

Fabrication and characterization of nickel oxide films on textured nickel substrate for a superconductor buffer layer

Eunchul Choi, Inki Hong, Hyunsuk Hwang, *Taehyun Sung, and Kwangsoo No

373-1, KuSung-dong, YuSung-gu, TaeJön, Korea 305-701,

Electronic and Optical Materials Laboratory, Dep. of Mat. Sci. & Eng.,

Korea Advanced Institute of Science and Technology

*Korea Electric Power Research Institute

초전도 선재의 중간 반응 방지막으로써 Ni 기판위에 제조된 NiO 막의 특성 분석

최은철, 홍인기, 황현석, *성태현, 노광수

Abstract

Recently, NiO films have been studied as a buffer layer to fabricate the superconductor with preferred orientation and as a diffusion barrier to prevent the reaction between superconductor and textured nickel substrate. We fabricated NiO films on textured Ni substrate by thermal oxidation with various variables of temperature, oxidation time, atmosphere, and cooling rate. We investigated the alignment of NiO films by XRD and pole figure and the microstructures by SEM. (200) <001> alignment of NiO film was observed at the oxidation condition of 1200 °C for 10min and slow cooling in O₂ atmosphere. During the process in Ar atmosphere, we could also observe the thermal faceting which affects the alignment of NiO films on Ni substrate.

Keywords : buffer layer, NiO, texture, oxidation

I. 서론

최근에 Ni 기판위에 ZrO₂, MgO 등의 중간 반응 방지막을 제조하고자 하는 연구가 시도되었다. 하지만 이러한 실험과정 중 열처리 시 형성되는 NiO 로 인하여 중간 반응방지막의 배향화도 어려웠다. 따라서 열처리 시 형성되는 NiO 를 발생되지 않도록 하는 것보다 산화에 의해 만들어진 NiO 를 중간 반응방지막으로 만들고자 하는 실험이 진행되었다. Ni 기판과 그 위에 산화시켜 형성된 NiO 는 산화

조건의 변화에 따라 에피택시한 관계를 가질 수 있다. 따라서 산화조건의 변화를 통하여 Ni 기판의 배향을 따르는 NiO 가 형성될 것이라 예상하였다. 이와 같은 실험은 10⁻⁶ 이하의 진공중에서 시도된 것이었다^[1]. 본 실험에서는 동일한 연구를 대기압에서 실험을 하고자 하였다.

II. 실험 방법

본 실험의 목적은 Ni 기판을 열처리로에서

여러 변수를 변화시키면서 우선 배향성을 갖는 NiO의 조건을 찾는 것이다. 사용된 Ni 기판은 잘 알려진 RABiTS 공정에 의해서 (100)<001>로 배향된 것이었다. 실험 변수로는 산화온도, 산화시간, 산화 분위기, 냉각속도를 선택하였다. 산화온도는 600°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C를 선택하였고, 고온을 선택한 이유는 YBCO 소결 온도가 900°C 이상이기 때문이다. 산화시간은 10 분, 15 분, 30 분, 1 시간으로 하였고 산화분위기는 산소 분위기와 Ar 분위기 그리고 산소분위기에서 산화시킨 후 냉각 시에는 Ar 분위기로 바꾸는 등 3 가지 냉각방법으로 실험을 했다. 로에서 185°C까지 내려오는데 11 시간 이상이 걸리므로 서냉은 350°C까지 로에서 냉각, 급냉은 산화 후 바로 공기중으로 냉각을 의미한다. 모든 경우 Ni 판은 대기압에서 산화시켰다. 형성된 NiO의 x-y 축 배향성은 pole figure로 분석하고, c 축 우선 배향성은 XRD를 통해 확인했다. 표면의 균일도나 열적 현상을 SEM으로 확인하여 NiO의 우선 배향성을 갖는 최적의 조건을 알고자 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 온도 변화에 따른 NiO의 특성변화

1000°C, 1100°C, 1200°C에서 Ar을 2l/min으로 흘려주면서 한시간동안 산화시킨 후 서냉(350°C까지 로냉 후 공랭)과 급냉(산화후로냉)을 하였다. XRD 회절선(Fig. 1)에서 NiO의 c 축 우선배향을 확인할 수 없었고, NiO(111) peak은 온도에 따라 회절강도가 증가하는데 이는 산화된 NiO의 양이 증가하기 때문이다. 또한 pole figure에서도 우선 배향성을 확인할 수 없었다(Fig. 2). SEM 미세조직에서는 1100°C까지는 매우 치밀한 NiO를 보여주나 1200°C에서는 thermal faceting 현상이 나타남을 알 수 있었다(Fig. 3).

냉각시 산화되어 형성된 NiO가 덩어리로 뭉쳐있고 고온에서 산화된 NiO가 전체적으로 퍼져있었다. 하지만 급냉시킨 시편은 공기중에서 갑작스레 형성된 NiO가 더욱 넓게 퍼져 있다(Fig. 4).

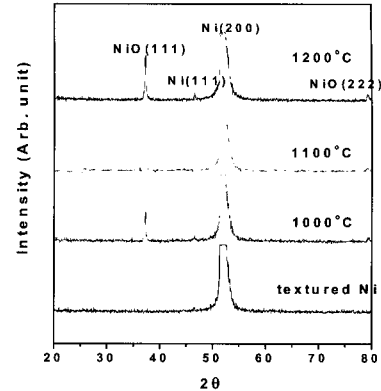


Fig. 1. XRD pattern as a function of temperature

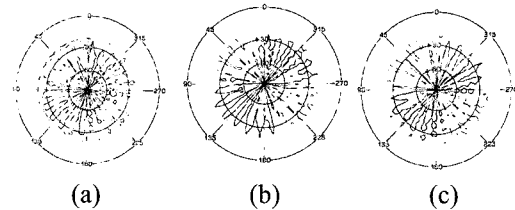


Fig. 2. Pole figure as a function of temperature (a) 1000°C (b) 1100°C (c) 1200°C

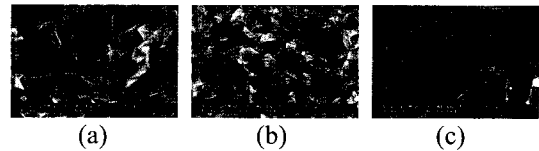


Fig. 3. SEM images vs. temperature (a)1000°C (b)1100°C (c)1200°C

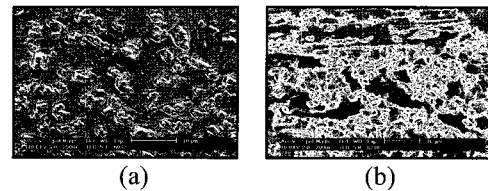


Fig. 4. SEM image of NiO oxidation at 1200°C, 1h, Ar 2l/min atmosphere, (a) slow cooling, (b) rapid cooling

2. 산화시간 변화에 따른 NiO의 특성변화

Ar 2l/min, 1200°C에서 산화시간은 15 분, 30 분, 냉각방법은 서냉과 급냉이었다. XRD pattern (Fig. 5)에서는 30 분 산화시킨 다음 급

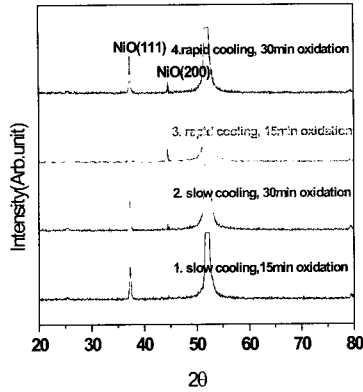


Fig. 5. XRD patterns as a function of oxidation time and cooling rate

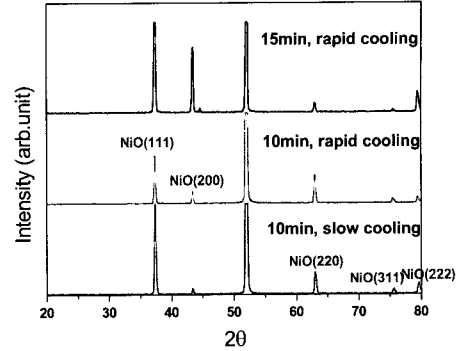


Fig. 7. XRD pattern as a function of oxidation time and cooling rate at oxygen atmosphere

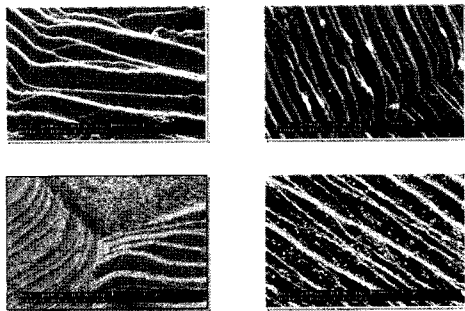


Fig. 6. SEM images as a function of oxidation time and cooling rate (slow cooling 30min oxidation, slow cooling 10min oxidation, rapid cooling 30min oxidation, rapid cooling 15min oxidation)

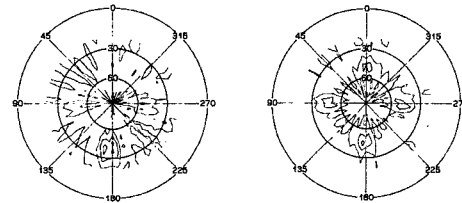


Fig. 8. Pole figure as a function of oxidation time and cooling rate at oxygen atmosphere (15min oxidation rapid cooling, 10 min oxidation slow cooling)

냉한 시편에서 NiO(111) intensity가 크게 나왔다. 그러나 이 시료에서 우선 배향성은 확인할 수 없었다. 또한 pole figure 에서도 우선 배향성은 관찰되지 않았다. SEM image(Fig. 6)에서는 모든 조건에서 thermal faceting 현상이 나타났다.

3. 산소분위기에서의 NiO 의 특성변화

지금까지는 Ar 분위기에서 NiO 산화 실험을 수행하였다. Ar 분위기에서는 NiO 가 서서히 형성되나 산소분위기에서는 NiO 가 산화가 잘 되므로 산화층이 두껍고 산화속도도 빠를 것이라 예상되었다. 실험은 산소 5cc/min, 1200°C, 600°C, 10분, 15분, 냉각속도는 서냉과 급냉이었다. 600°C의 조건에서는 아무런 우선

배향성을 찾을 수 없었다. 1200°C의 다른 조건에서의 XRD pattern 을 보면 10분 산화, 서냉했을 때 c 축으로 (100) intensity 가 다른 조건에 비해 상대적으로 크게 나타났다 (Fig. 7). Pole figure 에서는 x-y 축으로의 NiO (200) 우선 배향성을 확인되었으며 (Fig. 8) SEM image 에서는 매우 치밀한 조직을 관찰할 수 있었다.

4. NiO 가 우선 배향성을 갖지 못하는 원인

가. Thermal grooving 과 thermal faceting

Thermal grooving 과 thermal faceting 은 NiO 가 고온에서 장시간 유지할 때 일어나는데 thermal grooving 은 grain boundary 와 기상이 만나는 junction 에 표면장력과 힘의 균형을 맞추기 위해서 주위가 grooving 되는 현상을 말한다. 또한 thermal faceting 은 처음에는 편평했던 표면이 다른 방위의 면들로 쪼개지는 것을 말하는데 이러한 구조를 hill-and-valley

구조라고도 한다. 표면이 다른 방위를 갖는 다수의 면들로 쪼개져서 표면적은 늘어나나 쪼개지는 면들이 단위 면적당의 에너지가 원래보다 낮아 전체 표면에너지는 낮아진다. 이러한 이유로 인해 우선 배향성을 방해받게 된다.

나. Grain growth

고온산화과정에서 Ni grain 들의 입자성장이 있게되면 처음에 약간의 mis-orientation 을 갖던 grain 들이 자라면서 서로 합쳐진다. 처음보다 이 과정에 의해 결정간에는 더 큰 misorientation 이 생겨서 우선 배향성을 방해하게 된다.

IV. 결론

NiO 가 중간방지막으로써의 역할을 하기 위해 배향화된 Ni 의 배향성을 따르도록 NiO 를 산화시키기 위한 실험을 하였다. 지금까지의 실험으로는 NiO 의 배향화를 위해서 1200°C 이상의 고온, 상온까지의 slow cooling, 산소 분위기에서의 산화 이후 냉각시 분위기를 Ar 로 유지하는 것, 그리고 더 texture 가 잘 된 Ni 를 기판으로 사용하는 시도가 더 필요할 것으로 예상된다.

References

- [1] F.CZERWINSKI and J.A. SZPUNAR, "Texture development in thin nickel oxide films", J. Materials Research Society, vol 343 (1994) pages 131-136
- [2] 조성길, 이정용, 이성원, 이갑호, "800°C 에서 1200°C 까지 대기중에서의 Ni 의 고온산화", 대한금속학회지, vol 30 (1992) 278-283
- [3] S. Mitra, "Investigation of diffusion mechanisms during nickel oxide film growth by an isotope separation technique", Materials Science and Engineering, A174 (1994) 103-110
- [4] S.B.Lee, D.Y. Yoon and M.F.Henry, "Abnormal grain growth and grain boundary faceting in a model Ni-base superalloy", Acta materialia, vol 48 (2000) 3071-3080
- [5] Y.Yamada, T.Hattori, "Development of cost-effective HTS superconductor. Simple heat treatment and low-cost substrate Ni/NiO", physica C, vol 335 (2000) 78-82
- [6] Kaname Matsumoto, SeokBeom Kim et al, "High critical current density YBa₂Cu₃O_{7.8} tapes prepared by the surface-oxidation epitaxy method" physica C, vol 330 (2000) 150-154
- [7] Kaname Matwumoto, SeokBeom Kim et al, "High critical current density YBa₂Cu₃O_{7.8} films on surface-oxidized metallic substrates", physica C, vol 335(2000) 39-43