

## YBCO 고온 초전도체 후막의 제작 및 특성 연구

정형진\* · 박홍순 · 이진국\* · 송진태

한양대학교 재료공학과

\*한국과학기술연구원 세라믹스부

(1990년 1월 4일 접수)

### Fabrication and Characterization of High $T_c$ $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Thick Films

Hyung-Jin Jung\*, Hong-Soon Park, Jeon-Kook Lee and Jin-Tae Song

Dept. of Materials Engineering, Han Yang University

\*Div. Ceramics, KIST

(Received January 4, 1990)

#### 요 약

Y-Ba-Cu-O 계 고온 초전도 후막의 제작과 후막의 특성에 영향을 미치는 인자들에 대해 관찰하였다. 초전도 원료 분말은 metal-nitrate 와 citric acid 의 혼합물로 부터 액상법으로 얻었으며, 일어진 초전도 분말의 입도는 0.3-1 $\mu$ m 였으며 초전도 후막의 두께는 30-35 $\mu$ m 였고 870-930 $^{\circ}$ C 사이의 온도에서 소결된 film 은 열처리 시간이 10분 이상 6시간 이하에서 모두 123조성의 orthorhombic 구조를 가지고 있으며 가장 전기적 특성이 좋았던 film 의 열처리 조건 및 전기적 특성치는 900 $^{\circ}$ C 산소분위기에서 1시간 소결한 후 1-3 $^{\circ}$ C/min 의 냉각 속도로 450 $^{\circ}$ C 까지 냉각한 후 450 $^{\circ}$ C 산소 분위기에서 1시간 소둔하여 노냉한 경우에 상온 비저항 값은 0.025 $\Omega \cdot$ cm,  $T_{c, onset}$  = 88 $^{\circ}$ K,  $T_{c, zero}$  = 63 $^{\circ}$ K 였고, 900 $^{\circ}$ C에서 6시간 소결한 후 위와 같은 조건으로 열처리한 경우 상온 비저항은 0.035 $\Omega \cdot$ cm,  $T_{c, onset}$  = 88 $^{\circ}$ K,  $T_{c, zero}$  = 76 $^{\circ}$ K 로 이와 같이 열처리 시간이 길어짐에 따라  $T_{c, zero}$  값이 향상된 것은 film 내의 결정립 간의 연결형 향상에 기인한 것으로 사료된다

#### ABSTRACT

The fabrication of Y-Ba-Cu-O films and experimental factors affecting to characteristics of films are studied in detail. Superconducting thick films are fabricated by the screen printing method. The metal-citrate precursors are obtained simply by mixing of metal nitrate with citric acid. The particle size of heat treated powders is approximately 0.3-1 $\mu$ m and the thickness of film is estimated as 30-35 $\mu$ m. According to the XRD analysis, the films sintered at 870-930 $^{\circ}$ C for 10min -6hr with P(oxygen)=1atm has the unique orthorhombic crystal symmetry indicating the 123 phase.

$T_{c, onset}$  is determined around 92-87 $^{\circ}$ K, but it shows semiconducting behavior probably due to the oxygen deficiency in the lattice, porosity and impurities in films. Extrapolated  $T_{c, zero}$  is estimated as 76-50 $^{\circ}$ K. For films sintered at 900 $^{\circ}$ C for 1hr, superconducting properties are observed with the room temperature resistivity

of  $0.025\Omega \cdot \text{cm}$   $T_{c, \text{onset}}$  at  $88^\circ\text{K}$  and  $T_{c, \text{zero}}$  at  $63^\circ\text{K}$ .

## 1. 서 론

고온 초전도체가 발견된 이래로  $T_c$ 가  $90^\circ\text{K}$  이상인 Y계<sup>1)</sup>, Bi계<sup>2)</sup>, Tl계<sup>3)</sup> 고온 초전도체가 개발되어 고온 초전도체의 응용에 밝은 전망을 주고 있다. 고온 초전도체를 실용화 하기 위해서는 아직 해결해야 할 문제들이 많이 있으나 이를 위한 기초 연구가 많이 이루어지고 있으므로 곧 해결되리라 생각된다. 고온 초전도체를 응용하기 위해서는 고온 초전도체의 선재화<sup>4)</sup> 및 박막화<sup>5)</sup>가 필요한데 선재화는 산화물 고온 초전도체가 취약하여 기계적 강도가 낮고 가공성이 없으며 다공성으로 인해 임계 전류밀도가 극히 낮아 앞으로 더 많은 연구가 필요하다. 따라서 고온 초전도체의 응용 가능성이 가장 큰 분야는 전자 device로 응용할 수 있는 박막 분야이다. Y계가 Bi계나 Tl계보다 비교적 많은 연구가 진행되어 그것의 결정 구조나 초전도 특성이 잘 알려져 있으므로 초전도체의 선재화 및 device 응용 연구에 Y계 초전도 film이 더욱 유리하다. 그런데 박막에 관한 연구는 많이 행하여졌으나 후막에 관한 연구는 그리 많지 않다. 초전도 film을 제조하는 방법은 molecular beam evaporation, sputtering, MO-CVD 등이 있으나 이들 방법들은 모두 고도의 기술과 고가의 장비가 필요하다. 이런 방법들 외에도 dip coating, spinning, spraying, screen printing<sup>6-15)</sup> 방법으로 간단하고 값싸게 초전도 film을 제조할 수 있는 장점이 있다. 특히 screen printing법의 경우 electronic circuit, microwave circuit patterns device 등을 직접 printing하여 만들 수 있으며 별도의 식각작업이 필요치 않다.

본 연구에서는 screen printing법으로  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (이후 YBCO) 고온 초전도 후막을 형성시키고 초전도 특성에 영향을 미치는 인자들에 관해 관찰하였다. 우수한 특성의 초전도막을 제조하기 위해서는 균질한 입도의 분말이 필요한데 전통적인 고상법 보다는 액상법에 의해 원료를 제조할 경우 이런 조건들을 만족시킬 수 있으므로 액상법에 의해 원료 분말 및 선재를 제조하였으며<sup>26)</sup>, 기판의 선택이 초전도 film의 특성에 크게 영향을 미치므로<sup>13,14)</sup> 기판의 선택이 중요하다. 기판의 선택기준은 우선 film과 반응하여 film의 특성에 악 영향을 덜 미쳐야 하며 film과 기판 사이의 접합성이 좋아야 한다. 또한 더 나아가서 기판 자체의 가공성이 좋은 것을 선택해야 한다.

기판으로서의 구리의 장점은 첫째, 구리가 YBCO와 전혀 다른 물질이 아니기 때문에 YBCO 상의 특성에도 다른 기판보다 덜 영향을 미치며, 둘째, 기판 자체의 가공이 용이하고 구하기 쉽다. 따라서, 본 연구에서는 기존에 연구된 적이 별로 없는 구리 기판을 사용하여 초전도 film을 제작하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. Paste 제조

Citrate process 원료를 합성할 때 출발 물질로 Aldrich사 제품인 순도 99.99%인  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 99%인  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 98%  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 를 Y : Ba : Cu의 몰비가 1 : 2 : 3이 되도록 칭량하여 각각을 용해시킬 수 있는 최소량의 증류수에 녹여 혼합하였으며 혼합된 용액과 Avondale laboratory의 citric acid를 몰비로 4.33몰, 8.66몰, 12.99몰 용해시켜 혼합하였다. 이렇게 혼합된 용액의 pH를 암모니아수로 조절하였다. 만들어진 용액을  $50^\circ\text{C}$ 에서 rotary evaporator로 증발시키고,  $60^\circ\text{C}$  hot plate에서 대부분의 수분을 증발시켜 겔을 만들었다.

Citric acid, pH에 따른 겔의 상태를 Table 1에 보았다. precursor의 제조 조건은 citric acid II의 pH8로 정하였다. 건조된 겔을 Du Pont사의 thermal analyzer R-951에서 분석기에서  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  가열 속도로 산소분위기에서 상온으로부터  $1000^\circ\text{C}$ 까지 승온시켰다. 이때 산소의 flowing rate는  $150\text{ml}/\text{min}$ 으로 하였다. precursor의 열분석 결과에 따라  $400^\circ\text{C}$  공기중에서 3시간 동안 열처리하였다. 이때 metal citrate가 분해하면서 가스가 발생하며, precursor가 분해하면서 상당한 부피 팽창이 일어나기 때문에 큰 애자 도가니에서 열처리 하였으며,  $400^\circ\text{C}$  열처리 후 얻어진 분말을 mortar에서 분쇄하여 알루미늄 도가니에 넣어  $900^\circ\text{C}$  공기중에서 10시간 동안 열처리하고 다시 산소 분위기에서 7시간 열처리한 후  $450^\circ\text{C}$ 에서 6시간 산소 annealing한 후 서냉하였다. 이 분말이 YBCO 단상임을 확인한 후 slurry를 이물 정도의 에탄올을 섞어 5시간 ball milling한 후 건조시켜 분말을 얻어 건조된 분말을 mortar로 grinding하여 n-buthyl carbitol acetate와 ethyl cellulose를 각각 55.8, 40.8, 3.4% 혼합하여 paste를 제조하였다.

Table 1. Precursor 제조과정의 상태

pH	Citric acid I (4.33mol)				Citric acid II (8.66mol)				Citric acid III (12.99mol)			
	4	6	8	10	4	6	8	10	4	6	8	10
Rotary- evaporation 드중 침전물 또는 결빙	없음	없음	없음	흰색침전 (시간이 경과함에 따라 없어진)	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
Hot plate에서 heating 후 Gel 상태	큰거품이 일고 점 도가높은 Gel. 밑 바닥에 결정있음	점도가 매우높고 질게늘어 짐 침전물 없음.	점성이 높음. 침전있음	점 성 이 높음. 침전있음	그에비해 점성이 낮음. 침전물 있음.	푹 음 침전물 없음	푹 음 침전물 없음	푹 유 침전물 없음	푹 음 침전물 있음	푹 음 침전물 없음	얇은구름 큰구름 색의 침 전물 없음	불투명 침전물 없음
Gel 의 투명성	투 명	불투명	불투명	불투명	클투명	투 명	투 명	빈투명	투 명	투 명	불투명	불투명
Vacuum drying 후 precursor 의 상태	거름처럼 부풀어 오름	거름처럼 부풀어 오름	거름처럼 부풀어 오름	거름처럼 부풀어 오름	바닥에 늘어붙음	바닥에 늘어붙음	바닥에 늘어붙음	바닥에 늘어붙음	바닥에 늘어붙음	바닥에 늘어붙음	불투명하 게 많이 튀어있음	불투명 하게 많이 튀어있음

2.2. 후막형성

두께 150 $\mu$ m 인 순도 99.8% 이상의 상용 구리 strip 과 산화구리 strip 위에 200mesh screen 으로 paste 를 printing 하여 막을 형성시키고 이것을 100 $^{\circ}$ C oven 에서 1 시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료를 10 $^{\circ}$ C/min 승온 속도로 850, 870, 900, 930 $^{\circ}$ C에서 산소 분위기로 10, 60, 360분간 소결하여 450 $^{\circ}$ C 까지 2 $^{\circ}$ C/min. 속도로 냉각하여 450 $^{\circ}$ C에서 30분간 유지 후 로냉하였다. Fig.1에 900 $^{\circ}$ C 산소 분위기에서 1시간 소결시켜 제작한 film 의 단면 광학 사진을 보였다. 형성된 YBCO film 의 두께는 30-35 $\mu$ m 정도였고 구리 기판은 완전히 산화되었고 기판 중앙부에 pore 들이 모여있는데 구리 기판의 산화가 표면에서 시작되어 안쪽으로 산화되어 들어오기 때문에 중앙부에 pore 들이 모인 것이다.

2.3. 특성측정

제작된 모든 시료들을 Cu K $\alpha$  X-선 분석을 통해 YBCO 상인 film 의 형성 여부 및 기판과 film 간의 반응에 의한 불순물의 형성 여부를 확인하였고 시료들의 표면을 JEOL 사 JSM-35CF Scanning electron microscope 를 통해 관찰하였으며 형성된 film 의 두께 및 기판과의 반응을 관찰하기 위하여 단편을 호마이카로 mounting 한 후 SiC paper #800, #1000, #1200으로 연마하고 6 $\mu$ m 와 1

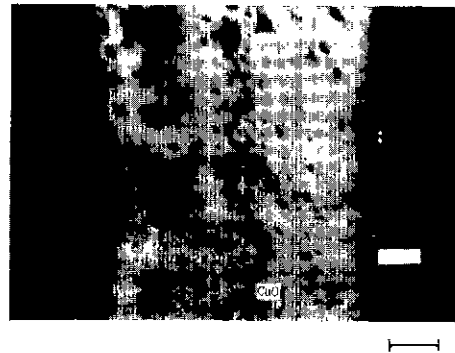


Fig.1. Cross sectional view of YBCO thick film produced by screen printing. (bar=30 $\mu$ m)

$\mu$ m 입도의 알루미늄으로 미세 연마하여 광학 현미경과 SEM 으로 단편을 관찰하였다.

제작된 막의 온도에 따른 저항은 4단자법으로 측정하였다. 전극은 은으로 형성하였고, 전기 이저항은 측정 시편에 50 $\mu$ A 의 직류 정전류를 가하고 상온에서 액체 질소 온도까지 냉각시키면서 중앙의 두 전극 사이의 측정 전압이 감소하기 시작하는 온도를 T<sub>c, onset</sub>으로 결정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 열분석 결과

Fig.2의 열분석 결과, 130°C에서의 흡열 peak는 수분의 증발에 따른 것이며, 228°C의 발열 peak는 Cu-citrate와 Y-citrate의 분해, 368°C의 발열 peak는 반응을 하고 남은 citrate의 분해에 의한 것으로 생각된다. 이것은 Emanuel<sup>15)</sup>의 보고와 일치한다 또한 TGA 결과에 의하면 200-500°C 사이에서 대부분의 무게 감량이 일어나며 900°C까지 79% 정도의 무게 감량이 일어났다 따라서 초전도 film의 제작에 사용된 원료 분말은 무게 감량과 Y, Ba, Cu-citrate가 완전히 산화되어 초전도체의 조성을 갖도록 하기 위하여 910°C 산소 분위기에서 16시간 열처리하여 123단상이 된 분말을 사용하였다.

#### 3.2. 분말과 페이스트

건조된 precursor gel을 910°C 산소 분위기에서 16시간 열처리한 후 450°C에서 6시간 산소 소둔하여 만든 powder

의 입도는 0.3-1 $\mu$ m 정도였으며 SEM과 XRD를 통해 YBCO 단상임을 알았다. 또한 paste를 100°C에서 건조한 후 열처리 하여 얻은 powder의 XRD결과를 원료분말의 XRD결과와 함께 Fig.3에 나타내었다. paste를 열처리 하여 얻은 powder의 XRD결과만을 보면 123단상임을 알 수 있었으나 열처리가 끝난 뒤에 paste의 무게 변화를 조사한 결과 위의 열처리로는 binder가 완전히 제거되지 않았음을 알았다. 즉, 100°C 건조 후 약 25.3%의 무게 감소가 있었으며 900°C 열처리가 끝난 후까지 총 32.5%의 무게 감소만이 일어났다. 따라서 paste내 binder의 총 무게 분율이 44.2%였으므로 약 12% 정도가 열처리 후에도 남아 있음을 알 수 있다. 이와 같이 binder가 완전히 제거되지 않은 것은 paste의 열처리 조건을 film의 열처리 조건과 같게 하였기 때문에 상대적으로 열처리 시간이 짧았던 데 그 원인이 있다고 생각되며, 충분히 열처리 하면 organic-binder resin은 원긴히 제거될 것으로 생각된다. 또한 X-선 분석 결과에서 각 peak들의 상대적 intensity는 Wong-Ng<sup>16)</sup> 등의 보고와 일치하고 있으나 (103), (200), (213)번의 peak의 분리가 명확하지 않다 이렇게 peak들의 분리가 명확하지 않은 것은 열처리 하는 동안 산소의 flowing rate가 낮았고 paste의 열처리 시간이 너무 짧았기 때문으로 사료된다.

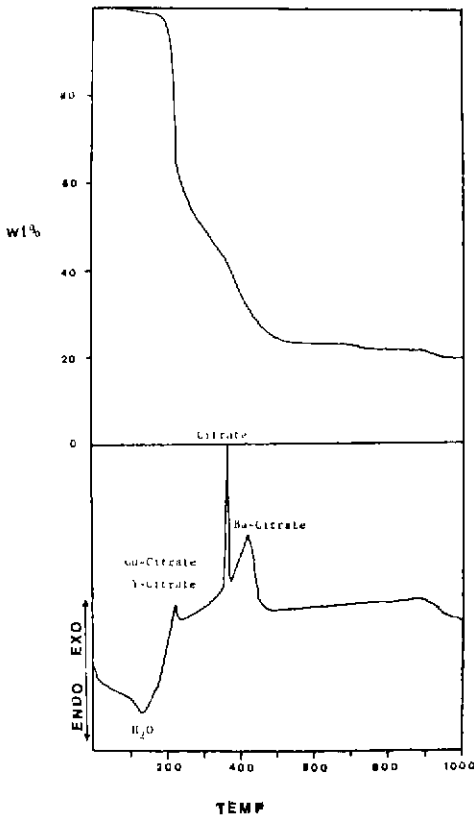


Fig.2. TGA and DTA data of YBCO precursor.

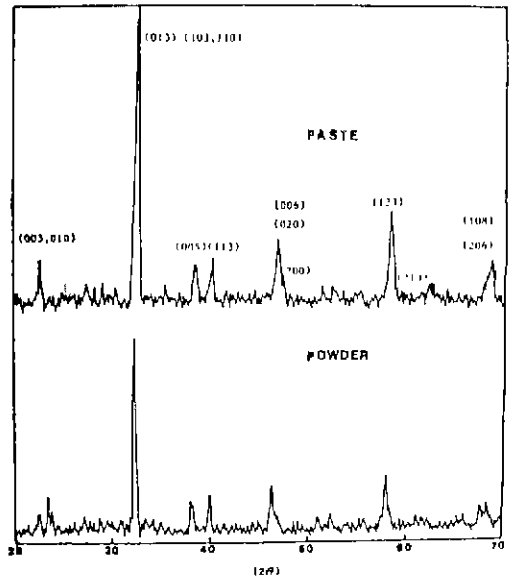


Fig.3. XRD patterns of YBCO powder and paste sintered at 910°C in oxygen atmosphere for 16 hr and 1hr respectively.

3.3. 후막의 결정학적 특성

850°C에서 10분간 소결된 film은 YBCO 상이 존재하고 있으나, 상형성이 완전히 이루어지지 않았으며 1시간 소결된 film과 6시간 소결된 film은 YBCO 상의 형성이 이루어졌음을 알 수 있다. 850°C에서 소결된 시편들 역시 3개의 주 peak인 (103), (200), (213) 면의 peak의 분리가 명확하지 못한 것은 Wong-Ng<sup>17)</sup>와 Gallogher<sup>18)</sup> 등의 보고에 의하면 초전도체 내의 산소량이 부족하기 때문이다. 또한 소결 시간이 길어짐에 따라 peak의 intensity가 다시 작아지고(003), (103), (005)면의 peak들이 없어졌

는데 이것은 소결 시간이 길어짐에 따라 초전도 film과 기판과의 반응에 의해 초전도상의 분해가 일어난 것이 그 원인으로 생각된다. 그런데 X-선 분석 결과에 기판과의 반응에 의한 불순물의 peak가 잘 나타나지 않았는데 이는 생성된 비초전도체 물질인 불순물의 양이 적었기 때문이다.

870°C에서 소결된 film의 결정상도 1시간 소결된 film의 peak intensity가 가장 크며 peak들의 분리도 명확하다. 따라서 1시간 소결된 film의 YBCO 상 형성이 가장 많이 된 것을 알 수 있으며 6시간 소결된 film의 peak intensity가 감소하고 peak의 분리가 분명치 않은 이유는 전술된 바와 같이 기판과의 반응에 의한 것이다. Fig.4의 900°C에서 10분 소결된 film의 X-선 분석 결과도 870°C에서 제작된 film과 같은 경향을 보이고 있으며 Fig.5의 900°C, 6시간 열처리 된 film에서  $2\theta=35.8$ 에 CuO peak가 나타났다. 열처리 시간이 길어짐에 따라 초전도 film과 기판 사이의 반응층의 두께가 두꺼워지므로서 표면부까지 CuO가 나왔기 때문이다. Fig.4, 5의 930°C에서 소결된 film의 X-선 분석 결과도 비슷한 경향을 보이고 있다. Fig.6은 각각의 소결 온도에서 1시간 동안 소결한 film의 X-선 분석 결과로 실험 조건 중 소결 온도가 높아짐에 따라 peak의 intensity가 증가하고 peak의 분리

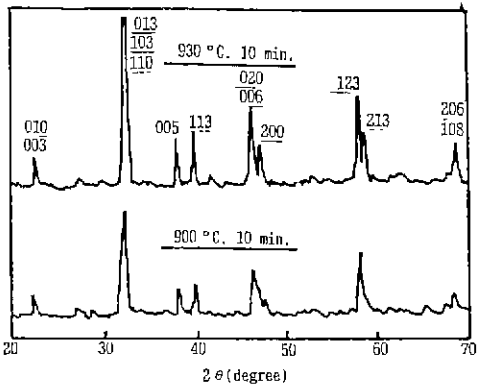


Fig.4. XRD patterns of YBCO films sintered at 900, 930°C in oxygen atmosphere for 10min and annealed at 450°C for 1hr in oxygen atmosphere.

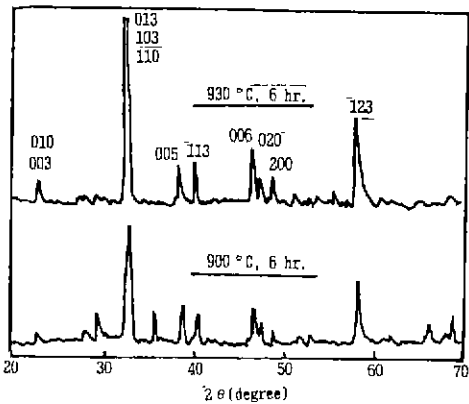


Fig.5. XRD patterns of YBCO films sintered at 900, 930°C in oxygen atmosphere for 6hr and annealed at 450°C for 1hr in oxygen atmosphere.

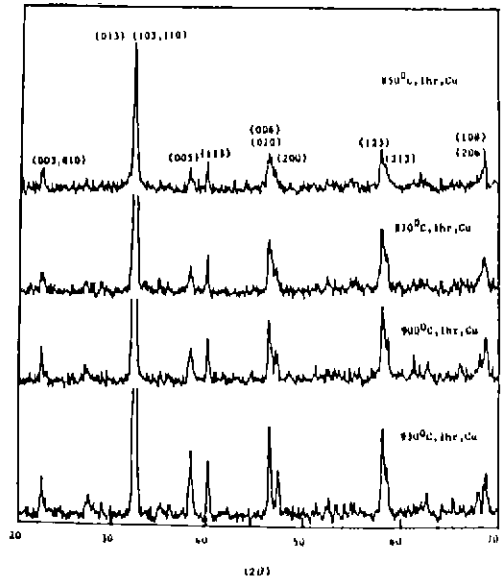


Fig.6. XRD patterns of YBCO films Heat treatment conditions are indicated in figure.

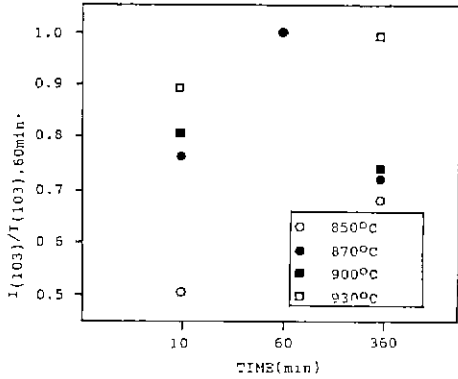
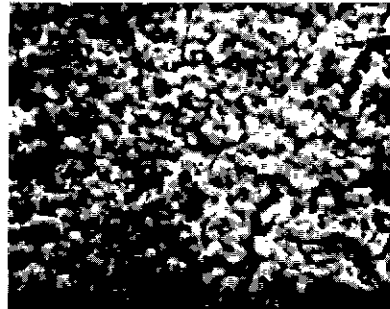


Fig 7 Intensity of (103) peaks of YBCO film versus sintering times at different temperature.

가 분명해지는 것으로 보아 YBCO 상 형성이 잘 됨을 알 수 있다. Fig.7은 각각의 소결온도에서 1시간 동안 소결된 film의 (103)면의 peak intensity를 1로 하고 10분, 6시간 동안 소결된 film의 (103)면의 peak intensity의 상대값을 표시한 것이다. 일반적으로 X-선 peak의 intensity는 물질의 양과 밀도에 비례하기 때문에 1시간 동안 소결된 film의 YBCO 상의 양이 가장 많다는 것을 알 수 있다.

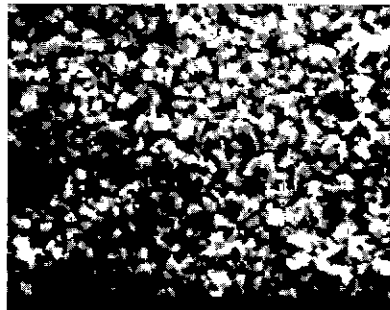
### 3.4. 후막의 전기적 특성 및 미세구조

Fig.8의 870, 900, 930°C 산소 분위기에서 1시간 동안 일커리하여 제작한 film의 미세조직 및 EDX 결과를 보면 900°C에서 일커리된 film의 조성이 (123)조성에 가



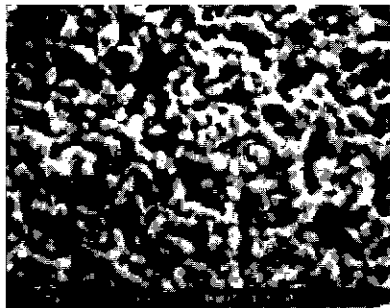
YBCO-870

	wt %	AT %	% S.E
Y L	12.10	12.79	3.19
BAL	53.62	36.82	1.12
CUK	34.08	50.39	1.07
	100.00		



YBCO-900

	wt.%	AT.%	% S.E.
Y L	14.50	15.17	2.83
BAL	51.27	34.73	1.14
CUK	34.22	50.10	1.05
	100.00		



YBCO-930

	wt.%	AT.%	% S.E.
Y L	13.42	13.89	3.00
BAL	50.50	33.84	1.17
CUK	36.08	52.27	1.04
	100.00		

Fig.8. Microstructure and EDX data for sintered at 870, 900, 930°C for 1hr in oxygen atmosphere.

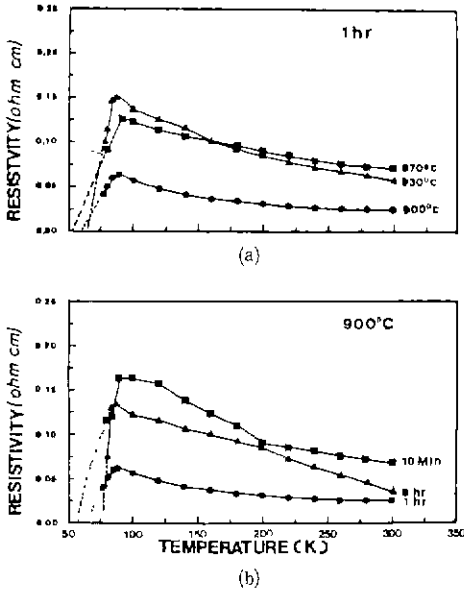


Fig. 9. (a) Temperature dependence of resistivity for samples sintered at different temperature for 1 hr in oxygen atmosphere  
(b) Temperature dependence of resistivity for samples sintered at 900°C for indicated times in oxygen atmosphere.

가움을 알 수 있으며 Fig. 9의 900°C에서 열처리 된 film의 전기적 특성이 가장 좋은 이유를 설명할 수 있다. Fig. 9. (a)는 870, 900, 930°C에서 1시간 소결된 film의 온도에 따른 저항 곡선으로 normal state에서 모두 반도체적 거동을 보였으며 저항이 낮아지기 시작하는 온도인  $T_{c, onset}$ 은 870°C에서 소결된 film의 경우 92°K, 900, 930°C에서 소결된 film의 경우 88°K였으며, 온도에 따른 저항곡선을 외삽하여 저항이 zero가 되는  $T_{c, zero}$ 값을 구한 결과를 Table 2에 나타내었다.

그림에서 900°C에서 소결된 film의 상온 비저항 값과

$T_{c, onset}$ 에서의 비저항 값 등 전기적 특성이 870, 930°C에서 소결된 film에 비해 우수하였는데 이는 930°C에서 소결된 film이 YBCO 상이 가장 많기 때문에 가장 좋으리라고 예상했던 것과는 다른 결과를 보이고 있는데 이 원인은 확실하지는 않지만 소결 온도가 높아짐에 따라 film 표면부의 YBCO 상의 양은 더 많지만 기판과의 반응이 활성화 되어 반응 층의 두께가 두꺼워졌으며 저항 측정시 전극 형성에 사용된 silver paste가 film 내부까지 스며들어 측정된 비저항 값이 표면 물질의 비저항 값이 아닌 film 내부의 비저항이 측정된 것으로 생각된다. Fig. 9, (b)에는 전기적 특성이 가장 우수하였던 900°C에서 소결된 film들의 온도에 따른 전기 비저항 값을 보이고 있다. X-선 분석 결과에서 예상 했던 마와 같이 1시간 동안 열처리 된 film의 전기적 특성이 가장 우수하였으며 6시간 동안 열처리 된 film은  $T_{c, onset}$ 이후 온도가 낮아짐에 따라 저항이 급격히 감소하고 있는데 이것은 열처리 시간이 길어짐에 따라 결정립의 성장으로 결정립들 사이의 연결 향상에 기인한다고 생각된다. 즉, 결정립들 사이의 연결성이 향상

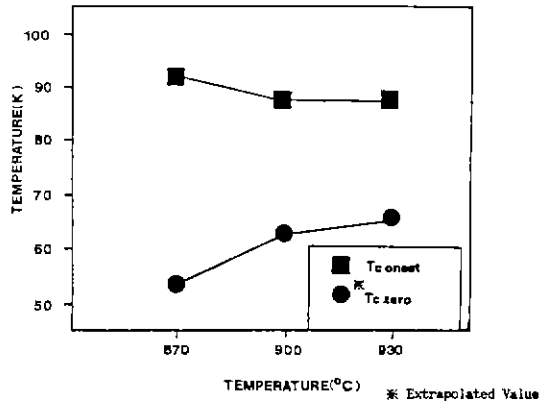


Fig. 10.  $T_c$  of YBCO films as a function of sintering temperature in oxygen,  $\Delta T = T_{c, onset} - T_{c, zero}$ .

Table 2. Characteristics of YBCO Film Sintered at Different Temperature and Annealed at 450°C for 1hr in Oxygen Atmosphere.

Temp.	850°C			870°C			900°C			930°C		
	$\rho$ ( $\Omega$ cm)	$T_c$	$T_{zero}^*$	$\rho$ ( $\Omega$ cm)	$T_c$	$T_{zero}^*$	$\rho$ ( $\Omega$ cm)	$T_c$	$T_{zero}^*$	$\rho$ ( $\Omega$ cm)	$T_c$	$T_{zero}^*$
10min	0.387	.	.	0.144	.	.	0.068	88K	54K	0.024	86K	65K
1hr	0.256	.	.	0.071	92K	54K	0.025	88K	63K	0.058	88K	66K
6hr	0.026	86K	69K	0.087	92K	50K	0.035	88K	76K	.	.	.

\* Extrapolated Value  $T_c$  is onset temperature.

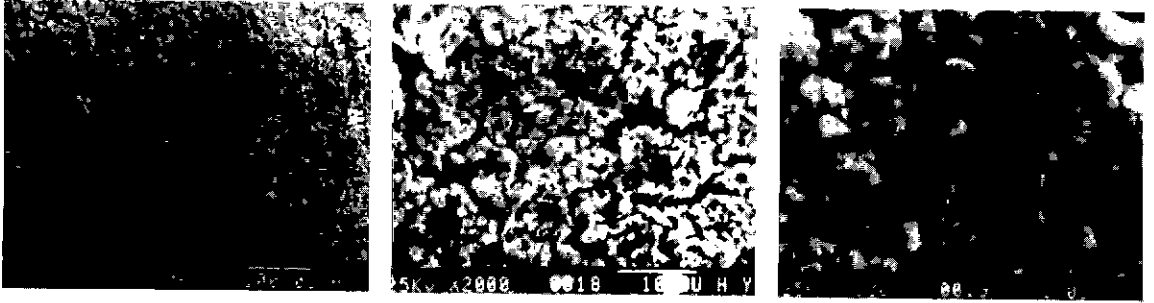
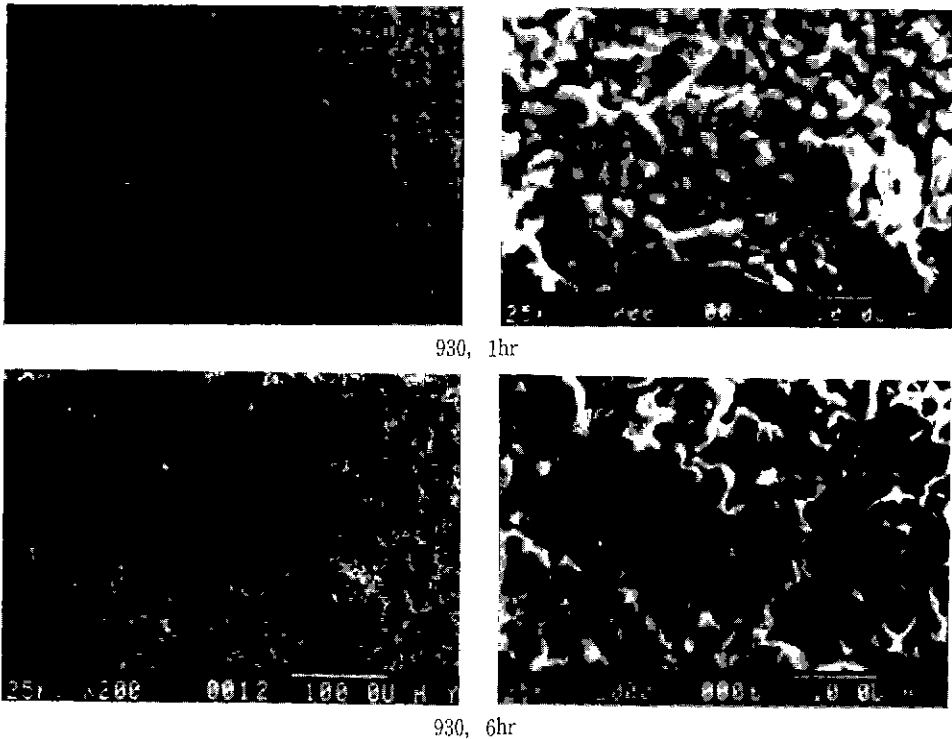


Fig. 11. Microstructure of YBCO film, sintered at 900°C for 1hr in oxygen atmosphere and annealed at 450°C for 1hr in oxygen atmosphere

됨에 따라 film의 치밀화가 이루어지는데, Jin<sup>19)</sup> 등에 의하면  $T_{c, onset}$ 과  $T_{c, zero}$ 사이의 간격인  $T_c$ 의 감소는 치밀화와 결정립들의 배향화에 의해 개선된다고 보고하였다. 본 실험에서 제작된 film의 결정립의 배향화는 일어나지 않았으므로 저항의 급격한 감소는 결정립 사이의 연결성의 향상에 의한 것이다

Table 2에는 각각의 소결 온도 및 시간에 따른 film의

상온저항,  $T_{c, onset}$ , 의심된  $T_{c, zero}$ 값을 나타내고 있다. 870°C, 900°C에서 열처리된 film은 1시간동안 열처리된 film의 전기적 특성이 10분, 6시간 열처리된 film보다 우수하였고 930°C에서 열처리된 film은 10분간 열처리된 film의 상온 저항값이 1시간 동안 열처리된 film의 비저항 값에 비해 더 낮았는데 이는 열처리 온도가 높아짐에 따라 기판과 film과의 반응이 활성화되어 반응층의 두



930, 1hr

930, 6hr

Fig. 12 Microstructure of YBCO film, sintered at 930°C for 1hr in oxygen atmosphere and annealed at 450°C for 1hr in oxygen atmosphere.



게가 두꺼워지고 질속된 바와 같이 silver paste 가 film 내부로 스며 들어가기 때문이다. Fig 10은 870, 900, 930°C에서 1시간 소결된 film의  $T_c, onset$ 과 외삽된  $T_c, zero$ 을 나타낸 것이다.

열처리 온도가 올라 갈수록  $\Delta T$ 가 감소됨을 볼 수 있다. 이것은 열처리 온도가 높아짐에 따라 결정립들 간의 연결성의 향상에 기인한다 또한 제작된 모든 film들은 normal state에서 반도체적 거동을 보인 것은 초전도 film의 stoichiometry가 YBCO의 조성에서 벗어난 경우와 film의 산소량 부족, 그리고 film내의 결정립들 사이의 연결성이 부족하기 때문이다<sup>20-22</sup>. 그러나 X-선 분석 결과와 Fig 8의 EDX결과를 볼 때 이와 같이 반도체 거동을 보이는 원인은 stoichiometry가 YBCO의 조성에서 벗어난 경우보다 film내부의 산소량의 부족과 결정립들 사이의 연결성의 부족이 주원인으로 생각된다. 따라서 Fig. 11에 900°C에서 1시간 열처리 된 film표면의 미세

조직 사진은 매우 porous하여 결정립들 사이의 연결성이 매우 부족한 것을 볼 수 있다. Fig.12에서는 930°C에서 1시간 열처리 된 film은 900°C에서 1시간 열처리된 film에 비해 약 2배의 결정립 성장이 일어났으며 6시간 열처리 된 film의 결정립의 성장이 1시간 열처리된 film에 비해 2배 정도의 결정립 성장이 일어나 film의 치밀화가 이루어진 것으로 생각되었으나, Fig 9(a)에서 본 바와 같이 전기적 특성은 더욱 악화되었다.

따라서 film의 두께를 두껍게 하여 결정립들 사이의 연결성을 향상시키고 기관과의 반응성을 배제하고자 2회, 3회 printing하여 전기적 특성이 가장 우수하였던 900°C에서 1시간 동안 소결하여 초전도 film을 제작하였다. Fig. 13은 1회, 2회, 3회 printing하여 900°C에서 1시간 열처리하여 제작된 film의 표면 미세 조직 사진이다 film의 두께가 두꺼워질수록 film내부의 결정립들 사이의 연결성은 향상되었으나, 3회 printing된 film의 경우 macro

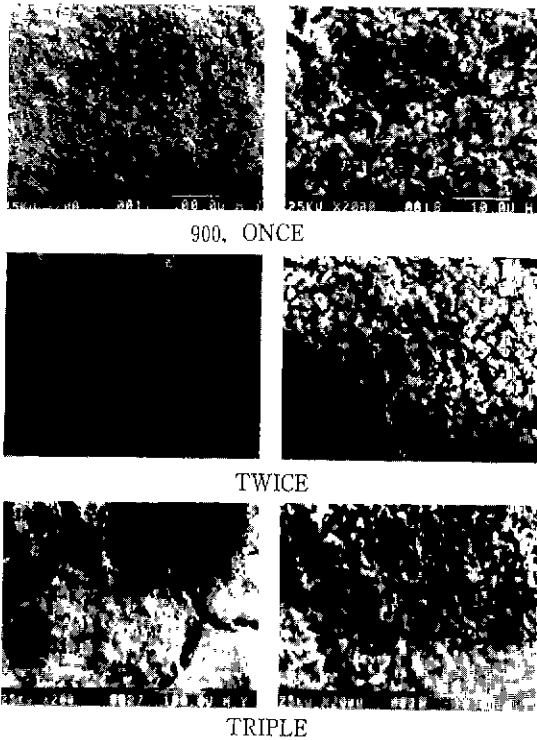


Fig 13. Microstructure of YBCO films, multiprinted, sintered at 900°C for 1hr in oxygen and annealed at 450°C for 1hr in oxygen

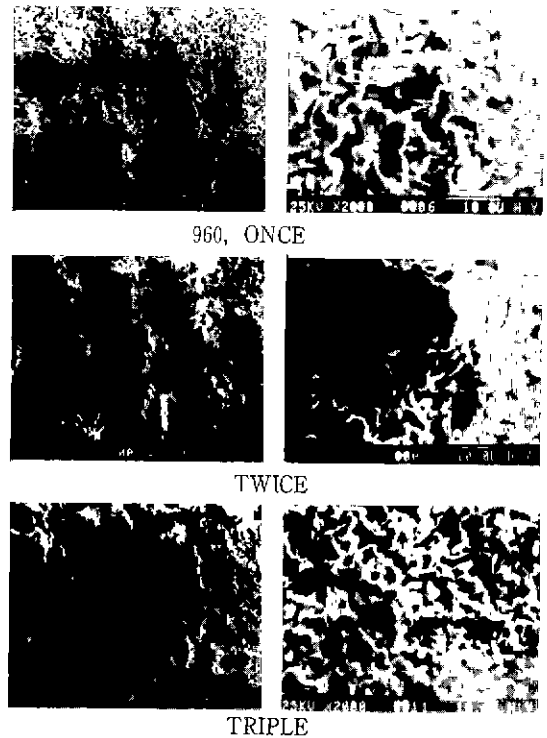
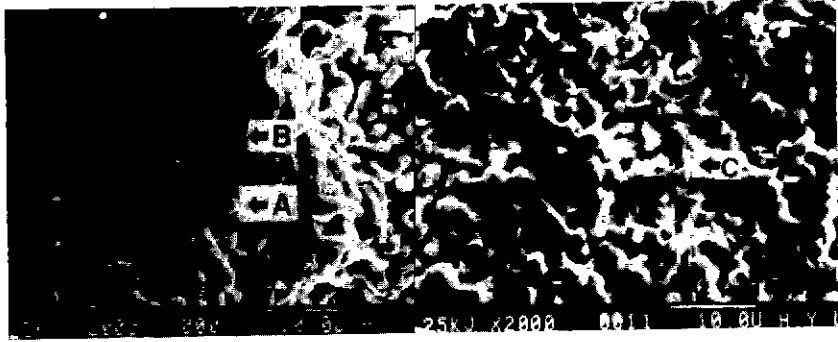


Fig 14. Microstructure of YBCO films, films are sintered at 900°C for 1hr in oxygen heated to 960°C in 2min and annealed at 450°C for 1hr in oxygen atmosphere



	A	B	C	D
Y	2.91 at%	4.41 at%	0.27 at%	8.7 at%
Ba	49.22	49.06	35.11	50.64
Cu	47.87	46.53	64.62	40.66

Fig. 15. EDX data of YBCO film and corresponding SEM image.

crack 들에 의해 전기적 특성은 더욱 저하되었다 그러므로 film 의 두께는 적절한 두께 이상이 되려면 macro crack 들에 의해 전기적 특성은 더욱 저하된다는 것을 알았다. 다음은 film 내부의 결정립을 성장시켜 치밀화를 이루고자 900°C 산소 분위기에서 1시간 소결한 후 960°C까지 30°C/min 의 속도로 승온시켜 960°C에서 곧바로 그 온도를 감온시키는 열처리를 행하였다. 이러한 열처리를 거쳐 제작된 film 의 X-선 분석 결과는 전형적인 YBCO 상임을 알 수 있다. Fig.14는 미세 조직 사진으로 film 의 치밀화가 이루어져 bulk 재의 밀도에 상응한 치밀화가 이루어졌다. 따라서 이렇게 제작된 film 의 온도에 따른 저항을 측정할 결과 저항이 온도가 낮아짐에 따라 계속 증가하는 반도체적 거동을 보였으며, 액체 질소 온도까지 저항이 감소되지 않았다. 이 이유를 알아보려고 film 의 표면부를 EDX를 행하였다. 그 결과를 SEM 조직 사진과 함께 Fig.15에 보였다. 960°C 열처리된 film 은 A 와 같은 직사각형의 결정립, B 와 같은 조대한 결정립과 C 와 같은 길다란 결정립들로 이루어져 있으므로, A, B, C 그리고 사진 전체인 D를 EDX분석 하였고 EDX분석결과 BaCuO<sub>2</sub>임을 알았다. 이것은 960°C로 승온시키는 도중 film 표면부가 다음과 같이 상분해된 것으로 생각된다<sup>23-25</sup>).

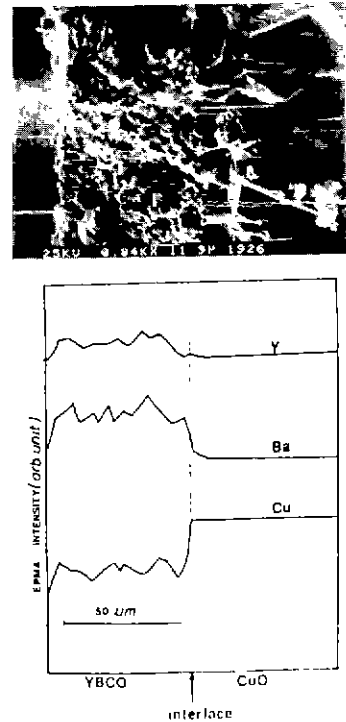
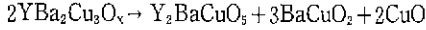


Fig. 16. Microstructure and EDX element profile of YBCO thick film. film is sintered at 900°C for 1hr, heated to 960°C in 2min and sintered at 450°C for 30min.



또한 Fig.16에 단면을 EDX line scanning한 결과도 film 표면부에서는 이트륨이 거의 없는 것으로 나타났다. 그런데 X-선 분석 결과에서  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{BaCuO}$ ,  $\text{CuO}$ 의 peak가 나타나지 않은 것은  $\text{BaCuO}$ ,  $\text{CuO}$ 는 용해되어 비정질로,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ 는 그 양이 너무 적어 X-선 분석 결과에는 나타나지 않은 것으로 생각된다

#### 4. 결 론

1) YBCO 후막 형성을 위한 열처리 조건은 산소 분위기에서 900°C로 1시간 열처리한 후 450°C에서 1시간 소둔 후 노냉하는 것이다.

2) 구리 위에 형성된 YBCO 후막은 매우 porous 하여 결정립들 간의 연결성이 부족하여 전기적 특성이 저하되므로 막의 두께를 두껍게하여 수평 방향 뿐만 아니라 수직 방향으로도 결정립들 간의 연결이 이루어지므로서 물리적 특성을 다소 향상시킬 수 있었다.

3) 열처리 시간을 길게하여 결정립 성장이 일어나 결정립들 간의 연결성은 향상되었으나 기판과 film 간의 반응이 film의 전기적 특성에 악 영향을 미친다.

4) 900°C 열처리 후 950°C까지 승온시켰다 감온시키므로서 역시 결정립 간의 연결성 향상과 결정립 성장은 되었으나 YBCO film 표면에서 phase separation에 의해 전기적 특성이 저하되는 것으로 생각된다.

#### REFERENCES

1. M.G. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z. Jo Huang, Y.Q. Wang and C.W. Chu, Superconductivity at 93K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure, " *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908-910 (1987).
2. J.J. Ratto, R.M. Housley, J.R. Porter and P. E.D. Morgan, "Synthesis Variability and Syntactic Intergrowths in the BCSO System," *Ceramics Super-Conductors II* Edited by Man F. Yan, 177-185, (1988).
3. Z.Z. Sheng, A.M. Hermann, A. Elali, C. Almason, J. Estrada, T. Datta and R.J.

- Matson, "Superconductivity at 90 K in the Tl-Ba-Cu-O System," *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 937-940 (1988).
4. R.W. McCallum, J.D. Verhoeven, M.A. Noack, E.D. Gibson, F.C. Laabs and D.K. Finnemore, "Problems in the Production of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  Superconducting Wire," *Adv. Ceram. Mat.*, **2**, 388-400 (1987).
5. X D Wu, A. Inan, T. Venkatesan, C.C. Chang, E.W. Chase, P. Barboux, J M Tarascon and B. Wilkens, "Low Temperature Preparation of High  $T_c$  Superconducting Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **52** (9) 754-756. (1988).
6. H.H. Yeu, J.H. Kung, Y.C. Chen and P T. Wu., "High  $T_c$  Superconducting Y-Ba-Cu-O Thick Film by Screen Printing," *Mat Res Soc. Symp. Proc.*, **99**, 711-714 (1988).
7. Hideomi Koinuma, Takuya Hashimili, Takashi Nakamura, Kohji Kishio, Koichi Kitazawa and Kazuo Fueki, "High  $T_c$  Superconductivity in Screen Printed Yb-Ba-Cu-O Film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26** (5), 761-762 (1987).
8. Mineo Itoh and Hiroyuki Ishgaki "Preparation of Superconducting Y-Ba-Cu-O Thick Film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27** (3), 420-422 (1988).
9. D. Bhattacharya, C.K. Maiti, P. Pramanik, T. K. Dey, S.K. Ghatak and K.L. Chopram, "Structural and Electrical Properties of Screen-Printed Thick Films of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Superconductors," *Thin Solid Films*, **164**, 115-118, (1988).
10. A.K. Gupta, V.S. Tomar, M. Johri, N.D. Kataria, S.K. Agarwal, B. Jayaram and A.V. Narikar "Screen-Printed Superconducting Films of Y-Ba-Cu-O." *Thin Solid Films*, **158**, 45-47, (1988).
11. J. Tabucgi, Y. Shimakawa, A Ochi and K. Utsumi, "Fabrication of Sceen Printed High  $T_c$  Superconducting Thick Films on Sercial Substarates," *Ceramic Superconductors II*, Edited by Man F. Yan, 464-482. (1988).

12. T. Venkatesan, C.C. Chang, D. Dijkkamp, S. B. Ogale, E.W. Chase, L.A. Farrow, D.M. Hwang, P.F. Miceli, S.A. Schwarz and J.M. Tarascon, "Substrate Effects on the Properties of Y-Ba-Cu-O Superconducting Films Prepared by Laser Deposition," *J. Appl. Phys.*, **63** (9), 4591-4598 (1988).
13. D.S. Ginley, M.A. Mitchell, W. Fu, J.F. Kwak, E.L. Venturini and R.J. Baughman, "Freestanding Films of  $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ ," *Mat. Res. Soc. Symp.*, **99**, 673-676 (1988).
14. U.V. Varadaraju and G.V. Subba Rao, "Superconductivity Behaviour in Screen-Printed  $YBa_2Cu_3O_7$  Films," *Thin Solid Films*, **164**, 119-122 (1988).
15. Emanuel I. Cooper, Margaret A. Frisch, Edward A. Giess, Arunava Gupta, Brian W. Hussey and Gerald J. Scilla, "High- $T_c$  Superconducting Oxide Film Produced from Solution Precursors," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **99**, 165-170 (1988).
16. Wong-Ng, W. Roth, R.S., Swartzendruber, L. J. Bennett, L.H. and Hubbard, "X-Ray Powder Characterization of  $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ ," *Adv. Ceram. Mat.*, **2**, 565-576, (1987).
17. Winnie Wong-Ng and Lawrence P. Cook, "X-Ray Studies of Helium-Quenched  $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ ," *Adv. Ceram. Mat.*, Vol. **2**, 624-631 (1987).
18. P.K. Gallagher, H.H. O' Bryan, S.A. Sunshine, D.W. Murphy, "Oxygen Stoichiometry in  $Ba_2YCu_3O_x$ ," *Mat. Res. Bull.* **22**, 995-1006, (1987).
19. S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, M.E. Davis, R.B. Van Dover, G.W. Kammlott and H. D. Keith, "High Critical Current in Y-Ba-Cu-O Superconductors," *Appl. Phys. Lett.*, (12), 2074-2076.
20. J.E. Blendell, C.K. Chiang, D.C. Crammer, S. W. Freiman, E.R. Fuller, Jr., E. Drescher-Krasicka, Ward L. Johnson and D.E. Newbury, "Processing-Property Relations for High  $T_c$  Superconductors," *Adv. Ceram. Mat.*, **2**, p.512-529, (1987)
21. Y. Zhang, W. Wong-Ng, B. Morosin and S. W. Freiman, "The X-Ray Powder Diffraction Profile Studies on Y-Ba-Cu-O," *Physica C*, **152**, 130-132, (1988).
22. R.C. Budhani, Sing-MoH Tzeng, H.J. Doerr and R.F. Bunshah, "Synthesis of Superconducting Films of the Y-Ba-Cu-O System by a Screen Printing Method," *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 1277-1279.
23. Masato Murakami, Mitsuru Morita, Kenji Doi, Katsuyoshi Miyamoto and Hiroki Hamada, "Microstructural Study of the Y-Ba-Cu-O System at High Temperatures," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 399-401 (1989).
24. R.S. Roth, C.J. Rawn, F. Beech, J.D. Whittler, J.O. Anderson, "Phase Equilibria in the System Ba-Y-Cu-O-CO<sub>2</sub> in Air," *Ceramic Superconductors II*, Edited by Man F. Yan, 13-26 (1988).
25. Jun Takada, Hitoshi Kitaguchi, Akiyoshi Osaka, Yoshinari Miura, Katsuaki Takahashi, Mikio Takano and Yoichi Tomii, "Y-Ba-Cu-O Crystal Formed by Peritectic Reaction," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1707-1710, (1987).
26. Jin Ho Choy, J.S. Yoo, B.W. Kim and S.T. Song, "High  $T_c$  Superconductor Fiber Y-Ba-Cu-O Synthesized by the Sol-Gel Process," *J. Korea Chem. Soc.* **33**, (3), 326 (1989).