

Superconducting and Magnetic Properties of the (Ru_{1-x}Ta_x)Sr₂(Gd_{1.4}Ce_{0.6})Cu₂O_z System

H. K. Lee*

Kangwon National University, Chuncheon, Korea

(Received 02 March 2012; revised 23 March 2012; accepted 30 March 2012)

(Ru_{1-x}Ta_x)Sr₂(Gd_{1.4}Ce_{0.6})Cu₂O_z 계의 초전도 및 자기적 특성

이 호근*

Abstract

The effects of Ta substitution on the superconducting and magnetic properties of the (Ru_{1-x}Ta_x) Sr₂(Gd_{1.4}Ce_{0.6})Cu₂O_z (0 ≤ x ≤ 0.5) system have been investigated. The X-ray diffraction measurements indicate that the Ta ion replaces Ru sites up to x = 0.4. It is found that the Ta substitution for Ru significantly reduces the weak-ferromagnetic component of the field-cooled magnetic susceptibility without an appreciable change of room temperature thermopower at lower Ta doping level below x = 0.2. The resistive transition temperature tends to decrease monotonically from 27 K for the x = 0 sample to 16 K (9 K) for the x = 0.4 (x = 0.5) sample. These results suggest that superconductivity of the (Ru_{1-x}Ta_x) Sr₂(Gd_{1.4}Ce_{0.6})Cu₂O_z compound is not significantly affected by the magnetic state of the Ru sublattice. The experimental results are discussed in connection with previous reports on the effects of Nb substitution..

Keywords : Ta substitution, (Ru,Ta)Sr₂(Gd,Ce)₂Cu₂O_z, superconductivity, magnetic property

I. 서론

초전도 특성과 강자성 특성은 상호 배타적인 특성으로서 두 특성이 공존하기는 매우 어렵다고 알려져 왔다 [1]. 그러나 RuSr₂RCu₂O₈(Ru-1212)와 RuSr₂(R_{2-y}Ce_y)Cu₂O₁₀(Ru-1222) (R은 주로 Gd, Eu 또는 Sm임) 계에서 임계온도(T_c) 약 50 K 이하인 초전도 특성과 자기천이온도(T_m) 가 100 ~ 180 K인 약한 강자성 특성이 공존함

이 보고되면서 [2, 3] 이들 물질에 대해 활발한 연구가 수행되어 왔다. Ru-1212 계의 구조는 잘 알려져 있는 CuSr₂RCuO₇(Cu-1212) 계의 CuO 체인 층이 RuO₂ 층으로 대치된 구조이며, Ru-1222의 구조는 Ru-1212 구조의 R 층이 (R, Ce)₂O₂ 층으로 대치된 구조이다. 이들 자성 초전도체의 조성에서 Ru 대신 여러 다른 원소의 치환연구를 통해 약한 강자성특성은 RuO₂ 층에 기인하는 것으로 분석되고 있다. (Ru, M)-1222 계의 경우 M = Nb [4, 5], Mo [6], Fe [7], Co [8], Sn [9], Pb [10] 등의 원소 치환연구가 수행되었다. 이들 원소치환 연구결과에 의해 치환 량이 증

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

가될수록 자기천이온도가 모두 감소하는 경향을 보이며, 초전도 임계온도는 Ru 자리 Fe, Co, Sn 및 Pb 치환의 경우 각각 13 % [7], 10 % [8], 10 % [9], 50 % [10]가 치환되면 초전도 특성이 사라짐이 밝혀졌다. 그러나 Nb 및 Mo 치환의 경우 [6]는 Ru 대신 약 50 % 까지 치환하더라도 여타 원소들의 치환효과와는 달리 임계온도의 변화가 상대적으로 매우 적음이 알려져 있다. Lee 등 [5]은 $(Ru_{1-x}Nb_x)Sr_2(Gd_{1.4}Ce_{0.6})Cu_2O_z$ 계의 경우 비저항 측정결과 $x = 0$ 의 경우 저항이 0이 되는 온도는 27 K에서 $x = 0.5$ 의 경우 24 K로 단조하게 감소함을 보고했다. 그러나 Cardoso 등 [11]은 $(Ru_{1-x}Nb_x)Sr_2(Gd_{1.4}Ce_{0.6})Cu_2O_z$ 계의 경우 $x = 0$ 에서 $x = 0.25$ 로 증가되면 임계온도가 25 K에서 약 29 K로 증가되며, 다시 $x = 0.5$ 로 증가되면 임계온도가 약 26 K로 감소됨을 보고했다. 이들은 초기 Nb 치환으로 임계온도가 증가되는 것은 Nb 치환으로 홀 농도가 약간 감소하는 효과보다. Ru 치환에 따른 자기질서도 온도가 감소하는 효과로 인해 상대적으로 임계온도가 증가될 수 있다고 설명했으며, 이를 바탕으로 상기 Gd에 근거한 Ru-1222 계에서 초전도 특성과 자기적 특성이 강하게 상호 작용하고 있다고 주장했다. Ru-1222 계에 Zn을 치환한 경우 [12] 여타 구리산화물 초전도체의 경우처럼 임계온도는 감소하나 자기적 특성의 변화가 거의 없음을 보여주며 이는 Ru-1222 계의 경우 자기적 특성과 초전도 특성 간의 상호작용이 매우 적음을 시사해주었다. 초전도 특성과 자기적 특성의 상호작용 유무 및 그 특성을 잘 이해하는 것은 초전도 특성을 자기적 특성으로 제어하려 할 때 매우 유용하게 활용될 수 있을 것이다. 본 연구에서는 Nb 와 같은 원자가를 가지는 Ta를 Ru 자리에 치환하여 임계온도 및 자기적 특성의 변화를 체계적으로 연구하여 초전도 특성과 자기적 특성 간의 상호작용을 검토하고 Nb 치환의 경우와 비교했다.

II. 실험방법

시편은 고상반응법으로 합성했으며 3N 이상의 고순도 RuO_2 , Ta_2O_5 , $SrCO_3$, Gd_2O_3 , CeO_2 및

CuO 분말을 이용해 $(Ru_{1-x}Ta_x)Sr_2(Gd_{1.4}Ce_{0.6})Cu_2O_z$ 의 명목구성으로 혼합한 후 잘 갈고 먼저 공기 중에서 960 °C, 20 h, 질소 분위기에서 1010 °C, 16 h, 산소분위기에서 1060 °C, 70 h 열처리했다. 1060 °C 열처리 후 상온으로 온도를 천천히 내렸다. 고온의 열처리 과정 중 각 온도에서의 열처리 전 시편은 매번 다시 갈고 패럿 형태로 성형했다.

시편의 상 형성 및 구조 확인은 X-선 회절 장치를 이용했으며, 비저항 특성은 4 단자 접점법으로 상온에서부터 약 10 K까지 10 mA의 전류로 측정되었다. 상온의 열기전력은 미분 방법 [13]으로 측정했다. 자기 감수율 측정은 SQUID 장치로 측정했으며, zero-field-cooled (ZFC) 측정에서는 자기장을 가하지 않은 상태에서 먼저 온도를 약 4 K로 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 $(Ru_{1-x}Ta_x)Sr_2(Gd_{1.4}Ce_{0.6})Cu_2O_z$ 구성 시편의 X-선 회절 분석 결과를 보여준다. 시편의 X-선 회절 피이크는 정방(tetragonal)구조의 밀러지수로 매김 할 수 있었으며, Cu의 치환 양 x 가 0.4까지 증가될 때 관측되는 X-선 회절 양상은 Cu를 치환하지 않은 시편의 경우와 거의 유사하며, 단일상의 특성을 보여준다. 그러나 $x = 0.5$ 이상이 되면 불순물상이 증가됨을 보여주었다. Fig. 1의 X-선 회절 결과를 이용하여 최소 자승법으로 분석된 격자상수의 값이 Fig. 2에 나타나 있다. 그림에서 보는 바와 같이 Ta의 치환 양이 증가될수록 a 및 c 축 격자상수가 증가됨을 보여준다. 이 결과는 Ta^{+5} 의 이온반지름(0.64 Å, CN = 6)이 Ru^{+5} 의 이온반지름(0.565 Å, CN = 6)보다 크고 Ta이 Ru 자리에 치환되는 것으로 설명된다 [14].

Fig. 3에는 $(Ru_{1-x}Ta_x)Sr_2(Gd_{1.4}Ce_{0.6})Cu_2O_z$ 시편들의 비저항 측정 결과가 나타나 있다. 정상상태의 비저항은 초전도천이 시작온도까지 온도

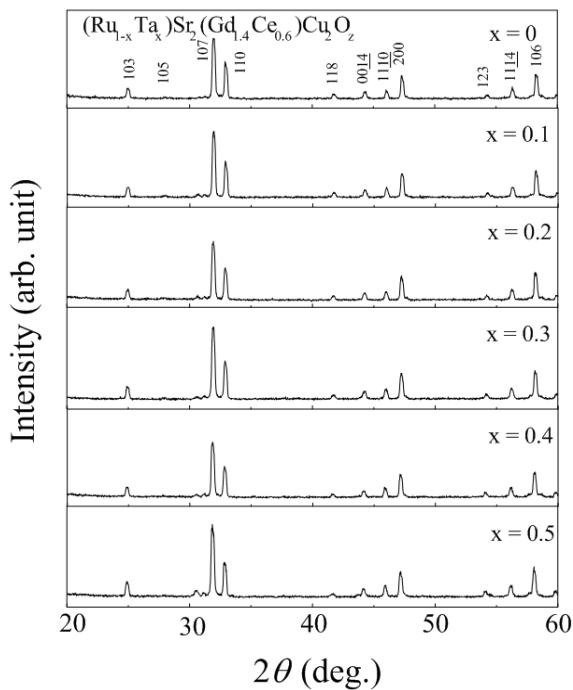


Fig. 1. Powder XRD patterns for $(\text{Ru}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples.

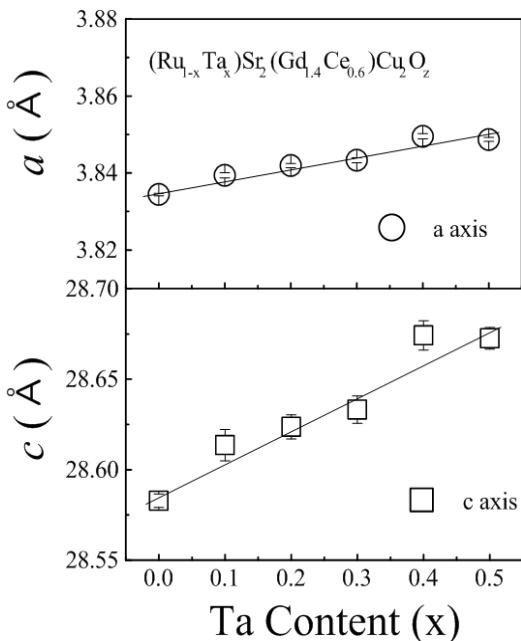


Fig. 2. Variation of the a and c lattice parameters with Ta content x in $(\text{Ru}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.34}\text{Ce}_{0.66})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples.

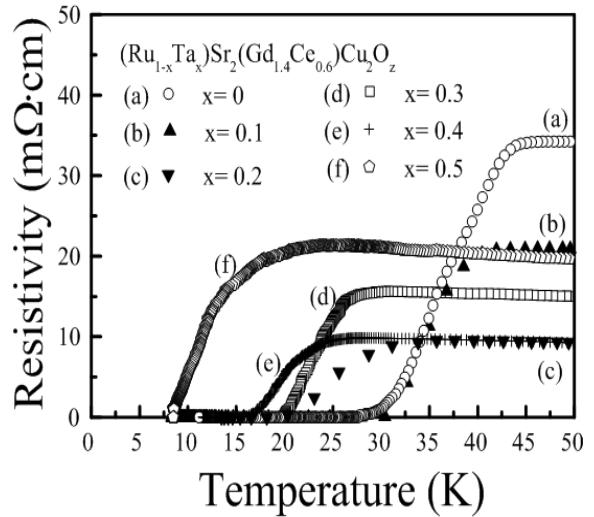


Fig. 3. Resistivity data for $(\text{Ru}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples.

가 감소할수록 증가되는 특성을 보여주며, 이는 보통 시편의 훌 농도가 최적 상태에 비해 상대적으로 적을 때 관측되어오고 있다. Fig. 3의 결과는 Ta의 치환 량이 증가 될수록 저항이 0이 되는 임계온도가 감소함을 보여주며, $x = 0, 0.2, 0.4$ 그리고 0.5 일 때 각각 27 K, 20 K, 16 K 그리고 약 9 K 였다. 또한 천이가 시작되는 온도도 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. 이 결과는 Ta 대신 Nb가 치환된 $(\text{Ru}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계의 경우 임계온도가 27 K ($x = 0$)에서 24 K ($x = 0.5$)로 상대적으로 적게 변화된 결과와 대비된다.

Fig. 4의 결과는 $(\text{Ru}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 시편들의 자기감수율 특성을 보여준다. 그림에 나타나 있는 바와 같이 ZFC 측정결과와 FC 측정결과 간에 자기이력 특성이 있다. $x = 0$ 의 경우, FC 측정 결과는 강자성과 유사한 천이 특성을 보이며, Ta의 치환량 x 가 증가할수록 자기감수율이 크게 감소함을 보여주며, 이는 Ru-1222 계의 자기적인 특성이 Ru와 직접 연관됨을 시사한다. 특히 $x = 0.3$ 이상의 경우 저온에서 자기모멘트가 온도가 감소할수록 증가되는 상자성 자기감수율을 보이는데 이는 종전의 연구에 의해 Gd의 상자성에 기인함이 알려져 있다 [5]. Ru-1222 계의 자기 천이온도는 보통 FC 자기감수율이 급격히 증가되는 온도로

정의되며 Fig. 4의 결과는 Ta 치환 량이 $x = 0$ 에서 $x = 0.2$ 로 증가하는 동안 자기감수율의 크기 및 자기천이 온도가 급격히 감소함을 보여준다. 또한 Ta의 치환 량이 증가될수록 ZFC 측정에 의한 반자성 특성은 명확히 관측되나 FC 측정에 의한 마이스너 효과는 관측되지 않았다. 이는 $(\text{Ru}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 의 경우 처럼 Gd의 상자성의 크기가 초전도 특성에 의한 반자성의 크기 보다 저온에서 크게 나타나기 때문으로 설명된다. 그러므로 Ta 치환에 따른 $(\text{Ru}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계의 자기적 특성 변화는 Lee 등 [5]에 의해 보고된 $(\text{Ru}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계와 매우 유사함을 알 수 있다.

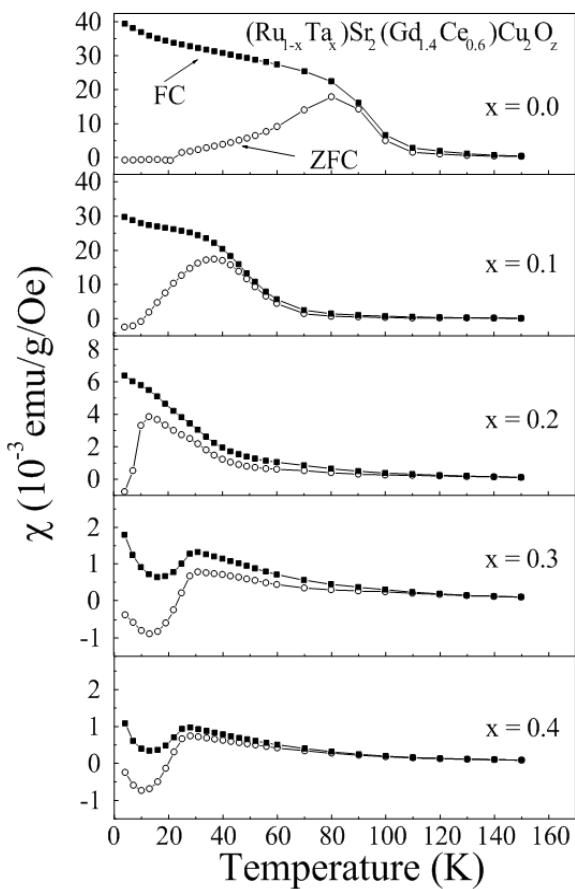


Fig. 4. The zero-field-cooled (ZFC) and field-cooled (FC) dc magnetic susceptibility curves of $(\text{Ru}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples with $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4 .

Fig. 5에는 Ta 치환에 따른 $(\text{Ru}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계의 상온 열기전력 변화를 보이며, 상온 열기전력이 증가될수록 홀 농도가 감소하는 상관관계 [15]로부터 Ta 치환에 따라 임계 온도가 감소하는 것은 홀 농도의 감소에 기인함을 알 수 있다. 특히 $(\text{Ru}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 경우가 $(\text{Ru}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 경우에 비해 Ru 자리 치환 량에 따른 임계온도가 보다 급격히 감소하는 것은 Ta 치환의 경우가 Nb 치환의 경우 보다 치환 량이 약 0.3 이상에서 홀 농도가 상대적으로 크게 감소하는 것에 기인하는 것으로 설명된다. Nb 치환의 경우 [4], 치환 량 x 가 0, 0.25 및 0.5 일 때 상온 열기전력은 각각 $16.2 \mu\text{V}$, $21.9 \mu\text{V}$, $23.6 \mu\text{V}$ 였으며, Ta 치환의 경우 x 가 0, 0.2 및 0.5 일 때 상온 열기전력은 $17.2 \mu\text{V}$, $20.0 \mu\text{V}$ 및 $29.2 \mu\text{V}$ 였다.

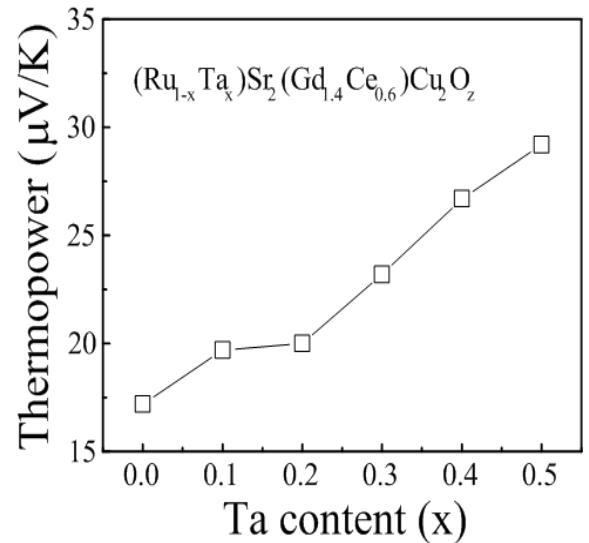


Fig. 5. Variation of the room temperature thermopower with Ta content x in $(\text{Ru}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples.

본 연구의 결과는 Fig. 4에 나타나 있는 바와 같이 Ta 치환 량이 $x = 0$ 에서 $x = 0.2$ 까지 증가하는 동안 자기천이 온도는 급격히 감소하고, Fig. 5에 나타나 있는 바 처럼 홀 농도의 변화는 상대적으로 적음을 보이고 있다. 만약 Ru 층에 의한 자기장이 초전도특성을 크게 저해한

다면 훌 농도의 변화가 적은 Ta 치환영역에서 초전도임계온도의 향상이 기대되나 비저항 측정결과는 임계온도가 감소하는 경향을 보여주었다. 그러므로 본 연구의 결과는 자기천이온도의 감소로 인해 초전도 임계온도가 증가된다 는 Cardoso 등 [11]의 주장과는 상반되며, RuO₂ 층의 자기적 특성이 Nb 또는 Ta 치환으로 약화되더라도 임계온도변화에 주는 효과가 매우 적으며, 두 층간의 상호작용이 적음을 나타낸다고 볼 수 있다. Ta 치환의 경우가 Nb 치환의 경우 보다 훌 농도 감소가 보다 크다는 것은 두 원소가 모두 +5 가의 원자가를 갖는다는 점을 고려하면, Ta 치환 량이 증가되면 Nb 치환의 경우보다 산소량의 감소가 약간 클 수 있음을 시사하는 것으로 보인다. Fig. 2의 Ta 치환에 따른 격자 상수 변화로부터 *a* 격자상수 변화율은 0.00028 Å/(%Ta)이며, *c* 격자상수변화율은 0.0018 Å/(%Ta)이었다. 이에 비해 Nb를 치환한 (Ru_{1-x}Nb_x)Sr₂(Gd_{1.4}Ce_{0.6})Cu₂O_z 계 [5]의 경우는 *a* 및 *c* 격자상수의 변화율은 각각 0.00024 Å/(%Nb) 및 0.0018 Å/(%Nb)이었다. 그러므로 Ta 치환의 경우가 Nb 치환의 경우보다 *a* 격자상수를 더 크게 증가시킬 수 있고 *a* 격자상수의 크기는 보통 산소량이 증가할수록 감소하는 경향이 있음 [16]을 고려하면 원소 치환에 따른 격자상수의 변화도 Ta 치환의 경우가 Nb 치환의 경우 보다 산소량의 감소가 클 것임을 나타낸다고 볼 수 있다.

IV. 결론

(Ru_{1-x}Ta_x)Sr₂(Gd_{1.4}Ce_{0.6})Cu₂O_z (*x* = 0 - 0.5) 구성 시편을 고상반응법으로 합성하여 Ta 치환에 따른 상 형성, 초전도 및 자기적 특성을 조사하고 Nb 치환의 경우와 비교했다. X-선 회절 특성은, Ta이 Ru 대신 적어도 *x* = 0.4까지 치환될 수 있음을 보여주었다. Ta 치환의 경우 치환 량이 증가될수록 Ru 자리 Nb 치환의 경우와 유사하게 FC 측정으로 관측되는 Ru-1222 계의 약한 강자성 성분이 크게 감소되었다. 비저항 측정으로 분석된 초전도 임계온도변화는 Ta 치환 량이 증가될수록 감소하는 경향을 보였으며, Nb 치환의 경우보다 크게 감소됨이 관

측되었다. 이 결과는 치환에 따른 훌 농도의 변화로 설명될 수 있으며, Ta 치환의 경우가 Nb 치환의 경우보다 치환에 따른 산소량의 변화가 상대적으로 큼을 시사해 주었다. 본 연구의 결과는 Ta 치환으로 RuO₂ 층의 자기적 특성이 약화되더라도 이로 인한 임계온도변화는 적으며, Lee 등에 의해 보고된 Nb 치환의 경우와 유사하게 RuO₂ 층과 CuO₂ 층간의 직접적인 상호작용은 예상 보다 적음을 의미하고 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 지원(KRF-2009-0075747)을 받았으며, 실험수행에는 배수민군이 일부 실험에 도움을 주었다. X-선 회절 측정에서는 강원대학교 공동실험실습관의 장치가 이용되었다. 또한 SQUID 측정은 한국기초과학지원연구원에서 수행되었다.

References

- [1] E. B. Sonin and I. Felner, "Spontaneous vortex phase in a superconducting weak ferromagnet", Phys. Rev. B57, R14000-R14003 (1998) and therein references.
- [2] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi and O. Millo, "Coexistence of magnetism and superconductivity in R_{1.4}Ce_{0.6}-RuSr₂Cu₂O_{10-δ} (R = 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 RuSr₂GdCu₂O₈ studied by muon spin rotation and dc magnetization", Phys. Rev. B 59, 14099-14107 (1999).
- [4] H. K. Lee and Y. C. Kim, "Superconducting and magnetic properties of (Ru_{1-x}Nb_x)Sr₂ (Eu_{1.5}Ce_{0.5})Cu₂O_z", Int. J. Mod. Phys. B 17, 3682-3687 (2003).
- [5] H. K. Lee and G. V. M. Williams, "Effect of Nb doping on superconducting and magnetic properties of RuSr₂(Gd_{1.5-y}Eu_yCe_{0.5})Cu₂O_z", Physica C 415, 172-178 (2004).

- [6] V. P. S. Awana, R. Lal, H. Kishan, A. V. Narlikar, M. Peurla and R. Laiho, "Experimental study of the magnetosuperconductor $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$: Effect of Mo doping on magnetic behavior and T_c variation", Phys. Rev. B73, 014517(1)-014517(6) (2006).
- [7] I. Felner and U. Asaf, "Superconductivity and weak ferromagnetism in $\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ ", Physica C 292, 97-103 (1997).
- [8] V. P. S. Awana, H. Kishan, O. Eshkenazi, I. Felner, Rajeev Rawat, V. Ganesan and A. V. Narlikar, "Experimental study of magneto-superconductor $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$: peculiar effect of Co doping on complex magnetism and T_c variation", J. Phys: Condens. Matter 19, 026203(1)-026203(14) (2007).
- [9] N. Balchev, K. Nenkov, G. Mihova, B. Kunev and J. Pirov, "Superconducting and magnetic properties of Sn-doped Ru-1222", Physica C 467, 174-178 (2007).
- [10] L. Shi, G. Li, Y. Pu, X. D. Zhang, S. J. Feng and X.-G. Li, "Effect of Pb doping on the superconducting and magnetic resonance properties of Ru-1222", Materials Letters 57, 3919-3923 (2003).
- [11] C. A. Cardoso, F. M. Araujo-Moreira, V. P. S. Awana, H. Kishan and O. F. de Lima, "Study of the superconducting and magnetic properties of niobium doped $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ ruthenocuprates", Physica C 460-462, 442-443 (2007).
- [12] S. K. Goh, G. V. M. Williams and H. K. Lee, "The effect of substituents on magnetic order and superconductivity in $\text{RuSr}_2\text{R}_{2-y}\text{Ce}_y\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ ($\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}$)", Current Appl. Phys. 6, 515-519 (2006).
- [13] H. K. Lee, "Superconductivity in the $(\text{Pb},\text{V})\text{Sr}_2(\text{Ca},\text{Tb})\text{Cu}_2\text{O}_z$ system", J. Korean Phys. Soc. 36, 384-386 (2000).
- [14] R. D. Shannon, "Revised Effective Radii and Systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Cryst. A32, 751-767 (1976).
- [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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-z}$ ", Phys. Rev. B51, 12911-12914 (1995).
- [16] J. L. Wagner, P. G. Radaelli, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, J. F. Mitchell, B. Dadrowski, G. S. Knapp and M. A. Beno, "Structure and superconductivity of $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ", Physica C 210, 447-454 (1993).