

사방정계 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_2$ 화합물의 결정구조해석

H. M. Park, D. Goetz*, and Th. Hahn*

한국표준과학연구원 소재특성평가센터

*Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, 52056 Aachen, Germany

Crystal structure analysis of orthorhombic $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_2$ compound

Korea Research Institute of Standards and Science, Materials Evaluation Center

요 약

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$ 단결정을 용제법으로 제조하고 단결정 X-선 회절법을 이용하여 그 결정구조를 밝혔다. 이 화합물의 결정축계는 사방정계(orthorhombic system)이며, 공간군은 $\text{Cmcm}(63)$, 그리고 격자상수 a , b , c 는 각각 3.4634\AA , 16.1417\AA , 3.8727\AA 이었다.

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$ 화합물에서 Sr대신 치환되는 Ca이온의 한계를 구조적인 관점에서 연구하였다. 이를 위해 X-선 회절(CAD4), energy dispersive X-ray fluorescence (EDAX) and electron probe micro-analysis (EPMA) 등을 사용하였다. Ca가 치환됨에 따른 Cu-O 결합길이의 변화로부터 Ca의 치환한계를 결정하였는데 그 한계치는 $X_{\text{Ca}} \approx 0.73$ 이었다.

ABSTRACT

$\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_2$ single crystal has been synthesized by flux method and characterized by the single crystal X-ray diffraction. The compound has the orthorhombic system and the space group is $\text{Cmcm}(63)$, lattice parameters are $a=3.4634\text{\AA}$, $b=16.1417\text{\AA}$, $c=3.8727\text{\AA}$.

In the $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$ compound the limit of Ca from substitution for Sr was determined by the change of bond length. For this, X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray fluorescence (EDAX) and electron probe micro-analysis (EPMA) were used. From the change of Cu-O bond length as the Ca substitution, we concluded the limit of Ca incorporation $X_{\text{Ca}} \approx 0.73$.

1. 서 론

최근, SrCuO_2 - CaCuO_2 계에서 화합물 $\text{Sr}_{0.14}\text{Ca}_{0.86}\text{CuO}_2$ 상의 존재가 보고되었다[1]. 이 화

합물은 110K에서 고온 초전도성을 가지면서도 매우 간단한 구조를 가지는 특이한 물질로 무한의 이차원 CuO_2 layers를 가지며 그 구조는 유사 페로브스카이트형 이다[2, 3]. 이 화합물은 고압에서 [4, 5] 또는 스퍼터링 방법 [6, 7, 8]

으로 합성되며 SrCuO_2 와 CaCuO_2 의 고용체를 이루고 있다.

사방정계 SrCuO_2 결정구조는 1970년 Chr. L. Teske 등이 단결정 X-선 사진법을 이용하여 처음 밝혔다 [9]. 이후 중성자 분말회절을 이용하여 그 구조가 확인되었다[10]. 최근 더욱 정확한 새로운 구조해석 [11, 12]이 구조를 더욱 자세하게 밝혔다. 그러나 Ca가 치환된 경우의 구조 변화에 대해서는 많은 의견이 존재한다[1, 12, 13]. Roth 등[1]은 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$ 구조에서 치환량 X가 0.75까지 존재할 수 있다고 보고하였다. 그러나 Gambardella 등 [13]은 X-선 분말회절로부터 SrCuO_2 형 구조에서 Ca이온의 치환 한계는 $X=0.7$ 에 가까우며 그 이상에서는 $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_3$ 상이 얻어진다고 보고하였다. 최근에 Heinau 등[12]은 $X=0.573$ 이하에서만 SrCuO_2 결정상이 존재하며 그 이상에서는 $\text{Ca}_{2-y}\text{Sr}_y\text{CuO}_3$ 상이 존재한다고 보고하였다. Fig. 1에 SrCuO_2 상의 결정구조를 나타내었다. $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$ 는 CuO_4 와 SrO_7 의 두 종류의 다면체를 이루는 데, 특히 $X=0.4$ 조성에서 X-선 분말회절도는 매우 특이한 회절강도를 갖는데 특히 (080) 회절선이 매우 강하게 나타난다 [14].

본 논문에서는 X-선 단결정 카메라, X-선 회절, EDAX, EPMA 그리고 X-선 단결정 회절기(CAD4) 등을 이용하여 $X=0.4$ 조성을 갖는 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$ 화합물의 구조를 해석하고, 이를 통하여 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ 고용체에서의 Ca의 고용한계를 밝히고자 한다.

2. 실험

Bi_2O_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, CaCO_3 와 Cu (Merck사 제품)를 이용하여 $0.2 \leq m \leq 0.8$ ($\Delta m=0.1$) 구간의 조성범위에서 $\text{Bi}_{2-m}\text{Pb}_m\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.03}\text{O}_{10-\delta}$ 를 만들기 위하여 결정성장을 시키는 과정[15]에서 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$ 단결정을 얻었다. 먼저 정량의 시료를 혼합하고 분쇄한 다음

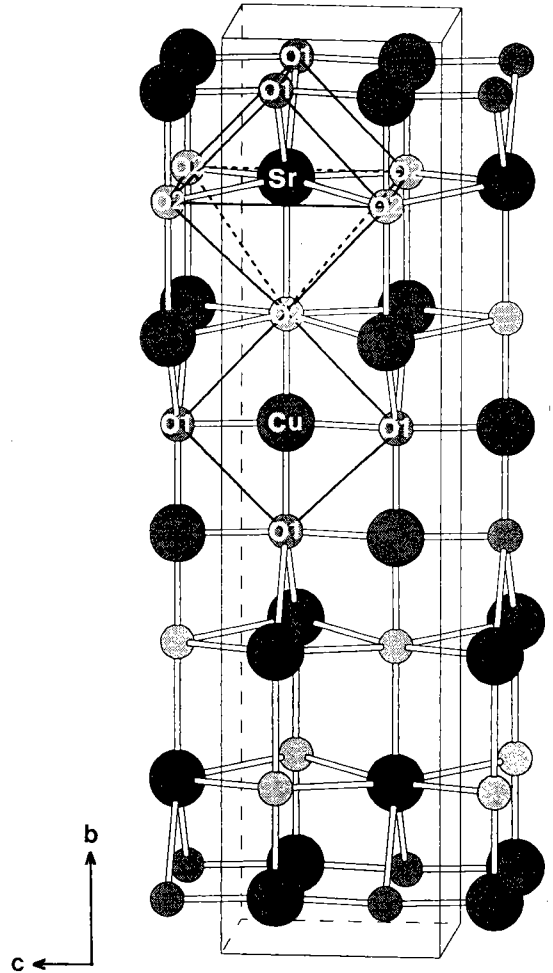


Fig. 1. The crystal structure of SrCuO_2 with $\text{CuO}_4/\text{SrO}_7$ polyhedra.

800°C 까지 서서히 승온시킨 후 이온도에서 3일간 소결하였다. 이후 공기중에서 급냉시키고, 분쇄한 후 pellet으로 만들었다. 알루미늄이나 도가니와의 반응을 방지하기 위하여 두 개의 pellet를 포개어 알루미늄 도가니 위에 위치시켰다. 이것을 소결온도인 855°C 에서 865°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 승온시켰으며 120시간 소결한 후 공기중에서 급냉시켰다. 시편들은 모두 부분적으로 molten된 상태를 보였다. 알루미늄 도가니와 접촉한 아래 부분을 제거하고 위 부분만 분석에 사용하였다. 위의 분석은 XRD를 이용하여 이루어졌고 다른

사방정계 $Sr_{0.6}Ca_{0.4}CuO_2$ 화합물의 결정구조해석

논문을 통해 다룰 것이다. $0.2 \leq m \leq 0.8$ 의 조성을 갖는 시편으로부터 $(SrCa)CuO_2$ 단결정을 성장시켰다. calcination 된 분말을 pellet으로 만들고 알루미늄 도가니에서 $850^\circ C$, 120시간 유지하고 $875^\circ C$ 까지 $1^\circ C/h$ 의 속도로 승온 시켰다. 이때 온도는 액상온도보다 약 $5^\circ C$ 낮은 온도이다. 그후 이 온도에서 24시간 유지시키고 $860^\circ C$ 까지 $0.2^\circ C/h$ 의 속도로 냉각시켰다. 하지만, 이 논문을 통하여 파라미터 m 은 시편의 nominal 조성을 나타내고 반면 파라미터 X 는 고용체에서 실제 측정된 조성을 나타낸다.

반응물질의 화학분석은 ARL-SEM electron microprobe에서 수행하였다. 여기 전압은 15 kV이고 빔전류는 10mA 이었다. 분석은 일반적인 ZAF 프로그램 (MAGIC V)에서 수행하였다. 표준물질은 고순도 시약을 준비하였고, 이를 NIST(National Institute of Standard and Technology)로부터 microprobe 표준으로서 가능성을 확인하였다. Table 1에 electron microprobe standards의 조성을 나타내었다. 성장시킨 결정의 EPMA 실험 결과 $Sr_{0.60}Ca_{0.40}CuO_2$ 이었다.

Table 1. Compositions of electronmicroprobe standards

standard compound	oxide concentration(wt%)		
	SrO	CaO	CuO
CaO	-	-	99.67
CaSrSi ₂ O ₅ -glass	34.54	20.25	-

$(Sr_{0.6}Ca_{0.4})CuO_2$ 조성을 갖는 침상의 미세단결정을 이용하여 Laue, Weissenberg 그리고

Table 3. Summary of crystallographic information for $(Sr_{0.60}Ca_{0.40})CuO_2$

Crystal data	
$(Sr_{0.60}Ca_{0.40})CuO_2$	
$M_r=656.58$	
Orthorhombic	Ag $K\alpha$ radiation
Cmcm	$\mu=149.8cm^{-1}$
$a=3.4634\text{\AA}$	$T=298K$
$b=16.1417\text{\AA}$	platy rod
$c=3.8727\text{\AA}$	$0.011 \times 0.033 \times 0.066mm^3$
$V=203.09\text{\AA}^3$	
$Z=4$	
$D_x=5.036Mg/m^3$	
Data collection	
CAD-4 diffractometer	$R_{int}=0.0366$
$\omega/2\theta$ scans	$\theta_{max}=30^\circ$
Absorption correction:	$h=-6\sim 6$
analytical	$k=-28\sim 28$
	$l=-6\sim 6$
2537 measured reflections	standard reflections
2537 independent reflections	frequency=60 min
observed reflections	intensity decay
$1 > 2\sigma(I)$	
Refinement	
$R=2.10$	
$wR=4.82$	
$S=1.025$	
387 reflections	
19 parameters	atomic scattering factors
$w=1/\{\sigma^2(F_o^2) + (0.0241F_o^2)\}$	
from International Tables for X-ray	
Crystallography(1974, Vol IV)	
$\Delta\rho_{max}=1.05\text{\AA}^{-3}$	
$\Delta\rho_{min}=-1.41\text{\AA}^{-3}$	

Table 2. The apparatus using the X-ray single crystal work and the condition.

	Laue camera	Weissenberg camera	Precession camera
Company	Enraf Nonius	STOE 501/291/66	STOE 501/10/21
Target	Cu $K\alpha$	Mo $K\alpha$	
Filter	-	Ni	Zr
Wavelength	-	1.5406\AA	0.7107\AA
Energy	40kV, 40mA	40kV, 40mA	40kV, 40mA
Time	1-2days	3-5 days	3-5 days

Table 4. Conditions of extinction rule from the Weissenberg and Precession photograph

		<i>hkl</i>	<i>hkl</i> condition
Weissenberg	<i>hk0</i>	<i>hko</i>	$h+k=2n$
		<i>h00</i>	$h=2n$
		<i>0k0</i>	$k=2n$
	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	$h+k=2n$
		<i>h0l</i>	—
		<i>0kl</i>	$k=2n$
	<i>hk2</i>	<i>hk2</i>	$h+k=2n$
		<i>h02</i>	$h=2n$
		<i>0k2</i>	$k=2n$
Precession	<i>h0l</i>	<i>h0l</i>	$h, l=2n$
		<i>h00</i>	$h=2n$
		<i>00l</i>	$l=2n$
	<i>0kl</i>	<i>0kl</i>	$k=2n$
		<i>0k0</i>	$k=2n$
		<i>00l</i>	$l=2n$

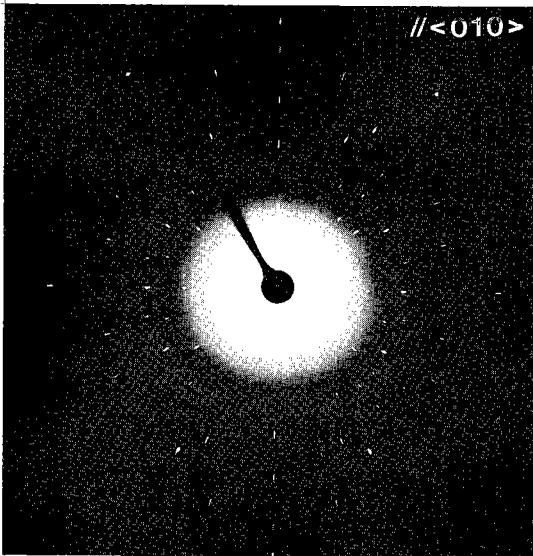


Fig. 2. Laue photograph of $\text{Sr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{CuO}_2$, beam direction $//[0\ 1\ 0]$, (Mo white ray, 30mA, 40kV, 4hours, crystal-film distance : 40mm.)

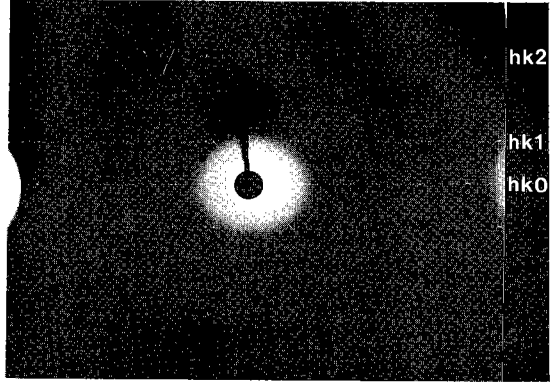


Fig. 3. Rotation photograph of $\text{Sr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{CuO}_2$, beam direction $//[0\ 0\ 1]$. (Cu $K\alpha$, Ni filter, 20mA, 40kV, 24hours)

Precession 사진으로부터 SrCuO_2 구조의 가능한 공간군을 결정하였다. 선택한 단결정의 크기는 $11 \times 33 \times 66 \mu\text{m}^3$ 으로 얇고 긴 판상의 막대형태였으며 금속광택을 보였다. 결정은 매우 brittle하여 쉽게 부서러졌으므로 실험도중 매우 주의를 요했다. Laue, Weissenberg 그리고 Precession 사진을 얻기 위한 X선 단결정 회절기의 사양과 실험조건을 Table 2에 나타내었다. 필름은 KODAX X-OMAT MA를 사용하였고 현상액과 정착액은 각각 AGFA G150과 AGFA G350를 사용하였다. 단결정 회절데이터를 얻기 위해 ENRAF-NONIUS CAD4 단결정 회절기를 이용하였다. 데이터 reduction과 흡수보정은 SPD [18] software package을 이용하여 수행하였다. $2\theta=60^\circ$ 이내의 Ewald 구상에 존재하는 모든 회절점은 측정하였다. 이후 모든 계산은 SHELX 86 [19]을 이용하였으며 SHELXL 93 [20]으로 정산하였다. 분석을 위한 모든 데이터는 Table 3에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1) SrCuO_2 의 공간군의 결정

본 결정의 공간군을 결정하기 위하여 Laue, Weissenberg, Precession 사진을 촬영하였다.

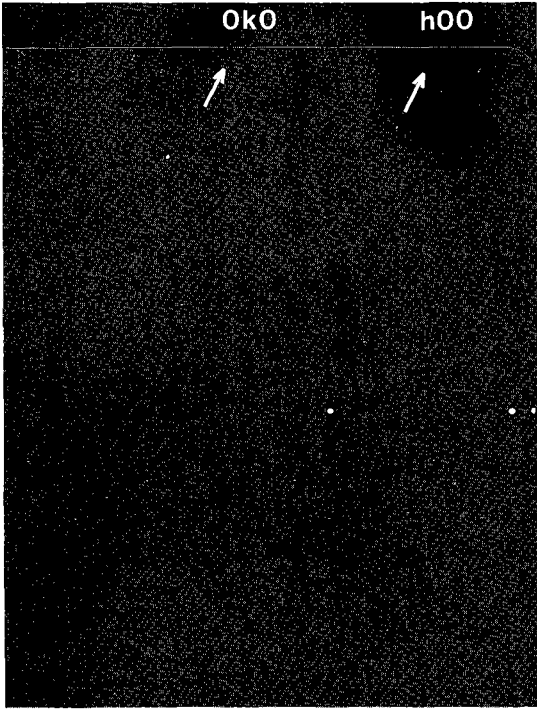


Fig. 4-a) Weissenberg photograph of $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_2$ (hk0 plane, $\text{CuK}\alpha$, Ni filter, 20mA, 40kV, 5days)

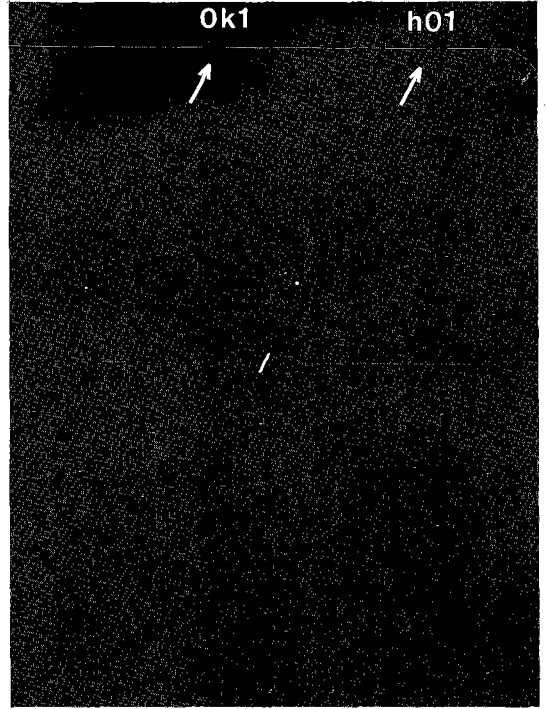


Fig. 4-b) Weissenberg photograph of $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_2$, (hk1 plane, $\text{CuK}\alpha$, Ni filter, 20mA, 40kV, 5days)

사용된 결정이 한 축의 길이가 긴 막대모양의 결정이었으므로 장방형에 평행하게 결정을 매달았다. 이로부터 Laue 사진을 얻었다. Fig. 2에 이 사진을 나타내었다. 사진으로부터 알 수 있는 symmetry는 2mm으로 orthorhombic이다. Fig. 3에 Rotation 사진을 나타내었다. 이로부터 계산한 격자상수(a)는 약 3.45\AA 이었다. Fig. 4 a) -c)에 Weissenberg 0차, 1차, 2차 사진을 나타내었다. Weissenberg 0차 사진으로부터 계산한 격자상수 b, c는 각각 16.266\AA 과 3.87\AA 이었다.

Weissenberg 사진을 indexing한 결과 소멸조건은 Table 4에 나타내었다. Weissenberg 사진으로부터 얻은 결과를 확인하기 위하여 Precession 사진을 얻었으며 이것을 Fig 5-a)와 b)에 나타내었다. Precession 0차 사진으로부터 격자상수 a, c 는 각각 3.873\AA 과 16.252\AA 으로

Weissenberg 사진으로부터 얻은 결과와 비슷하였다. Precession 사진으로부터 얻은 소멸 규칙을 Table 4에 나타내었다. 또한 Cone axis 사진으로부터 superlattice의 흔적이나 쌍정(twin) 등의 spots을 관찰할 수 없었다. 그리고 cone axis 사진으로부터 계산한 격자상수(b)는 16.20\AA 이었다. 또한 pychonometer 를 이용한 밀도 계산으로부터 성장시킨 단결정의 밀도는 586g/cm^3 얻었고, 이로부터 계산된 SrCuO_2 구조의 Z값은 4이었다.

위의 모든 단결정 사진으로부터 얻은 소멸규칙을 정리하면 diffraction symbol은

$$\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} C-c-$$

임을 알 수 있고, 이로부터 나타낼 수 있는 공간군은 International Tables for Crystallo-

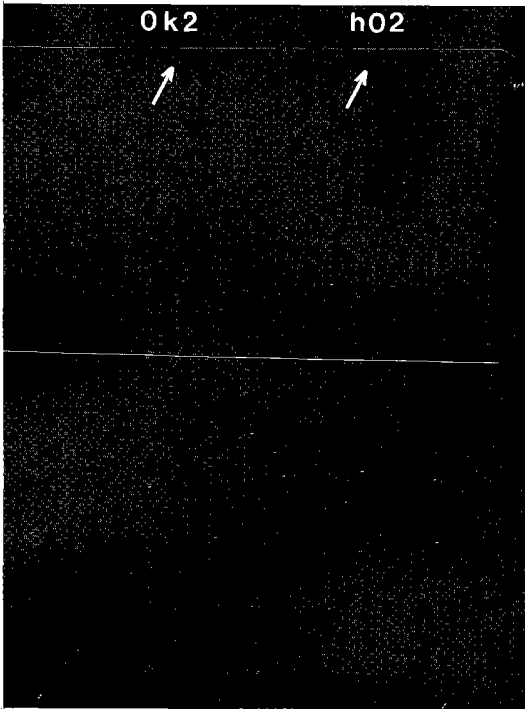


Fig. 4-c) Weissenberg photograph of $Sr_{0.60}Ca_{0.40}CuO_2$ (hk2 plane, $CuK\alpha$, Ni filter, 20mA, 40kV, 5days)

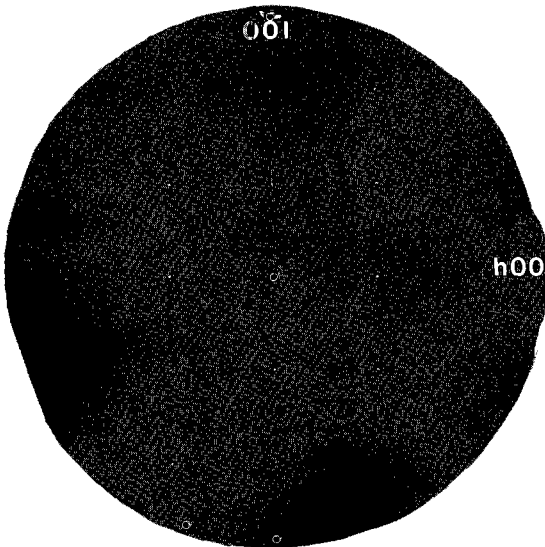


Fig. 5-a) Precession photograph of $Sr_{0.60}Ca_{0.40}CuO_2$ (h0l plane, $MoK\alpha$, Zr filter, 30mA, 40kV, 3days)

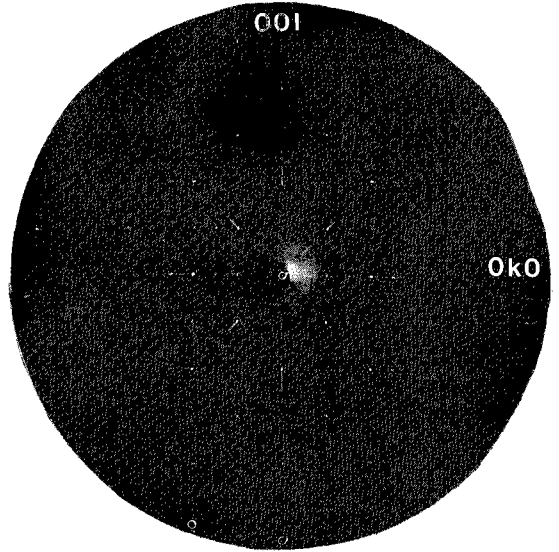


Fig. 5-b) Precession photograph of $Sr_{0.60}Ca_{0.40}CuO_2$ (0k1 plane, $MoK\alpha$, Zr filter, 30mA, 40kV, 3days)

graphy [21]로부터 $Cmc2_1(36)$, $Cmcm(63)$, $C2cm(40)$ 임을 확인할 수 있다.

CAD4로 얻은 단결정 회절데이터는 (008) reflection이 특히 강한 회절선을 나타내었고 이는 또한 XRD를 통해서도 확인되었다. 이것은 기존의 다른 연구자들의 결과[12, 13]와는 완전히 다른 현상을 보여주는데, 이는 다른 논문에서 다루어 질 것이다[16].

결정구조를 밝히기 위해 먼저 Patterson 함수를 이용하여 가장 강한 전자밀도를 갖는 두개의 좌표를 얻었다. 이것은 Sr과 Cu로 생각할 수 있었으며, 그리고 산소의 원자위치를 얻기위해 differential Fourier방법을 이용했다. 이로부터 least square analysis를 한 각각의 atom parameter와 bond length/angle의 결과를 Table 5에 나타내었다. Ca의 치환량을 변수로 취급하여 계산한 결과 $X=0.40$ 로 나타났고 이것은 EPMA의 결과와 비교해서 일치하였다. 이 구조는 SrO_7 과 CuO_4 두 개의 다면체를 가지고 있으며 각각 서로 다른 3개의 bond length를 가지는 결합이 존재함을 알 수 있다. 이것에 대해서는 다음 절에서 자세히 다루기로 한다.

사방정계 $\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CuO}_2$ 화합물의 결정구조해석

Table 5. Structure data obtained from the least square analysis.

		X=0.40382
	y(Sr)	0.32988(0.00003)
	y(Ca)	0.32988(0.00003)
	y(Cu)	0.06147(0.00003)
	y(O ₁)	0.94294(0.00019)
	y(O ₂)	0.18046(0.00018)
	U _{eq} (Sr)(Å ²)	0.00730*(0.00013)
	U _{eq} (Cu)(Å ²)	0.00762*(0.00015)
	U _{eq} (O ₁)(Å ²)	0.01116*(0.00056)
	U _{eq} (O ₂)(Å ²)	0.00963*(0.00055)
	d(Sr-O ₁)(x2)(Å)	2.516(0.002)
	d(Sr-O ₂)(x1)(Å)	2.412(0.003)
	d(Sr-O ₂)(x4)(Å)	2.603(0.000)
	d(Cu-O ₁)(x1)(Å)	1.913(0.003)
	d(Cu-O ₁)(x2)(Å)	1.938(0.000)
	d(Cu-O ₂)(x1)(Å)	1.921(0.003)

* Individual temperature factors.

Sr: U₁₁=0.00543, U₂₂=0.01005, U₃₃=0.00643, U₁₂=U₂₃=U₁₃=0, sof=0.14949(0.00248)

Ca: U₁₁=0.00543, U₂₂=0.01005, U₃₃=0.00643, U₁₂=U₂₃=U₁₃=0, sof=0.10095(0.00473)

Cu: U₁₁=0.00180, U₂₂=0.01650, U₃₃=0.00456, U₁₂=U₂₃=U₁₃=0, sof=0.25000(0.00000)

O₁: U₁₁=0.00357, U₂₂=0.02317, U₃₃=0.00674, U₁₂=U₂₃=U₁₃=0, sof=0.25000(0.00000)

O₂: U₁₁=0.00687, U₂₂=0.01649, U₃₃=0.00552, U₁₂=U₂₃=U₁₃=0, sof=0.25000(0.00000)

3-2) SrCuO₂ 구조에 Ca의 치환의 영향

Fig. 6는 치환량 x에 대한 (Sr_{1-x}Ca_x)CuO₂에서 격자상수의 변화를 보여준다. Ca의 치환량이 증가함에 따라 격자상수 a, b 그리고 c는 모두 감소하는 데 이것은 Ca²⁺(0.99Å)의 이온반경이 Sr²⁺(1.13Å)의 이온반경보다 작기 때문이다.

Fig. 7-a)에서는 X에 따르는 Sr-O의 결합길이의 변화를 나타내었다. SrO₇ polyhedra에는 세 종류의 서로 다른 Sr-O의 결합이 존재하고 이 모든 결합길이가 X에 따라 일정한 비율로 감소하는 것을 보여준다. 각각의 linear regression을 했을 경우 reliability factor가 모두 99% 이상이였다. 즉, 세 종류의 Sr-O결합 길이는 X가 증가함에 따라 일정하게 감소하며, 이것은 전체적인 SrO₇의 형태의 안정성에 큰 영향을 미치지 않는다. 하지만, Ca이온이 Sr대신 치환됨에 따라, Sr-O결합 길이/각이 Ca-O의 결합 길이/각에 큰 영향을 주기 때문에 Cu-O 결합의 길이/결합각이 구조의 안정성에 영향을 미치는 중요한 요인이 된다. Fig. 7-b)에 Cu-O의 결합길이의 변화를 나타내었다. CuO₄ 다면체에서도 역시 세 종류의 결합이 존재한다. 하지만 그 결과는 SrO₇에서와 매우 다르게 나타난다. 즉, a-c평면에 존재하는 두 개의 Cu-O1 결합은 X가 증가함에 따라 크게 감소하지만, 반대쪽 면에 Sr과 결합

Table 6. The lattice and atom parameters of (Sr_{1-x}Ca_x)CuO₂ by linear regression as a function of x.

		y=A · x+B		reliable factor R(%)	x=0.6(Å)	x=0.65(Å)	x=0.7(Å)	x=0.75(Å)
		A	B					
lattice constant	a	3.57362	-0.25957	99.1	3.41788	3.40490	3.39192	3.38294
	b	16.33514	-0.44550	99.2	16.06784	16.04557	16.02329	16.00102
	c	3.91534	-0.09576	98.6	3.85788	3.85310	3.84831	3.84352
atom position	Sr(y)	0.33107	-0.00304	98.1	0.32925	0.32909	0.32894	0.32879
	Cu(y)	0.06908	0.00126	96.3	0.06174	0.06180	0.06186	0.06193
	O1(y)	0.94445	-0.00374	95.5	0.94221	0.94202	0.94183	0.94165
	O2(y)	0.17865	0.00471	94.4	0.18148	0.18171	0.18195	0.18218

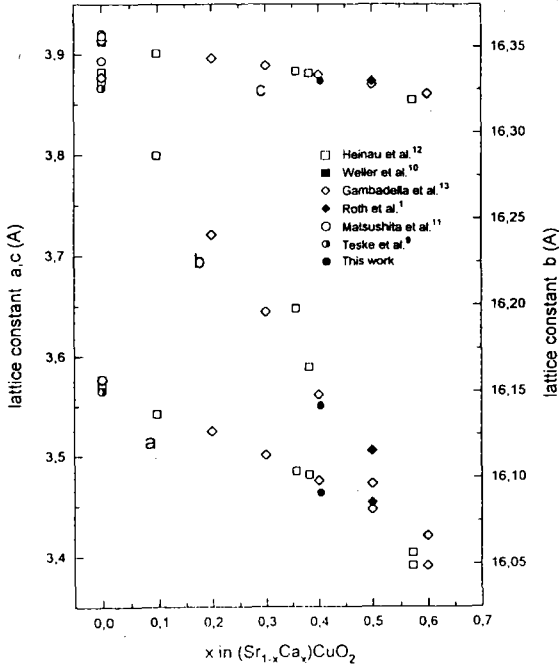


Fig. 6. Change of lattice constant to the Ca incorporation(X).

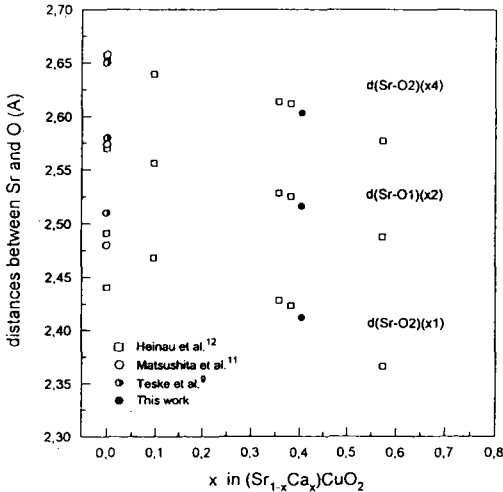


Fig. 7-a) Change of Sr-O bond lengths to the Ca incorporation(X), b) change of Ca-O bond lengths to the Ca incorporation(X).

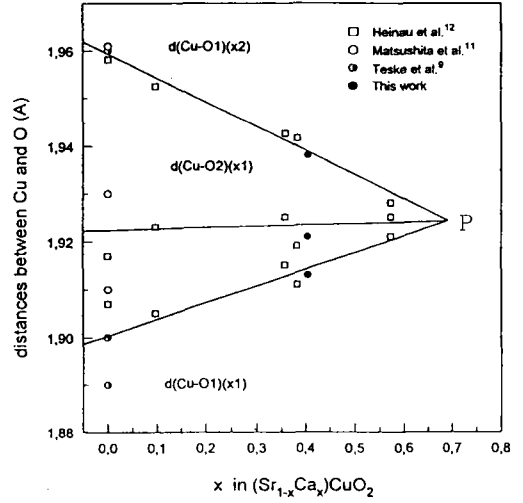


Fig. 7-b). Change of Ca-O bond lengths to the Ca incorporation(X).

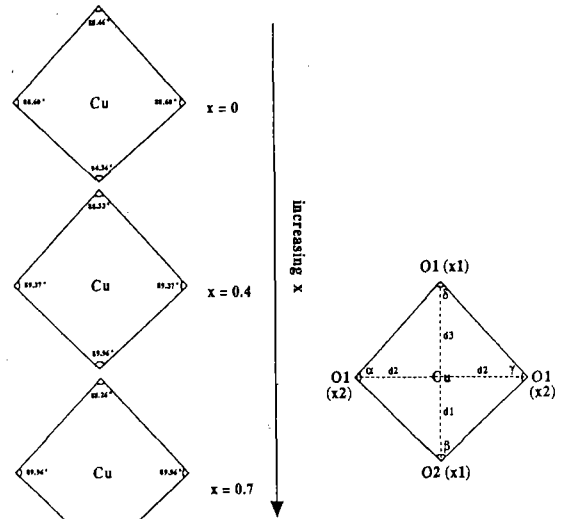


Fig. 8. Schematic diagram of the change of square type CuO_4 bond.

되어있는 다른 한개의 Cu-O1는 반대로 X가 증가함에 따라 크게 증가한다. 그리고 마지막 Cu-O2 결합은 단조 증가하고 있다. a, c평면에 존재하는 두개의 Cu-O1 결합이 감소하고 다른 두 개의 Cu-O 결합이 SrCuO_2 구조를 안정하게 하기 위해 적당한 결합길이와 결합각으로 변

Table 7. Calculated bond angles and bond lengths

	d1(Å)	d2(Å)	d3(Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	δ (°)
$SrCuO_2$	1.95968	1.90353	1.92216	88.5995	94.3368	88.5994	88.4644
$Sr_{0.6}Ca_{0.4}CuO_2$	1.93987	1.91442	1.92348	89.3730	92.9235	89.3730	88.3321
$Sr_{0.4}Ca_{0.6}CuO_2$	1.92999	1.92058	1.92396	89.7687	92.1700	89.7686	88.2927
$Sr_{0.65}Ca_{0.35}CuO_2$	1.92752	1.92194	1.92407	89.8644	91.9929	89.8645	88.2738
$Sr_{0.70}Ca_{0.30}CuO_2$	1.92507	1.92328	1.92416	89.9594	91.8169	89.9595	88.2642
$Sr_{0.75}Ca_{0.25}CuO_2$	1.92261	1.92461	1.92425	90.0542	91.6415	90.0543	88.2501

화하였다. 그리고 a, c평면위로 존재하는 Cu-O2 결합은 상대적으로 작은 결합길이/결합각의 변화를 보여준다. 하지만 a, c평면 아래에 존재하는 Cu-O1 결합은 상대적으로 결합길이/각의 변화가 적음을 보인다. 이것은 결국 대응하는 두 개의 코너의 결합길이가 감소하고 다른 두 결합 길이는 증가하는 것을 의미한다.

최근 Heinau 등은[13] X에 따르는 Sr(Ca)-O와 Cu-O 결합길이를 비교한 후, Sr(Ca)-O 결합길이가 크게 감소하고 이에 반해 Cu-O 결합길이는 훨씬 덜 영향을 받아서 각각이 동일하게 변화하지 않았음을 밝혔다. 또한 평균 원자 위치 파라미터(mean atom displacement parameter)가 X에 따라 증가하고 있음을 보고하고, 이 결과로부터 높은 평균 원자 위치 파라미터는 알칼리 금속원자주위의 원점을 가지는 서로 다른 원자 위치 파라미터 때문이라고 결론 지었다.

Ca 치환량에 따른 격자상수와 원자위치 변화를 linear regression으로부터 계산하였다. 이로부터 X값이 0.573이상에서 존재할 수 있는 격자상수를 유도하였으며, 그리고 이를 이용하여 CuO_4 사면체의 각각의 결합길이와 결합각을 계산하였다. 이를 Fig. 8과 Table 7에 나타내었다. $SrCuO_2$ 상(X=0.0)은 가장 많이 찌그러진 사각형 모양을 보여주며, X가 증가함에 따라 찌그러진 사각형은 거의 정사각형에 가까운 형태로 바뀌고 있음을 볼 수 있다. 즉 세개의 Cu-O결합길이가 비슷하게 되고 그 사잇각이 90°가 되는

점까지 $SrCuO_2$ 상으로써 존재하며, 이보다 더 많은 양의 Ca이온이 치환됨에 따라 a, c평면의 윗쪽과 아랫쪽에 존재하는 Cu-O1 결합에서 길이차가 급격히 증가되어 CuO_4 다면체의 결합이 파괴된다. 그러므로 $SrCuO_2$ 상이 존재할 수 있는 한계값은 Fig. 7-b)에서 보여주는 세 직선이 만나는 값에서 결정될 것이다. linear regression으로부터 얻은 이 한계값은 $x=0.73$ 이었다. 결론적으로 이러한 현상은 다음과 같이 설명될 수 있다. 먼저 X가 증가함에 따라 단위포의 구조의 단위 격자가 감소함으로 각각의 Sr-O와 Cu-O 결합길이가 감소한다. Cu-O 결합은 계속 감소하여 Cu-O결합의 길이차가 증가하고 이것은 구조에 강한 compression을 주게된다. 만일 X값이 X_{crit} 값보다 커진다면, $SrCuO_2$ 구조는 더 이상의 compressive force를 견디지 못하고 새로운 상변이가 일어나게 된다. 이러한 점 P는 orthorhombic phase Cmcmm로 존재할 수 있는 조성이 되고 상변이를 거쳐 새로운 상 $Ca_{2-y}Sr_yCuO_3$ 이 나타나게 된다.

4. 결 론

$(Sr_{1-x}Ca_x)CuO_2$ 화합물에서 Sr대신 치환되는 Ca의 영향을 X-선 단결정 카메라, X-선 회절, EDAX, EPMA 그리고 X-선 단결정 회절기(CAD4)등을 이용하여 조사하였다. 그리고 본 실험에서 합성시킨 $(Sr_{1-x}Ca_x)CuO_2$ 는 EPMA와

결정구조 해석결과 $X=0.4$ 임을 알 수 있었다. 또한 SrCuO_2 구조에서 Sr대신 치환되는 Ca량의 한계치를 Cu-O결합길이의 변화로부터 유도하였고 그 값은 $X=0.73$ 이었다.

References

1. R. S. Roth, C. J. Rawn, J. J. Ritter, and B. P. Burton, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72[8] (1989) 1545-1549.
2. T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy, and R. S. Roth, *Nature* 334, 21 July (1988) 231-232.
3. H. Yamane, Y. Miyazaki, and T. Hiroi, *J. Ceram. Soc. Jpn. Intern. Ed.* 97 (1989) 140-143.
4. Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, and Y. Takeda, *Physica C* 208 (1993) 286-296.
5. M. Takano, Y. Takeda, H. Okada, M. Miyamoto, and T. Kusaka, *Physica C* 159 (1989) 375-378.
6. A. Gupta, B.W. Hussey, T.M. Shaw, A.M. Guloy, M.Y. Chern, R.F. Saraf, and B.A. Scott, *J. Solid State Chem.* 112 (1994) 113-119.
7. K. Koguchi, T. Matsumoto, and T. Kawai, *Science* 267, 6 January (1995) 71-73.
8. X. Li, T. Kawai, and S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31 (1992) L934. -L937.
9. Chr. L. Teske and Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorgag. Allg. Chem.* 379

- (1970) 234-241.
10. M. T. Weller and D. R. Lines, *J. Solid State Chem.* 82 (1989) 21-29.
11. Y. Matsushita, Y. Oyama, M. Hasegawa, and H. Takei, *J. Solid State Chem.* 114, (1994) 289-293.
12. M. Heinau, R. Baumann, B. Nick, M. Hartweg, and L. Walz, *Z. Krist.* 209 (1994) 418-421.
13. M. T. Gambardella, B. Domenges, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* 27 (1992) 629-636.
14. R. D. Ray and E.E Hellstrom, *Physica C*175, (1991) 255-260.
15. M. Boekholt, D. Goetz, H. Idink, M. Flenster, Th. Hahn, E. Woermann and G. Güntherodt, *Physica C* 176 (1991) 420-428.
16. H. M. Park, D. Goetz, H. Idink, and Th. Hahn, to be published.
17. D. Goetz, B. Hadam, H. Idink, Th. Hahn, M.Göbels and E. Woermann, *Physica C*242 (1995) 291-302.
18. SPD program
19. G. M. Sheldrick, "SHELXS86" program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England (1986).
20. G. M. Sheldrick, "SHELXL93" program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England (1986).
- 21 Ed. Th. Hahn, *International tables for Crystallography*, Vol A(Reidel, Dordrecht 1992).