

Effect of Cu substitution on Superconductivity in (Ru_{1-x}Cu_x)Sr₂(Eu_{1.34}Ce_{0.66})Cu₂O_z System

H. K. Lee*

Kangwon National University, Chuncheon, Korea)

(Received 19 August 2009; revised or reviewed 8 September 2009; accepted 10 September 2009)

Cu 치환에 따른 (Ru_{1-x}Cu_x)Sr₂(Eu_{1.34}Ce_{0.66})Cu₂O_z 계의 초전도 특성

이호근*

Abstract

The effect of Cu substitution on the structural and superconducting properties of the (Ru_{1-x}Cu_x)Sr₂(Eu_{1.34}Ce_{0.66})Cu₂O_z system with x = 0, 0.25 and 0.5 prepared under ambient pressure have been investigated. The X-ray diffraction patterns indicated that the Ru ions are replaced by the Cu ions. It is found that the Cu substitution for Ru significantly reduces the ferromagnetic component of field-cooled magnetic susceptibility, but results in a small change in diamagnetic onset transition temperature of zero-field-cooled magnetic susceptibility. In contrast to the Ru Sr₂(Eu_{1.34}Ce_{0.66})Cu₂O_z, bulk Meissner effect is observed in the field-cooled magnetization measurements of the Cu doped samples. The experimental results are discussed in connection with the spontaneous vortex phase interpretation.

Keywords : Cu doping, (Ru,Cu)Sr₂(Eu,Ce)₂Cu₂O_z, superconductivity

I. 서론

RuSr₂RCu₂O₈(Ru-1212)와 RuSr₂(R_{2-y}Ce_y)Cu₂O₁₀(Ru-1222) (R은 주로 Gd, Eu 또는 Sm임)계에서 초전도 특성과 강자성 특성이 공존함이 알려지면서 [1-2] 이들 물질에 대한 연구가 최근 활발히 연구되어 오고 있다. Ru-1212계의 구조는 잘 알려져 있는 CuSr₂RCuO₇(Cu-1212) 계의 CuO 체

인층이 RuO₂층으로 대체된 구조이며, Ru-1222의 구조는 Ru-1212 구조의 R 층이 (R,Ce)₂O₂ 층으로 대체된 구조이다. 이들 강자성 초전도체의 자기적 특성은 RuO₂층에 기인하는 것으로 볼 수 있으므로 Ru 대신 다른 원소의 치환 연구가 수행되어 왔으며, (Ru,M)-1222 계의 경우 M = Fe [3], Co [4], Nb [5, 6], Mo [7], Sn [8] 등의 원소 치환연구가 수행되었다. 그러나 현재까지 상압에서의 Cu치환연구는 잘 알려져 않다. Klamut 등 [9]은 고압의 산소분위기로 열처리하면 Ru_{1-x}Sr₂GdCu_{2+x}O_z의 경우 x = 0.75까지

*Corresponding author. Fax : +82 33 257 9689
e-mail : hkle221@kangwon.ac.kr

치환되며 Cu치환으로 임계온도가 증가됨을 보였다. 그들은 또한 $\text{Ru}_{1-x}\text{Sr}_2(\text{Eu}_{2-y}\text{Ce}_y)\text{Cu}_{2+x}\text{O}_z$ ($y = 0.5, 1.0$) 구성으로 고압합성을 시도했으며, 이때 단일상 형성이 용이하지 않으나, 자기적 특성이 크게 변화됨을 보고했다. 한편 Abatal 등 [10]은 최근 상압하에서 $\text{Ru}_{1-x}\text{Sr}_2\text{GdCu}_{2+x}\text{O}_z$ 의 합성을 시도했으며, 그 결과 $x = 0.4$ 까지 증가시키더라도 초전도 특성의 향상 없이 모두 반도체의 특성을 보임을 보고했다. 본 연구에서는 상압에서 Cu를 치환한 (Ru,Cu)-1222 계의 단일상 합성 가능성과 Cu치환에 따른 자기적 특성 변화 및 초전도 특성을 연구했다.

II. 실험방법

시편은 고상반응법으로 합성했으며 3N 이상의 고순도 RuO_2 , Eu_2O_3 , SrCO_3 , CeO_2 및 CuO 분말을 이용해 $(\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 의 명목구성으로 혼합한 후 잘 갈고 먼저 1010°C 의 질소 분위기에서 7-10 h 열처리했다. 그 후 시편을 다시 갈고 펠렛 형태로 만든 후 산소 분위기에서 1050°C 12 h, 1060°C 15 h 열처리 했으며, 1060°C 열처리 후 서냉과정 중 350°C 에서 산소분위기에서 5 h 열처리 후 상온으로 온도를 내렸다. 고온의 열처리 과정 중 각 온도에서의 열처리 전 시편은 매번 다시 갈고 펠렛 형태로 성형했다.

시편의 상 형성 및 구조는 고분해 X-선 회절 장치를 이용했으며, 비저항 특성은 4 단자 점점법으로 상온에서 부터 약 9 K 까지 10 mA의 전류로 측정되었다. 상온의 열기전력은 미분 방법 [11]으로 측정했다. 자기 감수율 측정은 SQUID 장치로 측정했으며, zero-field-cooled (ZFC) 측정에서는 자기장을 가하지 않은 상태에서 먼저 온도를 약 4 K 로 낮춘 후 자기장을 가하여 온도를 올리며 측정되었으며, field-cooled (FC) 측정에서는 상온에서 먼저 자기장을 가한 상태로 온도를 낮춘 후 다시 온도를 올리며 측정했다. 이 때 가해진 자기장은 20 Oe 였다.

III. 실험결과 및 논의

Fig. 1은 $(\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 구성 시편의 X-선 회절 분석 결과를 보여준다. 시편의 X-선 회절 피크는 정방(tetragonal) 구조로 밀리지수 매김을 할 수 있었으며, Cu의 치환량 x 가 0.5 까지 증가될 때 관측되는 X-선 회절 양상은 Cu를 치환하지 않은 시편의 경우와 거의 유사하며, 단일상의 특성을 보여준다. Fig. 1의 X-선 회절 결과를 이용하여 최소 자승법으로 분석된 격자상수의 값은 $x = 0$ 인 경우 $a = 3.834(1) \text{ \AA}$, $c = 28.445(13) \text{ \AA}$, $x = 0.25$ 인 경우 $a = 3.832(1) \text{ \AA}$, $c = 28.449(8) \text{ \AA}$ 그리고 $x = 0.5$ 인 경우 $a = 3.837(1) \text{ \AA}$, $c = 28.484(8) \text{ \AA}$ 이었다. Cu 치환에 따른 격자상수 변화는 $x = 0.25$ 인 경우 a 와 c 축의 변화가 매우 작으며, $x = 0.5$ 인 경우는 c 축이 약간 증가함을 보여준다. Cu^{2+} 의 이온반지름은 0.65 \AA (배위 수 5)이며 배위 수 6의 Ru^{4+} 및 Ru^{5+} 의 이온반지름은 각각 0.62 \AA 및 0.565 \AA 이다 [12]. 그러므로 Ru 자리에 Cu를 치환한 경우 격자상수가 약간 증가되거나 거의 일정할 것으로 예상할 수 있다. 특히 Ru-1222 계의 경우 시편의 산소량이 감소하면 c 축이 크게 증가함이 알려져 있다 [13]. 그러므로 격자상수의 결과는 $x = 0.25$ 로 Cu 치환량을 증가시킨 경우 Cu를 치환하지 않은 경우에 비해 산소량의 변화가 크지 않는 것으로 여겨진다.

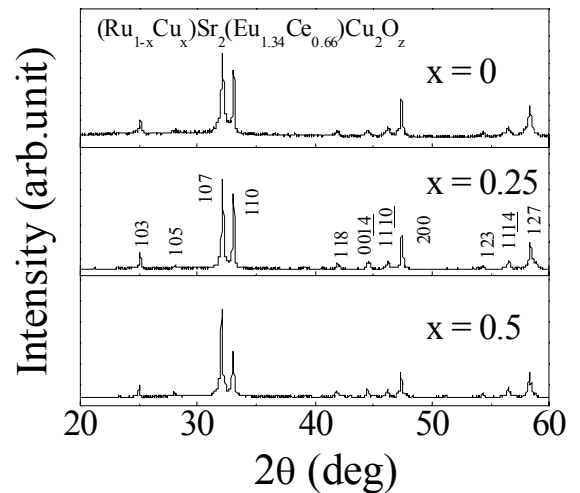


Fig. 1. Powder XRD patterns for $(\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples.

Fig. 2는 $(\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 시편들의 자기감수율 특성을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 ZFC 측정결과와 FC 측정결과 간에 자기이력 특성이 있으며, 모든 시편의 ZFC 측정결과는 반자성 특성을 보여주고 있다. Ru-1222 계의 경우 여러 가지 자기 천이 온도를 정의할 수 있으며 [4], 약한 자기장(10 - 20 Oe)에서 자기이력이 시작되는 온도 T_m 은 $x = 0, 0.25$ 및 0.5 일때 각각 140 K, 100 K 및 60 K 였다.

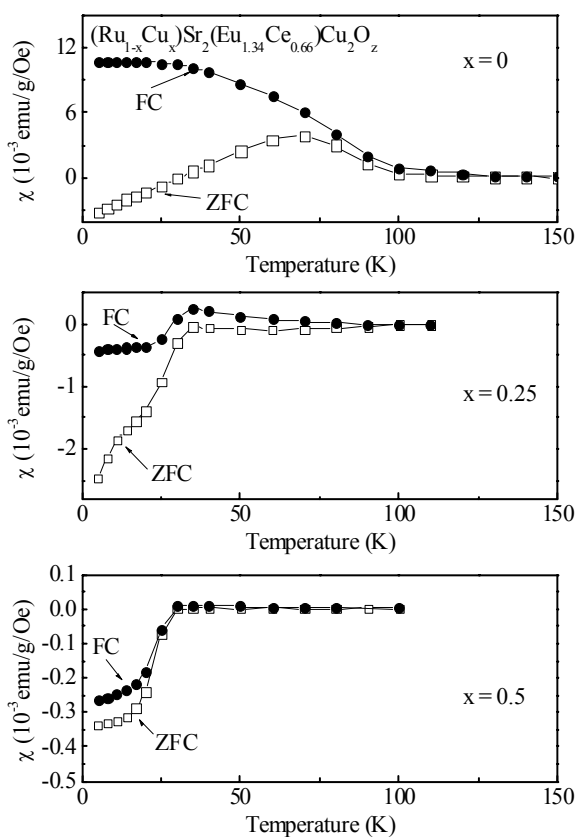


Fig. 2. The zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) dc magnetic susceptibility curves of $(\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples with $x = 0, 0.25$ and 0.5 .

Fig. 2의 결과는 또한 Cu가 치환되지 않은 경우 FC 곡선은 약한 강자성의 특성을 보인다. 그러나 Cu 치환으로 강자성형 자기모멘트는 급격히 감소하며, $x = 0.25$ 및 $x = 0.5$ 인 경우 FC 곡선이 반자성을 보이는 마이스너 효과가 관측됨을 보여준다. ZFC 곡선의 반자성 특성으로부터

분석되는 임계온도는 $x = 0, 0.25$ 및 0.5 일 때 각각 25-30 K, 30-35 K 및 25-30 K 로서, 모두 약 30 K 이며, 이로부터 Cu 치환으로 초전도 낱알(grain)의 임계온도 변화는 매우 적음을 알 수 있다. Fig. 3에는 $(\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 시편들의 온도에 따른 비저항 측정 결과가 나타나 있다. $x = 0$ 인 경우 반도체처럼 온도가 낮아질수록 저항이 커지는 특성을 보여주며, 약 30 K 정도에서 저항이 급격히 감소하는 초전도 천이 특성을 보여준다. $x = 0.25$ 및 $x = 0.5$ 시편의 경우 초전도 onset 임계온도는 각각 약 27 K 및 14 K 였다.

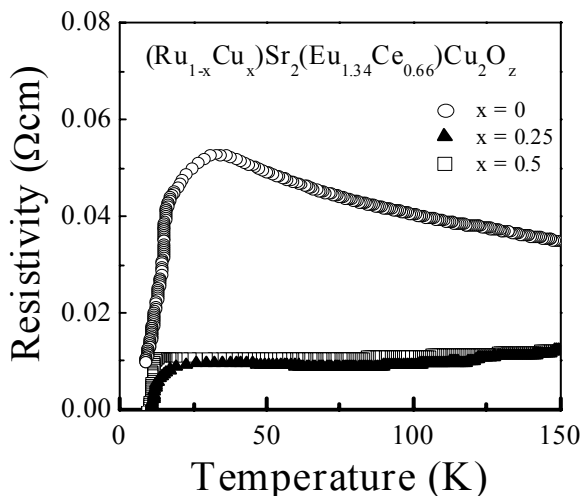


Fig. 3. Resistivity versus temperature curves for $(\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples

Ru-1222 계 초전도체에 Ru 대신 여러 다른 원소를 치환하면 일반적으로 임계온도가 급격히 감소하는 특성이 보고되어 있다. 가령, Ru 대신 Fe [3] 치환(원자비)의 경우 13 %, Co [4] 치환의 경우 7.5%, Sn [8] 치환의 경우 10%, 그리고 Mn [14] 치환의 경우 30 %를 치환하면 초전도 특성이 사라짐이 보고되어 있다. 그러므로 Fig. 2와 Fig. 3의 결과는 Cu 치환으로 적어도 $x = 0.25$ 까지 치환될 때 임계온도의 변화가 매우 적음을 보여준다. $x = 0.5$ 일 때 비저항으로 측정되는 onset 임계온도의 감소가 시편의 홀농도 변화에 기인하는가를 조사하기 위해 상온 열기전력을 측정했다. 상온 열기전력 측정 결과는 $x = 0, 0.25$ 및 0.5 의 경우 각각 28.7

$\mu\text{V/K}$, $28.7 \mu\text{V/K}$ 및 $30.8 \mu\text{V/K}$ 였으며, 이는 CuO_2 평면당 홀농도가 0.093, 0.093 및 0.091 인 것으로 추정되어 [15], 임계온도의 감소가 홀농도의 큰 변화에 기인하지 않은 것으로 분석된다. 그러나 $x = 0.5$ 시편의 경우 치환으로 c 축의 길이가 증가했으며, Fig. 2에서 보듯이 자기감수율이 크게 감소했다. 비저항으로 측정되는 onset 임계온도의 감소는 아마도 초전도 부피의 감소와 낱알 계면의 산소량 감소와 연관이 있을 것으로 생각된다.

위에서 언급된 Cu 치환에 따른 Ru-1222 계의 자기적 및 초전도 특성의 변화는 Ru-1222 계에서 Ru 대신 Nb를 치환한 경우와 매우 유사하다. 즉, $(\text{Ru}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Sr}_2(\text{R}_{1.5}\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}, x = 0 - 0.5$)의 경우 [5, 6], Nb의 치환량을 증가시키면 강자성 특성이 급격히 감소하며, $x = 0$ 에서 $x = 0.5$ 까지 증가하는 동안 임계온도는 거의 변하지 않거나 약간 감소(3 K 감소)함이 보고되어 있다. 이 결과는 RuO_2 층의 자기적 특성이 Nb 또는 Cu 치환으로 약화되더라도 임계온도변화에 주는 효과가 매우 적으며, 두 층간의 상호작용이 거의 없는 것으로 볼 수 있다. 특히 Nb 치환 때와 유사하게 본 연구의 Cu 치환의 경우도 $x = 0.25$ 이상일 때 마이스너효과가 관측되고 있으며 이는 자발 소용돌이 상(spontaneous vortex phase)의 모형으로 설명될 수 있다. 즉, Fig. 2의 $x = 0$ 인 경우 초전도체임에도 FC 자기감수율 측정에서 반자성 특성이 나타나지 않는 것은 자기전이 온도가 초전도 임계 온도 보다 높은 조건에서 RuO_2 층에 기인하는 자발 자화(spontaneous magnetization), $4\pi\text{M}$ 이 초전도체의 하부임계자기장 H_{c1} 보다 클 경우 자발소용돌이 상의 형성으로 마이스너 효과의 관측이 어렵게 될 수 있다. 그러나 Ru 대신 Cu를 치환하여 자발자화가 감소하게 되면 $H_{c1} > 4\pi\text{M}$ 의 조건이 충족될 수 있으며, 이로 인해 저온에서 마이스너효과가 관측될 수 있다.

Ru-1222 계의 경우 Ru가 +5 가에 가깝고, Cu가 +2 가의 전자가를 갖는다면 Cu의 치환으로 홀 농도가 크게 증가해야 하나 상온 열기전력 측정결과는 예상과는 달리 홀농도가 크게 변화하지 않았음을 보았다. 이는 Cu 치환으로 생성되는 홀이 대부분 CuO_2 층에 전달되지 않거나, Cu 치환에 따른 산소량의 큰 감소로 설명될

수 있다. 그런데 Ru-1222 계의 경우 약 420°C 에서 질소분위기로 24 h 동안 열처리하여 산소를 감소시키면 초전도 특성이 사라지게 되며, c 축이 약 0.080 \AA 증가함이 알려져 있다 [13]. 상온 열기전력으로 추정된 Ru-1222 초전도체의 구리평면당 홀농도는 보통 약 0.10 정도이며, 따라서 질소 열처리에 따른 최대 홀농도 변화는 약 0.10으로 볼 수 있다. 이는 산소량 z 가 0.05 만큼 감소한 것에 해당된다. 그런데 본 실험에서 Cu 치환으로 관측되는 c 축 격자상수의 변화는 적어도 $x = 0.25$ 까지 산소량이 크게 변화하지 않았음을 알 수 있었다. 그러므로 Cu 치환으로 생성되는 홀은 대부분 국재화되는 것으로 판단되며, Cu 치환에 따른 RuO_2 층의 무질서와 연관이 있을 것으로 추정하고 있으며 관련 연구가 진행 중이다.

IV. 결론

$(\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($x = 0 - 0.5$)구성 시편을 상압에서 고상반응법으로 합성하여 Cu 치환에 따른 상 형성, 자기적 및 초전도 특성을 조사했다. X-선 회절 특성은, Cu가 Ru 대신 $x = 0.5$ 까지 치환될 수 있음을 보여주었다. Cu 치환의 경우 치환량이 증가될수록 여타 원소의 Ru 자리 치환 특성과 비슷하게 FC 측정으로 관측되는 Ru-1222 계의 강자성 성분이 크게 감소되었다. 그러나, 대부분의 원소 치환의 경우와는 달리, 자기적 측정으로 분석된 초전도 임계온도의 변화는 매우 적음을 알 수 있었다. Cu치환에 따라 관측되는 마이스너효과는 자발 소용돌이 상(spontaneous vortex phase)의 모형으로 설명될 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지원(2009-0075747)으로 수행되었다. 본 연구의 수행 중 배수민 군과 이재민 군이 일부 실험에 도움을 주었으며, X-선 회절 측정에서는 강원대학교 공동실험실습관의 장치가 이용되었다. 또한 SQUID 측정은 한국기초과학지원연구원에서 수행되었다.

References

- [1] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi and O. Millo, "Coexistence of magnetism and superconductivity in $R_{1.4}Ce_{0.6}RuSr_2Cu_2O_{10-\delta}$ (R = Eu and Gd)", Phys. Rev. B55, R3374-R3377 (1997).
- [2] C. Bernhard, J. L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golnik, E. Brucher, R. K. Kremer, D. R. Noakes, C. E. Stronach and E. J. Ansaldo, "Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in the hybrid ruthenate-cuprate compound $RuSr_2GdCu_2O_8$ studied by muon spin rotation and dc magnetization", Phys. Rev. B 59, 14099-14107 (1999).
- [3] I. Felner and U. Asaf, "Superconductivity and weak ferromagnetism in $Eu_{1.4}Ce_{0.6}Ru_{1-x}Fe_xSr_2Cu_2O_{10-\delta}$ ", Physica C 292, 97-103 (1997).
- [4] V. P. S. Awana, H. Kishan, O. Eshkenazi, I. Felner, Rajeev Rawat, V. Ganesan and A. V. Narlikar, "Experimental study of magneto-superconductor $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$: peculiar effect of Co doping on complex magnetism and T_c variation", J. Phys: Condens. Matter 19, 026203(1)- 026203(14) (2007).
- [5] H. K. Lee and Y. C. Kim "Superconducting and magnetic properties of $(Ru_{1-x}Nb_x)Sr_2(Eu_{1.5}Ce_{0.5})Cu_2O_z$ ", Int. J. Mod. Phys. B 17, 3682-3687 (2003).
- [6] H. K. Lee and G. V. M. Williams, "Effect of Nb doping on superconducting and magnetic properties of $RuSr_2(Gd_{1.5-y}Eu_yCe_{0.5})Cu_2O_z$ ", Physica C 415, 172-178 (2004).
- [7] V. P. S. Awana, R. Lal, H. Kishan, A. V. Narlikar, M. Peurla and R. Laiho, "Experimental study of the magnetosuperconductor $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$: Effect of Mo doping on magnetic behavior and T_c variation", Phys. Rev. B73, 014517(1)-014517(6) (2006).
- [8] N. Balchev, K. Nenkov, G. Mihova, B. Kunev and J. Petrov, "Superconducting and magnetic properties of Sn-doped Ru-1222", Physica C 467, 174-178 (2007).
- [9] P. W. Klamut et al. "Magnetic properties of $RuSr_2RECu_2O_8$ (RE = Gd, Eu) and $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_{8-y}$ superconductors", Physica C 364-365, 313-319 (2001).
- [10] M. Abatal et al." Ferromagnetic behavior of the $Ru_{1-x}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$ system with $0.0 < x < 1.0$, synthesized at ambient pressure", Physica C, 468, 2219 - 2223 (2008).
- [11] H. K. Lee, "Superconductivity in the $(Pb,V)Sr_2(Ca,Tb)Cu_2O_z$ system", J. Korean Phys. Soc. 36, 384-386 (2000).
- [12] R. D. Shannon, "Revised Effective Radii and Systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Cryst. A32, 751-767 (1976).
- [13] V. P. S. Awana, M. A. Ansari, Anurag Gupta, R. B. Saxena, H. Kishan, Devendra Buddhikot and S. K. Malik, "Possible competition between superconductivity and magnetism in $RuSr_2Gd_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$ ruthenocuprate compounds", Phys. Rev. B70, 104520(1)-104520(6) (2004).
- [14] T. N. Sairam, J. Janaki and C. S. Sundar, "Optical conductivity study on $Gd_{1.4}Ce_{0.6}Sr_2Ru_{1-x}Mn_xCu_2O_{10}$ ", Solid State Comm. 140, 149-153(2006).
- [15] J. L. Tallon, C. Bernhard, H. Shaked, R. L. Hitterman and J. D. Jorgenson, "Generic superconducting phase behavior in High- T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in $YBa_2Cu_3O_{7-z}$ ", Phys. Rev. B51, 12911-12914 (1995).