

Tuning of the ferromagnetic transition by impurity doping in $\text{RuSr}_2\text{EuCeCu}_2\text{O}_z$

H. K. Lee^{*,a}, Y. H. Kim^a, O-H Kwon^b

^a Kangwon National University, Chunchon, Korea

^b Yonsei University, Won-ju, Korea

불순물 치환을 통한 $\text{RuSr}_2\text{EuCeCu}_2\text{O}_z$ 계의 강자성 천이온도의 조절 특성

이호근^{*,a}, 김영호^a, 권오현^b

Abstract

We investigated the effects of impurity doping on the electrical transport and magnetic properties of $(\text{Ru},\text{Sn})(\text{Sr},\text{La})_2\text{EuCeCu}_2\text{O}_z$ samples. We found that Sn substitution for Ru causes a significant decrease of the volume fraction of ferromagnetic phase, as well as a decrease of the temperature where the ferromagnetic component is observed. La substitution for Sr leads to an increase of the magnetic ordering temperature with a moderate change of ferromagnetic component. The experimental results are discussed in conjunction with the structural data, transport properties and a possible change of oxygen content.

Keywords : $(\text{Ru},\text{Sn})(\text{Sr},\text{La})_2\text{EuCeCu}_2\text{O}_z$, magnetic ordering, impurity substitution

I. 서론

초전도와 강자성 특성은 서로 공존하기 어려운 현상이라는 것은 응집물리학 분야에서 잘 알려진 근본적인 문제이다. 그런데 최근에 발견된 류테늄-구리산화물, $\text{RuSr}_2\text{RCu}_2\text{O}_8$ (Ru-1212) and $\text{RuSr}_2(\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{10+z}$ (Ru-1222, R = Eu and Gd) 에서 초전도 ($T_c \sim 14 - 40$ K) 특성과 강자성 ($T_m \sim 132 - 180$ K)이 공존하는 것으로 보고되어 매우 활발한 연구가 현재 시작되고 있다 [1-4]. 강자성과 초전도 특성이 공존한다는 사실은 이

들 사이 아무런 상호작용이 없는지 또는 어떻게 상호 배타적으로 작용하여 공존하는가에 대한 의문을 제시한다. 최근 이와 관련해 우리는 Ru-1212 계의 자기질서도 및 초전도 특성이 불순물(Sn, Nb, La)에 크게 영향을 받으며, 초전도 및 자기 천이온도가 류테늄-구리산화물의 종류 및 불순물의 종류에도 의존함을 알게 되었다 [5]. 그러므로 불순물 치환효과가 Ru-1222 계에서도 유사하게 관측되는가를 조사하는 것은 이 계의 자기적 및 초전도 특성의 제어요인을 파악하는데 매우 중요하다고 볼 수 있다. 최근 본 연구자들은 Ru-1222 계에 Nb를 치환하면 Ru-1212의 경우와는 달리 초전도 특성변화가 매우 적음을 관측했다 [6]. 그리하여 본 연구에

*Corresponding author. Fax : +82 33 257 9689

e-mail : hkleee221@kangwon.ac.kr

서는 Ru-1222계에 Sn과 La을 치환한 자기적 특성의 변화에 대해 조사했다.

II. 실험

시편은 고상반응법 [6]으로 $RuSr_2EuCeCu_2O_z$, $(Ru_{0.9}Sn_{0.1})Sr_2EuCeCu_2O_z$ 및 $(Ru_{0.9}Sn_{0.1})(Sr_{1.9}La_{0.1})EuCeCu_2O_z$ 의 구성으로 합성했다. 시편은 최종적으로 1070 °C에서 72 h 산소 증 열처리 한 후 400 °C 이하의 저온에서 산소 증 15 h 열처리 되었다. 준비된 시편은 Cu K α 선을 이용한 X-선 회절 분석을 통해 상의 형성 및 격자상수에 대한 정보를 얻었다. 전기비저항은 4-단자 접점법으로, 열기전력은 미분법으로 측정되었다. 자기적인 특성은 기초과학 지원 연구소의 SQUID 자기측정기로 20 Oe의 자기장 하에서 Field-Cooled(FC) 모드로 측정되었다.

III. 결과 및 논의

합성된 시편의 X-선 회절 분석 결과가 Fig. 1에 나타나 있다. 시편은 모두 거의 단일상임을 보여주었으며 정방정계(tetragonal structure)로 밀러(Miller) 지수 매김할 수 있었다. $RuSr_2EuCeCu_2O_z$, $(Ru_{0.9}Sn_{0.1})Sr_2EuCeCu_2O_z$ 및 $(Ru_{0.9}Sn_{0.1})(Sr_{1.9}La_{0.1})EuCeCu_2O_z$ 시편들에 대해 밀러 지수를 이용해 최소자승법으로 계산된 격자상수 a 값은 각각 3.8433(5) Å, 3.8477(4) Å 및 3.8486(4) Å 이었으며 이에 대응하는 격자상수 c 값은 각각, 28.543(6) Å, 28.596(4) Å 및 28.566(4) Å 이었다. 이 결과는 $RuSr_2EuCeCu_2O_z$ 구성의 Ru 자리에 Sn이 도핑되면 a 축과 c 축의 길이가 모두 늘어나며, Sr 자리에 La이 치환되면 a 축의 길이는 상대적으로 늘어나나 c 축의 길이는 줄어들었음을 지시한다. 이 결과는 Sn⁴⁺의 이온 크기 (0.69 Å, CN=6)[7]가 Ru⁵⁺ 이온크기 (0.565 Å, CN=6)보다 크고 La³⁺ 이온크기가 Sr²⁺ 이온크기 보다 작다는 사실로 설명할 수 있다. 특히 Sr 자리에 La을 치환했을 때의 격자상수 변화 특성은 $Ru(Sr_{2-x}La_x)GdCu_2O_z$ 에서 관측된 결과와도 유사하다[8]. 그러므로 치환에 따른 격자 상수의 변화는 Sn은 Ru 자리에 그리고 La은 Sr 자리에 잘 치환되었음을

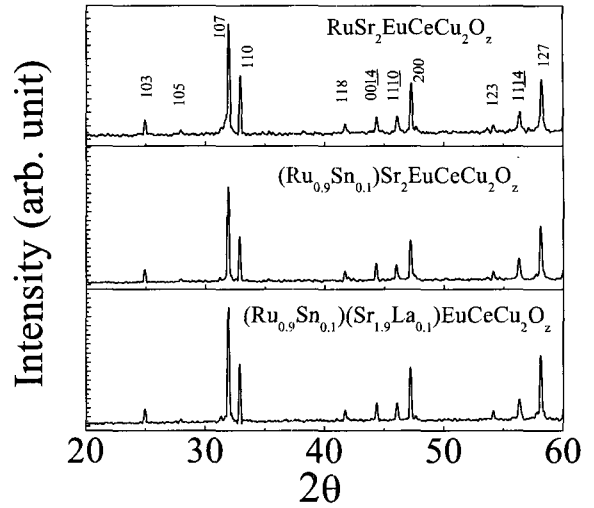


Fig. 1. Powder XRD patterns for Sn and La doped $RuSr_2EuCeCu_2O_z$ samples.

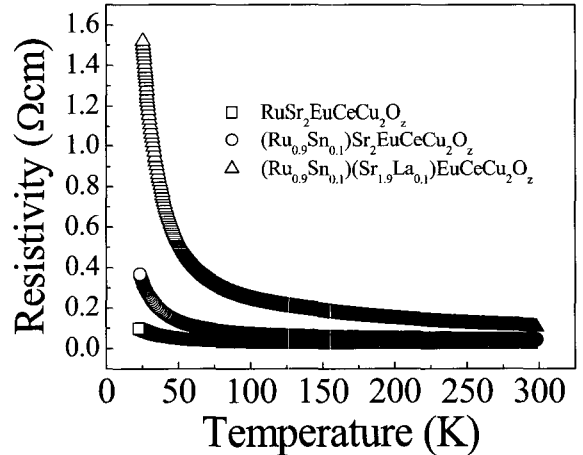


Fig. 2. Resistivity for Sn and La doped $RuSr_2EuCeCu_2O_z$ samples.

보여준다.

Fig. 2의 비저항은 20 - 300 K 온도영역에서 측정되었으며 측정결과는 Sn과 La을 치환했을 때 비저항 값이 증가됨을 보여 준다. 이들 시편들의 상온(295 K) 열기전력을 측정된 결과 불순물을 도핑하지 않은 시편은 80.4 μV 의 값을 보였으며, Sn을 도핑한 시편은 101.3 μV 그리고 Sn과 La을 도핑한 시편은 113.8 μV 의 열기전력 값을 보였다. 구리 산화물의 홀 농도가 감소하면 상온 열기전력 값이 양의 값으로 증

가하므로 [9] 열기전력 측정 결과는 Sn 및 La 을 치환시키면 유도전하의 농도가 더욱 감소한다는 것을 지시하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 불순물 치환으로 비저항 값이 더욱 증가되는 것은 홀 농도의 감소에 기인하는 것으로 설명된다. 상온 열기전력과 홀 농도와의 관계 [9]를 이용하면 불순물을 치환하지 않은 시편의 홀 농도는 구리 평면당 0.047 개가 되며 이는 초전도 특성이 관측되기 위해 요구되는 구리 평면당 0.05 개의 최소 홀 농도 보다 작다. 따라서 $RuSr_2EuCeCu_2O_2$ 계가 초전도 특성을 보이지 않는 것은 홀 농도가 임계값 보다 작기 때문인 것으로 설명되며 Ce 대신 Eu가 추가적으로 치환될 때 초전도 특성이 관측되는 것도 이해될 수 있다. La 치환에 따른 비저항 값의 증가는 $Ru(Sr_{2-x}La_x)GdCu_2O_2$ 의 경우도 관측된 바 있다[8]. 이는 La의 원자가수가 Sr 보다 큰 것에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 Sn 치환의 경우 Sn이 +4가 이고 Ru이 +5가에 가까울 경우 산소량의 변화가 없다면 홀 농도가 오히려 증가해야만 한다. 실재 $(Ru_{1-x}Sn_x)Sr_2RCu_2O_2$ 의 경우 Sn 치환에 따라 임계온도가 약간 증가하거나 거의 변화가 없다 [5]. 이는 Sn 치환의 경우 Ru-1212계의 홀 농도를 크게 감소시키지 않음을 지시한다. 그러므로 Ru-1222 계의 경우는 Sn 치환에 따른 산소의 감소가 Ru-1212 계에 비해 상대적으로 큰 것으로 추측된다.

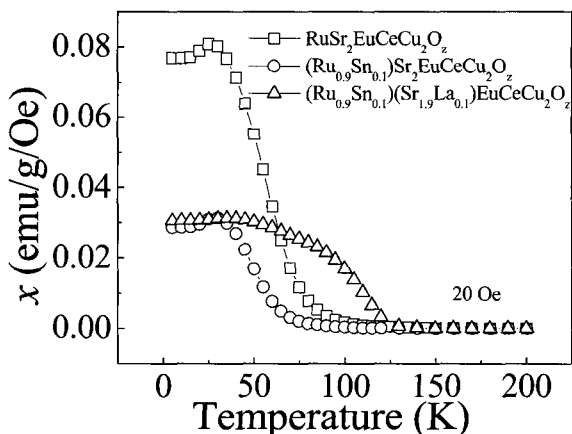


Fig. 3. Temperature dependence of the field-cooled (FC) dc susceptibility for Sn and La doped $RuSr_2EuCeCu_2O_2$.

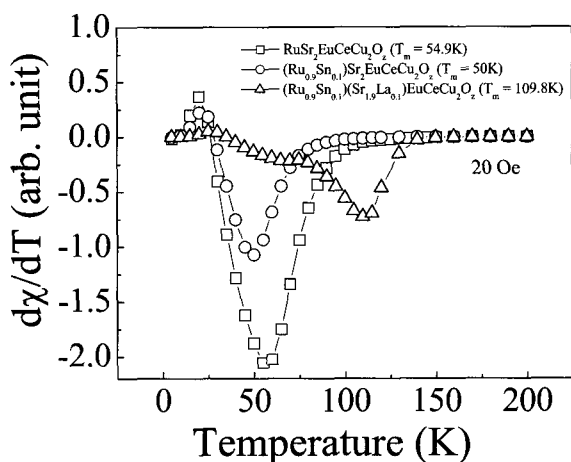


Fig. 4. Temperature derivative of the susceptibility dy/dT for Sn and La doped $RuSr_2EuCeCu_2O_2$.

Fig. 3은 5 - 200 K 온도영역에서 FC모드로 측정된 자화율 측정 결과를 보여주며, 불순물이 치환되지 않은 $RuSr_2EuCeCu_2O_2$ 의 경우 약 75 K 이하의 온도에서 강자성성분의 급격히 증가됨을 알 수 있다. 이 증가는 약 30 K 이하에서 감소하며 저온에서 포화되는 특성을 보여준다. 순수한 시편에 Sn을 치환하면 강자성성분이 크게 감소하며, 이 성분의 증가온도도 낮아짐을 볼 수 있다. 이에 비해 Sn이 치환된 시편에 다시 La을 치환하면 저온에서의 강자성성분의 변화가 적으나, 강자성 성분의 증가온도는 증가됨을 보여준다. Sn 치환으로 강자성 성분이 감소하는 것은 강자성 성분이 Ru 이온에 의해 나타나므로 치환에 따른 Ru 이온의 감소 및 결합특성의 변화에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 강자성 성분이 급격히 증가되는 천이온도, T_m 은 자화율의 미분 그림의 최소점으로 부터 추정할 수 있으며 Fig. 4에 그 결과가 나타나 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 자기천이 온도 T_m 은 Sn 치환의 경우 감소하고, La치환의 경우는 증가됨을 보여주며, 이 둘 결과는 Ru-1212의 경우 Sn 및 La을 치환했을 때의 효과와 유사한 결과를 나타낸다. 그런데 최근 저자들은 $Ru(Sr_{2-x}La_x)(Eu_{1.5}Ce_{0.5})Cu_2O_2$ 의 경우에는 T_m 의 변화가 매우 작음을 관측했다 [10]. 따라서 La 치환에 따른 T_m 의 변화특성은 Ru-1222 계의 경우 그 조성비에 따라 달라질 수 있음을 알 수 있다. 현재 그 원인은 확실히 밝혀져 있

지 않다. Ru-1222 계의 경우 산소량이 감소되면 T_m 이 증가되는 것으로 알려져 있다 [11]. 그러므로 불순물 치환에 따른 산소량 변화가 조사되면 그 원인이 더욱 명확하게 될 수 있을 것이다.

결론적으로 본 연구에서는 $\text{RuSr}_2\text{EuCeCu}_2\text{O}_z$, $(\text{Ru}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{Sr}_2\text{EuCeCu}_2\text{O}_z$ 및 $(\text{Ru}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})(\text{Sr}_{1.9}\text{La}_{0.1})\text{EuCeCu}_2\text{O}_z$ 구성의 시편을 합성하고, Sn 과 La 불순물 치환에 따른 강자성천이온도 T_m 의 변화를 조사했다. 그 결과 Sn을 치환하면 T_m 이 감소하나 La을 치환하면 T_m 이 증가됨을 관측했다. 이 결과는 Sn과 La 불순물 치환에 따른 $\text{RuSr}_2\text{EuCeCu}_2\text{O}_z$ 계의 T_m 변화 특성이 Ru-1212 계의 경우와 매우 유사함을 지시한다. 그러나 앞서의 결과와 비교해 볼 때 Ru-1222 계에서의 La 치환 효과는 Ru-1222 계의 Eu와 Ce 조성비에 따라 T_m 변화 특성이 다르게 나타남을 확인했으며 이는 향 후 치환에 따른 산소량 변화의 차이가 규명되면 그 원인을 보다 명확히 할 수 있을 것으로 논의되었다.

Acknowledgments

This research was supported by the Korea Science and Engineering Foundation under grant No. R05-2003-000-1434-0.

References

- [1] L. Bauernfeind, W. Widder and H.F. Brown, "Ruthenium-based Layered Cuprates $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$ and $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (Ln=Sm, Eu and Gd)", *Physica C* 254, 151-158(1995).
- [2] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, and O. Millo, "Coexistence of magnetism and superconductivity in $\text{R}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{RuSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (R=Eu and Gd)", *Phys. Rev. B* 55, R3374-R3377(1997).
- [3] C. Bernhard, J. L. Tallon, Ch. Niedermayer and Th. Blasius, A. Golnik, E. Brucher, and R. K. Kremer, D. R. Noakes and C. E. Stronash, 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] R. L. Meng, B. Lorenz, Y.S. Wang, J. Cmaidalka, Y. Y. Xue, C. W. Chu, "Synthesis and physical properties of superconducting $\text{RuSr}_2\text{EuCu}_2\text{O}_8$ ", *Physica C* 353, 195-199(2001).
- [5] G. V. M. Williams, Ho Keun Lee, S. Kramer, "Effect of Sn, Nb, and La substitution on superconductivity and magnetic order in $\text{RuSr}_2\text{RCu}_2\text{O}_8$ (R=Eu, Gd)", *Phys. Rev. B* 67, 104514-1-104514-8 (2003).
- [6] H. K. Lee, Y. C. Kim, "Superconducting and Magnetic Properties of $(\text{Ru}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{Sr}_2(\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ", *Int. J. Modern Phys. B* 17, 3682-3687 (2003).
- [7] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst* A32, 751-766(1976).
- [8] P. Mandal, A. Hassen, J. Hemberger, A. Krimmel, and A. Loidl, "Structural transport, and magnetic properties of pure and La-doped $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ", *Phys. Rev. B* 65, 144506-1-144506-6(2002).
- [9] S. D. Obertelli and J. R. Cooper, "Systematics in the thermoelectric power of high- T_c oxides", *Phys. Rev. B* 46, 14928-14941(1992).
- [10] H. K. Lee and K. D. Kim, Y. C. Kim, "Effect of La Substitution on the Superconducting and Magnetic Properties of $\text{RuSr}_2(\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ ", *J. Korean Phys. Soc.* 45, 642-648 (2004).
- [11] I. Felner, U. Asaf, and E. Galstyan, "Magnetic-superconducting phase diagram of $\text{Eu}_{2-x}\text{Ce}_x\text{RuSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ ", *Phys. Rev. B* 66, 024503-1-024503-6(2002).