

# The Formation of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y123) and CuO Phases in Cu-sheath YBCO Thick Films

K. J. Kim<sup>\*,a</sup>, S. C. Han<sup>a</sup>, Y. H. Han<sup>a</sup>, N. H. Jeong<sup>a</sup>,  
H. J. Yun<sup>a</sup>, J. M. Oh<sup>a</sup>, H. R. Choi<sup>b</sup>, T. H. Sung<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Korea electric power research institute, Taejeon, Korea

<sup>b</sup> Pukyong National University, Pusan, Korea

Received 16 August 1999

## 동피복 YBCO 후막에서 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y123) 및 CuO상의 형성 기구

김경진<sup>\*,a</sup>, 한상철<sup>a</sup>, 한영희<sup>a</sup>, 정년호<sup>a</sup>, 윤희중<sup>a</sup>,  
오제명<sup>a</sup>, 최희락<sup>b</sup>, 성태현<sup>a</sup>

### Abstract

The formation behavior of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y123) and CuO phases in the heat-treated Cu-sheathed YBCO thick films was studied. The thick films were prepared by screen-printing method using  $BaCO_3$  and Y211 powders on Cu tapes. The screen-printed thick films were placed at the center of the tube furnace, heated to 930°C in air atmosphere and then maintained at the temperature for 60 sec - 300 sec. The microstructure and phases formed in the thick films were investigated by using optical microscope, X-ray diffraction (XRD) and SEM image analysis. During the heat treatment, partial melting occurred rapidly in the printed layers by peritectic reaction between CuO and precursor powders, and then YBCO superconducting phases nucleated from the Cu tapes and grew in a form of thick films.

*Keywords* : partial melting, Cu-sheath, YBCO thick films, screen printing

### I. 서론

Y-계열 초전도체는 고자기장 하에서도 높은 임계 전류 밀도( $J_c$ )를 가지는 장점으로 많은 연구 그룹들이 이를 전력 기기에 응용하기 위해 연구가 활발하게 진행중이다. 현재 Y-계열 초전도 선재 제조 공정은 주로 PLD(pulsed laser

deposition), sputtering 등과 같은 PVD(physical vapor deposition)법을 사용하고 있으며 [1-2], 이들 공정들은 우수한 물성의 YBCO ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ )막을 얻을 수 있다는 장점을 가진다. 하지만, 이들 공정은 vacuum process를 필요로 하고 금속 기판위에 배향성을 주기 위해서 RABiTS[3](rolling assisted biaxially textured substrate), IBAD[4](ion assisted deposition), ISD[5](inclined substrate deposition)등의 방법을 이용한다. 그러므로, 대량 생산을 하기 위해서는 공정

\*Corresponding author. Fax : +82 42 865 7534  
e-mail : jinie69@empal.com

절차가 복잡할 뿐만 아니라 비용 면에서도 단점들을 가지고 있다.

본 실험은 Cu 성분이 없는 전구체 분말을 Cu 기판에 입힌 후 열처리 시, Cu의 산화로 인해 생성되는 CuO를 Y123 상 형성에 필요한 성분의 공급원으로 이용하는 것이다. 게다가 screen printing법을 이용함으로써 진공 공정을 필요로 하지 않고 또한 추가적인 완충층을 증착시키지 않으므로 YBCO 초전도 선재 제조 공정 상의 단순화를 이룰 수 있어 경제적으로 효과적이다.

II. 실험방법

본 실험에서 사용된 금속 기판은 평균 두께가 0.3mm, 순도 99.9 %인 1 cm × 1 cm의 크기의 연마하지 않은 Cu 기판이다. 연마하지 않은 Cu 기판이 상대적으로 연마한 기판보다 산화물과 기판 간의 접착성이 더 우수하므로 [6] 미세 연마 공정은 생략하였다. 준비된 기판은 고순도 에탄올(순도 99.9 %)을 이용하여 초음파 세척기에서 1시간 동안 세척한 후 건조하였다.

Printing에 사용될 paste는 Y211 및 BaCO<sub>3</sub> 분말을 마노 유발로 적당히 분쇄한 후 결합제와 혼합하여 제조하였다. 결합제는 α-terpineol 67.5wt%, butyl carbitol 22.5wt%, Ethyl cellulos 10wt%를 혼합하여 hot plate로 가열하여 준비하였으며 원료분말과 결합제의 비는 7:3으로 유지하고 AR-250 paste 혼합기로 3분간 혼합한후 2분간 탈포하였다.

결합제와 혼합된 paste를 200mesh의 screen printing기로 도포하였으며 도포된 막의 두께는 약 15~20 μm이었다. 먼저 BaCO<sub>3</sub> paste를 2회 도

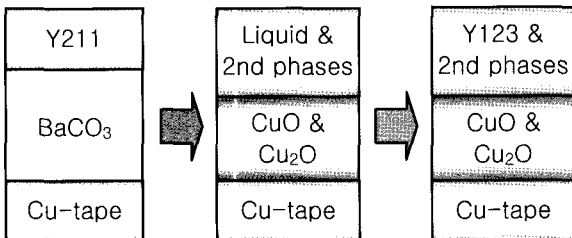


Fig. 1. Schematic diagram of the fabrication of YBCO superconductor on Cu substrate.

포한 다음 Y211 paste를 1회 도포하였다. Fig. 1은 본 실험의 개략적인 process를 나타낸 것이다.

열처리는 튜브 전기로(Lindberg blue M TF55030C)에서 Pt crucible을 이용하여 air 분위기에서 각각 60 sec, 90 sec, 120 sec, 180 sec 그리고 300 sec 동안 실시하였다. 열처리시 가열 및 냉각 방법은 급열 및 급냉으로 처리하였으며, 열처리한 막의 미세구조와 결정구조는 광학 현미경, XRD 및 SEM 등을 통하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 2는 930℃에서 각각 60 sec(a), 90 sec(b), 180 sec(c) and 300 sec(d)동안 열처리한 시편의 표면을 광학 현미경으로 관찰한 사진이다. Fig. 2의 (a)에서는 시편 표면에 아직 충분한 액상이 형성되지 못한 것을 볼 수 있고, (b)에서는 적당한 양의 액상이 형성되어 있는 것을 알 수

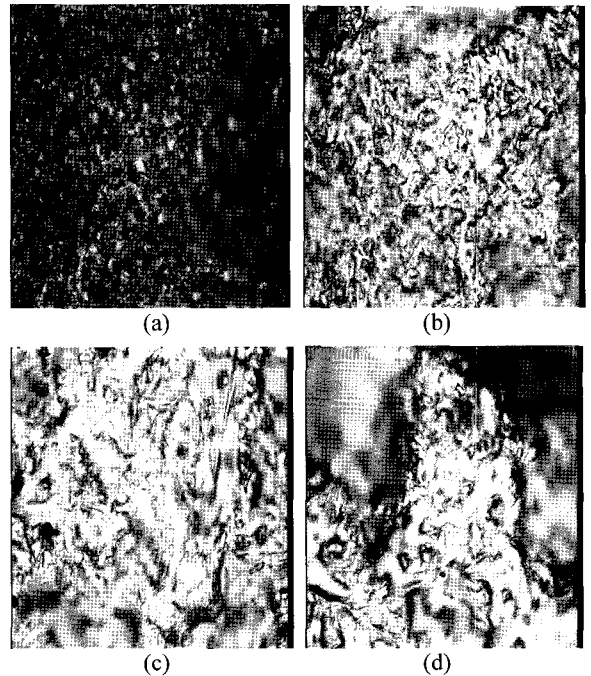


Fig. 2. Optical micrographs for the surface of thick films screen-printed the Y211 and BaCO<sub>3</sub> precursors on Cu plate and heat-treated at (a) 930℃ for 60sec, (b) 90sec, (c) 180 sec and (d) 300 sec in air, respectively.

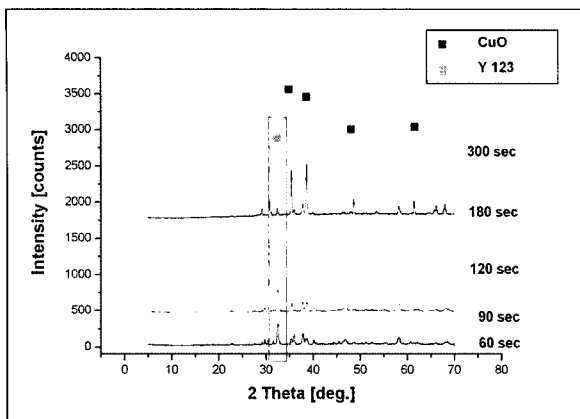


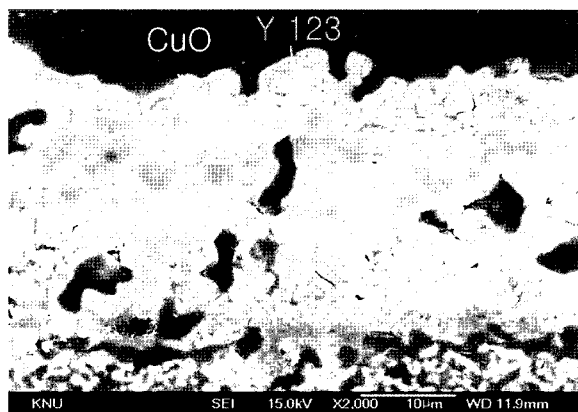
Fig. 3. XRD patterns of the thick film screen-printed using Y211 and  $BaCO_3$  precursors on a Cu substrate and heat-treated at  $930^\circ C$  for 60 sec, 90 sec, 120 sec, 180 sec and 300 sec in air, respectively.

있다. 하지만, (c)와 (d)에서는 표면에 과도한 양의 액상이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

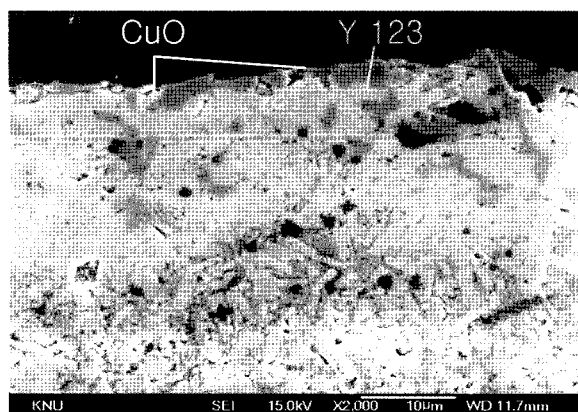
Fig. 3은  $930^\circ C$ , air 분위기에서 각각 60 sec, 90 sec, 120 sec, 180 sec 그리고 300 sec 동안 열처리한 시편의 XRD pattern이다. 60 sec, 90 sec 동안 열처리한 시편의 경우 Y123상의 peak이 나타나고 있으며, 특히 90 sec의 경우 상당히 뚜렷한 peak이 나타나고 있다. 또한 상대적으로 CuO의 peak은 낮게 나타나고 있다. 그러나, 120 sec 이후의 시편에서는 표면에서 Y123 상의 peak은 거의 나타나지 않고, 열처리 초반에 비해 상대적으로 CuO의 peak은 훨씬 증가하였다.

이것은 60 sec 동안 열처리한 경우 시편 표면에서 많은 양의 액상은 형성되지 않았으나 Y211과  $BaCO_3$  간의 반응에 의해서 partial melting이 내부에서 진행되어 Y123 상이 생성되었음을 보인다. 또한, CuO의 양도 상당히 적은 양이다. 90 sec의 경우는 60 sec의 경우보다는 partial melting이 더욱 활발하게 진행되었기 때문에 Y123의 peak을 더욱 뚜렷하게 관찰할 수 있었으며, CuO의 peak도 나타나고 있지만 60 sec동안 열처리한 시편과 거의 유사한 정도의 peak이 나타나고 있다.

하지만, 120 sec 이상 열처리한 경우에는 상대적으로 Cu의 산화가 충분히 이루어졌기 때문에 CuO 상이 현저하게 증가하였으며, 그에



(a)



(b)

Fig. 4. SEM image of screen printed thick film using the Y211 and  $BaCO_3$  precursors on Cu substrate and heat-treated at  $930^\circ C$  for 60 sec (a), 120 sec (b) in air.

반해 Y 123 상은 거의 나타나지 않고 있다. 또한, 열처리 시간이 증가할수록 CuO 상은 계속 증가하고 있다.

위의 Fig. 4는  $930^\circ C$ , air 분위기에서 60 sec(a), 120 sec(b) 동안 열처리한 시편의 절단면을 SEM을 통해 관찰한 것이다. Fig. 4의 (a)에서는 CuO 상이 시편 내부에 분포되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한 상대적으로 Y123 상들이 시편 표면 가까이에서 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 그에 반해 (b)에서는 이미 상당량의 CuO 상이 시편 표면에 까지 확산되어 형성되어 있는 것을 알 수 있다. Y123 상은 CuO 상 아래에 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 이는 시편 내부

에서 Cu의 산화로 인해 형성된 CuO 상들이 열처리 시간이 증가하면서 내부에서 외부로 확산되었기 때문이라 생각된다. 이러한 결과는 앞의 Fig. 3의 결과와 일치한다. 하지만, 열처리 시간이 증가함에 따라 CuO 상이 시편 내부에서 표면으로 확산되는 것은 아직 확실치 않기 때문에 앞으로 이에 대한 연구가 계속 진행되어야 할 것이다.

#### IV. 결론

본 실험은 Cu-free의 전구체 분말을 screen printing을 이용하여 Cu substrate에 초전도 후막을 제조하는 실험이다. 본 실험에서는 열처리 시 Cu의 폭발적인 산화를 이용하여 partial melting 상태를 형성함으로써 비교적 빠른 시간에 초전도 상을 생성하였고, 또한 CuO상의 생성 과정을 관찰하였다.

930°C에서 60 sec, 90 sec 동안 열처리한 경우에는 시편 내부에서 Y211과 BaCO<sub>3</sub> 간의 반응에 의해서 partial melting이 일어났고 그 결과 시편의 표면에서도 초전도 상인 Y123 상을 관찰할 수 있었으며 또한 CuO 상도 비교적 적게 나타났다. 특히 90 sec의 경우 시편 표면에 적당량의 액상이 생성되었고 상당히 많은 양의 Y 123 상이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 그에 반해, 120 sec 이상 열처리 한 경우에는 시편 표면에 과도한 양의 액상들이 생성되었고, 폭발적으로 발생하는 Cu의 산화로 인해 시편 표면 전영역에 걸쳐 과도한 CuO가 생성되었다. 이

러한 과도한 CuO 상의 생성은 열처리 시간이 증가할수록 현저하게 증가하는 것으로 나타났다. 게다가, CuO 상이 과도하게 생성됨으로 인해 시편 표면에서 상대적으로 Y123 상이 줄어드는 것으로 관찰되었다.

#### Acknowledgments

본 연구는 한국전력공사와 전력산업연구개발사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

#### References

- [1] K. Matsumoto, S. B. Kim, I. Hirabayashi, T. Watanabe, N. Uno, and M. Ikeda, *Physica C* 330, 150 (2000).
- [2] Y. Sato, K. Matsuo, Y. Takahashi, K. Muranaka, K. Fujino, S. Hahakuna, K. Ohmatsu, and H. Takei, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11, 3365 (2001).
- [3] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. specht, Q. He, B. Saffian, M. Parathaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales, and F. A. List, *Science*, 274, 755 (1996).
- [4] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, *Appl. Phys. Lett.* 60, 769 (1992).
- [5] K. Hasegawa, K. Fujino, H. Mukai, M. Konishi, K. Hayashi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, H. Ishii, and Y. Iwata, *Applied Superconductivity*, 4, 487 (1996).
- [6] H. S. Hwang, "Fabrication and characterization of screen-printed YBCO superconductors on Cu plates", a master's thesis, KAIST, 27-46 (2003).