

RuSr₂GdCu₂O₈ 초전도 화합물 내의 구리와 루테튬 이온의 전자구조에 대한 X선 흡수분광 연구

허수길 · 황성주*

전국대학교 자연과학대학 응용화학과 및 무선전송기술 연구센터
(2004. 11. 16 접수)

X-ray Absorption Spectroscopic Study on the Electronic Structure of Copper and Ruthenium Ions in RuSr₂GdCu₂O₈ Superconductor

Su Gil Hur and Seong-Ju Hwang*

Department of Applied Chemistry and Center for Emerging Wireless Transmission Technology,
College of Natural Sciences, Konkuk University Chungju Campus, Chungju, Chungbuk 380-701, Korea
(Received November 16, 2004)

요약. RuSr₂GdCu₂O₈ 초전도체 내의 구리와 루테튬 이온의 전자구조에 대해 X선 흡수분광 분석법(XAS)을 통해 연구하였다. X선 회절분석으로부터 아르곤과 산소 분위기 하에서의 장시간에 걸친 열처리를 통해 단일 상의 RuSr₂GdCu₂O₈ 화합물이 합성되었음을 확인할 수 있었으며 전기저항 측정을 통해 이 화합물이 32 K 정도의 초전도 전이온도를 갖는다는 사실을 밝혀내었다. 합성된 RuSr₂GdCu₂O₈ 화합물과 여러 가지 산화상태를 갖는 표준물질에 대한 Cu K-와 Ru K-흡수단 XAS 비교 분석을 통해 이 화합물의 구리 이온이 정공부족 상태에 해당하는 +2.08의 산화상태를 가지며 루테튬 이온은 +4.76의 산화상태를 갖는다는 사실을 밝혀내었다. 이 화합물의 산소함량이 8로 고정되어 있음을 감안하면 우리는 Ru의 혼합원자가 상태에서부터 RuO₂ 층이 CuO₂ 층에 정공을 공급하는 전하저장고의 역할을 하고 있다고 결론지을 수 있었다.

주제어: RuSr₂GdCu₂O₈, X선 흡수분광분석법, 혼합원자가, 정공부족상태, 전하저장고

ABSTRACT. The electronic structure of Cu and Ru ions in magnetic RuSr₂GdCu₂O₈ superconductor has been investigated by using X-ray absorption spectroscopy (XAS). X-ray diffraction analysis and electrical resistance measurement reveal that the prolonged sintering process under Ar and oxygen atmosphere leads to the formation of single phasic RuSr₂GdCu₂O₈ with $T_c=32$ K. According to the comparative Cu K- and Ru K-edge XAS studies on RuSr₂GdCu₂O₈ and several references, it becomes certain that the ruthenocuprate compound has a mixed Cu oxidation state of +2.08 corresponding to underdoped hole density and a mixed Ru oxidation state of ~+4.76. Taking into account the fixed oxygen stoichiometry of this phase, we have concluded that the mixed oxidation state of Ru provides an evidence of the role of RuO₂ layer as a charge reservoir for superconductive CuO₂ layer.

Keywords: RuSr₂GdCu₂O₈, X-ray Absorption Spectroscopy, Mixed Oxidation State, Underdoped Hole Density, Charge Reservoir

서론

루테튬 함유 구리산화물인 RuSr₂LnCu₂O₈ (Ln=Gd, Eu)은 강자성체와 초전도성이 함께 공존한다는 사실

이 알려진 후 내부 자기장이 구리산화물의 초전도성에 미치는 영향을 조사할 수 있는 유용한 모델화합물이라는 많은 관심을 끌어 왔다.^{1,2} 이러한 이유로 이 자성 초전도체의 자기 스핀 배열, 초전도 성질, 전자

구조 및 결정구조 등의 다양한 물리 화학적 성질에 대해 많은 연구가 수행되어 왔다.^{3,14} 이 화합물은 초전도성을 보이는 산화구리 이중층과 자기특성을 보이는 산화루테튬 층이 교대로 배열되어 있는 층상 페로브스카이트 구조를 갖는다. 그런데, 산화루테튬 층의 자기 특성은 복잡한 온도 및 외부자기장 의존성을 보인다. 즉, 이 화합물은 낮은 자기장 하에서는 반강자성의 특성을 보이며 높은 자기장 하에서는 강자성의 특성을 보인다. 또한 이 화합물은 136 K에서 강자성(또는 반강자성) 전이를 보이며 30 K 근처에서 초전도 전이를 보인다고 알려져 있다.^{3,6} 이 화합물은 반강자기적으로 배열되어 있는 루테튬 자기 모멘트가 RuO₆ 팔면체의 기울어짐에 따라 강자성 특성도 함께 보인다고 알려져 있다. 이 화합물의 특이한 성질중의 하나는 산소결합이 존재하여 산소 비화학양론을 갖는 일반적인 구리산화물 초전도체와는 달리 합성 조건의 변화에도 불구하고 산소의 함량이 8로 고정되어 있다는 점이다.¹ 이러한 점에서 이 화합물의 진화나 르개의 성질과 함께 정공의 기원에 대한 관심이 집중되고 있다. 그러나, 이 화합물의 정공농도 상태가 아직 명확히 규명되지 않고 있는 실정이다.^{12,14} 즉, 결정구조 정보를 바탕으로 계산한 valence bond sum 결과는 RuSr₂GdCu₂O₈ 화합물이 -0.4정도의 정공농도를 가진다는 사실을 보여주며 이는 정공과잉 상태에 해당한다.⁷ 이와는 대조적으로 열기전력 측정 결과는 이 화합물이 정공부족 상태를 가지고 있음을 나타낸다.^{12,13} 한편 Ru L_{2,3}-흡수단의 X선 흡수분광분석(XAS) 결과는 이 화합물내의 구리 이온이 -2.2 정도의 산화상태를 가지며 이는 최적 정공농도에 해당한다는 사실을 보여준다.¹⁴

본 연구진은 이러한 문제점을 해결하기 위하여 단일상의 RuSr₂GdCu₂O₈ 화합물을 합성한 후 이 시료와 다양한 산화상태를 갖는 표준물질 들에 대해 Cu K-와 Ru K-흡수단 XAS 분석을 수행하였다. 얻어진 화합물의 결정구조와 결정형태는 각각 X선 회절분석(XRD)과 주사전자현미경분석(SEM)을 통해 분석되었다. 이와 더불어 이 화합물의 전도 특성 및 초전도 성질은 전기전도도 측정을 통해 조사되었다.

실 험

다결정 RuSr₂GdCu₂O₈ 시료는 RuO₂, SrCO₃, Gd₂O₃, CuO를 출발물질로 고상합성법을 이용하여 합성되었

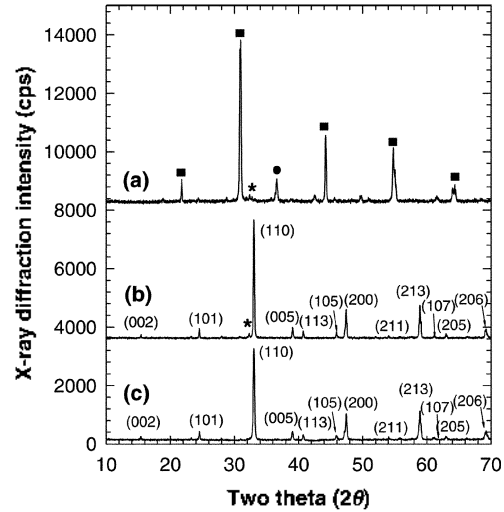


Fig. 1. XRD patterns of the obtained products (a) after the first sintering step at 1010 °C for 10 hrs under Ar flow, (b) after the second sintering step at 1040 °C for 30 hrs under O₂ flow, (c) after the prolonged sintering step at 1050 °C for more than 2 weeks under O₂ flow. The squares, circles, and asterisks represent the reflections of Sr₃GdRuO₈, Cu₂O, and SrRuO₃, respectively.

다. 이 화합물을 단일상으로 합성하기 위해서는 큰 안정도를 보이는 불순물 SrRuO₃ 상의 생성을 최소화하는 것이 매우 중요하다. 따라서, 본 연구진은 단일상을 합성하기 위하여 대기하에서 960도 열처리를 통해 calcination한 후 아르곤 분위기 하 1010도에서 10시간 동안 열처리를 수행하였다. Fig. 1에 제시되어 있는 XRD 분석 결과는 아르곤 분위기 하 열처리를 통해 일어난 시료가 Sr₃GdRuO₈와 Cu₂O의 혼합물로 존재하며 불순물인 SrRuO₃의 생성이 억제되었다는 사실을 보여준다. 다음 단계로서 산소분위기 하에서 1040-1050도에서의 장시간에 걸친 열처리를 수행하였다. XRD 분석으로부터 최초 1040도에서 30시간동안의 열처리 단계 후, RuSr₂GdCu₂O₈이 주요상으로 생성되었으며 매우 작은 양의 SrRuO₃만이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 이후, 산소분위기 하에서의 반복적인 열처리 과정을 통해 불순물 SrRuO₃ 상을 완전히 제거할 수 있었다(Fig. 1). 합성된 시료의 결정형태 조사를 위하여 JEOL JSM-6700F 전자현미경을 이용하여 SEM 분석을 수행 하였다. 전자전도 특성 및 초전도성은 전기전도도 측정을 통해 확인하였다. 루테튬 이온과 구리 이온의 전자구조 분석을 위해 XAS 실험을 위한

국 포항시 소재의 포항가속기 연구소 (Pohang Light Source) 내의 7C 빔라인에서 수행하였다. 모든 측정 데이터는 투과모드로 기체 이온화 제임버를 이용하여 실온에서 측정되었다. 얻어진 XANES (X-ray absorption near edge structure) 스펙트럼의 에너지는 표준물질인 구리 금속과 RuO_4 를 반복하여 측정함으로써 표준화 (calibration) 하였다.

결과 및 고찰

$\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 화합물의 XRD 패턴이 반응 중간체의 패턴과 함께 Fig. 1에 도시되어 있다. 산소 분위기 하의 장시간에 걸친 열처리를 통해 불순물인 SrRuO_3 상이 없는 순수한 화합물을 얻을 수 있었다. 관찰된 모든 XRD 피크는 정방정계 대칭을 갖는 층상 페로브스카이트 구조와 잘 일치한다.⁴ 얻어진 XRD 패턴에 대한 최소자승 맞춤분석 (least square fitting analysis) 으로부터 이 화합물의 격자정수가 $a=3.8412 \text{ \AA}$, $c=11.5883 \text{ \AA}$, $V=170.9815 \text{ \AA}^3$ 임을 확인할 수 있었다. Fig. 2는 얻어진 시료에 대한 SEM 사진이며 이로부터 이 화합물이 판상의 결정 형태를 가짐을 확인할 수 있었으며 이는 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 의 큰 구조적 이방성과 잘 일치한다 (Fig. 2).

이 화합물의 초전도 전이온도는 전기저항 측정을 통해 결정하였는데, on-set 전이온도 ($T_{c,on}$)는 50.1 K이고, 전기저항이 0이 되는 온도 ($T_{c,zero}$)는 31.8 K로서 이전에 보고된 결과와 잘 일치한다. 한편, 초전도 전이온도 이상의 온도범위에서는 온도감소에 따른 전기저항의 완만한 감소가 관찰되었으며 이는 이 화합물

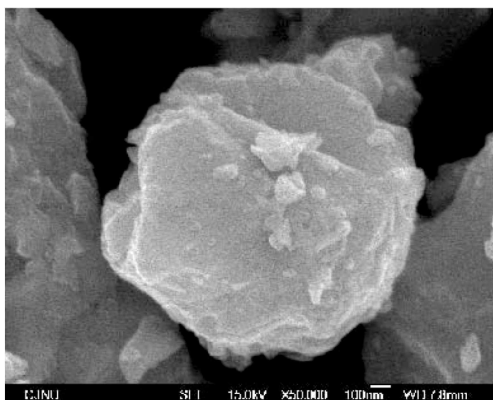


Fig. 2. SEM image of $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ superconductor.

이 정상상태에서 금속성의 전기 전도도 특성을 지닌다는 사실을 보여준다.

앞서 언급한 바와 같이 이 화합물은 일반적인 구리 산화물 초전도체와는 달리 산소함량이 화학양론적인 값을 가지며 잉여의 산소가 없기 때문에 이 화합물내의 산화구리 층 내의 정공 농도와 이러한 정공이 어디로부터 기인하는 지에 대한 의문이 존재한다.⁴ 이러한 점을 규명하기 위하여 본 연구진은 Cu K-와 Ru K-흡수단에 대한 XAS 분석을 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 초전도체와 함께 몇 가지 표준물질에 대해 수행하였다. Fig. 3에 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 의 Cu K-흡수단 XANES 스펙트럼을 +2가와 +3가 구리 이온을 가지는 $\text{La}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_4$, $\text{Nd}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}_4$, $\text{LaCu}^{\text{III}}\text{O}_3$ 표준물질의 스펙트럼과 비교하여 도시하였다. 그림에 나타나 있듯이 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ 의 흡수단 에너지는 Cu^{III} 표준물질의 에너지와 Cu^{II} 표준물질의 에너지 사이에 위치하며 이는 이 화합물내의 구리 이온이 $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{III}}$ 혼합원자가 상태를 지닌다는 사실을 보여준다. 그러나 흡수단 근처에 존재하는 피크들 때문에 흡수단의 위치로부터 구리의 평균산화상태를 정량적으로 결정할 수는 없었다. Fig. 3에 보여지듯이 모든 화합물은 작은 세기의 pre-edge 피크 P를 나타

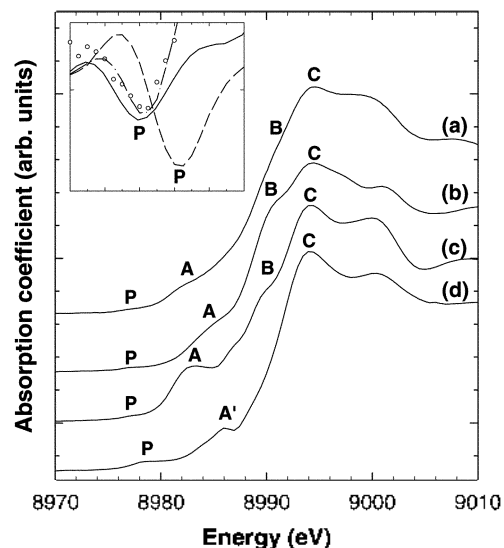


Fig. 3. Cu K-edge XANES spectra for (a) $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ (open circles), (b) La_2CuO_4 (solid lines), (c) Nd_2CuO_4 (dot-dashed lines), and (d) LaCuO_3 (dashed lines). Descriptions in parenthesis are for the data in the inset. The inset represents an enlarged view of the second derivative spectra for an energy range of 8975–8980 eV.

내고 있는데 이는 중심의 1s 레벨에서 비어있는 3d 레벨로의 사중극자 허용 전이(quadruple-allowed transition)에 기인한다.¹⁵ 이전의 연구로부터 이 피크의 위치가 구리의 평균 산화상태를 잘 반영한다는 사실이 알려져 있다.¹⁵ Fig. 3에 나타나 있듯이 구리 이온의 평균 산화상태가 Cu^{II}에서 Cu^{III}로 증가할 때 이 피크의 에너지는 1.1-1.2 eV만큼 증가한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 수치를 바탕으로 RuSr₂GdCu₂O₈에서의 구리 이온의 평균 산화상태는 12.08로 결정할 수 있었다.¹⁶ 이러한 결과는 이 화합물이 정공부족상태에 해당하는 전하 나르개 농도를 갖는다는 것을 보여주며 이러한 사실로부터 최근 관찰된 Sr 자리에 대한 La 치환시 유발되는 초전도 전이온도의 감소가 정공농도의 감소에 기인한다는 것을 보여준다.¹⁷ 한편, 모든 화합물은 main-edge 영역에서 중심의 1s 레벨에서 비어있는 4p 상태로의 이중극자 허용 전이(dipole-allowed transition)에 해당하는 피크들, A(or A'), B, C를 가지고 있다. 이전의 연구에 따르면 피크 A(A')와 B는 1s 오비탈에서 축방향의 4p_x 오비탈로의 전이에 기인하는데 전자는 리간드-금속간 전하이동을 동반하는 전이에 해당하며 후자는 전하이동을 동반하지 않는 전이에 해당한다.¹⁵ 특히 이들 중 피크 A는 구리 이온 주위의 국부구조를 잘 반영하는 것으로 알려져 있는데 이는 리간드-금속간 전하이동이 금속-리간드 간 거리에 민감하게 영향 받기 때문이다.¹⁵ 따라서, 축방향 산소 리간드를 가지고 있지 않는 표준물질 Nd₂CuO₄에서 가장 큰 세기의 피크 A가 관찰된다. 이에 비해 하나의 축방향 산소 리간드들 가지는 RuSr₂GdCu₂O₈는 표준물질 Nd₂CuO₄에 비해 작은 세기의 피크 A를 보인다. 한편, +3가 구리 이온 함유 표준물질인 LaCuO₃는 8986 eV의 위치에서 피크 A'를 보이는데 이 피크는 구리 +3가 이온의 존재를 반영한다고 알려져 있다.¹⁸ Fig. 3에 제시되어 있듯이 RuSr₂GdCu₂O₈는 이 피크 A'를 나타내지 않는데 이는 이 화합물이 정공부족상태에 해당한다는 사실과 잘 일치한다.

한편, RuSr₂GdCu₂O₈ 화합물 내의 루테튬 이온이 갖는 산화상태를 Ru K-흡수단 XANES 분석을 통하여 조사하였다. Fig. 4는 RuSr₂GdCu₂O₈ 초전도체의 Ru K-흡수단 XANES 스펙트럼을 표준물질인 SrRu^{IV}O₃, Ru^{IV}O₂, Sr₂Ru^{IV}_{0.5}Gd_{0.5}O₄의 스펙트럼과 비교하여 도시하였다. 주어진 초전도체의 흡수단 에너지는 Ru^{IV}

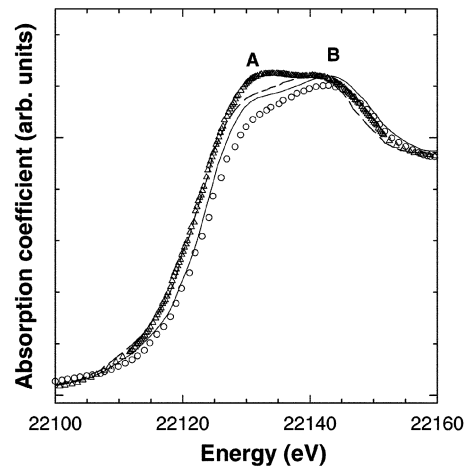


Fig. 4. Ru K-edge XANES spectra for RuSr₂GdCu₂O₈ (solid lines), SrRuO₃ (dashed lines), SrRu_{0.5}Gd_{0.5}O₄ (triangles), and RuO₂ (circles).

이온 함유 표준물질인 SrRu^{IV}O₃와 Ru^{IV}O₂의 에너지보다는 높고 Ru^{IV} 이온 함유 표준물질인 Sr₂Ru^{IV}_{0.5}Gd_{0.5}O₄의 에너지보다는 다소 낮다. 이러한 결과는 이 화합물내의 루테튬 이온이 Ru^{IV}/Ru^{IV}의 혼합원자가 상태를 갖는다는 사실을 보여준다. 두 가지 표준물질 SrRu^{IV}O₃와 Sr₂Ru^{IV}_{0.5}Gd_{0.5}O₄ 간의 흡수단 에너지 차이는 2.1 eV로 관찰되었으며 이로부터 RuSr₂GdCu₂O₈ 내의 루테튬 평균 산화상태를 ~+4.76으로 결정할 수 있었다. 이 화합물이 8로 고정된 화학양론적 산소 함량을 가진다는 점을 고려하면, 결정된 루테튬 이온의 산화상태 ~+4.8은 Cu K-흡수단 XANES 분석으로부터 결정된 구리 이온의 평균 산화상태인 ~-2.1과 잘 일치한다. 이러한 결과는 RuSr₂GdCu₂O₈ 화합물내의 산화 루테튬 층이 전하지장고 역할을 하며 Fig. 5에 도시되어 있듯이 내부적인 전하이동 메커니즘에 의해 산화구리층에 정공을 제공함으로써 초전도현상이 발현되도록 한다는 사실을 보여준다.

언어진 실험결과를 종합하면 RuSr₂GdCu₂O₈ 화합물내의 구리와 루테튬 이온은 혼합원자가 상태를 가진다. 또한 이 화합물의 정공농도는 정공부족 상태에 해당한다는 사실을 알 수 있었으며 이러한 산화구리층의 정공은 산화루테튬 층의 혼합원자가에 기인한다는 결론을 내릴 수 있었다.

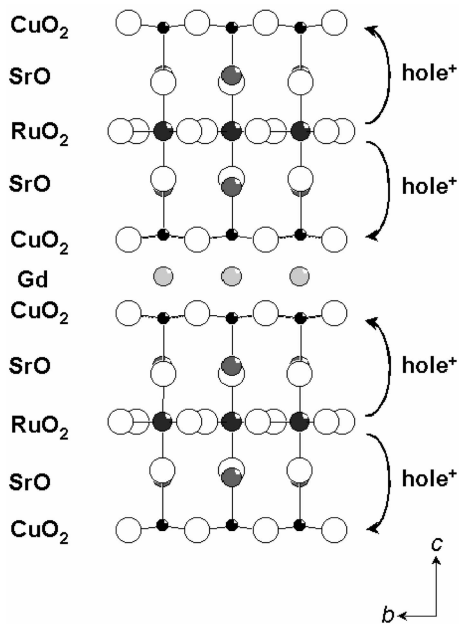


Fig. 5. Structural model for the internal charge transfer between CuO_2 and RuO_2 layers in $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_3\text{O}_8$ superconductor.

결 론

본 연구로부터 우리는 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_3\text{O}_8$ 초전도체내의 구리와 루테튬 이온의 전자구조를 XAS 분석을 통해 결정할 수 있었다. 얻어진 분광분석 결과는 이 화합물이 성공부족 상태에 해당하는 전하 나르개 농도를 가지며 RuO_2 층은 전하저장고의 역할을 한다는 점을 보여준다. 이러한 결론으로부터 최근 보고된 Sr자리에 대한 La 치환시 유발되는 초전도 전이온도의 저하가 정공결핍에 기인한 것이라는 설명을 할 수 있었다.¹⁷

이 논문은 2003년도 건국대학교 학술진흥연구비 지원에 의한 논문임. 포항가속기 연구소에서의 실험은 과학기술부와 포항공과대학교의 지원에 의해 수행되었음. 진기진도도 측정을 도와주신 건국대학교 물리학과 이상영 교수에게 사의를 표함.

인 용 문 헌

1. Bauerfeind, I.; Wider, W.; Braun, H. F. *Physica C* **1995**, *254*, 151.
2. Tallon, J. L.; Bernhard, C.; Bowden, M. E.; Gilberd, P. W.; Stoto, T. M.; Pringle, D. J. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **1999**, *9*, 1696.
3. Williams, G. V. M.; Kramer, S. *Phys. Rev B* **2000**, *62*, 4132.
4. Chmaissem, O.; Jorgensen, J. D.; Shaked, H.; Dollar, P.; Tallon, J. L. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 6401.
5. Pickett, W. E.; Weht, R.; Shick, A. B. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 3713.
6. Nakamura, K.; Freeman, A. J. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 140405.
7. McLaughlin, A. C.; Zhou, W.; Attfield, J. P.; Fitch, A. N.; Tallon, J. L. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 7512.
8. Jorgensen, J. D.; Chmaissem, O.; Shaked, H.; Short, S.; Klamut, P. W.; Dabrowski, B.; Tallon, J. L. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 054440.
9. Lynn, J. W.; Keimer, B.; Ulrich, C.; Bernhard, C.; Tallon, J. L. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, R14964.
10. Bernhard, C.; Tallon, J. L.; Neidmayer, Ch.; Blasius, Th.; Golnik, A.; Brucher, E.; Kremer, R. K.; Noakes, D. R.; Stronach, C. E.; Ansaldo, E. J. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 14099.
11. Butera, A.; Fainstein, A.; Winkler, E.; Tallon, J. L. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 054442.
12. Tallon, J. L.; Loram, J. W.; Williams, G. W. M.; Bernhard, C. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, R6471.
13. Pozek, M.; Dulcie, A.; Paar, D.; Williams, G. V. M.; Kramer, S. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 064508.
14. Liu, R. S.; Jang, L. Y.; Hung, H. H.; Tallon, J. L. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 212507.
15. Choy, J. H.; Kim, D. K.; Hwang, S. H.; Demazeau, G. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 16631.
16. $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_3\text{O}_8$ 초전도체가 가지는 CuO_2 사각뿔 구조가 표준물질인 La_2CuO_4 의 CuO_2 판면체 구조와 Nd_2CuO_4 의 CuO_4 사각평면 구조의 중간형태라는 점을 고려해서, 이 화합물의 구리 산화상태를 두 가지 표준물질의 pre-edge 피크의 위치의 평균으로부터 결정하였다.
17. Mandal, P.; Hassen, A.; Hemberger, J.; Krimmel, A.; Loidl, A. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 144506.
18. Choy, J. H.; Kim, D. K.; Hwang, S. H.; Park, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7556.