterns and SEM photographs that through the diffusion process of the Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> and BaO+CuO, the YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> phase was formed. With an amount of addition of CeO<sub>2</sub>, the thickness of a formed YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> decreased..

**Key Words(중요용어)** : diffusion process, thick film, doping materials, SEM(scanning electron microscope), X-ray diffraction patterns

#### 제 1 장 서 론

고가의 박막제조장비를 사용하지 않고 경제성이 있는 기판의 선택과 함께 대면적의 막을 제작할 수 있을 뿐 아니라 두께의 제어가 용이한 후막제조법에 관한 연구가 요구되고 있지만 후막제작시 MgO 나 SrTiO<sub>3</sub>기판은 상대적으로 고가이고 그 제작할 수 있는 치수가 작기 때문에 실제적인 디바이스응용에 제한이 되고 있다. 알루미늄이나 실리콘 석영과 같은 기판을 사용할 경우 기판과의 상호확산으로 인한 반응의 문제점이 후막제작에 또 다른 어려움이 되고 있다.

본 연구에서는 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>초전도체의 포정반응물질인 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>과 액상성분을 기판과 도포물질로서 선택함으로써 도포물질과의 상호반응이 더 이상 중요치 않게 되고 기판과의 응집력을 향상시킬 수 있어 앞에서 언급한 문제점을 해결할 수 있었다.

선택한 두 물질의 포정은도부근에서 용융과정과

확산과정을 이용하여 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>후막을 제작하였고 확산을 통한 상호반응의 비교를 위해 다른 도포물질로서, 소결과정을 걸쳐 얻어진 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>로 도포하였을 경우와 비교 및 분석하였다.

후막공정에서 확산을 통해 형성된 막의 두께와 이에 따른 임계특성에 영향을 주는 파라미터로서 도포물질에 포함시킬 바인더양이나, 프린팅의 횟수, 스퀴지에 가하는 압력 등이 있지만 이들은 기본적인 후막제작을 위한 기술적인 문제로 몇번의 반복 실행을 통해 극복할 수 있다. 반면 도포물질과 기판에 첨가될 물질에 따라 형성될 막의 두께와 임계특성의 변화를 기대할 수 있다면 두께변화를 통한 임계특성을 제어할 수 있다는 점에서 이에 대한 연구는 가치가 있을 것으로 사료된다.

따라서 본 논문에서는 기판에 첨가물질로서 용융 공정에서 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>내에 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>상의 도입을 더욱 미세화하고 균일화시켜 주는 역할을 한 CeO<sub>2</sub>물질을 기판물질에 첨가하여 X선회절패턴과 전자현미경사진을 통해 형성된 상의 변화와 미세구조 및 형성된 막의 두께를 비교 분석하고자 한다.

\* : 전북대학교 전자정보공학부

\*\* : 한전전력산업구조조정실

Fax : 0652) 277-0918

E-mail : neptune@netsgo.com

#### 제 2 장 실 험 방 법

확산을 이용한  $YBa_2Cu_3O_x$  후막을 제작하기 위해  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말의 몰비가 1 : 1 : 1이 되도록 혼합하여 하소를 거친 다음 지름 15 mm, 두께 1.5mm 가량의 원형펠렛을 준비하였다. 이와 같이 준비된 원형기판위에 도포할 첫번째 물질로  $BaCO_3$ 와  $CuO$ 의 몰비가 3:5가 되도록 혼합하여 산소분위기에서, 860 °C와 900 °C로 각각 24 시간동안 하소한 후 이를 시브셰이커를 이용하여 미세하게 분쇄시켰다.

도포할 두 번째 물질은  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  분말로부터 Y, Ba, Cu 의 각 몰비가 1:2:3이 되도록 혼합한 후 산소분위기 920 °C에서 24 시간씩 2차례에 걸쳐 하소하여 준비하였다.

위에서 준비된 각각의 도포물질에 용질로 ethyle cellulose를 4wt%가량 첨가하여 isopropyl alcohol를 매개로 2시간에 걸쳐 균일하게 혼합되도록 밀링하였다. 이와 같이 균일하게 혼합된 분말에 용매로 n-butyl carbitol acetate 40wt%가량을 첨가하여 기판위에 도포할 끈끈한 점도를 갖는 페이스트를 준비하였다.

기판위에 입힐 패턴을 200메쉬 실크망에 형성시키기 위해 실크망에 감광액을 고루 입힌 다음 감광기를 통해 일정시간 감광시켰다. 감광된 실크망을 물로 세척한 후 건조기를 통해 건조시켰다. 마지막으로 실크망틀과 스쿼저를 이용하여 위에서 준비된 각각의 페이스트를  $Y_2BaCuO_5$  기판위에 프린팅을 실시한 후 열처리를 실시하였다.

### 제 3 장 결 과 및 고 찰

그림 1은 액상물질을 도포하였을 경우  $Y_2BaCuO_5$  기판에  $CeO_2$ 의 첨가에 따른 기판위에 성장된  $YBa_2Cu_3O_x$  후막의 표면사진을 보여주고 있다.

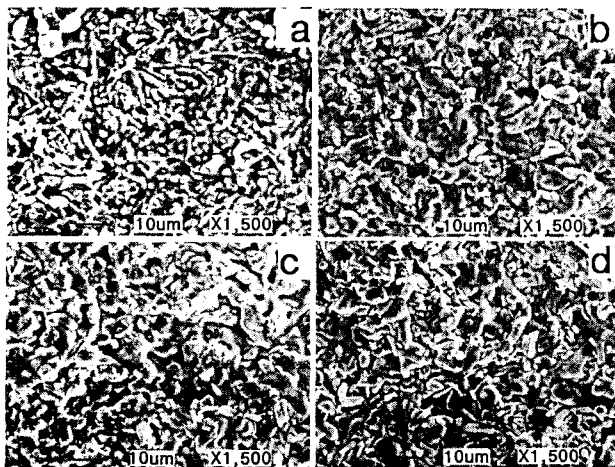


그림 1.  $Y_2BaCuO_5$  기판에  $CeO_2$  첨가에 따른 YBCO 후막표면의 전자현미경사진  
 (a)  $Y_2BaCuO_5 + CeO_2$  0wt%  
 (b)  $Y_2BaCuO_5 + CeO_2$  1wt%  
 (c)  $Y_2BaCuO_5 + CeO_2$  2wt%  
 (d)  $Y_2BaCuO_5 + CeO_2$  3wt%

그림 1-(a)에서는 액상성분과  $Y_2BaCuO_5$  기판의 확산에 의해 성장된 것으로 보이는 구상의  $YBa_2Cu_3O_x$ 을 관찰할 수 있다.  $CeO_2$  첨가량이 1wt%, 2wt%인  $YBa_2Cu_3O_x$  사진(그림 1-(b), 1-(c))에서는  $CeO_2$  첨가량이 증가됨에 따라 성장된 입자의 크기가 상당히 증가되는 것을 볼 수 있으며 전체적인  $YBa_2Cu_3O_x$  입자수는 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 그러나  $CeO_2$  첨가량이 3wt%인 표면사진(그림 1-(d))에서는 다시 입자크기가 감소하고 미반응한 상으로 보이는 입자들을 관찰할 수 있었다.

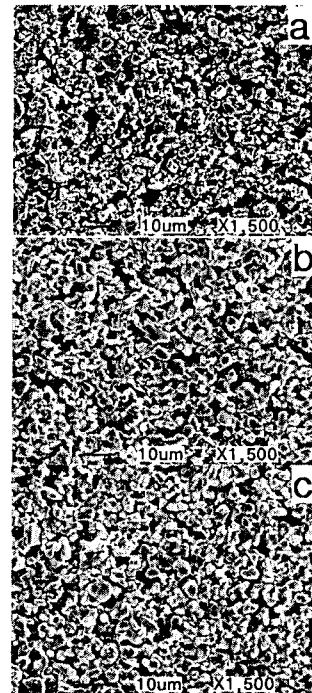


그림 2.  $Y_2BaCuO_5$  기판에  $CeO_2$  첨가에 따른 YBCO 후막표면의 전자현미경사진  
 (a)  $Y_2BaCuO_5 + CeO_2$  0wt%  
 (b)  $Y_2BaCuO_5 + CeO_2$  1wt%  
 (c)  $Y_2BaCuO_5 + CeO_2$  2wt%

그림 2는 조성비가  $YBa_2Cu_3O_x$ 가 되도록 혼합한 다음 하소과정을 거친 물질을 도포하였을 경우

CeO<sub>2</sub>첨가량에 따른 주사현미경사진을 보여주고 있고 비교적 거칠었던 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>입자들이 CeO<sub>2</sub>첨가량에 따라 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>초전도상 입자들사이의 결합이 향상되는 것을 관찰할 수 있다.

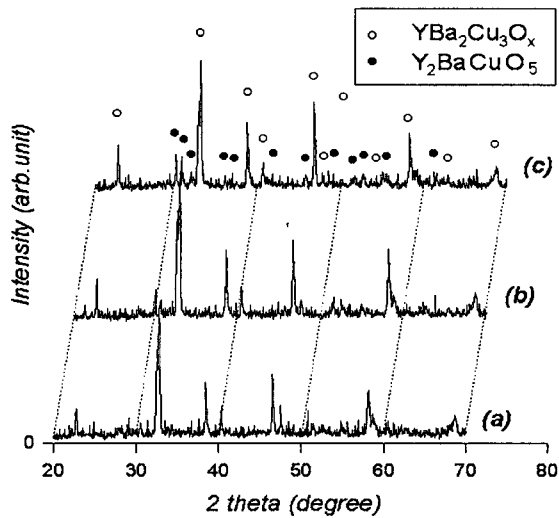


그림 3. 기판에 CeO<sub>2</sub>첨가량에 따른 YBCO후막의 X-ray 회절패턴  
 (a) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 1 wt%  
 (b) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 2 wt%  
 (c) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 3 wt%

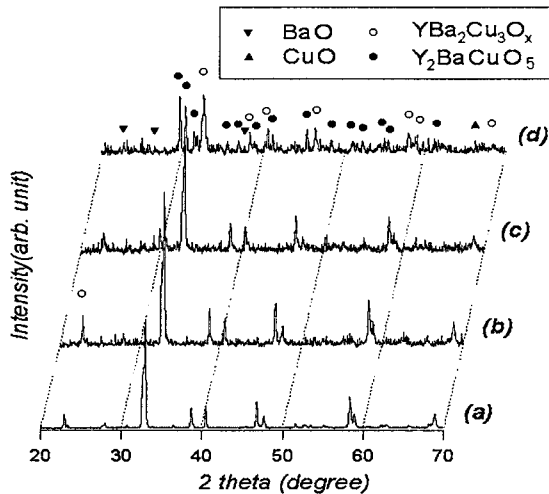


그림 4. Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>에 CeO<sub>2</sub>첨가량에 따른 YBCO 후막의 X-ray 회절패턴  
 (a) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 0 wt%  
 (b) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 1 wt%  
 (c) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 2 wt%  
 (d) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 3 wt%

그림 3은 액상물질을 도포하였을 경우 CeO<sub>2</sub>첨가량에 따른 X-ray 회절패턴으로 첨가량의 증가에 따라 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>에 해당하는 피크와 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>에 해당하는 피크강도가 증가되는 것을 관찰할 수 있다.

반면 하소과정을 거친 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>을 도포하였을 경우 X선회절패턴(그림 4)에서는 CeO<sub>2</sub>첨가에 따라 형성된 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> 상외에도 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>상과 BaO, CuO와 같은 액상물질의 피크가 생성되어 점점 증가되는 것을 볼 수 있다. 이는 이전의 용융법을 이용한 YBaCuO 초전도벌크 제조법에서도 보고되었던 것처럼 CeO<sub>2</sub>나 Pt첨가는 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>상 형성시 입계사이의 액상(BaO+CuO)과 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>상형성을 촉진시키고 미세화시켜 입계의 약결합을 향상시켜 준다는 보고와 일치함을 입증해 주는 결과이다. 그러나 3wt% 첨가시에는 과도한 액상과 Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>상의 분해로 형성된 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>상의 피크가 감소된 것으로 분석된다.

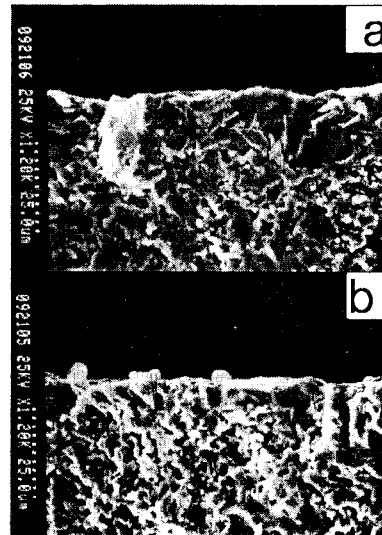


그림 5. 기판에 CeO<sub>2</sub>첨가량에 따라 형성된 YBCO 후막층의 주사전자현미경사진  
 (a) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 1 wt%  
 (b) Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> + CeO<sub>2</sub> 2 wt%

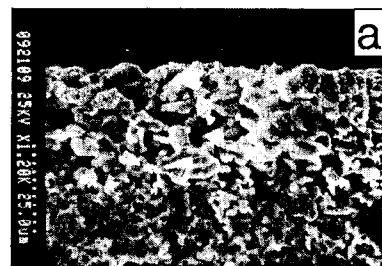




그림 6. 기판에  $CeO_2$ 첨가량에 따라 형성된 YBCO 후막층의 주사전자현미경사진  
(a)  $Y_2BaCuO_5 + CeO_2$  0 wt%  
(b)  $Y_2BaCuO_5 + CeO_2$  2 wt%

기판에  $CeO_2$ 첨가량에 따른  $BaO+CuO$ 와 기판의 확산두께변화에 대한 관찰(그림 5)에서  $CeO_2$ 첨가량이 1wt%인 시편보다 2wt%인 시편이 확산과정을 통해 생성된 막의 두께가 감소된 것을 볼 수 있다. 이는  $Y_2BaCuO_5$ 기판에  $CeO_2$ 첨가가 기판물질의 분해를 촉진시켜 도포물질과의 확산이 활발하게 일어나 형성된  $YBa_2Cu_3O_x$ 두께가 감소된 것으로 사료되며 이와 같은 사실은  $CeO_2$ 첨가량에 따른 X-ray 회절패턴과 주사전자현미경사진에서도 관찰할 수 있다.

그림 6은  $YBa_2Cu_3O_x$ 물질을 도포하였을 경우의 기판에  $CeO_2$ 를 0wt%, 2wt%첨가한 시편의 두께변화를 보여 주고 있다.  $CeO_2$ 를 첨가한 시편의 두께가 감소된 것을 볼 수 있지만 앞의 액상을 도포한 시편에 비해 도포물질과 기판과의 반응이 크게 이루어지지 않은 것을 볼 수 있으며 이는 도포물질이 완전한 YBCO조성을 갖는 물질이므로 기판과의 반응이 크게 일어나지 않은 것으로 생각된다. 따라서 도포물질로서 포정온도부근에서  $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도체의 분해물질인 액상을 선택하였을 경우 확산을 통한  $YBa_2Cu_3O_x$ 초전도체후막의 형성이 완전함을 볼 수 있고 본 연구를 통해 후막공정시 기판과의 반응으로 인한 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 제 4 장 결 론

고온초전도 박막제조시 어려움을 감소시키고 후막 제조시 기판과 상호반응으로 인한 문제점을 해결하기 위해 제조공정이 간단한 스크린 프린팅법을 이용하여 YBCO물질의 포정반응온도에서 두 물질인  $Y_2BaCuO_5$ 와 액상물질을 기판과 도포물질로 선택하여 YBCO고온초전도후막을 제작하였다.

또한 본 논문에서는 기판에 첨가물질로서 용융공정에서  $YBa_2Cu_3O_x$ 내에  $Y_2BaCuO_5$ 상의 도입을 더욱 미세화하고 균일화시켜 주는 역할을 한  $CeO_2$ 물질을 기판물질에 첨가하여 X선회절패턴과 전자현미경사진을 통해 형성된 상의 변화와 미세구조 및 형성된 막의 두께를 비교 분석하였다.

#### 감사의 글

※ 본 연구는 2000년도기초전력공학공동연구소 (과제번호 : 98-중기-04)연구비의 지원하에 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, "Superconductivity in the rare-earth-free Ti-Ba-Cu-O system above liquid-nitrogen temperature", *Nature*, vol. 332, no. 3, pp. 55-58, 1988.
- [2] T. Goto and A. Niimi, "Magnetic properties of superconducting Pb-Bi system alloy filaments produced by glass-coated melt spinning", *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 27, no. 2, pp. 209-213, 1988.
- [3] T. V. Filippov and Y. A. Polyakov, "Signal resolution of RSFQ comparators", *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 5, no. 2, pp. 2240-2243, 1995.
- [4] J. Kow, et al, "Observations of quasi-particle tunneling and Josephson behavior in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ /native barrier/Pb thin-film junctions", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, no.8, pp. 788-790, 1990.
- [5] R. Wilkins, M. Amman and R. E. Soltis, "Tunneling spectroscopy study of  $YBa_2Cu_3O_7$  thin films using a cryogenic scanning tunneling microscope", *Phys. Rev., B*, vol. 41, no. 13, pp. 8904-8911, 1990.