

Synthesis and Superconductivity in (Ru_{0.8}Nb_{0.2})Sr₂(Gd_{1.5-x}Nd_xCe_{0.5})Cu₂O_z System

H. K. Lee*, S. M. Bae

Kangwon National University, Chuncheon, Korea

(Received 10 March 2009; revised 30 March 2009; accepted 1 April 2009)

(Ru_{0.8}Nb_{0.2})Sr₂(Gd_{1.5-x}Nd_xCe_{0.5})Cu₂O_z 계의 합성 및 초전도 특성

이호근*, 배수민

Abstract

Polycrystalline samples of (Ru_{0.8}Nb_{0.2})Sr₂(Gd_{1.5-x}Nd_xCe_{0.5})Cu₂O_z (0 ≤ x ≤ 1.25) have been synthesized by a solid-state reaction route. The X-ray diffraction data revealed that the Nd solubility limit can be placed between x = 0.5 and x = 0.75. The superconducting transition temperature decreased with increasing Nd content, confirming that Nd entered the lattice. Room-temperature thermoelectric power measurements showed that all the samples are in the underdoped state and the partial substitution of Nd for Gd resulted in a decrease in the carrier density on the superconducting layers.

Keywords : (Ru_{0.8}Nb_{0.2})Sr₂(Gd_{1.5-x}Nd_xCe_{0.5})Cu₂O_z, Nd solubility, superconductivity

I. 서론

1997년 이후 루테튬 - 구리산화물(ruthenocuprates), 즉 RuSr₂RCu₂O₈(Ru-1212)와 RuSr₂(R_{2-y}Ce_y)Cu₂O₁₀(Ru-1222) (R은 주로 Gd, Eu 또는 Sm 입)계에서 초전도 특성과 강자성 특성이 공존함이 알려지면서 [1, 2] 이들 물질에 대한 연구가 최근 활발히 연구되어 오고 있다. 그 이유는 전통적으

로 초전도 특성은 강한 자기장에 의해 약화되므로 두 효과가 공존하기 어렵기 때문이다. 그런데 Ru-1212 및 Ru-1222 계의 초전도체를 보통의 상압 하에서 합성할 경우 희토류 원소가 주로 Sm, Eu 및 Gd 일 경우에만 초전도 상(phase)이 단일상으로 형성되며, 그 외의 경우는 단일상 형성이 어려운 것으로 알려지고 있다 [3]. 그런데 이들 희토류 원소들은 중성자 흡수계수가 매우 크기 때문에 중성자회절실험을 통한 정밀한 구조분석 및 자기질서도의 분석이 용이하지 않다. 특히 Ru-1212 계의 경우는 중성자 흡수계수가 적은 고가의

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

희토류 동위원소를 이용하여 합성된 시편을 이용하여 자기 질서도 특성이 보고 [4]되어 있으나 Ru-1222 계의 경우는 현재까지 자기질서도 특성이 알려져 있지 않다. 그러므로 중성자 흡수계수가 적은 희토류 원소를 전부 또는 부분적으로 포함한 단일상 Ru-1222 계의 합성은 이 계의 자기적 구조 및 특성을 이해하는 데 매우 중요하다고 볼 수 있다. 특히 Nd의 경우 중성자 흡수계수가 적어 Nd에 근거한 루테튬 구리산화물이 유망하나 이에 대한 보고는 매우 적으며 [5], 단일상의 합성이 어려운 것으로 알려져 있다. 그러므로 현재 Nd에 근거한 Ru-1222 계의 특성을 잘 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 Nd에 근거한 RuNd-1222 계의 합성 가능성과 Nd 치환에 따른 초전도 특성을 이해하기 위해 $(\text{Ru}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.5-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 구성 시편을 합성하여 용해한계 및 초전도 특성에 대해 연구했다.

II. 실험방법

시편은 고상반응법으로 합성했으며 3N 이상의 고순도 RuO_2 , Nb_2O_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3 및 CuO 분말을 이용해 $(\text{Ru}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.5-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 의 명목구성으로 혼합한 후 잘 갈고 먼저 1010 °C의 질소 분위기에서 7-10 h 열처리했다. 그 후 시편을 다시 갈고 패럿 형태로 만든 후 1050 °C 12 h, 1060 °C 15 h 그리고 1080 °C 15 h 산소 분위기에서 열처리 했으며, 1080 °C 열처리 후 서냉과정 중 350 °C에서 산소분위기에서 5 h 열처리 후 상온으로 온도를 내렸다. 고온의 열처리 과정 중 각 온도에서의 열처리 전 시편은 매번 다시 갈고 패럿 형태로 성형했다. Nb를 일부 치환한 것은 Ru-1222 계의 경우 적당량의 Nb를 치환하면 임계온도의 큰 감소 없이 상의 순도를 높일 수 있음 [6]이 알려져 있기 때문이다.

시편의 상 형성 및 구조는 고분해 X-선 회절 장치를 이용했으며, 비저항 특성은 4 단자 점접법으로 상온에서 부터 약 10 K 까지 측정되었다. 상온의 열기전력은 미분 방법 [7]으로 측정했다.

III. 실험결과 및 논의

Fig. 1은 $(\text{Ru}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.5-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 구성 시편의 X-선 회절 분석 결과를 보여준다. 시편의 X-선 회절 피크는 정방(tetragonal)구조로 밀러지수 매김할 수 있었으며, Nd를 치환한 경우 치환량 x가 0.5까지 증가될 때 관측되는 X-선 회절 양상은 Nd를 치환하지 않은 시편의 경우와 거의 유사함을 알 수 있다. 그러나 Nd의 치환량 x가 0.75 이상일 때는 SrRuO_3 불순물 상이 형성되며, 그 량은 Nd 치환량이 증가 될수록 더욱 증가됨을 보여주었다. Fig. 2의 결과는 Fig. 1의 X-선 회절 결과를 이용하여 최소 자승법으로 분석된 격자상수의 변화를 보여준다. Fig. 2의 결과는 Nd의 치환량이 증가될수록 a 축 격자상수는 증가하나 c 축의 격자상수는 감소하는 변화를 보여주며, x가 약

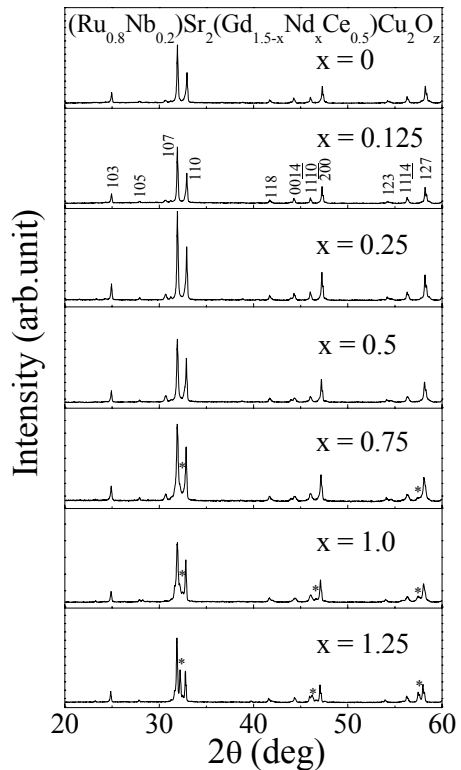


Fig. 1. Powder XRD patterns for $(\text{Ru}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.5-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples. Peaks due to impurity phase (SrRuO_3) are marked with asterisks.

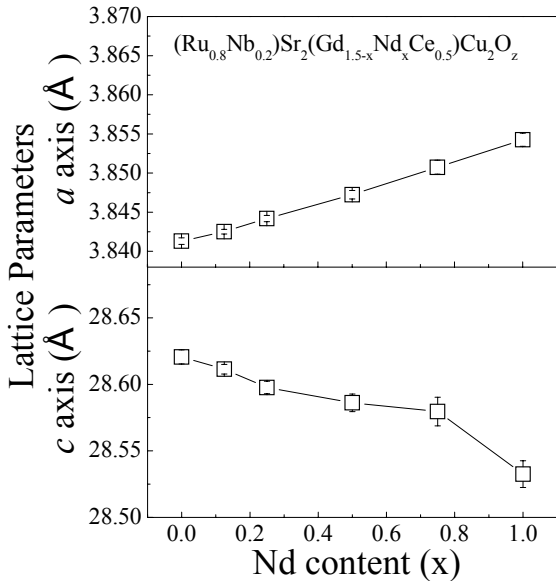


Fig. 2. The dependence of a and c lattice parameters on Nd content for the $(\text{Ru}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.5-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples.

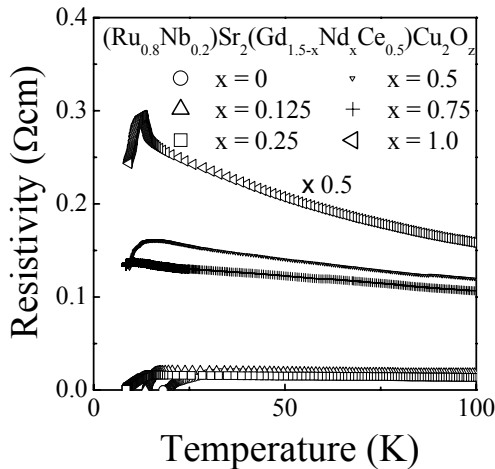


Fig. 3. Temperature dependence of the electrical resistivity for the $(\text{Ru}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.5-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples.

0.75까지 거의 선형적인 변화를 보여준다. 그러므로, 이 계의 Nd 용해한계는 $x = 0.5-0.75$ 인 것으로 분석된다.

Fig. 3은 Nd 치환에 따른 비저항 특성을 보여준다. Nd 치환량 x 가 0.25까지 증가하는 동안 정상 상태의 비저항 값은 거의 일정한 값을 나타냈으며,

$x = 1.0$ 이상에서는 비저항 값이 크게 증가됨을 보여 준다. 이는 xrd상에서 나온 불순물의 증가에서도 어느정도 예견되었다. Fig. 4에는 비저항으로 측정된 onset 임계온도가 요약되어 있으며, 임계온도는 Nd 치환량이 증가될수록 감소함을 보여준다. Fig. 5는 상온 열기전력의 변화를 나타낸다. 구리산화물의 상온 열기전력 [8]은 일반적으로 최적 홀 상태의 경우 약 $1-2 \mu\text{V}/\text{K}$ 의 열기전력을 보이며 홀 농도가 작아질수록 열기전력 값은 양의 값으로 증가되며, 과잉 홀 상태의 경우 음의 열기전력 값을 나타낸다. 따라서 Fig. 5의 열기전력 측정 결과는 Nd가 치환되지 않은 시편의 경우 홀 결핍 상태를 시사하며 이는 대부분의 Ru-1222 계에서 관측되어 온 결과와 일치한다. Fig. 5는 또한 Nd 치환으로 임계온도가 감소하는 것은 홀 농도의 감소에 기인하는 것으로 설명할 수 있음을 시사한다.

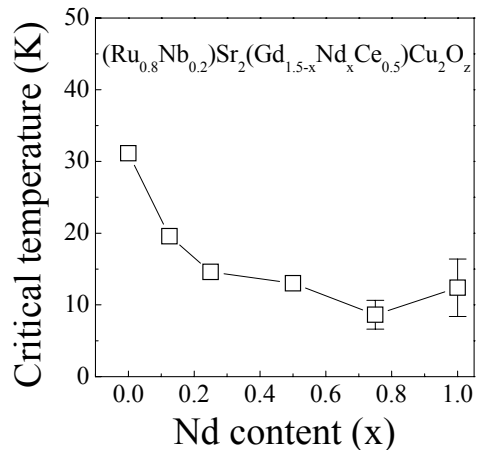


Fig. 4. Onset temperature of the resistive transition versus Nd content x in the $(\text{Ru}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.5-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples.

Fig. 2에서 관측된 Nd 치환에 따른 격자상수의 변화에서, Nd^{3+} 의 이온 반지름(1.109 \AA) [9]이 Gd^{3+} 의 이온 반지름(1.053 \AA)보다 큰 점을 고려하면, Nd 치환량이 증가될수록 a 축의 증가는 설명된다. 그러나 c 축의 감소는 예상과는 반대이다.

그러나 Nd 치환량의 증가에 따라 c 축 격자상수가 감소하는 경향은 Ru-1212 계인 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계 [10]에서도 관측된 바 있으며, 이 경

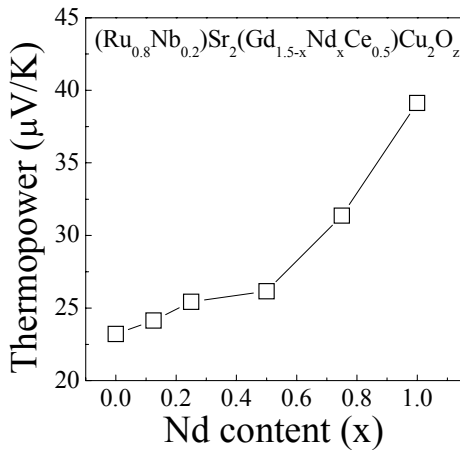


Fig. 5. Dependence of the room-temperature thermoelectric power on the Nd content x in the $(\text{Ru}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.5-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ samples.

우 Nd의 고용한계 x 는 0.18-0.35인 것으로 보고되어 있다. 또한 $\text{RuSr}_2\text{Nd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_z$ 의 조성으로 합성된 시편의 구조분석 결과 [5]에서도 c 축의 길이가 Nd^{+3} 대신 이온반지름이 작은 Sm^{+3} (1.079 Å)을 이용한 시편에 비해 오히려 작게 관측됨이 보고되어 있다. 특히 $\text{RuSr}_2\text{Nd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Cu}_2\text{O}_z$ 구성 시편의 X-선 회절 분석결과는 단일상이 형성되지 않으며, Rietveld 법으로 분석한 결과 Ru 자리에 일부의 Cu가 치환되고 Sr 자리에 약 5%의 Nd가 치환될 수 있음을 보여 주었다. 그러므로 Nd 치환으로 c 축의 길이가 감소될 수 있는 요인으로는 (1)Sr 자리에 Nd의 일부 치환, (2)Ce 조성의 변화, (3)Ru 자리, Sr 자리 및 Gd 자리 양이온 치환에 따른 산소량변화 등을 들 수 있다. 만약 c 축의 감소가 (1)과 (2)의 요인들에 기인한다면 Nd 치환량이 증가됨에 따라 RuSrO_3 , CeO_2 등의 불순물 양이 체계적으로 증가해야 한다. 또한 (1)의 요인이 중요하다면 Nd의 이온 반지름은 Sr의 이온반지름보다 작으므로 a 축의 감소도 예상된다. 실험의 결과는 Nd 치환량 x 가 0.5 이하일 경우 X-선 회절 모양에서 체계적 불순물상의 증가 등이 관측되지 않으므로 $x = 0-0.5$ 의 단일상 영역의 c 축 감소 및 a 축 증가는 상기 (1)과 (2)의 요인으로 설명하기 어렵다. 그러나 Nd의 치환량 x 가 0.75 이상의 경우에는 양이온들의 치환이 일어날

수 있음을 지시하는 것으로 판단된다.

한편 구리 산화물의 경우 산소량의 변화에 의해 격자상수가 변할 수 있다. $\text{RuSr}_2(\text{Gd}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ [11] 및 $\text{RuSr}_2(\text{Sm}_{1.4}\text{Ce}_{0.6})\text{Cu}_2\text{O}_z$ [12]의 경우 고압의 산소 분위기에서 열처리하여 산소량을 증가시키면 a 축의 변화는 상대적으로 적으나, c 축의 격자상수는 감소함이 알려져 있으며, 이 때 임계온도 특성도 향상됨이 알려져 있다. 또한 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계 [10]의 경우도 Nd가 치환되지 않은 경우 산소량이 증가되면 a 축 및 c 축이 모두 감소됨이 알려져 있다. 그러나 이 경우 Nd가 치환된 경우는 고압의 산소 분위기에서 열처리하여 시편의 산소량을 증가시키면 c 축 격자상수가 오히려 증가되는 것 [10]으로 보고되어 있다. 현재 Nd 치환의 경우와 그렇지 않은 경우 산소량 변화에 따른 격자상수 변화가 서로 다르게 관측되는 요인은 명확하지 않다. 만약 Fig. 2에 나타나 있는 Nd 치환에 따른 c 축의 감소가 산소량의 증가 때문이라면 Nd가 치환되지 않은 시편은 홀 결합상태에 있으므로 Nd 치환으로 홀 농도가 증가되어 임계온도 특성이 향상될 것으로 예상되나 이는 Fig. 4 또는 Fig. 5의 실험결과와 부합되지 못한다, 그러나 Nd 치환으로 산소의 결핍에 생긴다면 홀 농도의 감소로 인해 본 연구의 Nd 치환에 따른 임계온도 특성과 열기전력 특성 결과를 모두 설명할 수 있으므로 Fig. 2의 Nd 치환에 따른 c 축의 감소는 $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Cu}_2\text{O}_z$ 계의 경우처럼 산소 결핍에 기인할 가능성이 높다고 볼 수 있다. Ru-1222 계의 경우 열 중량법으로 산소량을 결정할 경우 생성되는 CeO_x 의 산소량이 일정하지 않아 시편의 산소량 측정이 용이하지 않다 [6]. 그러나 중성자 회절 분석 등의 방법으로 산소량을 정확히 측정하면 Nd 치환에 따른 c 축 변화요인을 보다 명확히 밝힐 수 있을 것이다.

본 연구의 결과는 특히 $(\text{Ru}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})\text{Sr}_2(\text{Gd}_{1.5-x}\text{Nd}_x\text{Ce}_{0.5})\text{Cu}_2\text{O}_z$ 구성에서 Gd를 완전히 Nd로 치환하여 단일상을 만들기는 어렵다는 것을 지시하며, 이는 다른 연구자의 보고 [5]와도 일치한다. 그러므로 Nd에 근거한 Ru-1222 계 단일상 초전도체를 합성하기 위해서는 Ru과 Sr 자리 원소치환 등이 고려되어야 할 것으로 판단되며 관련 연구가

진행 중이다.

VI. 결론

(Ru_{0.8}Nb_{0.2})Sr₂(Gd_{1.5-x}Nd_xCe_{0.5})Cu₂O_z 구성 시편을 고상반응법으로 합성하여 Nd 치환 따른 상 형성 및 초전도 특성을 조사했다. X-선 회절 데이터는 이 계의 Nd 치환 용해한계는 $x = 0.5-0.75$ 임을 보여주었으며, Nd 치환량이 증가할수록 임계온도는 감소했다. 상온 열기전력 측정결과는 Nd 치환에 따른 임계온도의 감소 원인은 Nd 치환으로 구리 평면의 홀 농도의 감소에 기인함을 지시해 주었으며, 홀 농도의 감소는 Nd 치환에 따른 산소량의 결핍과 연관되는 것으로 논의되었다. 본 연구의 결과는 또한 Nd에 근거한 단일상의 Ru-1222 초전도체를 합성하기 위해서는 Ru 또는 Sr 자리 양이온의 치환이 고려되어야 함을 지시해주었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2007-C00204)으로 수행되었다. 본 연구의 수행 중 실험에 도움을 준 이재민, 문중우, 이상민 군들에게 감사를 표하며, X-선 회절 측정에서는 강원대학교 공동실험실습관의 장치가 이용되었다.

References

- [1] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, 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 RuSr₂GdCu₂O₈ studied by muon spin rotation and dc magnetization", Rev. B 59, 14099-14107 (1999)
- [3] L. Bauernfeind, W. Widder and H. F. Braun, "Ruthenium-based layered cuprates RuSr₂LnCu₂O₈ and RuSr₂(Ln_{1+x}Ce_{1-x})Cu₂O₁₀ (Ln = Sm, Eu and Gd)", Physica C 254, 151-158 (1995).
- [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 RuSr₂GdCu₂O₈ and RuSr₂EuCu₂O₈", Phys. Rev. B63, 054440(1)-054440(5) (2001).
- [5] G. M. Kuz'micheva, A. I. Kurbakov, I. E. Kostyleva, A. S. Andreenko, Yu. V. Esaulova, "Crystal and magnetic structures of RuSr₂(Nd,Ce⁴⁺)₂Cu₂O_{10-δ}", Physica B 349 149-155 (2004).
- [6] 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).
- [7] H. K. Lee, "Superconductivity in the (Pb,V)Sr₂(Ca, Tb)Cu₂O_z system", J. Korean Phys. Soc. 36, 384-386 (2000).
- [8] S. D. Obertelli, J. R. Cooper and J. L. Tallon, "Systematics in the thermoelectric power of high-T_c oxides", Phys. Rev. B46, 14928-14931 (1992).
- [9] R. D. Shannon, "Revised Effective Radii and Systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", Acta Cryst. A32, 751-767 (1976).
- [10] P. Mele, C. Artini, R. Masini, G. A. Costa, A. Hu, N. Chikumoto, M. Murakami, "Synthesis and superconductive characterisation of RuSr₂Nd_xGd_{1-x}Cu₂O₈ compounds (x = 0, 0.09, 0.18, 0.35)", Physica C 391, 49-54 (2003).
- [11] Z. Sun, S. Y. Li, Y. M. Xiong and X. H. Chen, "Preparation, structure and superconductivity of Ru 1222 and Ta-doped Ru 1212", Physica C 349, 289-294 (2001).
- [12] L. Shi, G. Li, X. J. Fan, S. J. Feng, X. -G. Li "Structural, transport and magnetic properties of RuSr₂Sm_{1.4}Ce_{0.6}Cu₂O_{10-δ}", Physica C 399, 69-74 (2003).