

Structure and Superconducting Properties of Ba-substituted (Ru,Cu)(Sr,Eu)₂(Eu,Ce)₂Cu₂O_z System

H. K. Lee *

Kangwon National University, Chuncheon, Korea

(Received 1 July 2011 revised 2 July 2011 accepted 27 July 2011)

Ba 치환에 따른 (Ru,Cu)(Sr,Eu)₂(Eu,Ce)₂Cu₂O_z 계의 초전도 특성

이 호 근*

Abstract

We investigated the effects of Ba and Cu co-substitution on the structural and superconducting properties of (Ru_{1-y}Cu_y)(Sr_{1.67-x}Ba_xEu_{0.33})(Eu_{1.34}Ce_{0.66})Cu₂O_z samples. X-ray diffraction(XRD) reveals that single-phase samples can be obtained in the range from x = 0.1 to 0.2 for (Ru_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{1.67-x}Ba_xEu_{0.33})(Eu_{1.34}Ce_{0.66})Cu₂O_z and from y = 0.25 to 0.5 for (Ru_{1-y}Cu_y)(Sr_{1.47}Ba_{0.2}Eu_{0.33})(Eu_{1.34}Ce_{0.66})Cu₂O_z, respectively. All samples with compositions of (Ru_{0.5}Cu_{0.5})(Sr_{1.67-x}Ba_xEu_{0.33})(Eu_{1.34}Ce_{0.66})Cu₂O_z (x = 0 - 0.33) show superconducting transition behavior and the onset transition temperature decreases slightly with increasing x in consistent with the change of hole concentration estimated from room temperature thermoelectric power measurements. The XRD and resistivity measurements for the (Ru_{1-y}Cu_y)(Sr_{1.47}Ba_{0.2}Eu_{0.33})(Eu_{1.34}Ce_{0.66})Cu₂O_z system indicate that the partial substitution of Cu for Ru is necessary to form phase pure samples, but result in a small change in transition temperature in the single-phase region from x = 0.25 to 0.5.

Keywords : Ba substitution, (Ru,Cu)(Sr,Eu)₂(Eu,Ce)₂Cu₂O_z, superconductivity

I. 서론

Bauernfeind 등 [1]에 의해 RuSr₂RCu₂O₈(Ru-1212) 및 RuSr₂(R_{2-x}Ce_x)Cu₂O₁₀(Ru-1222) (R = Sm, Eu, Gd) 계가 합성되고 초전도 특성이 관측된 후 추가적인 연구 결과 이들 초전도체 들은 초전도(T_c -

40 K) 특성 외에 약한 강자성(T_m ~ 100 - 220 K) 특성이 공존하는 것 [2, 3]으로 알려지면서 이들 계에 대한 활발한 연구가 진행되어 왔다. 전통적으로 초전도 특성은 강한 자기장에 의해 약화되므로 강자성과 초전도 특성이 공존하기 어려운 것으로 알려져 있다. 그러므로 이들 계의 초전도 특성과 약한 강자성 특성이 공존하는 메커니즘을 이해하는 것은 초전도 메커니즘의 이해뿐 아니라 새로운 초전도체 개발의 실마리를 찾을

*Corresponding author. Fax : +82 33 257 9689
e-mail : hklee221@kangwon.ac.kr

수 있다는 점에서 매우 중요하다고 볼 수 있다.

루테튬-구리 산화물에 대한 여러 가지 원소 치환 연구 결과 자기적 특성과 초전도 특성은 각각 RuO_2 층과 CuO_2 층의 영향을 받는 것으로 알려져 있으나, 아직 기초적인 여러 가지 의문점이 해결되지 않은 상태로 복잡한 특성을 보이고 있다. 가령 Ru-1212 계의 초기 연구 결과는 이 계의 자기적 특성은 강자성 특성을 띄는 것으로 분석되었으나 중성자 회절분석 결과는 반 강자성 자기구조를 가지며 Ru의 자기 모멘트 방향이 기울어져(canting) c 축과 수직한 방향으로 알짜 자기모멘트가 나타나는 것으로 밝혀졌다 [4]. 그러나 Ru-1222 계의 경우 이러한 자기적 특성을 설명하는 데 긴요한 자기적 구조특성이 밝혀져 있지 않으며, 이는 아마도 중성자 흡수계수가 큰 Sm, Eu, Gd 원소를 포함해야만 Ru-1222 상이 용이하게 형성되며, 또한 이 경우에도 단일상 형성이 용이하지 않은 것에 기인하는 것으로 사료된다 [5]. Ru-1222 계의 단일상 합성을 연구하는 과정에서 최근 본 연구자는 중성자 흡수계수가 적은 R = Nd에 근거한 Ru-1222 계 초전도체의 연구 과정에서 $(\text{Ru}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Nd}_{0.33})(\text{Nd}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 구성으로 시편을 합성할 경우 [6] 적당량의 Ba 치환으로 단일상의 합성이 가능할 뿐 아니라 초전도 특성이 향상됨을 밝힌 바 있다. 이를 바탕으로 Nd 대신 다른 희토류 원소의 경우에도 Ba 치환에 따른 단일상 형성 및 초전도 특성의 향상 여부를 조사하기 위해 본 연구에서는 $(\text{Ru}_{1-y}\text{Cu}_y)(\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ((Ru,Cu)-1222) 구성의 초전도체 특성을 연구했다.

II. 실험방법

시편은 고상 반응법으로 합성했다. 먼저 99.9 % 이상의 고순도를 갖는 RuO_2 , SrCO_3 , BaCO_3 , Eu_2O_3 , CeO_2 및 CuO 분말을 이용해 (Ru,Cu)-1222 조성으로 균질하게 혼합한 후 1010 °C에서 7 h N_2 분위기로 열처리 한 후 1050 °C에서 12 h 산소 분위기에서 시편을 하소했다. 그 후 시편을 다시 1060 °C에서 15 h 동안 소결한 후 전기로에서 서냉했다. 매 열처리 전 시편은 곱게 갈고 펠렛 형태로 성형했다. 예비실험 결과 질소

분위기에서 1010 °C 열처리 전 공기 중 960 °C에서 열처리를 시도한 결과는 그렇지 않은 경우와 초전도 물성에 큰 차이는 없었다. 그러나 1010 °C에서 질소분위기 열처리를 생략하는 경우는 고온의 열처리 후 때로 불순물상이 상대적으로 증가됨이 관측되었다.

시편의 상형성 및 구조적 특성은 고분해 X-선 회절 장치가 이용되었으며, 비저항 특성은 4 단자 접점법으로 상온에서부터 약 10 K 까지 측정되었으며 측정 때 시편에 흘린 전류는 10 mA 였다. 상온의 열기전력은 미분방법으로 측정되었다.

III. 실험결과 및 논의

Fig. 1은 $(\text{Ru}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 구성시편의 X-선 회절 패턴을 보여 주며, 관측된 회절선의 주된 피크들은 그림에 표시된 것 처럼 정방구조로 밀러 지수 매김 할 수 있었다. Ba의 치환량 x 가 증가될 때 회절선의 순도가 증가되었으며, $x = 0.1-0.2$ 일 때 거의 단일상이 되었으며, x 가 0.3 이상의 경우에는 $\text{Sr}_2\text{EuRuO}_6$ 불순물 상(*로 표시됨)이 형성됨을 보여준다. Fig. 2의 결과는 최소 자승법으로 분석된 시편의 격자상수 변화를 보여주며, Ba 치환량이 증가됨에 따라 a 축과 c 축의 격자상수는 $x = 0.2$ 까지 거의 선형적으로 증가되었으며 이는 Ba의 이온반지름이 Sr의 이온반지름 보다 크고 Sr자리에 Ba이 치환 된 것으로 설명된다.

$(\text{Ru}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Nd}_{0.33})(\text{Nd}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 의 경우 [6] Ba의 치환량 x 가 0.1 - 0.33영역에서 단일상이 됨을 고려할 때 Ba의 용해 한계(solubility limit)는 R = Eu인 경우가 R = Nd인 경우보다 상대적으로 적은 것으로 평가된다.

Fig. 3은 $(\text{Ru}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계의 비저항 측정 결과를 나타낸다. 초전도 천이 시작온도는 Ba의 치환량 x 가 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.33 일때 각각 25.4 K, 23.5 K, 20.8 K, 17.9 K, 14.4 K였으며, 임계온도는 Ba 치환량이 증가함에 따라 점진적으로 감소했으며, $x = 0.67$ 의 경우 초전도 천이특성이 관측되지 않았다. 이들 시편의 상온 열기전력 측정을 바탕으로 계산된 CuO_2 평면당 홀 농도 [6]의 변화가 Fig.

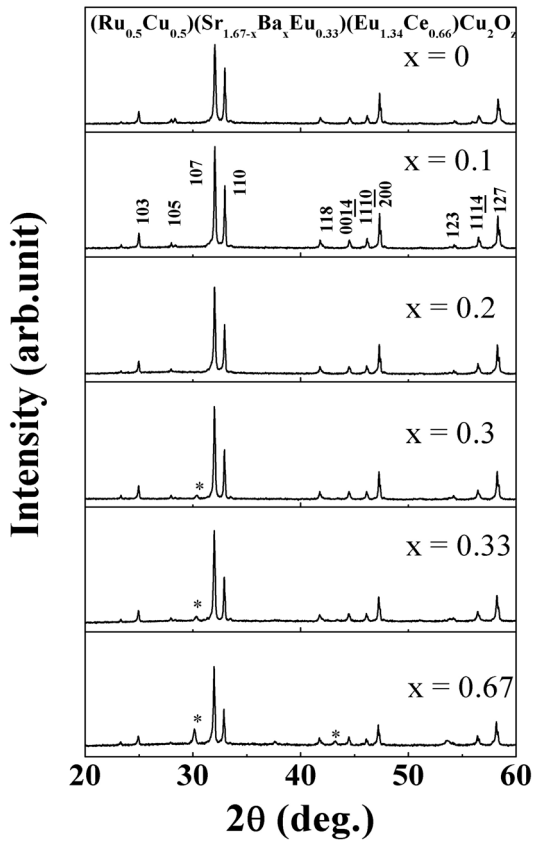


Fig. 1. Powder XRD patterns for $(\text{Ru}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples. Peaks due to $\text{Sr}_2\text{RuEuO}_6$ phase labeled by *.

4에 나타나 있다. 시편의 홀 농도는 Ba의 치환량이 증가함에 따라 홀 농도가 조금씩 감소됨을 보여주며, 따라서 치환에 따른 임계온도의 감소는 주로 홀 농도의 감소와 연관되는 것으로 설명할 수 있다. 이들 비저항 및 임계온도의 변화 특성 결과는 $(\text{Ru}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Nd}_{0.33})(\text{Nd}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계의 경우 Ba의 치환량이 처음 $x = 0.2$ 까지 증가될 때 홀 농도가 증가되고 임계온도가 향상되나 그 후 $x = 0.3$ 이상에서는 다시 홀 농도가 감소하고 임계온도가 감소되는 특성과 대비된다. 특히 이들 두 계 시편들의 합성조건이 같았음을 고려할 때 Ba 치환효과는 치환된 희토류 원소의 차이에 따라 영향을 받는 것을 보이며, 희토류 원소에 따라 홀 농도의 영향을 미치는 국소구조의 변화가 있음을 시사한다.

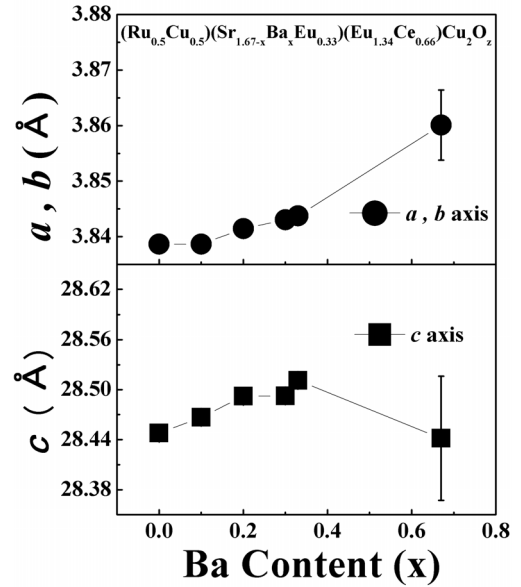


Fig. 2. Variation of a and c lattice parameters with Ba content, x for $(\text{Ru}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples.

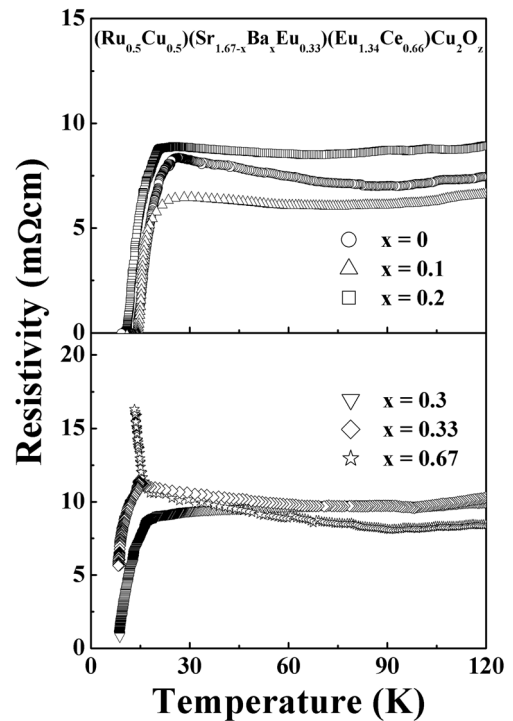


Fig. 3. Temperature dependence of electrical resistivity for $(\text{Ru}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples.

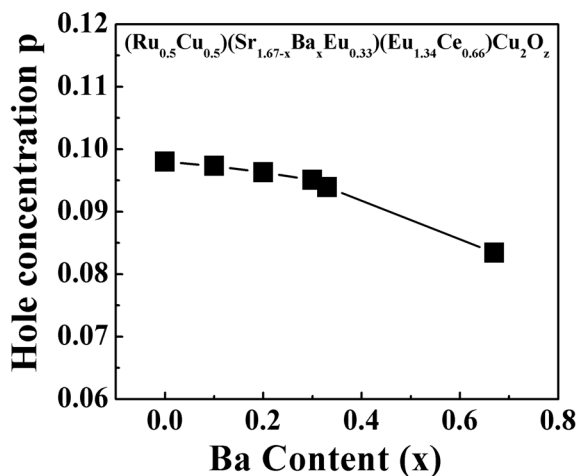


Fig. 4. Dependence of hole concentration on the Ba content, x in the $(\text{Ru}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples.

Fig. 5는 Ru 자리 Cu 치환효과를 조사하기 위해 측정된 $(\text{Ru}_{1-y}\text{Cu}_y)(\text{Sr}_{1.47}\text{Ba}_{0.2}\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계 시편의 X-선 회절 패턴을 보여준다. Cu가 치환되지 않은 $y = 0$ 인 시편의 경우 SrRuO_3 불순물상(*로 표시됨)이 관측되었다. 그러나 $y = 0.25$ 및 0.5 인 경우는 단일상의 X-선 패턴을 보여준다. 그러므로 $(\text{Ru}_{1-y}\text{Cu}_y)(\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Nd}_{0.33})(\text{Nd}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계의 경우 [6, 7]와 유사하게 Sr 자리에 희토류 원소가 치환되면 Ru 자리에 Cu가 치환될 경우에만 단일상이 형성됨을 알 수 있다. Fig. 6에는 $(\text{Ru}_{1-y}\text{Cu}_y)(\text{Sr}_{1.47}\text{Ba}_{0.2}\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계 시편의 비저항 측정 결과가 나타나 있다. Cu가 치환되지 않은 시편의 경우 반도체적인 비저항 특성을 보이며 측정영역에서 초전도 특성이 관측되지 않았다. 그러나 $y = 0.25$ 인 경우는 초전도 특성이 관측되었으며 시편의 비저항 값은 $y = 0.5$ 인 경우와 거의 같았으며, 초전도전이 온도도 약 2 K 이내로 서로 같았다. 상온 열기전력으로 계산된 홀 농도 P 값은 $y = 0, 0.25$ 및 0.5 의 경우 각각 0.083, 0.090 및 0.098이었다. 이들 결과는 $y = 0$ 인 경우 +2개의 Sr 자리에 +3개의 희토류 원소가 치환될 때 예상되는 홀 농도의 감소로 인해 초전도 특성이 관측되지 않으며 Ru 자리 Cu 치환으로 홀 농도가 증가되어 초전도 특성을 보이는 홀 농도 영역에 도달함으로써 초전도 특성이 관측되는 것으로 설명할 수 있다. 특히

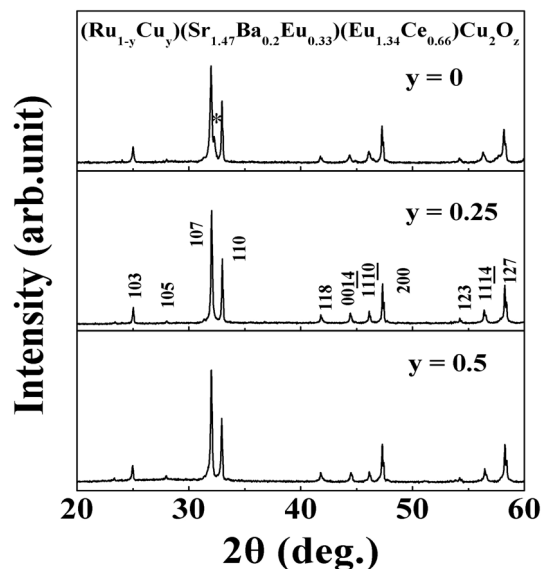


Fig. 5. Powder XRD pattern for $(\text{Ru}_{1-y}\text{Cu}_y)(\text{Sr}_{1.47}\text{Ba}_{0.2}\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples. Peaks due to SrRuO_3 phase labeled by *.

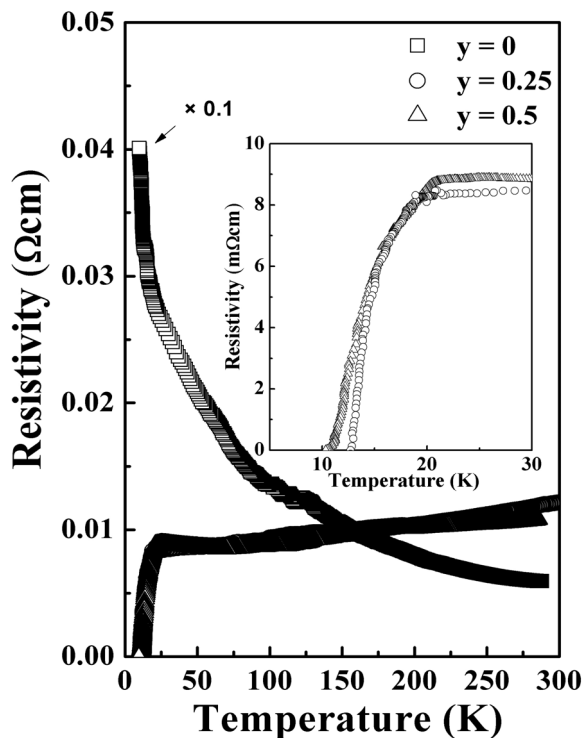


Fig. 6. Temperature dependence of electrical resistivity for $(\text{Ru}_{1-y}\text{Cu}_y)(\text{Sr}_{1.47}\text{Ba}_{0.2}\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples.

$y = 0$ 및 0.25의 경우 홀 농도의 차이가 적음에도 불구하고 비저항 특성에 큰 차이가 나는 것을 알 수 있으며 이들 Ru 계 시편의 경우 대략 0.08 ~ 0.09의 홀 농도 사이에서 절연체에서 초전도체로 급격히 변화되는 경계가 존재하는 것으로 사료된다. 한편 Fig. 6에서 보는 바와 같이 Cu 치환량 y 가 0.25에서 0.5로 증가되더라도 비저항 및 초전도 특성 측정 결과는 큰 차이를 보이지 않았으며 초전도 천이 시작온도는 $y = 0.25$ 및 0.5인 경우 각각 20.2 K 및 21.1 K였다. $(\text{Ru}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계 [8]의 경우에도 y 값이 0에서 0.5까지 증가될 때 임계온도의 큰 변화가 없었다. 그러므로 단일상 영역에서 Cu 치환량의 증가에도 불구하고 임계온도가 상대적으로 적게 변화되는 것은 Cu의 원자가수 (+2 ~ +3)가 Ru의 원자가수 (+4 ~ +5) 보다 적으므로 치환으로 예상되는 홀 농도의 증가는 Cu 치환으로 인한 시편의 산소량의 감소로 일부 상쇄되는 것으로 보인다. 실제 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (Y_123)의 경우 [9] +3가의 Y 자리에 +2가의 Ca가 치환되면 시편의 산소량이 감소하며, 전체적인 홀 농도는 Ca치환에 따른 홀 농도 증가효과와 산소량 감소에 따른 홀 농도 감소효과가 동시에 고려되어야 함이 잘 알려져 있다. Ru 계 시편의 경우 Ce가 완전히 환원되지 않아 중량법으로 산소량을 정확하게 측정하기 어렵다. 그러나 최근 우리는 Nd에 근거한 Ru 계 시편의 중성자 회절 실험을 통해 Ru 자리에 Cu가 치환되면 산소량이 감소됨을 관측했다 [7]. 따라서 (Ru,Cu)-1222 계의 경우도 Cu 치환으로 산소량이 감소하였을 것으로 사료된다. 그러므로 Cu 치환효과는 치환에 따른 산소량 감소로 인해 예상보다는 상대적으로 적게 나타나는 것으로 간주된다.

IV. 결론

$(\text{Ru}_{1-y}\text{Cu}_y)(\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 구성시편을 고상반응법으로 합성하여 Ba 및 Cu 치환에 따른 상 형성 및 초전도 특성을 연구했다. 그 결과 $(\text{Ru}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($x = 0.1 - 0.2$) 및 $(\text{Ru}_{1-y}\text{Cu}_y)(\text{Sr}_{1.47}\text{Ba}_{0.2}\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($y = 0.25-0.5$)의 구성에서 단일

상 형성이 가능함을 관측했다. $(\text{Ru}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.33})(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 구성의 경우 Ba 치환량 x 값이 증가될수록 임계온도는 감소했으며, 이는 홀 농도의 감소와 연관되는 것으로 설명되었다. 이 결과는 $(\text{Ru}_{0.5}\text{Cu}_{0.5})(\text{Sr}_{1.67-x}\text{Ba}_x\text{Nd}_{0.33})(\text{Nd}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 의 결과와 대비되어 Ba 치환효과는 희토류 원소의 종류에 영향을 받을 수 있음을 보여주었다. Ru 자리 Cu의 치환량 y 값이 0.25에서 0.5로 증가되더라도 $(\text{Ru}_{1-y}\text{Cu}_y)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ($y = 0 \sim 0.5$)의 경우처럼 임계온도의 큰 변화가 관측되지 않았으며, 이는 Cu 치환으로 예상되는 홀농도의 증가는 Cu 치환에 따른 산소량 감소로 인해 일부 상쇄되기 때문으로 설명되었다.

감사의 글

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

References

- [1] L. Bauernfeind, W. Widder and H. F. Braun, "Ruthenium-based layered cuprates $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ and $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$ and Gd)", *Physica C* 254, 151 – 158 (1995).
- [2] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, O. Millo, "Coexistence of magnetism and superconductivity in $\text{R}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{RuSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ ($\text{R}=\text{Eu}$ and Gd)", *Phys. Rev.* B55, R3374-R3377 (1997).
- [3] 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 $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ studied by muon spin rotation and dc magnetization", *Phys. Rev. B* 59, 14099-14107 (1999).
- [4] J. D. Jorgensen, O. Chmaissem, H. Shaked, S. Short, P. W. Klamut, P. W. Dabroski and J. L. Tallon,

- “Magnetic ordering in the superconducting weak ferromagnets $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ and $\text{RuSr}_2\text{EuCu}_2\text{O}_8$ ”, *Phys. Rev. B* 63, 054440(1) - 054440(5) (2001).
- [5] J. W. Lynn, Y. Chen, Q. Huang, S. K. Goh and G. V. M. Williams, “Search for magnetic order in superconducting $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.2}\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ ”, *Phys. Rev. B* 76, 014519(1)-014519(8) (2007).
- [6] H. K. Lee, J. M. Lee and Y. I. Kim, “Synthesis and superconductivity in Ba-doped $(\text{Ru,Cu})(\text{Sr,Nd})_2(\text{Nd,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_z$ compounds”, *J. Supercond. Nov. Magn.* 23, 629-632 (2010).
- [7] H. K. Lee and Y. I. Kim, unpublished.
- [8] H. K. Lee, “Effect of Cu substitution on superconductivity in $(\text{Ru}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ system”, *Progress in Superconductivity* 11, 67-71 (2009).
- [9] B. Fisher, J. Genossac, C. G. Kuper, L. Patlagan, G. M. Reisner and A. Knizhnik, “Effect of substituting calcium for yttrium on the properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”, *Phys. Rev. B* 47, 6054-6059 (1993).