

## 세라믹 초전도체, $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 의 전기적 저항 특성

김 정 식

순천향대학교 재료공학과

The Characteristics of Electric Resistivity on the Ceramic Oxide,  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$

Jung-Sik Kim

Dept. of Materials Engineering, Soonchunhyang University

**초 록** 본 연구에서는 n-type 세라믹 초전도체인  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ 상의 산소함량에 따른 전기적 저항의 변화를 관찰하고자 하였다. 일반적인 소결과 어닐링과정을 걸쳐 제조된  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-x}$  시편을 여러 온도와 산소분압의 분위기하에서 어닐링시킴으로써 산소의 함유량이 다른 시편들을 준비하였고 각각의 시편의 산소함량은 TGA(Thermogravimetric Analysis)에 의해 측정하였다.  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-x}$  시편의 전기적 저항 측정은 표준 4-탐침방법을 이용하여 액체헬륨을 주입시켜 상온으로부터 4K까지 측정하였다.  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-x}$  시편의 산소함량,  $3.96 \leq 4-x \leq 4.0$ 의 범위에서 전기적저항을 측정할 결과 초전도특성이 나타나기 시작한 임계산소함량은  $4-x=3.990$ 이었고 이때의 임계온도  $T_c=12K$ 이었다. 또한 임계온도,  $T_c$ 는 산소함량  $4-x=3.96$ 에서 24K로 측정되었다. 특이할 만한 현상은  $CuO/Cu_2O$  열역학적 상전이가 일어나는 조건인  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-x}$  시편의 초전도가 일어나는 임계와 일치하였다. 즉,  $Cu_2O$ 가 안정한 영역에서는 초전도특성이 나타났고  $CuO$ 가 안정한 영역에서는 초전도 특성이 나타나지 않았다.

**Abstract** In the present study the effect of oxygen content on the electric resistivity has been studied for the n-type ceramic superconductor,  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ . Specimens of  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ , fabricated by conventional sintering process were annealed at the atmospheres of different temperatures and oxygen partial pressures to obtain various oxygen contents. Oxygen contents of  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-x}$  specimens were measured by TGA(Thermogravimetric Analysis) and resistivities were measured from 4K to room temperature by a standard four-probe technique in flowing liquid helium. According to the results of resistivity measurements for  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-x}$  specimens over the range of oxygen content,  $3.96 \leq 4-x \leq 4.0$ , the superconductivity began to appear at  $4-x=3.99$  of oxygen content in  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-x}$  in which the critical temperature,  $T_c$  was 12K. Also, the maximum critical temperature was measured at  $4-x=3.96$  as 24 K. The special phenomenon from the results of resistivity measurements was that the superconductivity appeared under the conditions in which the thermodynamical phase transition of  $CuO-Cu_2O$  occurs and the non-superconductivity on the conditions under which  $Cu$  is stable thermodynamically.

### 1. 서 론

1980년대 후반기에 고온세라믹 초전도체가 란타나이드(Lantanide)계에서 발견된 이래 많은 세라믹 고온초전도체가 현재까지 발견되어 왔다. YBCO(Y-계), BSCCO(Bi-계), TBCCO(Ti-계)등 대부분의 고온초전도체 재료는 p-type(정공이 전하운반자)초전도체이나, Tokura et.al.<sup>1)</sup>에 의해 발견된 Nd-Ce-Cu-O(NCCO)계

는 희귀한 n-type(전자가 전하운반자)초전도체로 알려지고 있다. 이러한 새로운 타입의 Nd-계 세라믹 초전도체는 결정학적으로 정방정(Tetragonal)구조를 가지며 다음의 독특한 특성을 갖고 있다. 즉, 첫째로 이 결정은 전술한 바와 같이 지금까지 보고된 큐프레이트(Cuprate) 초전도체들과 대조적으로 전하운반매체(Charge Carrier)로서 정공(Hole)이 아니고 전자인 것으로 알려져왔다<sup>2~4)</sup>. 둘째로,

$Nd^{3+}$ 을  $Ce^{4+}$ 에 의해 소량의 한정된 범위 ( $Ce \approx 0.15-0.17$ )내로 치환되어야 초전도체 특성을 갖게된다<sup>5)</sup>. 셋째로, 초전도체 특성을 갖기 위하여 동시에 소량의 산소환원(Oxygen reduction)과정이 질소나 알곤가스등의 환원분위기에서 행해져야 된다.

많은 화학적, 물리적 특성평가가 수행되어 왔으나 시편 자체의 미세결정구조 특성이 다소 복잡하기 때문에 연구팀들 간의 결과들 조차 많은 편차를 나타내고 있다. 예를 들어, 자화(Magnetization)데이터에 의해 상당한 초전도 체적율을 가진 시편으로써 나타났을 지라도 대부분의 시편들은 Tc 이상의 온도에서 급속성 저항특성을 나타내지 않고 있다<sup>1,2,4)</sup>. 더욱이, Tc에서 Tco(제로저항)으로의 천이가 보통 완만하여 때때로 4.2K까지 길게 늘어지는 경우도 일어났다<sup>6)</sup>.

본 연구에서는 결정내의 산소함량의 변화에 따라 전기적 저항특성이 어떻게 변화 하는가를 관찰하고자 한다. 즉, 여러 다른 산소분압과 다른 온도에서 열처리시킴으로써  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ 의 산소함량을 변화시킬 수 있을 것이다. 적절한 열처리에 의해 계의 산소함량이 감소될 경우, 음이온 공공이 증가하게 되고 계의 전자밀도가 증가하게 되어 임계온도, Tc가 높아지게 될 것이다. 따라서, 본 실험에서는 산소함량에 따른 임계온도 변화를 정량적으로 도출하고자 한다.

## 2. 실험

본 실험에서 사용된 다결정(Polycrystalline) 시편,  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ 는 고순도의  $Nd_2O_3 (>99.99\%)$ ,  $CeO_2 (99.95\%)$ ,  $CuO$ 화합물을 화학정량에 따라 혼합하여 미세하게 분쇄시킨 후,  $1000^\circ C$  공기중에서 약 20시간 동안 소결시켰다. 균질한 시편을 얻기 위하여 분쇄와 소결과정을 여러번 걸친 후 최종적으로 분말을 펠렛(Pellet)모양으로 압축성형하여  $1050^\circ C$  공기분위기에서 약 48시간 동안 열처리시켰다. 그리고, 시편의 산소함량을 극대화 시키기 위하여  $400^\circ C$ , 산소분위기 하에서 약 20시간동안 유지시켰다. 이렇게 공정된 시편은 x-선 회절분석에 의해  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ 단상(single Phase)으로 이루어졌음을 확증하였다. 또한 시편의 산소함량에 따른 전기적 저항특성을 알아보기

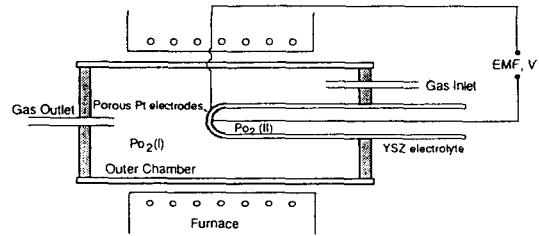
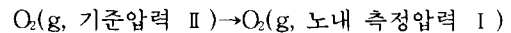


Fig. 1. Schematic drawing of the EMF cell for the measurement of oxygen partial pressure.

위하여 표준 4-탐침법을 이용하여 저항을 측정하였다. 약  $8mm \times 5mm \times 1mm$  크기의 시편에 은 페인트로 얇은 구리 전선을 접촉시키고 측정온도 범위( $4K$ -상온)는 액체헬륨을 이용하여 조절하였다.

시편의 산소함량을 조절하기 위하여 TGA 열분석기를 이용하였다. 즉, TGA 로내 산소분압을 조절하고 무게변화가 없는 평형상태에 도달하기 까지 등온으로 가열한 후 급냉시킴으로써 서로 다른 산소함량을 지닌 여러가지 시편을 얻을 수 있었다. 이때 시편의 전체 무게변화에 의한 감소된 산소의 양을 계산함으로써 각 시편의 산소함량을 계산하였다. 산소분압 측정은 Fig. 1과 같이 설계 제조된 YSZ (Yttrium-Stabilized Zirconia) 산소센서를 이용하여 측정하였다. 즉, YSZ셀의 안쪽은 대기에 노출시키고 바깥쪽은 실제 측정하기 위한 가스분위기에 노출시킴으로써, 셀 반응은



이 되며 이때, 발생하는 기전력(EMF)는 다음과 같이 Nernst방정식에 의해 주어진다.

$$E = \frac{-RT}{4F} \ln \frac{Po_2(I)}{Po_2(II)_{Ref}} \quad (1)$$

여기서 R은 기체상수이고, T는 YSZ전극의 온도, F는 Faraday상수,  $Po_2(II)_{Ref}$ 는 대기의 산소압력(약 0.21 atm)이다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 서로 다른 산소함량을 지닌 몇몇 시편, (1)  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-x}$ 의  $4-x=3.959$ (열처리조건 :  $T=985^\circ C$ ,  $Po_2=1.0 \times 10^{-4}$  atm), (2)  $4-x=3.972$ ( $T=900^\circ C$ ,  $Po_2=1.0 \times 10^{-4}$  atm), (3)  $4-x=3.990$ ( $T=760^\circ C$ ,  $Po_2=1.0 \times 10^{-4}$  atm).

Table 1. Data of Resistance Measurements.

Sample No.	Po <sub>2</sub> , atm	Annealing Temp., K	Tc, K	4-x in Nd <sub>1.85</sub> Ce <sub>0.15</sub> CuO <sub>4-x</sub>
1	1×10 <sup>-4</sup>	1263	24.0	3.959
2	1×10 <sup>-4</sup>	1173	22.0	3.972
3	1×10 <sup>-4</sup>	1023	10.4	3.990
4	1×10 <sup>-4</sup>	972	X	3.994
5	3×10 <sup>-4</sup>	1173	21.8	3.971
6	3×10 <sup>-4</sup>	1023	11.0	3.990
7	3×10 <sup>-4</sup>	973	X	3.993
8	1.5×10 <sup>-3</sup>	1173	19.3	3.982
9	1.5×10 <sup>-3</sup>	1073	X	3.991
10	1×10 <sup>-2</sup>	1223	16.5	3.987
11	1×10 <sup>-2</sup>	1173	12.0	3.990
12	1×10 <sup>-2</sup>	1123	X	3.995
13	0.04	1223	12.5	3.987
14	0.04	1173	X	3.995

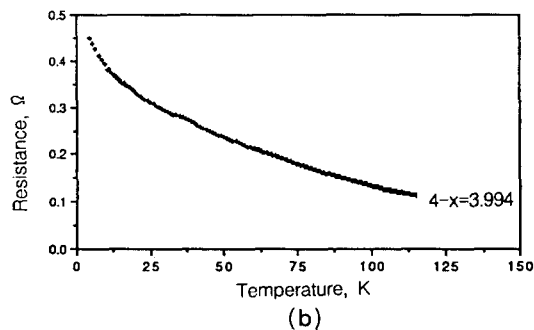
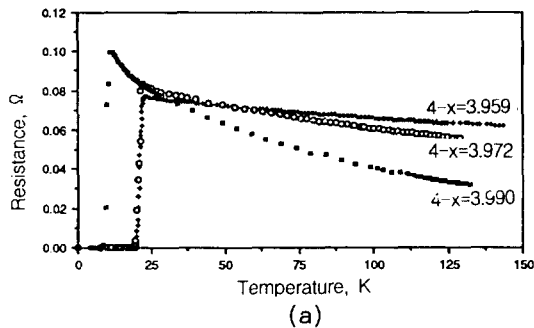


Fig. 2. Electrical resistance plotted as a function of temperature for different oxygen contents of Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-x</sub>: (a)4-x=3.959, 3.972, and 3.990; (b)4-x=3.994.

(4)4-x=3.994(T=670°C, Po<sub>2</sub>=1.0×10<sup>-4</sup>atm)에 대한 측정된 온도함수로써의 저항을 나타내고 있다. 정공이 전하운송자인 대부분의 p-type초전도체는 일반적으로 임계온도, Tc이상

에서 온도가 낮아짐에 따라 저항값도 낮아지는 금속과 같은 저항특성을 나타낸다. 그러나 본 실험에서 사용된 n-type초전도체인 Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-x</sub>는 Fig. 2에서 나타난 것과 같이 임계온도 Tc 이상에서의 저항이 반도체 거동을 보여주고 있다.

Table 1은 산소함량에 따른 임계온도, Tc결과를 요약한 것이다. 여기서 시편의 산소함량은 TGA의 무게변화 측정치에 의하여 계산하였다. 또한, 기준치로 사용한 최대산소함량은 수소환원 분위기에서 Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-x</sub>를 900°C까지 가열한 다음 무게변화를 측정하여 계산하였다. 이때, 완전히 환원된 시편의 구성 화합물들은 x-선 분석결과 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NdCeO<sub>3.5</sub>, Cu원소 이었다. Fig. 3은 Table 1의 결과를 임계온도, Tc와 산소함량의 관계로 나타낸 그래프이다. 일반적으로 p-type초전도체는 산소함량이 증가할 수록 Tc가 증가하는 경향을 나타내지만, Fig. 3에서 나타낸 것과 같이 n-type 초전도체는 산소함량이 감소할 수록 역으로 임계온도 Tc는 증가한다. 초전도특성은 산소함량이 약 4-x=3.990(Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-x</sub>)이하일 때 나타나기 시작하였고 산소함량이 감소함에 따라 임계온도 Tc는 24K의 최대값에 접근하였다.

Table 1에서 나타낸 것과 같이 초전도특성이 산소함량에 따라 달라질 뿐만 아니라 열처

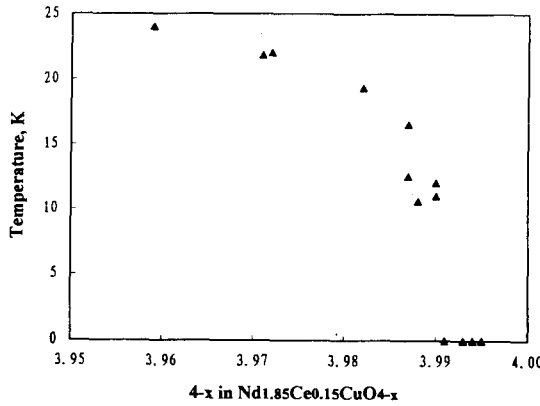


Fig. 3. The critical temperature,  $T_c$  as a function of oxygen composition.

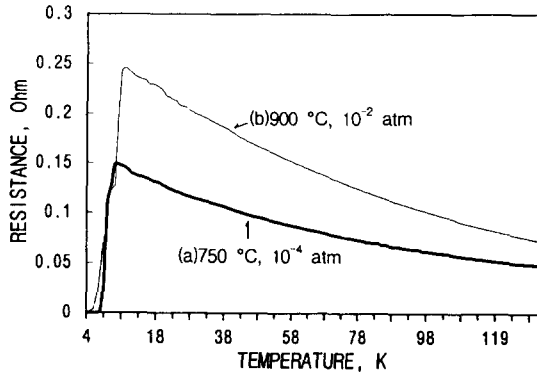


Fig. 4. Electrical resistance plotted as a function of temperature for two different annealing conditions which produces the same oxygen content of  $4-x=3.990$  in  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-x}$ : (a)  $T=750\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2}=10^{-4}\text{ atm}$ , (b)  $T=900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{O_2}=10^{-2}\text{ atm}$ .

리조건에 따라 달라짐을 알 수 있었다. Fig. 4는 산소함량이 거의 동일한 값을 나타내는 두 개의 서로다른 열처리 조건에서 측정된 온도에 따른 저항특성을 나타내 주고 있다. 높은 산소분압과 높은 온도 조건에서 열처리된 시편의 저항특성은 Fig. 4(b)에서 나타난 것과 같이 임계온도  $T_c$ 와 제로저항 온도  $T_{co}$ 와의 편차가 낮은 산소분압과 낮은 온도에서 열처리된 시편(Fig. 4(a))보다 더 크게 나타났다. 따라서 비초전도상이 초전도상으로의 전이가 일어날 때 활성화 에너지는 온도보다는 산소분압의 영향이 더 큰 함수관계를 가짐을 알 수 있다.

Fig. 5는 Table 1의 열처리 조건 데이터를

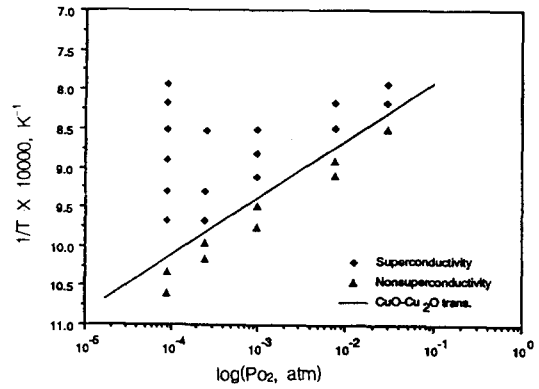


Fig. 5. The diagram of superconductivity and nonsuperconductivity as annealing temperature and oxygen partial pressure.

$CuO-Cu_2O$  열역학적인 상전이 경계조건과 비교하여 나타낸  $P-T$  diagram이다. 이 그림에서  $CuO-Cu_2O$  상전이의 열역학 관계식은 다음과 같다<sup>7)</sup>.

$$2CuO = Cu_2O + 1/2O_2 : \Delta G^0 = -136626 + 99.83T \text{ (Joule)} \quad (2)$$

특이할 만한 현상으로써 본 그림에서 나타난 바와 같이 초전도 특성이  $Cu_2O$ 상이 안정한 영역에서 열처리될 경우에만 나타나고  $CuO$ 가 안정상으로 존재하는 열처리 조건에서는 절연체 특성이 나타났다. 따라서  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-x}$  초전도체 특성은  $CuO-Cu_2O$  상전이와 매우 밀접한 관계를 지님을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 실험에서 나타난 결과에 따르면 초전도체,  $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-x}$ 는 산소함량이  $4-x$ 값이 약 3.990일때 초전도 특성이 나타나기 시작하였고, 산소함량에 따라 임계온도  $T_c$ 는 증가하여 최대치  $T_c=24K$ 에 근접하였다. 또한 초전도상으로의 전이에 대한 활성화에너지는 온도와 산소분압의 함수관계를 갖고 있으며, 온도보다는 산소분압의 영향을 더 크게 받았다. 초전도 특성은  $CuO-Cu_2O$ 상전이 경계선을 중심으로  $Cu_2O$ 가 안정한 상 영역에서 열처리된 시편에서만 나타나고  $CuO$ 가 안정한 영역의 조건에서 열처리된 시편에서는 나타나지 않았다.

## 참 고 문 헌

1. Y. Tokura, H. Takagi and S. Uchida, Nature, 337, 345(1989)
2. H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett., 62, 1197(1989)
3. J.M. Tranguadan, S.M. Heald, A.R. Moodenbaugh, G. Liang and M. Graft, Nature, 337, 720(1989)
4. A. James, D.W. Murphy and S. Zahurak, Nature, 338, 240(1989).
5. P. Lightfoot, D.R. Richards, B. Dabrowski, D.G. Hinks, S. Pei, D.T. Marx, A.W. Mitchell, Y. Zheng and J.D. Jorgensen, Physica C, 168, 627(1990).
6. J.M. Tarascon, E. Wang, L.H. Greene, G. B. Begley, G.W. Hull, S.M. D'Egidio and P. F. Miceli, Phys. Rev. B, 40, 4494(1989).
7. O. Kubaschewski and C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Pr. (1983)