

A Study on the Surface Oxidation Behavior of Cube-textured Nickel Substrate

Ji-hyun Ahn^a, Byeong-Joo Kim^a, Jae-Geun Kim^a, Ho-Jin Kim^a, Gye-Won Hong^a,
Hee-Gyoun Lee^{a,*}, Jai-Moo Yoo^b, Halder Pradeep^c

^a Korea Polytechnic University, Siheung-si, Gyunggi-do, Korea

^b Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon-si, Korea

^c Collage of NanoScale Science and Engineering, University at Albany, State University of New York

Received 7 October 2005

양축 정렬된 니켈기판의 표면 산화반응 연구

안지현^a, 김병주^a, 김재근^a, 김호진^a, 홍계원^a, 이희균^{a,*}, 유재무^b, Halder Pradeep^c

Abstract

We investigated the surface oxidation behavior of cube-textured polycrystalline nickel at various oxidation conditions. Cube-textured NiO film was formed on a cube-textured polycrystalline nickel regardless of oxidation conditions but different growth behavior of NiO crystals was observed depending on the oxidation conditions. The introduction of water vapor into O₂ did not affect the texture evolution, but rough and porous microstructure was developed. Microstructure of NiO film tends to be denser as the oxygen partial pressure increases. It is interesting that (111) peak of theta - two theta diffraction pattern started to get stronger in air atmosphere and (111) plane became the major texture in the substrate oxidized in high purity argon gas. Small amount of high index crystallographic plane NiO peak crystal was observed when N₂O was used as an oxidant while only (200) plane crystal was formed in dry O₂ atmosphere. Flat and smooth surface was changed into rough faceted one when ramping rate to oxidation temperature was faster. The grain size of NiO was decreased when the oxygen partial pressure was low. It was also observed that the modification of nickel surface suppressed the development of (200) texture.

keywords : NiO, Ni, cube-texture, oxygen partial pressure

I. Introduction

YBCO 박막선재의 실용화를 목표로 개발되

고 있는 기술은 집합조직을 갖는 금속기판에 산화물 완충층을 epitaxial하게 증착시킨 후, 이 위에 다시 YBCO 초전도 박막을 증착시키는 RABiTS(Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) 방법 [1,2]과, 집합조직이 없는 무방향성의 금

*Corresponding author. Fax : +82 31 496 8319

e-mail : hglee@kpu.ac.kr

속 기판에 2축 정렬 집합조직을 갖는 산화물 완충층을 형성시킨 후 YBCO 초전도 박막을 증착시키는 IBAD(Ion Beam Assisted Deposition) [3]법이 있다. 선재로 사용되는 RABiTS 기판은 녹는점이 YBCO 박막의 증착온도(800℃) 보다 높아야 하고, 화학적으로 안정한 물질이어야 하며, 쉽게 cube 집합조직이 형성되는 것이 좋다. 또 너무 연하거나 단단하지 않아야 하는데, 이처럼 기판으로 사용되는 금속은 많은 제약조건을 가지게 되고 현재 이 조건을 가장 잘 만족시키는 물질로는 Ni 및 Ni합금이 있다.

초기에는 Ni을 기판으로 사용하여 Ni 기판에 직접 YBCO 박막을 성장시키려는 연구가 있었으나 [3,4], Ni 원자가 YBCO 박막 내부로 침투하여 초전도 특성을 저하 시키며, 박막의 결정 구조를 조절하기 힘든 문제점 등이 발생 하였다. 이런 문제점을 해결하기 위해서 완충층의 도입이 필요하게 되었고 완충층은 초전도 박막의 열팽창계수 및 격자상수의 일치정도, 초전도 박막과의 반응성 및 고온에서의 안전성 등을 고려해야 한다. 일반적으로 사용되는 완충층들은 NiO, CeO₂, STO(SrTiO₃), MgO, YSZ(Yttrium stabilized Zirconia), LaAlO₃, Pt, BZO(BaZrO₃), Y₂O₃ 등이 있다 [4].

기판으로 사용되는 Ni은 표면에 자연산화에 의한 얇은 산화 피막을 갖는데, 일정시간 고온에서 산화시켜 생성된 NiO층을 완충층으로 이용하기도 한다. 그 중 Ni기판 자체를 산화시켜 완충층으로 사용하는 방법인 SOE(Surface Oxidation Epitaxial)법이 있는데 [5,6] SOE법은 NiO완충층을 초전도 박막과 기판과의 상호 확산을 억제하며 격자 상수 불일치를 완화함으로써 표면 미세 균열의 형성을 최소화 할 수 있는 장점이 있는 반면, 결정방향의 제어가 어렵고 조직이 치밀하지 못한 단점이 있어 SOE법에 의한 NiO 완충층 연구는 활발히 진행되지 못하였다. 따라서 산화조건이 Ni의 산화막의 집합조직 및 미세 조직에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 다양한 산화조건에서 RABiTS 기판을 산화시킬 때 NiO산화물의 집합조직 및 미세 조직관찰 등을 통하여 RABiTS 기판에서

산화분위기 변화에 따른 Ni의 표면 산화 거동을 연구 하였다.

2. Experimental

산화조건에 따른 니켈 표면에서의 NiO 산화물 생성 거동을 연구하기 위해서 (100)<001> 집합조직을 가진 양축 배열된 Ni tape를 사용하였다. 양축 배향 니켈은 고순도 5N(99.999%)의 니켈 분말을 소결, 단조, 압연 및 열처리를 통해 제조하였다. 니켈 (111) 극점으로 확인한 니켈 테이프의 집합조직은 (100)<001> cube texture를 나타내었다. 산화실험을 진행하기 위해서 테이프를 1.5 cm 길이로 잘라 methyl alcohol에 담귀 2분간 초음파 세척한 후 heat gun으로 표면을 건조시켰다. 산화실험은 순수한 산소 가스, 수분을 포함하는 산소(공업용), 고순도 아르곤(반도체용, 5N) 그리고 N₂O(의료용) 가스 분위기에서 각각 수행 하였다. 수증기의 양에 따른 산화 거동의 변화를 관찰하기 위해서 산소 가스를 30℃, 40℃, 50℃의 각기 다른 온도로 가열된 물을 통과시켜 반응로에 주입하여 열처리 분위기를 조절하였으며 이 때 가스의 유량은 1000 sccm으로 고정하였다. 온도에 따른 산화거동을 관찰하기 위해서 기판을 분위기가 조절된 튜브로에 넣은 후 실험온도(600℃, 700℃, 800℃, 900℃, 1000℃)까지 2시간에 승온시킨 후 5시간 유지시켰으며 이 후 노냉 하였다. 승온속도의 영향은 상온에서 900℃까지의 가열시간을 30분과 2시간으로 조절하여 비교하였고, 산화시간에 따른 산화거동의 변화는 900℃에서의 유지시간을 10분, 2시간, 5시간으로 변화시켜 관찰하였다. 또한 900℃까지 승온 시 4% H₂를 포함하는 forming gas를 사용하여 표면을 환원시킨 후 산소분위기로 바꾸어 900℃에서 2시간 유지하는 실험을 통해 니켈 기판을 공기 중에 오랜 시간 방치함으로써 니켈 표면에 이미 생성되어 있는 자연산화 니켈 산화막의 영향을 제거하였다. 이에 더해 900℃에서 4% H₂를 포함하는 forming gas를 사용하여 2시간 동안 표

면을 환원시킨 후 600°C로 온도를 고정하여 5 시간 동안 산소 분위기에서 산화시 자연 산화층이 제거된 니켈 기판의 저온에서의 산화거동을 함께 관찰하였다. 니켈 표면에 은을 sputtering 한 시료의 산화 실험을 통해 표면에너지 또는 산소와의 친화력의 변화에 따른 니켈의 산화거동을 함께 살펴보았다.

집합조직 분석을 위해 Cu K α 선을 이용한 X-선 회절분석(XRD)을 theta-2theta 측정 하였고 NiO (111) 극점도(Pole figure)를 측정하여 NiO에서의 cube texture 형성에 대해 조사하였다. 또 NiO의 표면 미세조직 관찰을 위해 SEM (Scanning Electron Microscope, HITACHI, model S-4700)을 사용하였다.

3. Results and discussion

Cube texture를 갖는 니켈 기판을 튜브로에서 건조한 산소 분위기와 가열된 물에 통과시켜 수증기를 포함하는 산소가스 분위기에서 산화시킨 시료의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. (a)는 900°C에서 30°C의 물을 통과한 산소 분위기로 산화시킨 경우이고 (b) 1000°C에서 30°C의 물을 통과한 산소분위기로 산화시킨 경우이며 (c) 900°C에서 40°C의 물을 통과시킨 산소 분위기로 산화시킨 경우이다. (d)는 900°C에서 건조한 산소분위기로 산화시킨 경우이다. 모두 실험온도까지 2시간에 걸쳐 승온한 후 5시간 동안 유지하였다. XRD결과에서 나타난 51.8° peak는 Ni기판의 (200) peak이고 37.28°와 43.3°의 peak는 각각 NiO(111)과 NiO(200) peak이다. Fig. 1의 XRD 결과를 보면 NiO 산화막이 강한 (200) texture를 갖는 것을 볼 수 있으며 (111) peak가 약하게 나타난 것을 알 수 있다. 이 실험 결과로부터 산화온도나 수증기의 양은 NiO 산화층의 texture에 큰 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 Fig. 1 시료의 SEM 표면 사진이다. 1000°C에서 산화시킨 시료의 경우에 NiO 입자의 면들이 서로 평행하게 배열된 양측 정렬을

하고 있는 것을 명확하게 볼 수 있으며 입자의 한 면이 상대적으로 길게 성장한 것을 알 수 있다. 그러나 900°C에서 산화시킨 시료는 NiO 결정이 정사각형에 가까운 형태를 갖고 있으며 결정들의 모서리가 곡률을 가지고 있어 양측 정렬이 명확하지 않으나 자세히 관찰하면 1000

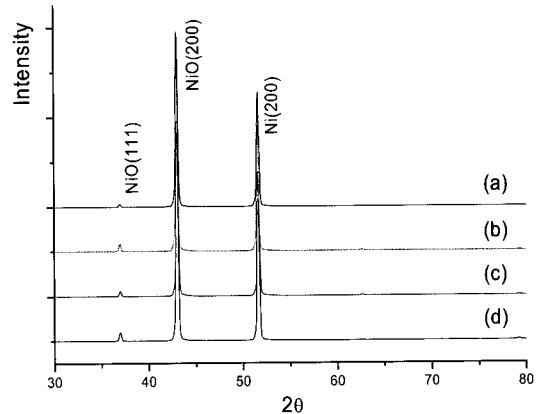


Fig. 1. XRD patterns of Ni substrates oxidized at various condition; (a) 900°C, O₂+water vapor(30°C) (b) 1000°C, O₂+water vapor(30°C) (c) 900°C, O₂+water vapor(40°C) (d) 900°C, dry O₂.

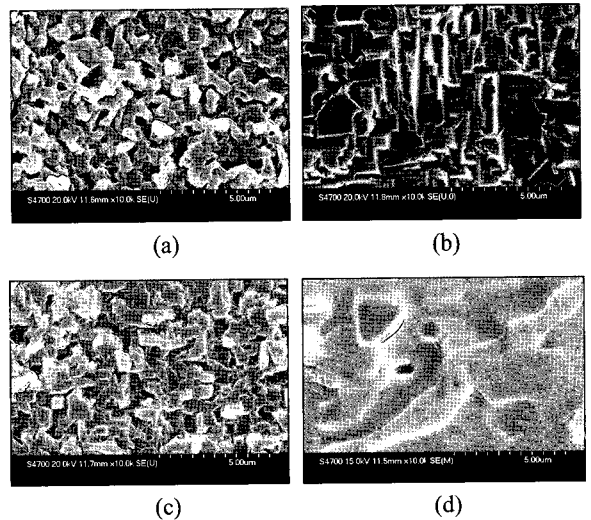


Fig. 2. SEM surface images of Ni substrate. Oxidation was carried out at; (a) 900°C, O₂+water vapor(30°C) (b) 1000°C, O₂+water vapor(30°C) (c) 900°C, O₂+water vapor(40°C) (d) 900°C, dry O₂.

℃의 경우와 마찬가지로 양축 정렬되어 있는 것을 알 수 있다. 니켈기판을 산화시켜 생성된 NiO 산화층은 니켈 모재와 epitaxial 한 방위관계를 가지고 성장하는 것으로 알려져 있으며, 이렇게 제조한 NiO 를 완충층으로 사용하여 높은 J_c 를 보이는 YBCO 박막층을 제조한 결과가 보고되어 있다 [5,6]. 높은 J_c 를 갖는 YBCO박막을 만들기 위해서는 완충층 표면의 미세조직이 치밀하고 평탄하여야 한다. 이제까지 Ni의 산화에 관한 실험은 대부분 건조한 분위기나 공기 중에서 행해졌으며 1000℃이상의 온도에서 형성된 NiO 산화막은 강한 (200) texture를 갖는 동시에 상대적으로 표면이 매끈한 것으로 보고되었다 [7]. Fig. 2(d)에서 나타낸 바와 같이 본 실험에서도 건조한 산소 분위기에서 성장한 NiO는 조직이 치밀하고 입자의 크기가 상대적으로 크다. 그러나 수분을 포함한 산소 분위기에서 산화시킨 시료는 표면이 거칠고 기공이 많은 것을 알 수 있다. 이는 산소 가스에 포함된 수증기가 Ni 표면에서의 흡착 및 탈착 반응을 거치면서 환원성 H_2 가스를 발생시키기 때문으로 사료된다.

Fig. 3은 Fig. 1(a)의 조건에서 승온 시간과 유지시간에 변수를 주어 실험한 기판의 XRD 결과이다. (a)는 900℃까지 2시간에 걸쳐 승온하고 10분 동안 유지 한 경우이고 (b)는 30분에 걸쳐 승온하고 5시간 시간 동안 유지 한 경우이다. 두 실험의 조건은 시간 변수 외에는 위 Fig. 1(a)의 조건과 같다. Fig. 3(a)의 경우 5 시간 동안 산화시킨 경우와 대조하면(Fig. 1(a)) NiO(200)의 peak의 강도가 낮으며 상대적으로 NiO(111) peak이 높게 나타났다. 이로부터 승온 중에는 NiO(200)와 NiO(111)이 함께 형성되나 900℃의 고온에서는 NiO(200) 입자가 빠르게 성장하는 것으로 사료된다. Fig. 3(b)에서는 NiO(200)의 결정이 잘 발달되어 있으며 동시에 Ni(111) peak도 높은 강도를 나타내고 있다. 이는 승온 속도를 빠르게 하면 NiO(111) 결정의 핵생성이 상대적으로 빠르게 일어나기 때문으로 사료된다. 이상의 결과로부터 NiO 산화막의 집합조직이 온도에 따른 NiO의 핵생성 및 성

장 속도의 변화에 의해 영향을 받은 것으로 생각되며 이에 대한 보다 체계적인 연구가 필요한 것으로 판단된다.

Fig. 4는 SEM 표면 사진이다. 산화시간이 10분으로 짧을 때 NiO 입자의 크기가 매우 작은 것을 볼 수 있다. 입자의 크기가 작은 것은 900℃에서의 유지시간이 짧아서 입자의 성장이 충분히 일어나지 않았기 때문으로 생각된다. 승온 시간이 30분으로 짧은 경우에는 NiO막이 매우 porous하며 기판 표면에 평행한 평평한 입자와 기판 표면과 각을 이루고 있는 입자로 구성되어 있다. 평평한 입자는 NiO(200)로 생각되며 각을 이루고 있는 입자는 NiO(111)로 생각된다.

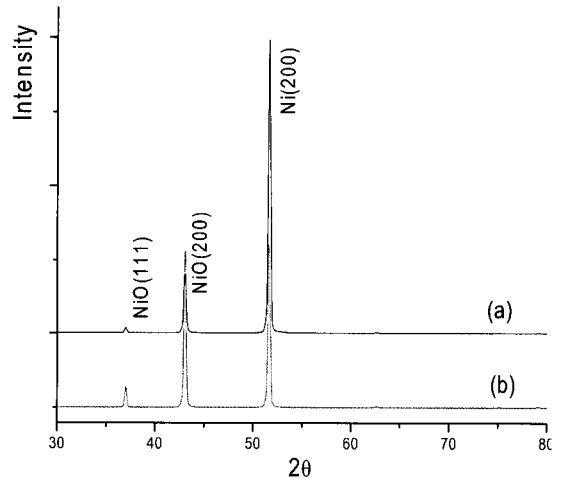


Fig. 3. XRD patterns of Ni substrates. Oxidation was carried out at the condition of; (a) 900℃ for 2 hour-10 min, O_2 +water vapor(30℃), (b) 900℃ for 30 min-5 hour, O_2 +water vapor(30℃).

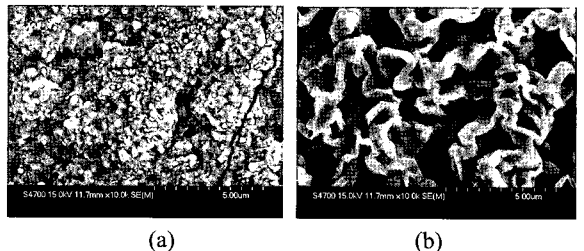


Fig. 4. SEM surface image (a) 900℃ for 2hour-10min, O_2 +water vapor(30℃) (b) 900℃ for 30min-5hour, O_2 +water vapor(30℃).

분위기에 따른 산화 거동을 알기 위해 고순도 Ar, N₂O, O₂, Air, 4%H₂+O₂ 분위기에서 실험을 행하였다. Fig. 5와 Fig. 1(d)에 이에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 4% H₂+O₂ 분위기를 제외하고 900℃까지 2시간 승온하고 5시간 동안 유지 하였다. Fig. 5의 XRD 결과로부터 가스분위기에 따라 산화층의 texture가 크게 달라지는 것을 알 수 있다. 특히 Fig. 5(b)의 N₂O분위기에서는 매우 강한 NiO(200) texture를 갖는 것을 관찰 할 수 있다. 이로부터 N₂O 분위기에서 Ni의 산화속도가 빠른 것을 알 수 있으며 이는 N₂O가 실험온도에서 분해되어 산소 원자가 생성되며 활성도가 높은 산소원자가 Ni의 산화속도를 가속시킨 것으로 생각된다. 한편 승온 중에 4% H₂로 열처리하여 Ni 표면에 존재할 지 모르는 상온에서 생성된 표면의 NiO 층을 Ni로 환원시킨 후, 산소분위기에서 900℃에서 2 시간 산화 처리한 시료에서는 승온 시간을 30분으로 빠르게 실험할 때와 마찬가지로 NiO(111) peak의 강도가 상대적으로 컸다.

사용 가스에 따른 표면 산화막의 SEM 표면 조직을 Fig. 6에 나타내었다. 사용 가스에 따라 표면 미세조직이 매우 크게 바뀌는 것을 알 수 있다. 사용한 가스에 따라 산소 분압 및 산소의 활성도 그리고 표면에 자연 산화막의 존재 여부의 차이가 있으며 이들의 변화가 복합적으

로 작용하여 산화막의 미세조직 변화에 영향을 준 것으로 판단된다.

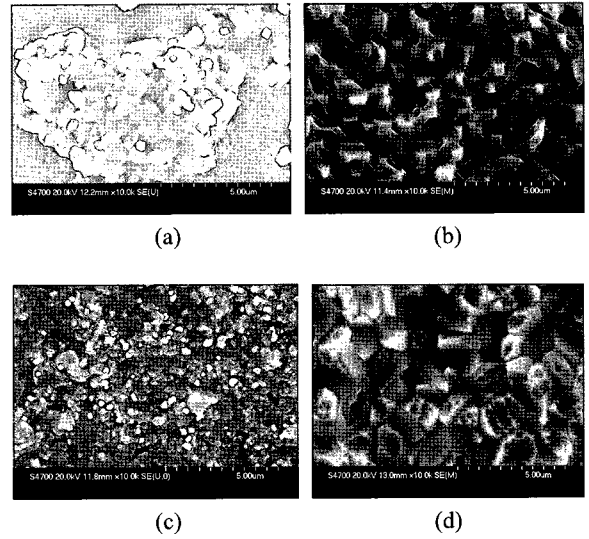


Fig. 6. SEM images of Ni substrate at various gas condition; (a) Air condition, (b) N₂O condition, (c) Ar condition, (d) 4% H and O₂ condition.

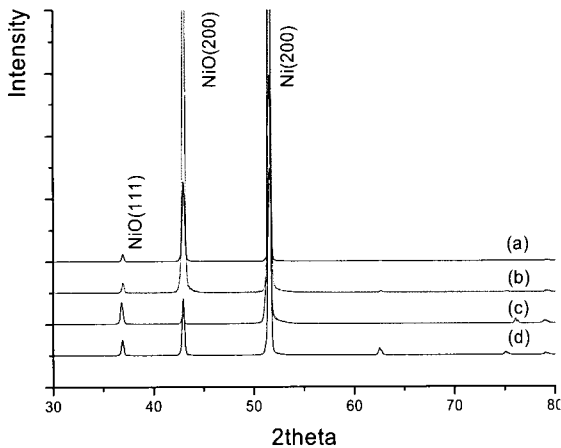


Fig. 5. XRD patterns of Ni substrates at various gas of (a) Air (b) N₂O (c) Ar (d) 4%H and O₂.

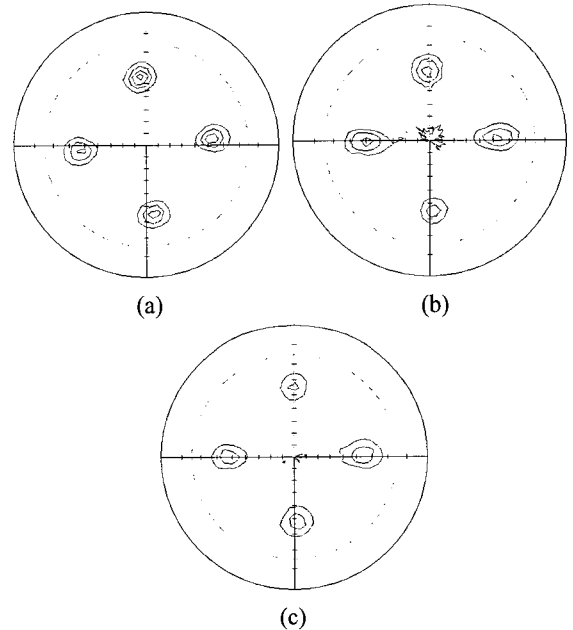


Fig. 7. (111) pole figures of NiO. Oxidation was carried out at; (a) 900℃, O₂+water vapor(30℃), for 2 hour-5 hour (b) 900℃, O₂+water vapor(30℃), for 2 hour-10 min (c) 900℃, O₂+water vapor(30℃), for 30 min-5 hour.

Fig. 7은 900℃에서 승온속도와 산화시간에 따른 시료의 NiO (111) 극점도(Pole figure)이다. 승온시간을 2시간, 산화시간을 5시간으로 실험한 시료에서는 (100)<001> 집합조직이 형성되었으며, 승온시간이 30분으로 짧거나 열처리 시간이 10분으로 짧은 시료에서는 (100)<001> 집합조직과 함께 다른 방위도 함께 나타나는 것을 볼 수 있다. 또한 (b), (c)의 극점도에서 (100)<001> 방위의 <111> pole이 옆으로 늘어진 것로부터 (100)<001> NiO입자가 압연 방향 축을 중심으로 약간 회전한 것을 확인 할 수 있다.

4. Conclusion

NiO의 집합조직 및 미세 조직관찰을 통하여 RABiTS 기판에서 산화 열처리 시 가스, 온도, 시간 조건이 Ni의 표면의 산화 거동에 미치는 영향에 대해 연구 하였다.

실험 초기에는. 600℃~1000℃의 온도 범위에서 로에 수증기가 포함된 산소를 통과시켜 산소 분위기에서 열처리 하였는데 온도가 증가할수록 $I(200)/\{I(200)+I(111)\}$ 비가 증가하고 900℃~1000℃에서 NiO 산화막이 강한 (200) texture가 형성 되었다. 승온속도가 빠르거나 산화시간이 짧은 경우 NiO(111)면이 발달하였다. 또 사용 가스에 따라 표면 미세조직이 매우 크게 바뀌는 것을 알 수 있었다. 사용한 가스에 따라 산소 분압 및 산소의 활성화도 그리고 표면에 자연 산화막의 존재여부의 차이가 있으며 이들의 변화가 복합적으로 작용하여 산화막의 미세 조직 변화에 영향을 준 것으로 사료된다.

30℃의 물을 통과시킨 산소분위기에서 1000℃에서 2시간 산화시킨 기판은 NiO 입자의 면들이 서로 평행하게 배열된 양측 정렬을 하고 있는 것을 명확하게 볼 수 있으며 입자의 한 면이 상대적으로 길게 성장한 것을 알 수 있다. NiO 산화층의 $I(200)/\{I(200)+I(111)\}$ 의 값은 0.99 이상으로 매우 높았다.

Acknowledgement

This research (R-2004-0-194) was supported by a grant from Ministry of Commerce, Industry and Energy (MOCIE), Republic of Korea.

References

- [1] A. Goyal, D. P. Norton, D. K. Christen, E. D. Specht, M. Paranthaman, D. M. Kroeger and J. D. Budai, "Epitaxial superconductors on rolling-assisted biaxially-textured substrates(RABiTS): A route towards high critical current density wire", *Appl. Super. Vol. 4, Nos 10-11*, pp 403-427, (1998).
- [2] Z. Lockman, X. Qi, A. Berenov, W. Goldacker, R. Nast, B. deBoer, B. Holzapfel and J.L. Macmanus-Driscoll "Surface oxidation of cube-textured Ni-Cr for the formation of a NiO buffer layer for superconducting coated conductors", *Physica C.*, 383(2002) 127-139.
- [3] Y. Iijima, M. Hosaka, N. Tanabe, N. Sadakata, T. Saitoh, O. Kohno and K. Takeda, "Processing and transport characteristics of YBCO tape conductors formed by IBA method", *Appl. Super. Vol. 4, Nos 10-11*, pp. 475-485, (1996).
- [4] B. Worz, A. Heinrich and B. Stritzker, "Epitaxial NiO buffer layer by chemical enhanced surface oxidation epitaxy on Ni-5%W RABiTS for YBCO coated conductors", *Physica C* 418 (2005) 107-120.
- [5] T. Watanabe, K. Wada, Y. Ohashi, M. Ozaki, K. Yamamoto, T. Maeda and I. Hirabayashi, "Advanced in surface-oxidation epitaxy processed substrates for $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ film", *Physica C.*, 378-381 (2002) 911-916.
- [6] Kaname Matsumoto, Izumi Hirabayashi and Kozo Osamura, "Surface-oxidation epitaxy method to control critical current of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ coated conductors", *Physica C.*, 378-381 (2002) 922-926.
- [7] Katsuya Hasegawa, Toru Izumi, Teruo Izumi, Yuh Shiohara and Toshihiko Maeda, "Improvement of in-plane alignment for surface oxidized NiO layer on textured Ni substrate by two-step heat-treatment", *Physica C.*, 412-414(2004) 864-870.