

고온 초전도체 $Hg_{1-x} Tl_x Ba_2(Ca_{0.86} Sr_{0.14})_2$ $Cu_3 O_{8+\delta}$ 의 고분해능 TEM에 의한 구조 관찰

이 확 주 · 류 현 · 허 남 회 · 박 용 기

High Resolution TEM Observations in $Hg_{1-x} Tl_x Ba_2(Ca_{0.86} Sr_{0.14})_2$ $Cu_3 O_{8+\delta}$ Superconductors

Hwack Joo Lee, Hyun Ryu, Nam H. Hur and Yong K. Park

(Received November 19, 1995)

ABSTRACT

High resolution transmission electron microscopic observations on the $Hg_{1-x} Tl_x Ba_2(Ca_{0.86} Sr_{0.14})_2 Cu_3 O_{8+\delta}$ ($x=0.00, 0.25, 0.50, 0.75$) were carried out using side-entry type TEM working at 300 kV. The TEM samples are prepared by powder method. The pellets are crushed in agatar mortar and suspended in CCl_4 solution and scooped in holey carbon microgrid. The 1223 structures are observed in all samples with [010] zone axis. Except $x=0.25$ sample, the lattice parameter a and c tend to decrease as the thallium contents are increased ranging from 0.3936 nm to 0.3713 nm for a , and from 1.6131 nm to 1.5138 nm for c parameter. Those of $x=0.25$ sample are reduced too much, 0.3785 nm for a , 1.5375 nm for c . The sample with $x=0.25$ shows the intergrowth of 1223 and 1234 structure with the ratio of 19 to 1. As the thallium content increases, the structures become more stable without having any defect. The samples are damaged by electron beam irradiation during the observation, however the structure can endure longer as the thallium contents are increased.

Key words : High Resolution TEM, Superconductivity, Hg, Tl-1223, Irradiation damage

서 론

Parkin 등(1988)에 의한 $Tl / Ba_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+2+\delta}$ 계의 고온 초전도체의 연구에 이어서 수은 바탕의 산화구

리계 $HgBa_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+2+\delta}$ ($n=1-3$)의 연구가 활발히 전개되었다(Schilling *et al.*, 1993; Meng *et al.*, 1993). $Tl / Ba_2 Ca_2 Cu_3 O_{9-\delta}$ (Tl-1223)는 높은 값의 T_c 와 J_c 값으로 실용적인 용도에 적합한 재료로 알려져 있다(Kim *et al.*, 1991; DeLuca *et al.*, 1992; Mat-

suda et al., 1991).

Tendeloo 등(1994)은 최근 고분해능 투과전자현미경을 이용하여 $HgBa_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+2+\delta}$ 계에 대하여 컴퓨터 시뮬레이션을 동반한 자세한 구조연구를 수행하였다. 이들은 유사한 구조를 이루며 모두 $[(CuO)(Ca\Box)]_{n-1} (CuO_2)$ 의 perovskite slab가 교대로 이루어진 rock salt-like slab $[(BaO)(HgO_2)(BaO)]$ 를 함유함을 밝혔다. 이들은 구조 뿐만 아니라 여러 종류의 결합을 관찰하였고 특히 다른 n값에 해당하는 slab들의 intergrowth에 의한 결합이 많이 존재함을 발견하였다. 일반적으로 n값이 작아질 수록 결합이 적은 완전한 결정을 이룸을 관찰하였다.

수는 바탕의 화합물의 흥미있는 점은 $Tl / Ba_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+3+\delta}$ (Parkin et al., 1988)계와 공통적인 구조적 특징을 갖는다는 것이다. 이러한 두 고온 초전도체 사이의 구조적 유사성을 이용하여 Hur 등(1994)은 수는 원자 자리에 탈륨 원자의 치환을 시도한 $Hg, Tl-1223$ 화합물 $Hg_{1-x} Tl_x Ba_2(Ca_{0.86} Sr_{0.14})_2 Cu_3 O_{8+\delta}$ 의 합성에 성공하였다(Hur et al., 1994a; Hur et al., 1994b; Hur et al., 1994c). 탈륨으로 치환된 화합물은 고온에서 pristine($HgBa_2(Ca_{0.86} Sr_{0.14})_2 Cu_3 O_{8+\delta}$) 보다 안정되고 임계 전류도 탈륨이 증가할 수록 증가됨을 관찰하였다. X-ray 연구에서는 이들 구조가 tetragonal "1223"(space group : P4/mmm)임을 밝혔다(Hur et al., 1994a).

본 논문에서는 고분해능 TEM을 이용하여 구조적 특성이 유사한 Tendeloo 등이 분석한 $Hg-1223$ 의 구조를 참조로 Hur 등이 합성한 $Hg, Tl-1223$ 화합물의 구조를 규명하고자 한다.

실험 방법

$Hg_{1-x} Tl_x Ba_2(Ca_{0.86} Sr_{0.14})_2 Cu_3 O_{8+\delta}$ 의 시료는 2원계 산화물 $HgO, Tl_2 O_3$, 그리고 삼원계 산화물 $Ba_2 Cu O_{3+x}, Ca_{0.86} Sr_{0.14} CuO_2$ 의 화학량론을 조합하여 만들었다. 미세하게 연마된 $HgO, Tl_2 O_3, Ba_2 Cu O_{3+x}$, 그리고 $Ca_{0.86} Sr_{0.14} CuO_2$ 는 압축하여 펠레트로 만들어 알루미늄 튜브에 장입하고 이 알루미늄 튜브는 즉시 석영관에 넣어 진공으로 밀봉하였다. 석영관은 6시간 동안에 880 °C까지 가열하고 같은 온도에서 10시간동안

소결하였다. 그 다음 8시간에 걸쳐 실온까지 서서히 냉각하였다. 모든 작업은 헬륨 기체로 채워진 dry box에서 조심스럽게 행하였다. 소결된 펠레트는 400 °C에서 산소와 알곤 분위기 하에 어닐링 처리를 하였다.

TEM 관찰용 시료는 agate mortar에 분쇄한 후 CCl_4 용액에 분산시킨 후, tweezer로 액을 떠서 holey carbon microgrid에 걸리게 하였다. 광학 현미경으로 입자 밀도를 충분히 크게 한 후 투과 전자현미경으로 관찰하였다. 투과 전자 현미경은 Hitachi H-9000 NAR으로 300 kV에서 작동되며 분해능은 0.18 nm이다.

결과 및 토의

1. 결정구조 관찰

그림 1은 microgrid 상에 놓여 있는 초전도체 입자의 전형적인 모양을 나타낸다. 탄소막이 중앙에 놓여 있고 화살표로 지시된 얇은 지역은 공간상에 위치하여 비정질 탄소막에 의한 배경 콘트라스트에 영향을 주지 않도록 마이크로 그리드 상에 위치한 입자를 선정하여 관찰한다.

그림 2는 각 시료의 [010] zone axis의 전자 회절 패턴을 나타낸다. 수평축이 c^* 이고 수직축이 a^* 축을 나타낸다. 이 패턴은 Tendeloo 등(1994)의 $Hg-1223$ 와 같은 형태이다. 현미경의 카메라 상수 값에서 구한 격자상수 값을 표 1에 나타냈다. 이들 값들은 오차를 줄이고자 10배로 확대가능하고 0.1 mm까지 스케일이 부착된 루페를 사용하여 사진원판에서 원점을 중심으로 c^* 축은 20개 회절점 그리고 a^* 은 4개의 회절점까지의 거리를 측정하여 평균값을 취하였다.

Table 1. Lattice parameters of $Hg_{1-x} Tl_x Ba_2(Ca_{0.86} Sr_{0.14})_2 Cu_3 O_{8+\delta}$.

	a(nm)	c(nm)
x=0.00	0.3936	1.6131
x=0.25	0.3785	1.5375
x=0.50	0.3859	1.5871
x=0.75	0.3713	1.5138

격자상수의 값은 $x=0.25$ 의 경우만 제외하면 탈륨의 양이 증가할수록 값이 적어짐을 알 수 있다. Hur 등(1994a)은 X-ray 실험에서 Hg^{+2} 이온의 반경은 0.102 nm이고 Tl^{+3} 의 이온 반경은 0.088 nm으로 탈륨량이 증

가할수록 a와 c의 파라미터가 감소함을 주장하였다. $x=0.25$ 의 경우에는 격자상수 값이 현저히 감소함을 나타냈는데 이는 X-ray 분석 결과와 다름을 나타낸다. TEM 장치의 제약성 때문에 정확한 값을 알 수는 없다. 만약 이러한 변화가 사실이라면 이에 대한 자세한 원인을 알 수는 없으나 이 시료에는 불순물이 다소 많이 함유된 것에 기인하는 것으로 생각된다. Hur 등(1994a)의 X-ray 실험에서 불순물의 존재는 $x=0.25$ 의 경우에 많이 나타난 것으로 보고되고 있다. 본 실험에서도 불순물로 보이는 입자들의 존재가 확인되었다.

그림 3은 [010] 축의 $\text{HgBa}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 의 고분해능 격자상을 나타낸다. 전자회절 패턴은 그림 2(a)이다. 이는 Tendeloo 등(1994)의 Hg-1223과 같은 격자상을 나타낸다. 본 시료가 Tendeloo 시료와 다른 것은 Ca 대신($\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14}$)로 치환된 것으로 Ca 원자 위치를 Sr 원자가 약간 차지하고 있는 것으로 커다란 구조 차이가 없을 것으로 생각된다. Tendeloo 등(1994)의 분석에 근거하여 각각의 원자 위치를 나타냈다. 따라서 Hg, Tl-1223의 대략적인 구조 형태는 그림 4에 나타냈다.

그림 5와 6은 [010] zone axis의 고분해능 격자상을 나타낸다. 그림 5(a)는 그림 3과 같은 시료이나 같은 배율의 비교를 위하여 첨가하였다. 그림 5(b)는 $\text{Hg}_{0.75}\text{Tl}_{0.25}\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 으로 화살표가 지시하는 것은 적층 에러로 1234구조가 1223구조와 intergrowth하고 있음을 알 수 있다. 특히 이 시료는 적층 결함이 많이 발견되었으며 불순물 상도 발견되었다. 1234구조는 1223구조와 약 1:19의 비율을 나타냈다. 그림 6(a)와 그림 6(b)는 각각 $\text{Hg}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 와 $\text{Hg}_{0.25}\text{Tl}_{0.75}\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 의 구조를 나타낸다. 두 시료 모두 그림 3과 같은 구조를 보이고 있으며 적층에러가 없는 안정된 구조를 보이고 있다. 두께와 defocus값의 변화에 따른 이미지형성에 대한 자세한 구조 해석은 컴퓨터 시뮬레이션을 통하여 검토해야 할 것이다.

2. 전자 빔에 의한 irradiation 효과

그림 7은 TEM 관찰 도중 강한 전자 빔에 의하여 손당한 $\text{HgBa}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 의 구조를 나타낸다. 그림 7(a)는 비교적 초기 단계의 상태를 나타내며

전체 윤곽은 유지하고 있으나 전자 빔에 의한 sputtering 효과로 시료는 점차 얇아지며 미세한 구조는 손상된다. 그림 7(b)는 손상의 말기 단계에 해당되는 것으로 얇아진 지역은 결정성을 상실하여 비정질화 하며 인근 지역에서 sputter 된 원자가 증착되어 20~30 nm 크기의 입자가 지배적이며 시간이 갈수록 점점 그 크기는 증가한다. 이러한 입자들은 다른 구조의 결정으로 변하여 입자가 아주 작은 다결정을 이루는데, 그 크기가 아주 작아 결정구조는 알 수 없었다. 전자 빔에 의한 손상은 표면구조에 예민하게 작용하는데, 예를 들어 표면에 kink 밀도가 적은 지역은 전자 빔에 강한 저항을 보여 손상이 느리게 일어나는 반면, kink 밀도가 높은 지역은 손상이 쉽게 일어난다. 탈륨이 첨가된 본 실험에서 모든 시료가 전자 빔에 대하여 손상을 입게 되나 탈륨 양이 증가할 수록 보다 손상에 안정된 경향을 보임을 발견하였다. 이는 탈륨의 첨가에 의해 보다 치밀하고 안정된 조직을 이루는 것으로 생각된다.

요 약

이상과 같은 실험결과를 다음과 같은 요약할 수 있다.

- 1) $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 의 구조는 Hg-1223과 같은 구조를 이루며 Hg 위치에 Tl이 치환되어 있음을 알 수 있다.
- 2) 격자상수는 탈륨이 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈으나 $x=0.25$ 시료에서는 현저히 감소됨을 보였다.
- 3) $x=0.25$ 시료에서는 적층 결합 1234구조가 1223구조와 intergrowth함을 보였고 불순물 상이 다소 나타났다.
- 4) 탈륨이 증가할 수록 보다 치밀하고 결함이 없는 안정된 조직을 보였다.
- 5) 모든 시료가 관찰 도중 전자빔에 대하여 손상되었으나 탈륨의 양이 증가할 수록 손상에 대한 저항이 커져 보다 안정된 상을 보였다.

감사의 글

본 논문은 과학기술처 출연연구비로 진행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- Parkin S.S.P., Lee V.Y., Nazzari A.I., Huang T.C., Gorman G., Savoy R. and Beyers R., 1988. Bulk Superconductivity at 125 K in $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, *Phys. Rev. Lett.* 60, 2539-2542.
- Schilling A., Cantoni M., Guo J.D. and Ott H.R., 1993. Superconductivity above 130K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O System, *Nature(London)*, 363, 56-58.
- Meng R.L., Beauvais L., Zhang X.N., Huang Z.Y., Sun Y.Y., Xue Y.Y. and Chu C.W., *Physica C* 216, 21(1993).
- Kim D.H., Gray K.E., Kampwirth R.T., Smith J.C., Richeson D.S., Marks T.J., Kang J.H., Talvacchio J. and Eddy M., *Physica C* 177, 431 (1991).
- Matsuda S.P., Doi T., Soeta A., Yuasa T., Inoue N., Aihara K. and Kamo T., *Physica C* 185, 2281(1991).
- Tendeloo G. Van, Chaillout C., Capponi J.J., Mazzeo M. and Antipov E.V., 1994. Atomic structure and defect structure of the superconducting $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ homologous series, *Physica C* 223, 219-226.
- Hur N.H., Kim N.H., Lee K.W., Yoo K.H., Park Y.K. and Park J.C., 1994a. New members in the family of Hg and Tl based superconductors $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, *Physica C* 234, 19-23.
- Hur N.H., Park Y.K. and Park J.C., 1994b. 새로운 수은계 초전도체와 그 제조방법, Korea Patent. 94-8716.
- Hur N.H., Kim N.H., Lee K.W., Park Y.K. and Park J.C., 1994c. A New Mercury-based Superconductor with a T_C of 132 K $\text{Hg}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, *Mater. Res. Bull.* 29, 959-964.

FIGURE LEGENDS

- Fig. 1.** Typical $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}(x=0.75)$ particle on microgrid prepared by powder method. The arrow indicates the thin area suitable for HRTEM observation.
- Fig. 2.** [010] electron diffraction patterns for $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$: a) $x=0.0$; b) $x=0.25$; c) $x=0.50$; d) $x=0.75$.
- Fig. 3.** High resolution TEM image along [010] of $\text{HgBa}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. The corresponding electron diffraction pattern is shown in Fig. 2(b).
- Fig. 4.** The schematic representation of the structure for Hg, Tl-1223. The polyhedra are CuO_5 square pyramids.
- Fig. 5.** High resolution TEM image along [010] of $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$: a) $x=0.00$; b) $x=0.25$. The arrow indicates the stacking error in(b).
- Fig. 6.** High resolution TEM image along [010] of $\text{Hg}_{1-x}\text{Tl}_x\text{Ba}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$: a) $x=0.50$; b) $x=0.75$.
- Fig. 7.** Damaged structure in $\text{HgBa}_2(\text{Ca}_{0.86}\text{Sr}_{0.14})_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ caused by the electron beam irradiation.

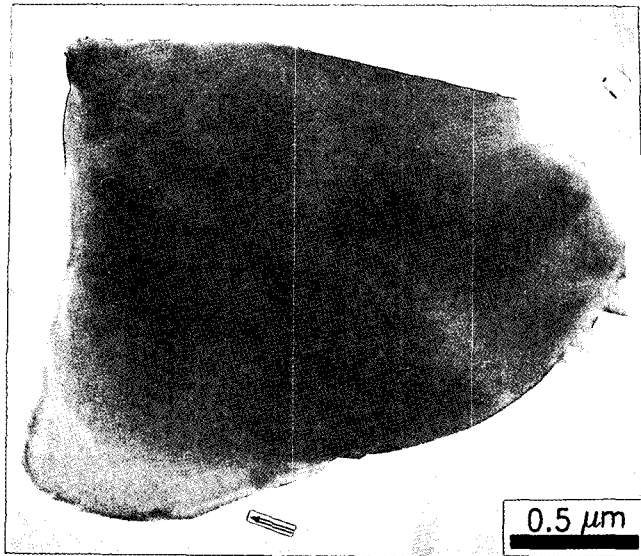


Fig. 1.

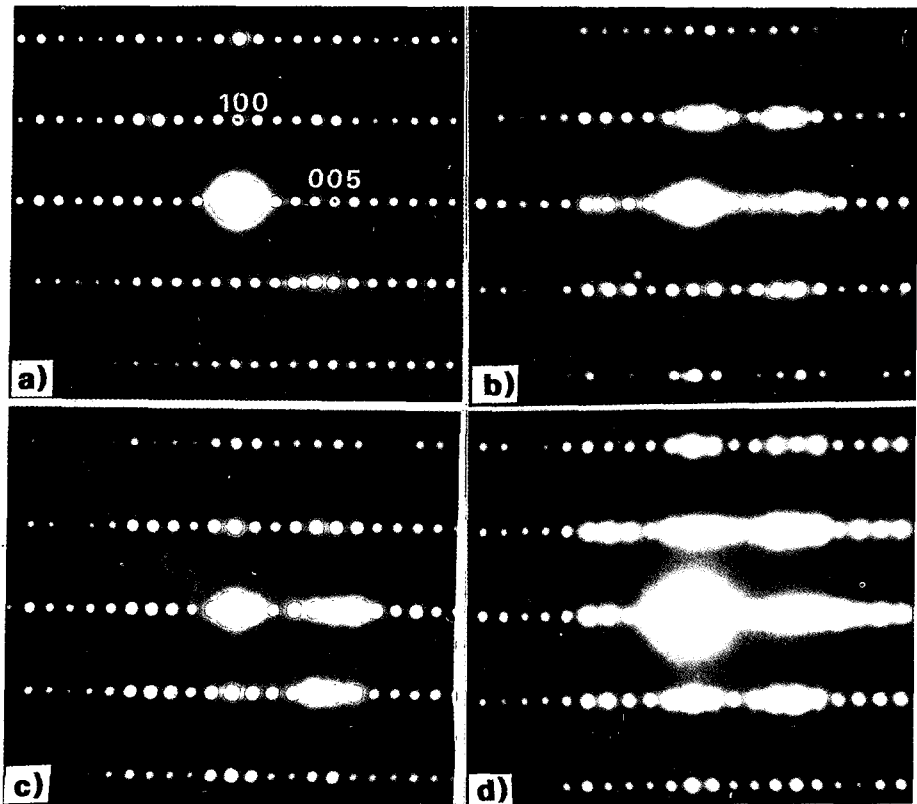


Fig. 2.

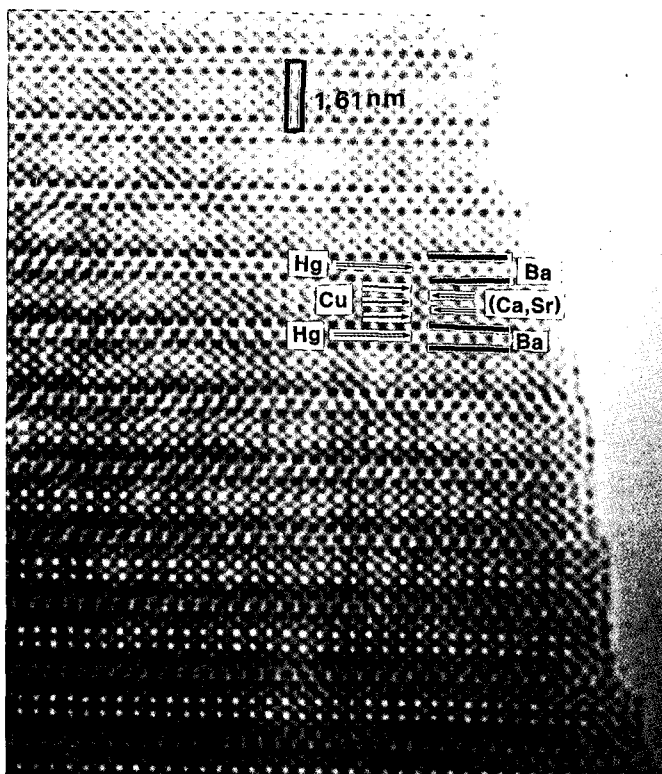


Fig. 3.

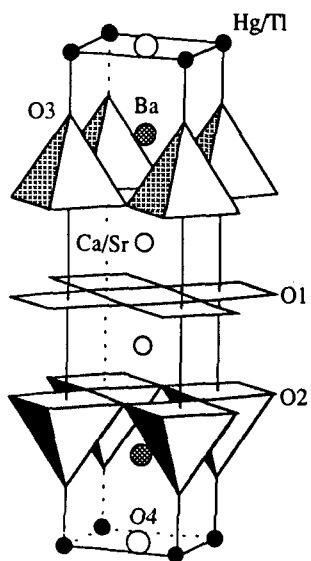


Fig. 4.

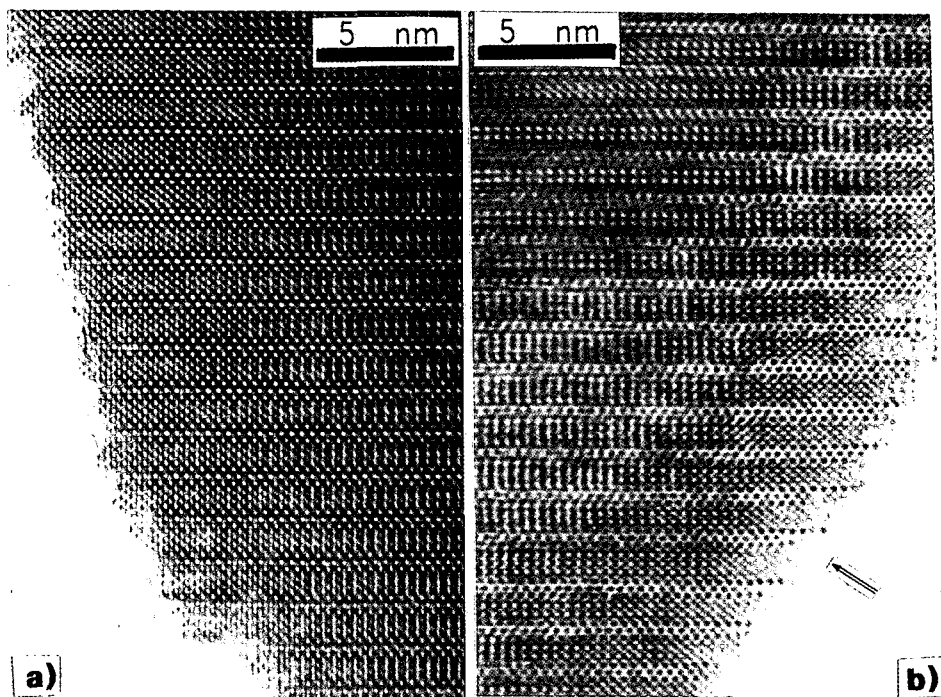


Fig. 5.

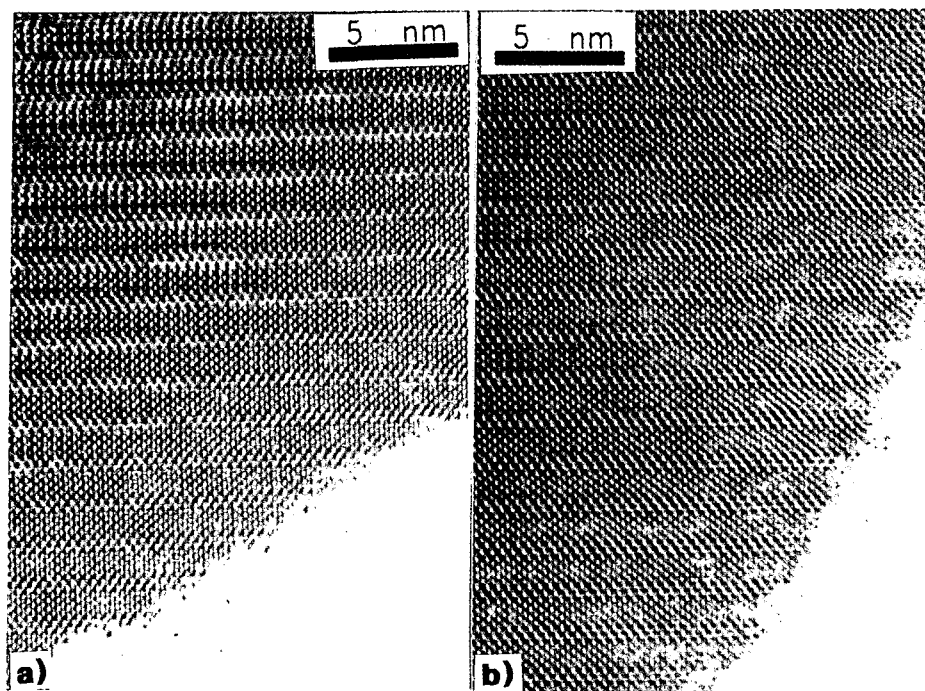


Fig. 6.

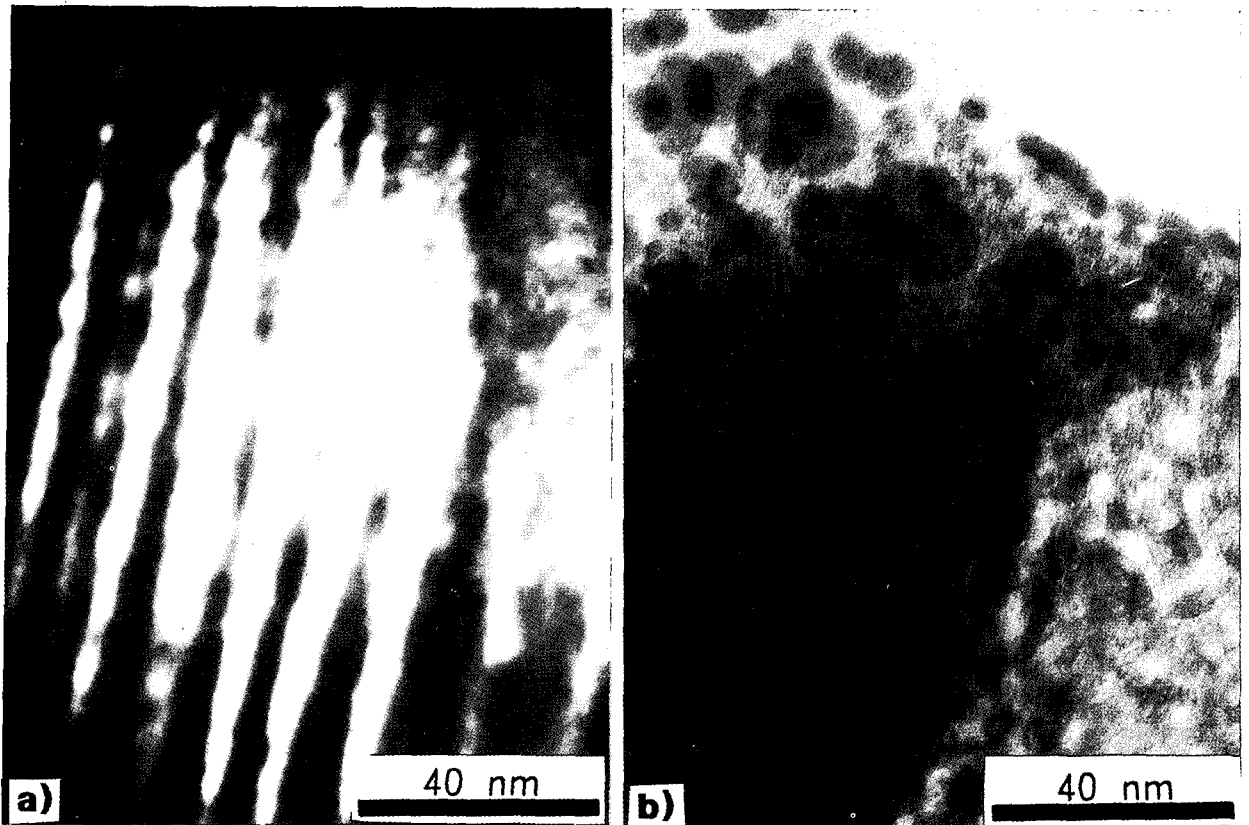


Fig. 7.