

Fabrication of YBCO thin film on a cube-textured Ni substrate by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) method.

Young-Min Lee, Hee-Gyoun Lee, Gye-Won Hong
And hyung-sik Shin^a

이영민, 이희균, 홍계원, 신형식^a

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon, Korea.

^a Chonbuk National University, chonju, Korea

한국원자력연구소 기능성재료팀

^a 전북대학교 화학공학과

Abstract

Cube texture를 갖는 Ni기판위에 MOCVD(Metal Chemical Vapor Deposition)를 이용하여 NiO, CeO₂, YBCO 박막을 제조하였다. NiO(200)와 CeO₂(200) buffer layer는 450~470°C에서 10분간 MOCVD방법으로 (100)<001>Ni 기판위에 직접 증착하였다. 제조된 NiO, CeO₂ buffer layer는 조직이 치밀하며 표면의 상태가 매우 좋으며 Ni 기판 위에 epitaxial하게 성장하였다. NiO는 Ni기판과 NiO<100>/Ni<100>의 방위관계를 가지고 성장하였으며, CeO₂는 증착조건에 따라 CeO₂ <100>/Ni<100> 및 CeO₂ <110>/Ni<100>의 방위관계를 가지고 성장하였다. 증착된 NiO막과 CeO₂막에서 균열은 발생하지 않았다. MOCVD법으로 표면에 biaxial texture를 갖는 ceramic buffer를 증착시킨 NiO/Ni 및 CeO₂/Ni 기판위에 YBCO박막을 MOCVD법으로 제조하였다. YBCO막은 기판온도 800°C, 증착압력 10torr, 산소분압을 0.7torr로 하여 10분간 행하였다. 공급원료의 조성에 따라 YBCO의 막의 texture와 형성되는 상이 변화되었다. NiO/Ni 및 CeO₂/Ni 기판 위에 증착된 YBCO막은 c축 배향성을 가지고 성장하였으며, -scan 및 ϕ -scan으로 측정된 (500)면의 in-plane과 (110)면의 out-of-plane의 FWHM(Full Width Half Maximum)값은 각각 10° 미만으로 우수하였다.

Keywords : MOCVD, CeO₂, NiO, texture, YBCO

I. Introduction

산화물 초전도체중 YBa₂Cu₃O_{7.6} (YBCO)는 비교적 높은 자기장에서 높은 Tc와 Jc(at 77K)를 갖는다. 그러므로 전류수송에 사용하기 위해 높은 임계전류밀도(Jc)를 갖는 YBCO박막을 선재로 제조하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 다결정 기판위의 YBCO 박막은 병목현상과 같은 역할을 하는 고각입계의 단점을 가지고 있다. 이 고각입계의 단점을 극복하기 위해 Iijima 등[1]은 Ni합금기판위에 IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)방법을 이용하여 양축정렬된

YSZ완충층 박막을 증착한 후 이 위에 YBCO 박막을 epitaxial하게 성장시켜 높은 Jc를 갖는 YBCO선재를 제조하였다. 또 Goyal 등[2]도 양축정렬된 Ni기판위에 세라믹 완충층과 YBCO박막을 epitaxial하게 성장시켜 높은 Jc를 갖는 YBCO Tape을 제조하는데 성공하였다.

완충층에는 CeO₂, YSZ, MgO, NiO and Y₂O₃등 여러가지가 있는데 CeO₂와 NiO가 순수한 Ni기판과 격자상수 및 열팽창계수가 유사하다. 때문에 CeO₂, NiO를 완충층으로 사용하는 연구가 많이 진행되고 있다. 완충층을 제조하는 방법에는 pulsed laser deposition, sputtering and

electron beam evaporation 등의 PVD(Physical Vapor Deposition) 제조 방법이 있으나 이는 높은 진공상태를 요구한다. 이에 비해 MOCVD(metal organic chemical vapor deposition) 방법은 높은 진공을 요구하지 않으므로 장치가 간단하다. 그리고 대면적이면서 복잡한 형태의 기판을 coating 하는데 적합하다. 본 실험에서는 장선재의 제조를 위해 연속적으로 원료를 공급할 수 있는 장치를 개발하여 NiO, CeO₂, YBCO 박막을 MOCVD법으로 제조하였다.

II. Experimental

1. NiO, CeO₂ 완충층의 제조

NiO, CeO₂ 완충층은 horizontal hot-wall MOCVD system에서 cube texture된 Ni기판 위에 제조하였으며 belt-type precursor feeding system[3]을 이용하였다. (그림. 1)

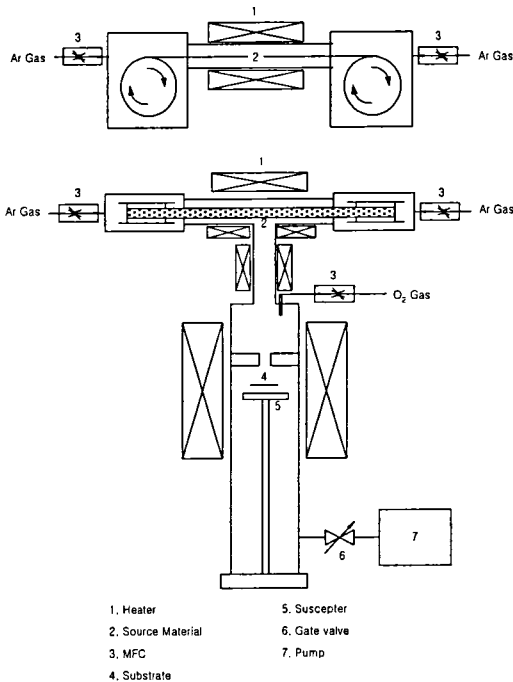


그림 1. Schematic diagram of belt-type precursor feeding system

원료물질은 Stream사의 Ce(thd)₄와 Ni(thd)₄ (thd = 2,2,6,6 - tetramethyl - 3,5 - heptanedione)킬레이트

화합물을 사용하였다. cube texture된 Ni기판은 고순도의 Ni 분말을 sintering과 냉간압연에 의해 제조하였다. 반응 전 기판의 산화를 막기 위해 Ar+H₂ gas를 1 SLM 흘리면서 열처리하였다. 원료는 250°C로 가열하여 고순도 Ar을 원료증기의 carrier gas로 이용하였다. Ar의 흐름 속도는 1 SLM 이다. 반응기의 압력은 10torr 이며 원료증기와 반응 gas(O₂)는 혼합이 되어 반응기로 유입되며 450°C(CeO₂), 470°C(NiO)에서 10분간 증착 하였다.

2. YBCO 박막의 제조

YBCO 초전도박막은 NiO/Ni, CeO₂/Ni 기판 위에 NiO, CeO₂ 완충층과 동일한 반응기에서 제조하였다. 원료물질은 stream사의 Y(thd)₃, Ba(thd)₂, Cu(thd)₂를 사용하였다. 원료는 300°C로 가열하여 고순도 Ar을 carrier gas로 이용하였다. Ar의 흐름속도는 1SLM이며 반응압력은 10torr 이다. 원료증기와 반응 gas(O₂)는 혼합이되어 반응기로 유입되며 800°C에서 10분간 증착하였다.

제작된 박막은 XRD, SEM등으로 결정구조와 표면의 미세조직을 관찰하였다.

III. Result and Discussion

그림 2.는 NiO/Ni, CeO₂/Ni의 X-선 회절분석 결과로 NiO와 CeO₂가 모두 (00)peak만 관찰되었다. 이것은 NiO와 CeO₂박막이 모두 c-축으로 잘 성장되었음을 보여준다.

그림 3. 은 CeO₂/Ni, NiO/Ni의 SEM사진이다. 표면이 매우 깨끗하고 치밀하며 균열이 존재하지 않은 것을 볼 수 있다.

그림 4.는 Ni와 CeO₂의 X-ray rocking curve와 Φ -scan으로 out-of-plane과 in-plane의 texture를 보여준다. X-ray rocking curve data로부터 측정된 FWHM값이 Ni(200)와 CeO₂(200)에서 9.6°와 15°, Φ -scan으로 부터 측정된 FWHM값은 Ni(202)와 CeO₂(202)에서 7.1°와 20°를 나타낸다. 기판과 완충층을 비교하였을 때 완충층의 FWHM 값이 증가함을 보이는데 in-plane의 경우 약 3 배 정도의 차이를 보인다.

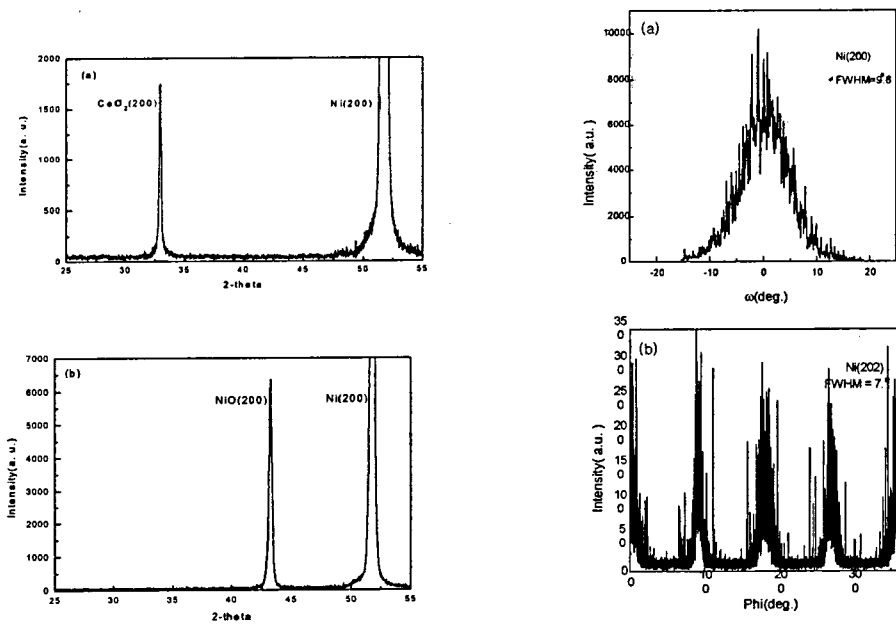


그림 2. X-ray diffraction patterns of the buffer layers deposited for 10min. (a) CeO₂, (b) NiO

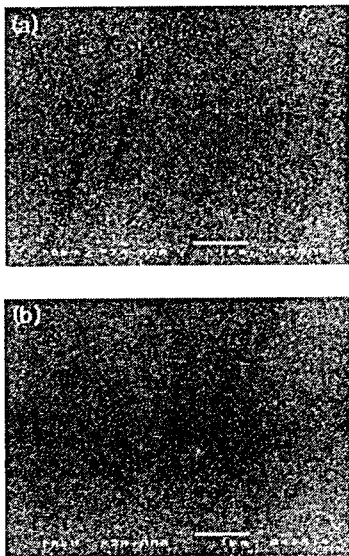


그림 3. SEM micrographs of the buffer layers deposited for 10min. (a) CeO₂, (b) NiO

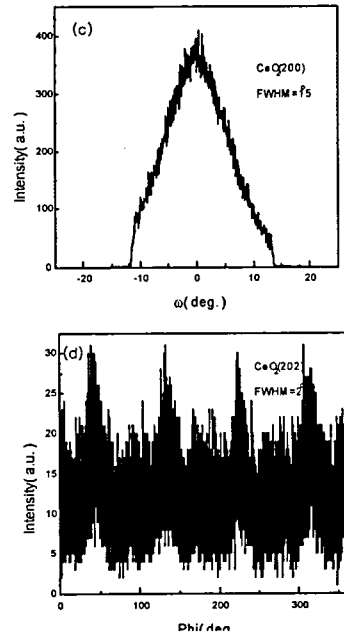


그림 4. X-ray rocking curve and the Φ -scan showing the out-of-plane and in-plane texture of the Ni substrate and the CeO₂ film deposited at 450 °C. Rocking curves are presented for (a) Ni(200) and (c) CeO₂(200) and Φ -scans for (b) Ni(202) and (d) CeO₂(202)

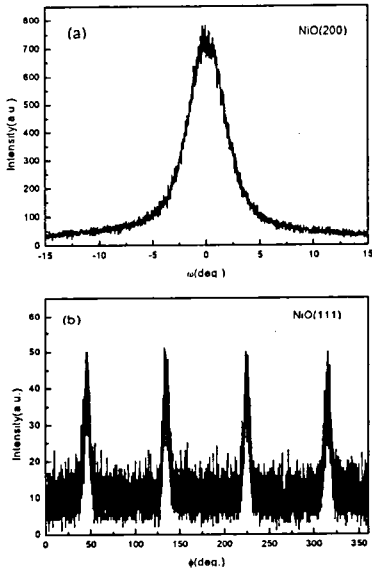


그림 5. X-ray rocking curve and the Φ -scan showing the out-of-plane and in-plane texture of the NiO. (a) rocking curve for NiO(200), (b) Φ -scans for NiO(111)

그림 5는 NiO의 X-ray rocking curve와 Φ -scan으로 NiO 박막이 (100)<001>배향성을 가지고 양축정렬이 되었음을 보여준다. NiO 박막의 out-of-plane과 in-plane에서 (200)과 (111) plane의 FWHM 값이 각각 4.2° 와 $6\sim 7^\circ$ 로 우수한 배향성을 보인다.

그림 6은 여러 기판위에 증착한 YBCO 초전도 박막의 XRD 패턴이다. 그 결과 $\text{CeO}_2/\text{NiO}/\text{Ni}$, NiO/Ni 기판 모두 c-축으로 성장한 YBCO 초전도 박막을 얻을 수 있었다. 그림 7은 YBCO/NiO/Ni와 YBCO/ $\text{CeO}_2/\text{NiO}/\text{Ni}$ 의 X-ray rocking curve와 Φ -scan으로 out-of-plane과 in-plane의 texture를 보여준다. YBCO/NiO/Ni와 YBCO/ $\text{CeO}_2/\text{NiO}/\text{Ni}$ 모두 YBCO 박막이 NiO와 CeO_2 완충층위에 epitaxial하게 성장되었음을 보여준다. 그림에서 NiO 완충층위에 증착된 YBCO 박막의 결정 배향성이 CeO_2 완충층위에 증착된 YBCO 박막에 비해 우수한 것을 알 수 있다.

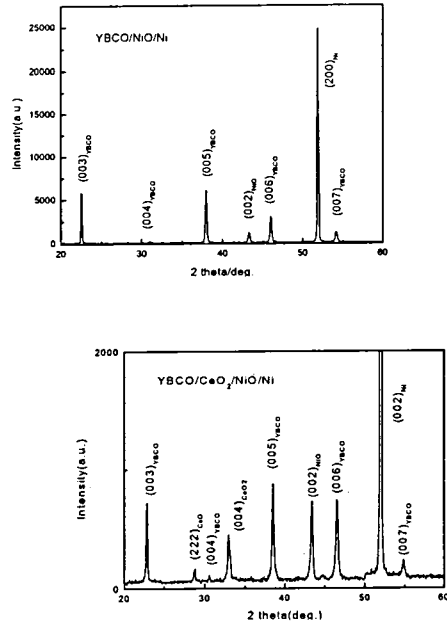


그림 6. X-ray diffraction patterns of the YBCO films deposited for 10min on (a) NiO/Ni, (b) $\text{CeO}_2/\text{NiO}/\text{Ni}$.

IV. Conclusions

양축정렬된 Ni 기판위에 MOCVD 방법으로 $450\sim 470^\circ\text{C}$ 에서 c-축 배향성을 가진 NiO와 CeO_2 완충층을 direct로 증착하였다. NiO와 CeO_2 완충층 모두 높은 c-축 배향성을 나타냈으며 이들 완충층 위에 증착한 YBCO 초전도 박막을 -scan 및 Φ -scan으로 측정된 (500)면의 in-plane과 (110)면의 out-of-plane의 FWHM 값은 각각 10° 미만으로 우수하였다.

Acknowledgements

본 연구는 과학기술부의 연구비지원으로 수행되었습니다.

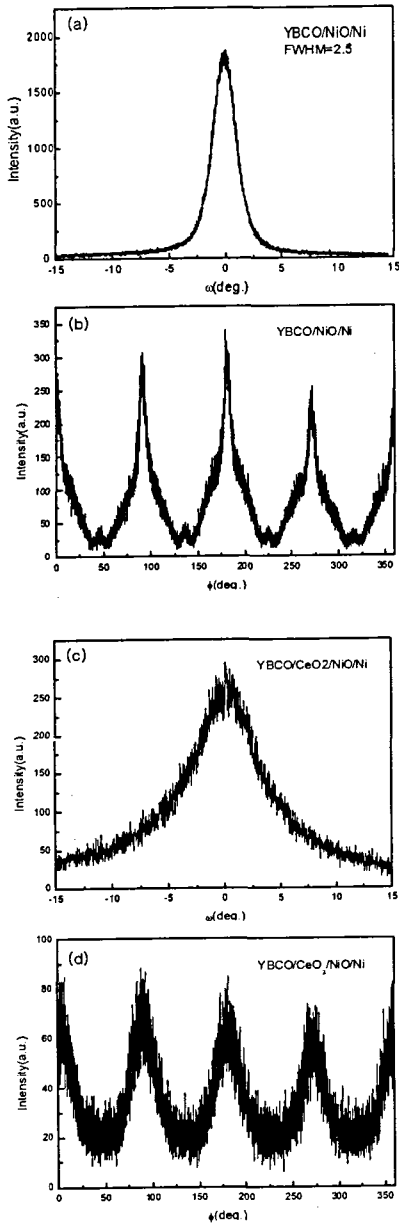


그림 7. X-ray rocking curve and the Φ -scan showing the out-of-plane and in-plane texture of the YBCO/NiO/Ni and the YBCO/CeO₂/NiO/Ni. Rocking curves are presented for (a) YBCO/NiO/Ni and (c) YBCO/CeO₂/NiO/Ni and Φ -scans for (b) YBCO/NiO/Ni and (d) YBCO/CeO₂/NiO/Ni

References

- [1] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno and Y. Ikeno, Applied Physics Letters, **60**, 769(1992) 769
- [2] A. Goyal, D.P. Norton, J. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht, D.M. Kroeger, D.K. Christen, Q. He, B. Saffian, F.A. List, D.F. Lee, P.M. Martin, C.E. Klabunde, E. Hatfield and V.K. Sikka, **69**,1795 (1996).
- [3] L. Klippe and G. Wahl, J. Alloys and Compounds, **251**, 249(1997).