

MOD법에 의한 coated conductor용 Y2O3 완충층의 제조

허순영, 이동철, 김영국, 고재용, 유재무*
한국기계연구원

Fabrication of Y₂O₃ buffer layers for coated conductor via MOD process

Soon-yeong Heo, Dong-cheol Lee, Young-kook Kim, Jae-woong Ko, Jai-moo Yoo
Korea Institute of Machinery & Materials

syheo30@lycos.co.kr

Abstract - Y₂O₃ buffer layers have been fabricated on Ni tapes via MOD process. Films were annealed either in reductive or oxidative condition. Successfully (200) orientated buffer layers were grown. The out-of-plane orientation of film were characterized by $\Delta\theta$ is about 5.4°. Although films prepared with acetic acid contains a large amount of microcrack, those prepared with 2-MOE(2-methoxy ethanol) exhibit a crack-free surface.

1. 서 론

최근 높은 자기장 하에서도 높은 임계전류 밀도(J_c)를 갖는 초전도성 선재를 제조하기 위한 방법으로 YBCO coated conductor에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 우수한 초전도성을 갖는 YBCO coated conductor는 우수한 배향성을 요구하는데, 이러한 요구조건을 충족시키기 위해서는 양축정렬된 완충층의 제작이 선행되어야만 한다. YBCO를 증착하기 위한 완충층으로는 CeO₂, MgO, PbTiO₃, NiO, YSZ, Y₂O₃등이 연구되어지고 있으며, 특히 cubic 구조를 갖는 Y₂O₃는 비교적 높은 유전상수를 가지며, 격자 비일치도(lattice mismatch)가 낮고, 열적안정성이 높기 때문에 초전도체 증착을 위한 완충층으로의 많은 이점을 갖고 있는 것으로 알려져 있다. [1] 완충층을 코팅하기 위한 방법으로는 PLD 방법 [2], CVD [3], e-beam evaporation [2] 등이 있는데 이러한 방법은 고진공을 요구하는 반면, 완충층 증착에 있어 특별한 장치나 공간을 요구하지 않으며 잘 알려진 방법으로는 sol-gel 방법 [4-5]과 MOD 방법 등이 있다. 현재 이들 방법을 응용한 많은 연구 결과가 발표되고 있다. Petrisor 등은 [2] cubic 구조로 배향된 non-magnetic Ni₈₉V₁₁(Ni-V) 기판 위에 e-beam evaporation 방법과 PLD 방법으로 양축정렬된 완충층을 증착하여 반가폭(FWHM)이 7~13°에 이르는

비교적 잘 배향된 결과는 제시하였으며, 그리고 Lu [1] 등은 100nm 이하의 입도를 갖고 비교적 밀도가 높은 Y₂O₃ film을 제조하는 연구 결과를 발표하였다.

본 연구에서 Y₂O₃ 완충층을 증착하기 위하여 사용한 MOD 방법은 액체상태의 전구물질로부터 균일한 두께의 막을 얻을 수 있는 장점과 진공 분위기를 요구하지 않으며, 또한 증착속도가 빠르고, 전구물질의 조성조절이 용이하며, 넓은 범위의 기판에도 코팅이 쉽기 때문에 앞서 소개된 다른 방법에 비하여 경제적으로 유리하다. [6]

본 연구에서는 Ni tape 위에 MOD법으로 배향된 sub-micron 두께의 Y₂O₃ film을 증착하여 XRD와 SEM으로 특성화한 연구에 대하여 소개한다.

2. 본 론

2.1 실험방법

Yttrium source로 yttrium acetate hydrate(Y-OAc)를 사용하였으며, chelating agent와 용매로 각각 acetic acid와 2-methoxyethanol(MOE)을 사용하였으며 농도조절을 위하여 메탄올을 사용하여 제조된 용액을 희석하였다. 용액은 coating 전 0.2 μ m 여과지로 여과하여 사용하였다.

연마된 Ni tape를 substrate로 사용하였으며, 제조된 용액에 완충층을 증착하기 위하여 dip-coating의 방법을 사용하였다. Dip-coating된 Ni tape는 실온에서 건조 후 가열된 hot plate 위에서 다시 가열한 후, 표면에 남아 있는 유기물을 제거하기 위하여 전기로에서 pre-firing을 실시하였다. 유기물이 제거된 기판을 고온에서 결정화하였다.

실험은 완충층의 코팅횟수에 따른 결정화도의 변화와 완충층의 액상 농도에 따른 변화, 용매에 따른 표면의 morphology 변화에 대하여 관찰하였다.

연구 결과의 분석은 표면의 morphology와 결

정구조 분석을 위하여 각각 주사전자현미경과 X-선 회절분석기로 관찰하였다.

2.2 실험결과 및 토의

Fig. 1.은 coating 횟수에 따른 결정화도를 X-선 회절분석기로 특성화한 결과이다. 그림에 나타나있듯이 $2\theta=17^\circ$ 부근에서 (200)면으로 성장된 특성 peak가 관찰되었다. Coating 횟수에 따른 결정화도 변화는 크지 않았으며, 2차상의 특성 peak도 관찰되지 않았다. 반면, $2\theta=19^\circ$ 와 25° 부근에서 관찰되는 작은 peak는 각각 $Y_2O_3(200)$ 에 대한 monoclinic (200) peak와 Ni(200)면에 대한 2차상으로 확인되었다. Coating 횟수가 증가할수록 $2\theta=29^\circ$ 와 33° 부근에서 $Y_2O_3(222)$ 면과 (400)면에 대한 특성 peak가 서서히 증가함을 관찰 할 수 있었다.

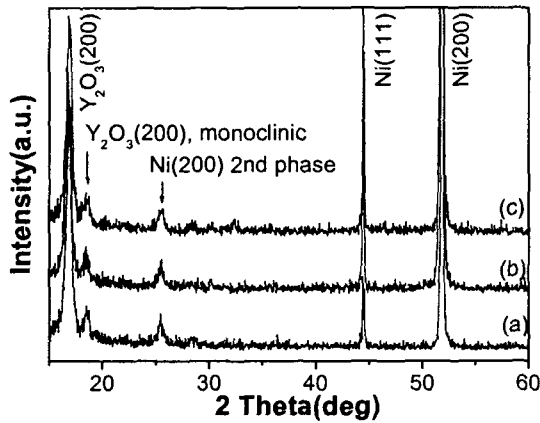


Fig. 1. XRD patterns of Y_2O_3 in TFA coated Ni tape: (a) is coated once, (b) is coated 2 times, (c) is 3 times. All samples were annealed in 5% H_2-N_2 atmosphere.

Fig. 2와 3은 yttrium의 농도에 따른 결정화도 변화를 관찰한 XRD pattern이다. Fig. 2.는 yttria source로 yttrium in 2-MOE 를 사용하였으며, Fig. 3.은 yttrium in acetic acid를 사용하였다. Fig. 2.에서는 상대적으로 농도가 높은 (b)의 경우에 $2\theta=29^\circ$ 부근에서 (222) 특성 peak가 관찰되었으나, (200) peak에 비하여 상당히 낮은 결정화도를 갖는 것으로 관찰되었다. Fig. 2와 3 속에 표기되어있는 theta- scan data는 용매를 달리한 $Y_2O_3(200)$ peak에 대한 결과로 모두 $FWHM=5^\circ$ 정도의 값을 갖는 것으로 확인되었다. 이는 (200)면으로 성장한 Y_2O_3 상의 결정화도가 비교적 높다는 것을 증명해 준다.

Fig. 4.는 yttrium을 MOE에 용해시킨 후 공기 중에서 열처리한 Ni tape의 SEM image이다. EDS 분석결과 그림에서 나타난 검은 부분은 Y_2O_3 film의 image이고, 흰 부분은 Ni 산화물이 많은 상으로 관찰되었다.

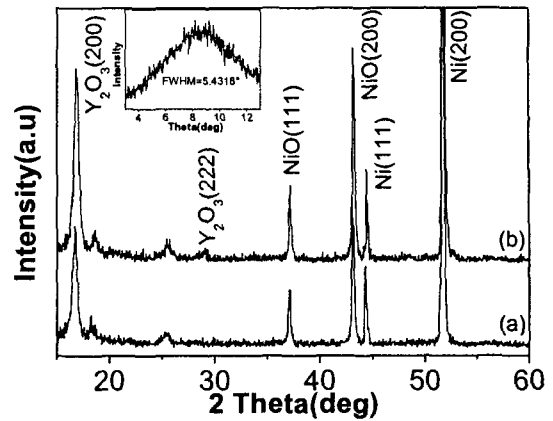


Fig. 2. XRD patterns of Y_2O_3 films. (a) 0.04M (b) 0.4M. All samples are annealed in air. And theta-scan for $Y_2O_3(200)$.

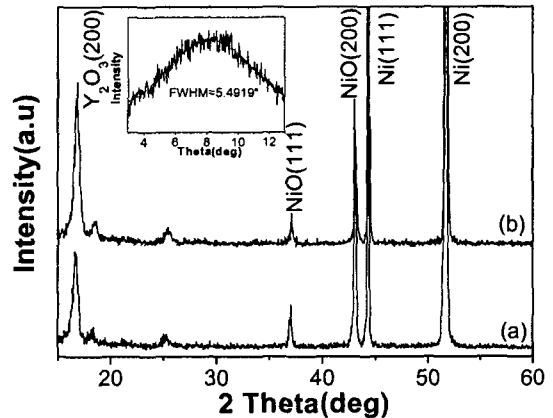


Fig. 3. XRD patterns of Y_2O_3 films. (a) 0.04M (b) 0.4M. All samples are annealed in air. And theta-scan for $Y_2O_3(200)$.

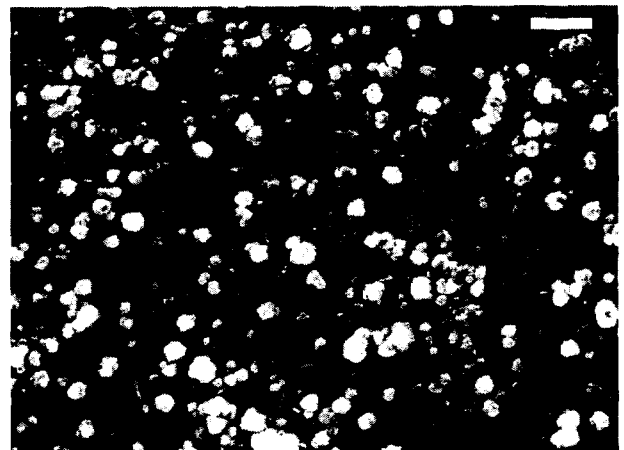


Fig. 4. SEM image of Y_2O_3 in MOE coated Ni tape. (Scale bar indicate $1\mu m$.)

[참 고 문 헌]



Fig. 5. SEM image of Y_2O_3 in acetic acid coated Ni tape. (Scale bar indicate $1\mu m$.)

Fig. 5.는 acetic acid로 제조된 Y_2O_3 를 coating한 Ni tape의 표면을 관찰한 결과이다. 2-MOE를 사용한 시료와는 달리 표면에 많은 micro crack이 관찰되었다. 이는 산화분위기에서 실시한 열처리 과정에서 Ni 산화물의 입성장이 일어나면서 발생된 crack으로 추측되어진다.

생성된 film의 cross section을 SEM으로 관찰한 결과 약 180nm 정도의 비교적 균일한 두께를 갖는 것으로 관찰되어졌다.

3. 결 론

MOD 방법을 이용하여 우수한 초전도성 갖는 coated YBCO 선재를 증착하기 위한 중요한 선행과제 중 하나인 배향성을 갖는 완충층의 증착가능성에 대하여 확인할 수 있었다.

본 연구를 통하여,

1. Ni 표면위에 배향성을 갖는 완충층의 제작이 가능하였다.
2. 배향된 완충층의 반가폭은 5° 내외로 비교적 높은 결정화도를 갖는 것으로 확인되었다.
3. 2-MOE를 이용하여 제조한 film은 균열이 없는 막을 얻을 수 있었으며, 반면 acetic acid로 제조한 film은 표면에 많은 crack이 존재하는 것으로 관찰되었다.

[1] Sheng-Yue Wang, Zu-Hong Lu "Preparation of Y_2O_3 thin films deposited by pulse ultrasonic spray pyrolysis", Materials chemistry and physics, 78, 542-545, 2002

[2] F. Fabbri, C. Annino, V. Boffa, G. Celentano, L. Ciontea, U. Gambardella, G. Grimalla, A. Mancini, T. Petrisor "Properties of biaxially oriented Y_2O_3 based buffer layers deposited on cube textured non-magnetic Ni-V substrates for YBCO coated conductors", Physica C, 341-348, 2503-2504, 2000

[3] Graziella Malandrino, Ignazio L. Fragala "Heteroepitaxy of $LaAlO_3$ (100) on $SrTiO_3$ (100): In situ growth of $LaAlO_3$ thin films by metal-organic chemical vapor deposition from a liquid single source

[4] Dinghua Bao, Xi Yao, Naoki Wakiya, Kazuo Shinozaki, Nobuyasu Mizutani "Structural, dielectric, and ferroelectric properties of $PbTiO_3$ thin films by a simple sol-gel technique" Materials science & engineering B, 94, 269-274, 2002

[5] Run Xu, Mingrong Shen, Shuibing Ge, Zhaoqiang Gan, Wenwu Cao "Dielectric enhancement of sol-gel derived $BaTiO_3/SrTiO_3$ multilayered thin films" Thin solid films, 406, 113-117, 2002

[6] Srivatsan Sathyamurthy, Kamel Salama "Application of metal-organic decomposition techniques for the deposition of buffer layers and Y123 for coated-conductor fabrication" Physica C, 329, 58-68, 2000