

## 수렴성전자회절에 의한 n-형 세라믹 초전도체 $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 의 결정구조 전이 연구

김정식 · 유광수

서울시립대학교 재료공학과  
(1996년 11월 25일 접수)

### Investigation on the Structural Transition of n-type Ceramic Superconductor, $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ System by CBED

Jung-Sik Kim and Kwang Soo Yoo

Dept. of Materials Engineering, Seoul City University, Seoul  
(Received November 25, 1996)

#### 요 약

결정학적으로 T' 구조인  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  회토류 구리산화물 초전도체는 지금까지 매우 복잡한 미세구조를 지닌 것으로써 잘 알려져 있다. 이 구리산화물 초전도체가 초전도 특성을 띠려면,  $Nd^{3+}$  이온이  $Ce^{4+}$  이온에 의해 소량 치환되고 동시에 산소환원이 필요하다. 본 연구에서는 투과전자현미경의 수렴성 전자회절(CBED)패턴을 이용하여  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 의 Ce 미량 첨가와 미량의 산소환원에 따른 결정구조의 전이 발생 여부에 관하여 고찰하였다. 세 가지의 서로 다른 시편  $Nd_2CuO_4$ ,  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ 와  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{3.965}$ 을 고상소결에 의하여 만들어 이들 각각 시편에 대한 CBED패턴을 주사투과전자현미경(STEM)으로 관찰하였다. 그리고 실험에 의하여 얻은 이들 HOLZ선들과 컴퓨터 계산에 의해 그려진 이론적인 HOLZ선들과 비교하는 방법에 의하여  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ 의 격자상수를 구하였다.

#### ABSTRACT

Structurally, the rare earth cuprate superconductor of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  has T' structure and has been known as having a quite complicated microstructural phenomena, so far. In order to be superconductivity, both small amount of cation substitution of  $Nd^{3+}$  by  $Ce^{4+}$  and oxygen reduction are required. In the present study the crystallographic study on the structural transition for the  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  crystal has been conducted by observing the CBED (Convergent Beam Electron Diffraction) pattern with STEM(Scanning Transmission Electron Microscope). Three different samples of  $Nd_2CuO_4$ ,  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$  and  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{3.965}$  were prepared by solid-state sintering and their CBED patterns were observed by STEM to study the structural transition accompanying the substitution of Ce and the reduction of oxygen. Experimental HOLZ lines of these samples were compared with those plotted by a computer-programmed simulation to determine the lattice parameter of  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  crystal.

**Key words :** Nd-Ce-Cu-O superconductor, CBED, Crystallography, Phase transition

#### 1. 서 론

고온초전도체가 La-Sr-Cu-O계에서 발견된 후 2년 뒤에 임계온도가 24K인 새로운 n-형 초전도체  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 가 일본의 Tokura<sup>1)</sup> 등에 의해 발견되었다.  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  초전도체는 결정학적으로 T'결정구조로 분류되며 다음과 같은 이유들로 특별한 관심을 불러 일으켰다. 첫째로, Y-계 초전도체를 비롯한 이전의 거의 모든 고온초전도체

의 경우 전하운반자가 홀(hole)이지만  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$  초전도체는 반대로 전자가 전하운반자인 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 둘째로, 초전도체특성을 나타내기 위해서  $Nd^{3+}$ 이온의 미량을  $Ce^{4+}$ 이온으로 치환시키고 동시에 산소환원에 의하여 소량의 산소결함 상태를 만들어 주어야 한다. 회토류 구리산화물계 초전도체인  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ 는 결정구조적으로 Cu가  $CuO_2$ 면상에서 4개의 산소원자를 갖게 됨으로써 6-fold 배위(coordination) 대신에 4-fold 배위 형

테를 갖는 T'구조를 띤다. 그래서, 전자들이 CuO면에 도핑될 수 있다. 지금까지의 연구 결과들을 보면 T'-Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-δ</sub> 결정구조는 매우 복잡한 것으로 분류되고 있다. 벌크(bulk) 초전도는 오직 유일한 조성(Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-δ</sub>, x=0.15 부근)에서 나타나며, 그 이외의 조성에서 측정될 경우 낮은 임계온도가 되고 이러한 임계온도의 감소는 낮은 초전도상 분율과도 관련이 될 수 있기 때문에 초전도체내 불순물 혹은 결함의 영향에 의한 임계온도의 감소를 측정하는데 어려움이 뒤따르게 된다.<sup>16)</sup> 지금까지 초전도체와 비초전도체(non-superconductor) 간의 상 분리 현상을 관측하려는 노력을 많이 하였으나 뚜렷한 상 분리 현상을 갖는 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+x</sub>의 경우와 같은 결과를 얻지 못하였다.

높은 차수의 Laue zone(Higher-order Laue Zone, HOLZ) 결핍 선들이 주어진 결정과 zone axis에 따라서 정해지는 일련의 교차선 군집이 CBED도형의 중심에 있는 밝은 시야 디스크(bright field disc)에 나타난다. 이러한 HOLZ선들의 위치는 격자상수, 극부변형, 전자현미경 전압과 조성의 미세한 변화에 의하여 매우 민감하게 변하며 또한 HOLZ선들 사이에 동적 상호작용(dynamical interaction)에 의하여 영향받는다. 따라서 HOLZ선들 사이의 동적 상호작용이 약한 결정방향을 선택함으로써 매우 정확하게 전자현미경 전압과 격자상수를 결정할 수 있다. 즉, 실질적으로 실험에 의해 측정된 HOLZ선들의 배열과 운동 역학적(kinematic) 혹은 평면파(plane wave) 가정에 기초하여 작성한 컴퓨터프로그램에 의하여 예측한 것과 일치시킨다. 이와 같은 프로그램의 응용은 최근 들어 미소결함 혹은 결정학적 특성 분석을 연구하는 매우 유용한 방법으로 흔히 활용되고 있다.

본 연구에서는 Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-δ</sub> 세라믹 재료가 초전도체 특성을 지니기 위하여 Ce를 미량 도핑 시키고 산소환원을 시키는데 이러한 공정에 의하여 사방정계-정방정계의 상 전이가 일어나는지의 여부를 수렴성회절도형을 관찰함으로써 고찰하고자 하였다. HOLZ 선들의 위치는 여러 변수들 중에서 특히 격자상수와 전자현미경의 전압의 작은 변화에 민감하게 변화하기 때문에 Ce의 미소량 첨가와 산소환원에 따른 결정의 변화를 관찰할 수 있을 것으로 기대된다. CBED에 의한 격자상수의 결정방법은 Steeds<sup>7)</sup>와 Lin<sup>8)</sup> 등에 의하여 자세히 설명되었다.

## 2. 실험 방법

Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-δ</sub> 다결정 시편은 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>와 CuO의 적당한 몰 비로 혼합하고 대기 중에서 가소 처리시켰다. 다시 혼합된 분말을 펠렛(pellet)으로 성형하여 1000~

1050°C에서 3~4번 반복하여 소결시키고 최종적으로 1080°C 온도에서 48시간 동안 소결 열처리시킨 후 상온으로 냉각시켰다. Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-δ</sub> 시편이 초전도 특성을 갖도록 하기 위하여 다음과 같이 열처리를 행하였다. 즉, 산소분압이 pO<sub>2</sub>=10<sup>-1</sup> atm이 되도록 N<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub> 가스를 혼합하여 분위기 로에 흘려주고 950°C에서 20시간 동안 열처리시켰다. 이때, 산소분압은 분위기로의 출구에 설치된 YSZ(yttria stabilized zirconia) 산소 센서에 의하여 측정하였다. 이와 같이 열처리된 시편의 산소함량을 열 중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)에 의하여 측정된 결과 Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-δ</sub>의 4-δ=3.965이었다. 표준 4-탐침법에 의하여 측정된 초전도 임계온도(onset point for superconductivity, T<sub>c</sub>)는 약 23 K이고 영점 임계저항 온도(zero resistance critical temperature, T<sub>c0</sub>)는 약 19.6 K이었다.

Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-δ</sub>의 투과전자현미경 시편은 딴플링(dimpling)에 의하여 약 5 μm 정도로 얇게 한 후 아르곤 이온 밀링에 의하여 액화질소에 의한 저온도 상태에서 약 수 천 Å 까지 깎았다. 또한 일부의 시편은 유발에 분쇄시켜서 미분말을 탄소 그리드(grid)에 묻혀서 준비하였다. 이렇게 이온 밀링한 시편은 노출된 대기로부터의 오염을 극소화시키기 위하여 즉시 전자현미경으로 관찰하였다. 수렴성 전자회절도형(CBED)을 얻기 위하여 JEOL 2000FX 주사투과전자현미경(STEM)을 사용하였으며 200 kV하에 작동하고 시편 지지대는 액화질소로 저온으로 냉각시켰다.

## 3. 결과 및 고찰

Ce이 첨가되지 않은 Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, Ce이 첨가되고 환원되지 않은 Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>와 Ce이 첨가되고 환원된 Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>3.965</sub> 시편들의 CBED패턴을 관찰하여 서로 비교함으로써 결정구조 전이 여부를 고찰하였다. 즉, 이들 세 가지 시편들의 특정한 일부의 정대축(Zone axis)에 대한 CBED 패턴의 명시야 디스크에 있는 HOLZ 선들의 위치를 상호 비교하였다. 정방정계 Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 결정의 stereographic projection을 Kikuchi map과 함께 Fig. 1에 나타내었다. <221>, <331> 그리고 <661> 정대축에서의 CBED 패턴들이 그 밖의 다른 정대축에서의 CBED 패턴보다 HOLZ 선들간의 동적 상호작용이 비교적 약하고 선명하게 나타났다. Fig. 2는 세 가지 시편 Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (Ce 도핑되지 않음), Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> (Ce 도핑됨)와 Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>3.965</sub> (환원됨)에 대한 [221]과 [331] 정대축에서의 CBED패턴을 보여주고 있다. Ce이 도핑되지 않은 시편의 HOLZ 선들의 위치 (Fig. 2(a), (d))와 Ce이 도핑된 시편의 HOLZ 선들의 위치

(Fig. 2(b), (e))를 서로 비교해볼 때 둘 다 m1 대칭 (symmetry)을 그대로 유지하고 있으며, 이는 Ce이온이 Nd이온 자리를 통계적 분포상태(statistical distribution)로 차지하고 있음을 의미한다. 또한 HOLZ선

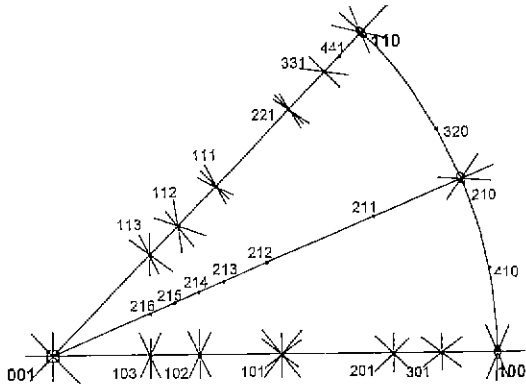


Fig. 1. Stereographic projection of the tetragonal crystal,  $Nd_2CuO_4$ .

들의 교차점들의 상대적 위치를 서로 비교하여 볼 때, 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 그 이유는 도핑되는 Ce 이온반경( $r_{Ce^{3+}}=0.118$  nm,  $r_{Ce^{4+}}=0.102$  nm)이 Nd 이온반경( $r_{Nd^{3+}}=0.115$  nm)과 유사하여 고용한계( $x=0.20$ ,  $Nd_{1-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ )내에서 미량의 Ce이온의 도핑에 의하여 결정의 전이 및 격자상수 크기의 변화가 일어나지 않는 것으로 사료된다. 마찬가지로 환원된 시편  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{3.965}$ 의 HOLZ선들(Fig. 2(c), (f))과 환원시키지 않은 시편  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4.0}$ 의 HOLZ선들을 비교하여 볼 때 어떠한 변위가 일어나지 않고 본래의 m1 대칭성이 그대로 유지되고 HOLZ선들의 교차점이 변화하지 않았음을 알 수 있다. 따라서, 초전도상과 비 초전도상 둘 다 정방정계 구조를 지니며 어떠한 상 전이를 일으키지 않음을 알 수 있다. Fig. 2(a),(b),(c)에서 보는 바와 같이 [221]정대축의 경우, 몇몇 HOLZ선들이 서로 강하게 동적 상호작용을 일으켜 중심부근에서 서로 심하게 반발되고 있음을 알 수 있다.

운동역학을 바탕으로 한 컴퓨터 예측 HOLZ선들과

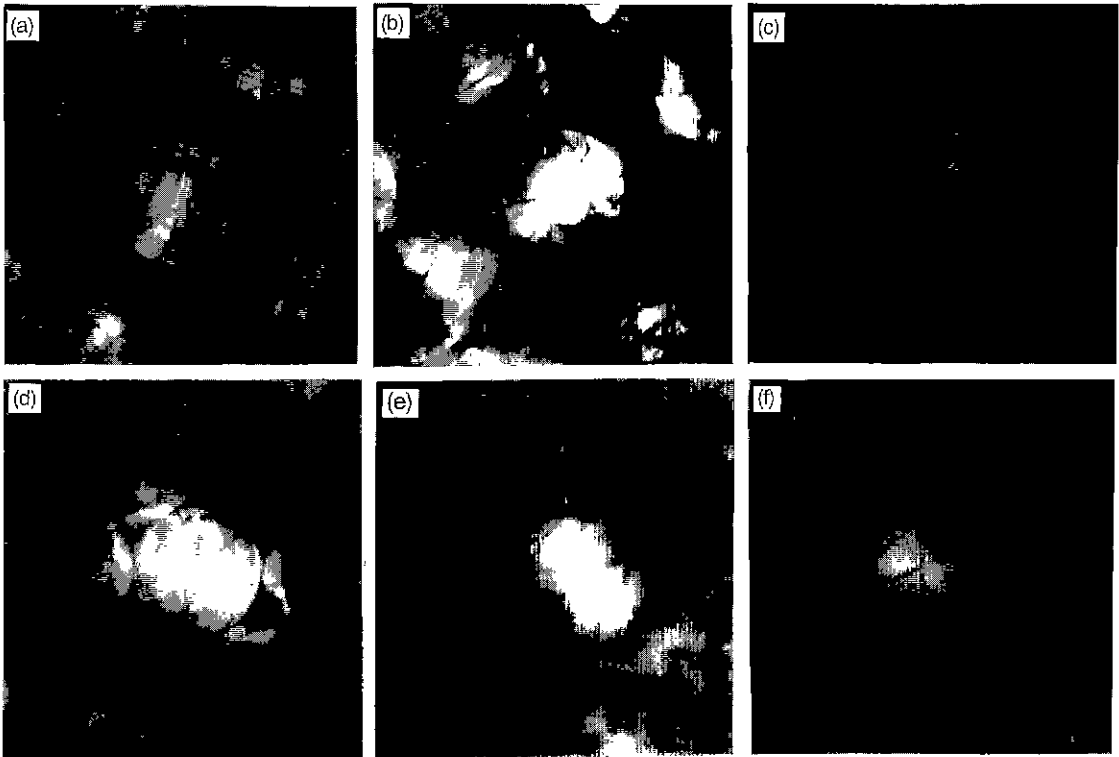


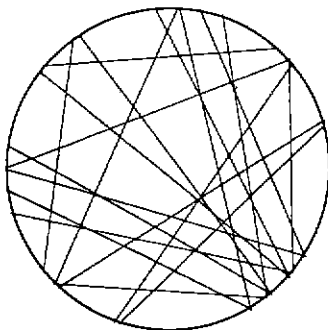
Fig. 2. Convergent beam electron diffraction patterns at 200 kV. (a) [221] zone axis for  $Nd_2CuO_4$  (undoped), (b) [221] zone axis for  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$  (oxidized), (c) [221] zone axis for  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{3.965}$ , (d) [331] zone axis for  $Nd_2CuO_4$ , (e) [331] zone axis for  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ , (f) [331] zone axis for  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{3.965}$ .

실험에 의해 관측된 HOLZ선들을 매치 시킴으로써  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$  결정의 격자상수를 구하였다. 절대 격자상수를 구하려면, 우선 전자현미경의 작업전압을 구해야되는데 이는 잘 알려진 결정 시편을 이용하여 동적 상호작용이 약한 축의 HOLZ선들을 얻어 결정한다. 본 연구에서는  $Si$  시편을 이용하여 약한 정대축으로 알려진  $[113]$ 과  $[114]$  정대축<sup>9)</sup>을 택하여 CBED패턴의 HOLZ선들을 관찰하고 컴퓨터 예측 HOLZ선들과 매치 시킴으로써 작업 전압을 결정하였다. Fig. 3(a)은  $Si$   $[114]$  정대축에서 관찰된 중심원 내의 HOLZ선들로서 예상전압 201.0 kV으로 컴퓨터 프로그램에 의하여 예측된 Fig.3(b)과 잘 일치되고 있다. 따라서 실제 작업 전압은 201.0 0.1 kV임을 알 수 있다. 이 작업전압을

이용하고 양이온  $Nd(Ce)$ 와  $Cu$ 의 위치와 격자상수  $a_0$ 와  $c$ 를 미지수로 가정하여 관측된 CBED의 HOLZ선들을 컴퓨터 예측 HOLZ선들과 매치 시켰다. 이와 같이 하여 결정된  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ 의 격자상수는  $a_0=0.394$  nm,  $c=1.217$  nm이었다. 이 값은 JCPDS-ICDD(card no.=39-1390)에 주어진  $Nd_2CuO_4$ 상의 격자상수 값 ( $a_0=0.394366$  nm,  $c=1.21693$  nm)과 유사하였다. 이 결정된 격자상수와 전압으로  $[331]$ 정대축에서 컴퓨터 예측된 CBED 패턴이 Fig. 4에 나타나 있다. Fig.2(e)와 비교해보면, Fig. 4의 컴퓨터 예측 HOLZ선들의 많은 부분이 실험적으로 관측되지 않음을 알 수 있다. 이



(a)



(b)

Fig. 3. (a) HOLZ lines for Si at  $[114]$  zone axis, (b) Computer-generated HOLZ lines for Si at  $[114]$  with the voltage of 201.0 kV.

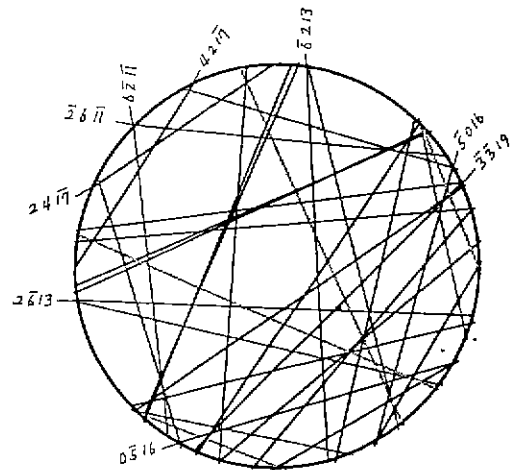


Fig. 4. HOLZ lines for the  $Nd_2CuO_4$  crystal, computed for 201.0 kV,  $a_0 = 0.394$  nm and  $c = 1.27$  nm at  $[331]$  zone axis.

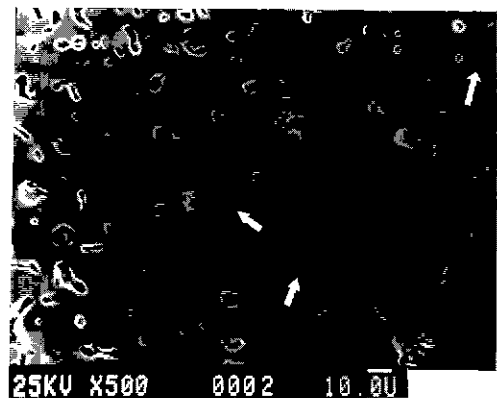
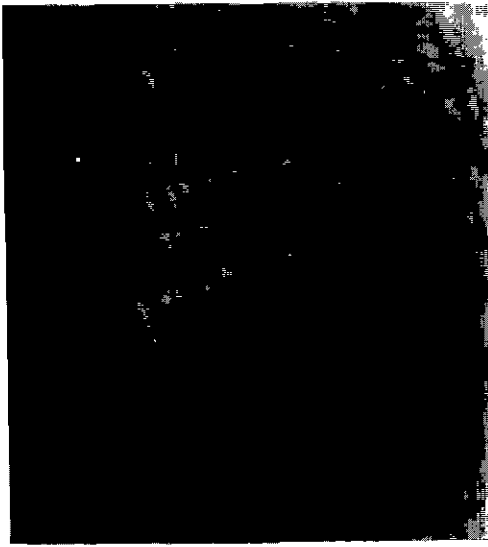
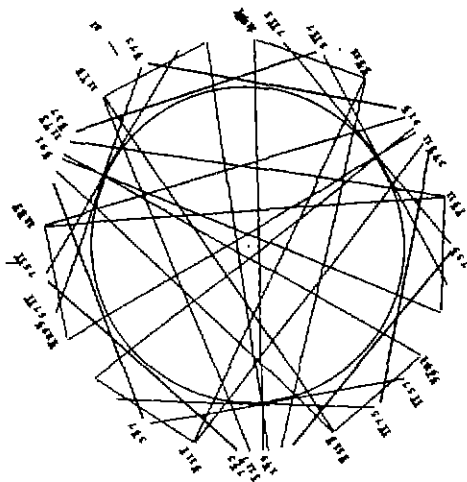


Fig. 5. Scanning electron micrograph for the  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{3.965}$  specimen. Dark-gray particles indicated by arrows are identified as  $Cu-O$  oxide by EDS analysis.



(a)



(b)

**Fig. 6.** (a) HOLZ lines of zone axis [111] for Cu-O oxide, and (b) the computer generated pattern for Cu<sub>2</sub>O phase at 201.0 kV and a<sub>0</sub>=0.357 nm.

는 Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub>상의 결정구조가 지금까지 알려진 이상으로 더 복잡하거나 혹은 컴퓨터 예측 HOLZ선들의 운동 역학적 가정이 실제 Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub>결정구조에는 너무 단순한 가정인 것으로 사료된다.

제2상 불순물로서 Cu-O 화합물이 종종 발견되었다. Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>시편을 주사전자현미경과 EPMA에 의해 관찰한 결과, 1080°C에서 최종 소결처리 이전에 여러 번의 전단계 분쇄 및 열처리과정을 걸쳐 세심하게 시편

공정을 했을 지라도 균질의 시편을 만들기가 매우 어려움울 알 수 있었다. Fig. 5는 Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>시편의 주사 전자현미경 사진을 보여주고 있으며 검은 회색 반점부분이 Cu-O계 산화물이다. Fig. 6(a)은 이러한 Cu-O계산화물의 [111]정대축 HOLZ선들을 보여주고 있다. 이들 HOLZ선들은 Cu<sub>2</sub>O상에 대하여 컴퓨터 프로그램으로 예측한 Fig. 6(b)의 HOLZ선들과 일치됨을 볼 수 있으며, 따라서 이 Cu-O계 산화물은 Cu<sub>2</sub>O상임을 알 수 있다.

### 4. 결 론

세 가지 시편 Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, (Ce 도핑 되지 않음), Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>(Ce 도핑됨)와 Nd<sub>1.95</sub>Ce<sub>0.05</sub>CuO<sub>4</sub>(환원됨)의 HOLZ 선들을 고찰한 결과, Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub>상이 초전도체가 되기 위하여 필요한 미량의 Ce치환과 산소환원에 의하여 결정구조의 전이가 일어나지 않음을 알 수 있었다. 따라서, Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub>결정 계에서는 일반 다른 구리산화물 계에서 흔히 존재하는 상전이 현상이 나타나지 않는 것으로 결론된다. 실험적으로 관측된 HOLZ선과 컴퓨터 예측 HOLZ선들을 서로 매치 시킴으로써 Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub>결정상의 격자상수를 구한 값은 a<sub>0</sub>=0.394 nm이고 c=1.217 nm이었다. 또한 Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub>상의 고유의 불균질 특성에 의해 생기는 Cu-O계 산화물이 Cu<sub>2</sub>O상임이 CBED패턴으로 관찰되었다.

### REFERENCES

- 1) Y Tokura, H. Takagi and S. Uchida, "A Superconducting Copper Oxide Compound with Electrons as the Charge Carriers," *Nature*, **337**, 345-347 (1989)
- 2) S. Uji, M. Shimoda and H. Aoki, "Valence State of Cu in Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> System," *Jpn. J. App. Phys.*, **28**, L 804-806 (1989)
- 3) J.-M. Tarascon, E. Wang, L. H. Greene, B. G. Bagley, G. W. Hull, S. M. D'Egidio and P. F. Miceli, "Growth, Structural and Physical Properties of Superconducting Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> Crystals," *Phys. Rev. B*, **40**, 4494-4502 (1989).
- 4) J. S. Kim and D. R. Gaskell, "The Phase Stability Diagrams for the Systems Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4-y</sub> and Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-y</sub>," *Physica C*, **209**, 381-388 (1993).
- 5) R. J. Cava, H. Takagi, R. M. Fleming, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., P. Bordet, M. Marezio, B. Battlogg and L. W. Rupp Jr., "Metal Atom Stoichiometry in the Electron Doped Superconductor (Nd,Ce)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>," *Physica C*, **199**, 65-72 (1992).
- 6) P. Lightfoot, D. R. Richards, B. Dabrowski, D. G. Hinks, S. Pei, D. T. Marx, A. W. Mitchell, Y. Zheng and J. D. Jorgensen, "Phase Separation in Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>

- CuO<sub>4</sub>," *Physica C*, **168**, 627-636 (1990).
- 7) J. W. Steeds, "Convergent-beam electron diffraction," pp. 387-421 in *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Ed. by J. J. Hren, J. I. Goldstein and D. C. Joy, Plenum Press, NY, 1979.
  - 8) Y. P. Lin, A. R. Preston and R. Vincent, "Lattice Parameter Measurement by Convergent-Beam Electron Diffraction," pp. 115-118 in *Electron Microscopy and Analysis*, Inst. Phys. Conf. Ser. 90, Ed. by L. M. Brown, Inst. Phys. London-Bristol, 1987.
  - 9) Y. P. Lin, D. M. Bird and R. Vincent, "Errors and Correction Term for HOLZ Line Simulations," *Ultramicroscopy*, **27**, 233-240 (1989).