

Synthesis and pressure effects on the La doped CaFe_2As_2

Soohyeon Shin^a, T. Shang^b, H. Q. Yuan^b, and Tuson Park^{*,a}

^a Department of physics, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

^b Department of physics, Zhejiang University, Hangzhou, China

(Received 20 March 2014; revised or reviewed 4 September 2014; accepted 24 September 2014)

Abstract

We have synthesized La doped CaFe_2As_2 single crystals with Sn flux in an evacuated quartz ampule. Doping and pressure effects on the magnetic and superconducting properties of the under-doped $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=0.08, 0.1$) were studied by measuring electrical resistivity under quasi-hydrostatic pressure up to 21 kbar. Magnetic transition temperatures for all studied concentrations were sharply suppressed with slight amplitude of pressure, less than 3 kbar, while superconducting transition temperatures were robust against pressure. In this communication, we report temperature-pressure phase diagram for the La-doped CaFe_2As_2 single crystals.

Keyword: La doped CaFe_2As_2 single crystal, pressure, superconductivity, SDW (Spin density waves)

1. 서 론

2006년 호소노 그룹에서 처음 만들어진 LaOFeP [1]를 시작으로 철기반 초전도체에 대한 다양한 연구가 진행되었으며, 그 결과 1111, 122, 111, 11 계열에 이르기까지 네 가지 형태의 철 기반 초전도체가 대표적으로 알려졌다. 이 네 가지 형태의 철기반 초전도체의 공통된 특징은 바로 Fe-As 결합 층을 가지고 있다는 것이며 이것이 초전도 특성을 만드는 데에 중요한 역할을 한다는 것이 선행된 연구로부터 제안되었다[2]. 그 중 122 계열은 FeAs 결합 층과 층 사이에 알칼리 토금속(alkaline earth metals) 또는 토금속(earth metals) 등이 존재하는 것이 전형적이며 ThCr_2Si_2 -type의 정방정계(tetragonal) 구조를 하고 있다. 122 계열의 철기반 초전도체는 정상상태에서 구조적 상전이와 자기적 상전이가 함께 나타나는 스핀밀도파(spin density waves - SDW)를 보이는데, 이러한 시스템에 전자 또는 홀이 도핑 되거나 외부에서 압력이 주어지면 비정상 초전도 상이 나타나며 이것은 주요한 연구주제 중 하나가 됐다. 철기반 122 계열의 다양한 시스템에 대한 압력실험을 통해서 SDW와 초전도 상에는 밀접한 상관관계가 있음이 제기되고 있다 [3-4]. 122 계열 중에서 38 K라는 높은 초전도 임계온도를 보여준 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 와 더불어서 50 K 근처의 매우 높은 초전도 임계온도를 보여서 큰 관심을 끌고 있는 $(\text{Ca}_{1-x}\text{RE}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$)에서도 위와 같은 특성을 보일 것인지는 흥미로운 연구 주제이다[5]. 이번 연구는 정상상태에서 SDW를 나타내는 CaFe_2As_2 물질에 Ca 대신 La을 소량 치환한 단결정을 만들어 압력하에서 전기적 저항을 측정함으로써 정상상태의 SDW와 초전도라는 경쟁하는 두 상에 대한 상관관계를 분석하였다.

2. 실험방법

주석(Sn)이 풍부한 환경에서 단결정을 만들기 위해 20배 많은 주석과 La, Ca, Fe, As 시료를 모두 알루미늄 도가니에 원하는 비율로 정량을 함께 넣어 준다. 시료가 담긴 도가니를 석영관에 넣고 석영관을 녹여 고진공 상태로 만들어 준다. La과 Ca의 비율은 1 : 4로 하였고 진공상태의 석영관을 box type furnace에 넣고 최고 온도 1050 °C 까지 가열을 해준 후 천천히 냉각하여 600 °C에서 석영관을 꺼내 원심분리기에 넣어 액체상태의 주석을 분리시켜 판 모양의 단결정을 얻었다. 이렇게 얻어진 단결정에 직경 0.025 mm인 백금 선으로 네 개의 단자를 만들어 전기저항을 측정했다. 압력셀에 샘플과 함께 납을 넣고 이를 Physical Property Measurement System(PPMS, Quantum Design Inc.)에서 측정하였다. 압력셀은 BeCu/NiCrAl 클램프 형태의 하이브리드 셀로서 21 kbar 압력까지 등방위적인 압력 환경을 만들어 주었다. 샘플에 직접가해지는 압력은 납의 초전도 임계온도 변화를 통해 측정하였다.

3. 결과 및 논의

원심분리기를 이용해 주석이 분리된 단결정은 판모양을 이루고 있다. 그림 1은 La이 도핑된 CaFe_2As_2 의 단결정을 X-ray 회절(XRD) 측정을 이용해 얻은 대표적인 데이터이다. Miller index (00l) ($l=2, 4, 6, 8, 10, 12$)에서 회절무늬가 집중된 것은 c-축을 향해 단일 방향으로 단결정이 생성됐음을 의미한다. La 도핑 양이 8%와 10%일 때의 X-ray 스펙트럼은 오차 범위 안에서 서로 유사하다. 스펙트럼의 크기가 100 이하에서 보이는 광범위한 봉우리는 XRD 장비와 관련된 시스템 배경(background) 효과이다.

La을 Ca 대신 20%의 양으로 치환을 시도했다. 같은 배치에서 만들어진 여러 시료를 전기저항 및 X-ray등을 통해 분석해 본 결과 실제로 만들어진 단결정에서는 La이 20% 모두 치환되지 않은 것을 확인 할 수 있었다.

* Corresponding author: tp8701@skku.edu

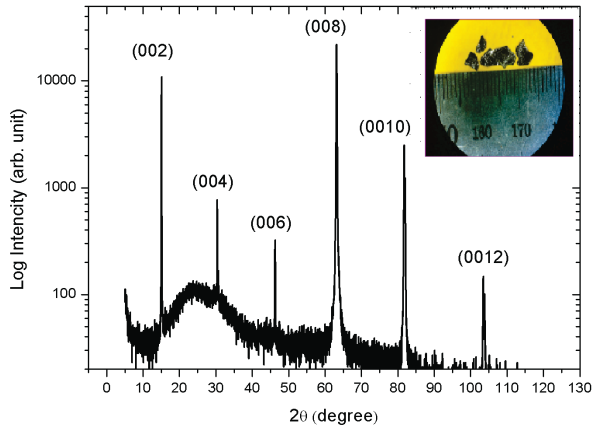


Fig. 1. Representative X-ray diffraction pattern of La-doped CaFe_2As_2 , which was measured by 2θ method. Sharp peaks at (00l) direction indicate that single crystals were synthesized along the crystalline c-axis. Inset shows large plate-like samples.

압력실험에 사용된 시료의 La 도핑 정도는 전기저항 그래프로부터 얻은 SDW 상전이 온도 및 XRD 피크의 위치를 기준에 보고된 자료와 비교 분석함으로써 간접적으로 결정하였다[5, 6]. XRD에서 보이는 날카로운 봉우리 형태 및 전기저항의 SDW상전이 모양 등은 측정된 시료의 상분리 현상이 적으며 전체적으로 균질한 도핑 정도를 보이고 있음을 나타낸다.

일반적으로 단결정을 만들 때는 불순물을 줄이기 위해 self-flux 방법을 쓰는 경우도 있으나 이번 실험에서는 flux 제거가 쉬운 Sn 을 이용하여 단결정을 만들었다. 풍부한 Sn의 환경에서 La 이 소량만 반응을 해도 La-Sn 합금은 600 °C 에서 액체상태이며 원심분리기로 La 이 Sn과 함께 제거되어 손실 됐을 가능성이 높다. 이러한 손실을 줄이기 위해서는 Fe-As flux를 사용하는 것이 좋다고 판단되며 이를 위해서 추가적인 실험을 진행할 예정이다.

그림 2는 여러 압력하에서 전기저항의 변화를 온도의 함수로 그린 그래프이다. (a)는 La 이 약 8 % 치환이 됐고, (b)는 약 10 % 치환이 된 CaFe_2As_2 (Ca122) 샘플에 대한 저항 그래프이다. 도핑 되지 않은 순수한 Ca122 의 반강자성 온도(T_N)가 170 K이며 Ca에 La을 치환하면 T_N 의 온도가 억제되어 8% 및 10%에서 각각 119 K 및 93 K로 떨어진다. 반면에 초전도 현상을 보이지 않는 순수 Ca122 는 La 도핑에 따라서 초전도 상태가 유도된다. 전기저항이 정상상태에서 떨어지는 변경시작점을 초전도온도(T_c)로 정의했을 때 두 가지 도핑에서 T_c 가 모두 10 K 근방에서 나타난다. 두 도핑 모두 측정 최저온도인 1.8 K에서 저항이 영으로 가지 않았다. 정상상태인 10 K의 저항과 비교했을 때 8% La 도핑에는 32% 그리고 10%에는 80%의 저항 강하가 관측되었다. La 도핑 양이 증가함에 따라서 초전도 상태가 유도되기는 하지만 전체 샘플에서 나타나는 것이 아니라 부분적인 초전도 즉 필라멘트(filamentary) 초전도임을 추측할 수 있다[7].

그림 2에서 화살표는 압력이 대기압에서 21 kbar까지 증가하는 방향을 표시한 것이다. La 도핑 정도가 8%인 경우 상온에서 전기저항의 값은 대기압에서 $229 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 그리고 21 kbar에서 $130 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 압력을 증가함에 따라서 점진적으로 감소한다. 이는 압력이 증가함에 따라서

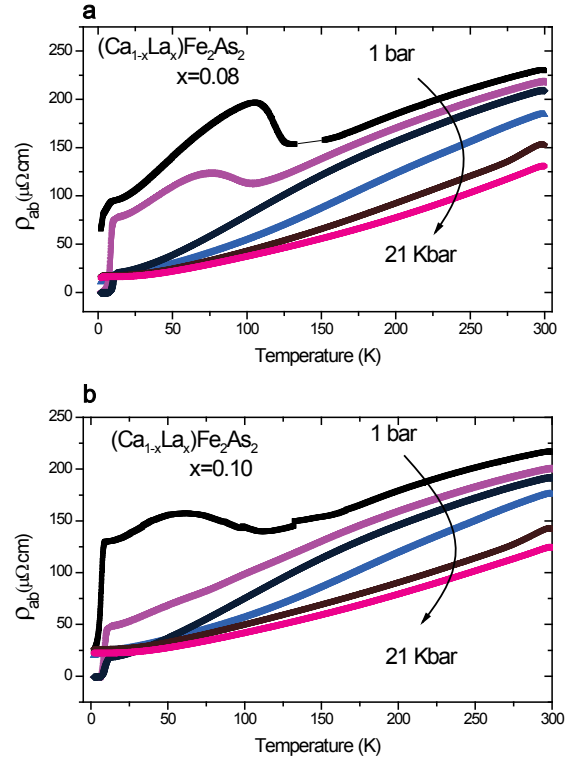


Fig. 2. Electrical resistivity of $(\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ for several pressures is representatively plotted as a function of temperature for $x=0.08$ and 0.10 in panel (a) and (b), respectively. Arrows indicate evolution of the resistivity with increasing pressure from 1 bar to 21 kbar in both panels. Here each color represent a corresponding pressure: 1 bar (black), 1.1 kbar (magenta), 5 kbar (navy), 11 kbar (blue), 17 kbar (wine), and 21 kbar (pink).

격자상수가 감소하며 이것은 이웃하는 원자들의 궤도함수의 겹침을 크게 함으로써 전기전도도가 증가하는 일반 금속에서 볼 수 있는 전형적인 압력변화와 일치한다. La 도핑 정도가 10%인 경우에도 상온 전기저항 값이 대기압에서 $216 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 그리고 21 kbar에서 $125 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 압력에 따라 점차적으로 감소한다. 압력이 가해지지 않은 상태에서의 저항 그래프에서는 SDW 효과에 의한 저항 특이 현상이 뚜렷하게 나타난다. 압력이 증가함에 따라서 SDW 상전이에 의한 저항 변화는 급격하게 줄어들며 2.7 kbar의 매우 작은 압력에서도 완전히 사라진다. 이는 도핑을 하진 않은 순수한 Ca122 에서 압력에 따라 사라지는 SDW현상과 매우 유사하다. 초전도 상태로의 상전이에 대한 압력 효과도 또한 두드러지게 나타난다. 대기압에서 미약하게 나타나는 초전도는 1.1 kbar 에서 이미 임계온도가 증가하며 초전도의 특성인 비저항이 0으로 수렴한다. 초전도 임계온도는 5 kbar까지 증가하고 그 이후로는 압력이 증가함에 따라서 다시 감소하는 것을 볼 수가 있다. 그림 3은 온도와 압력에 따른 초전도 임계 온도 및 SDW 상전이 온도의 변화를 나타내고 있다. 동그라미 표시는 도핑이 되지 않은 CaFe_2As_2 단결정의 데이터이며 다이아몬드 및 삼각형 심벌은 각각 8% 및 10% La 도핑한 시료의 데이터이다. SDW 상전이 온도는 도핑이 된 경우와 되지 않은 경우 모든 샘플에서 압력에 따라 급격하게 감소하는 반면에 초전도 임계 온도는 증가하는 양상을 보인다. 낮은

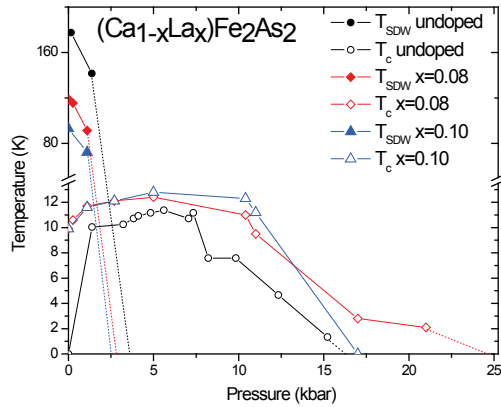


Fig. 3. Temperature vs pressure phase diagram of superconducting and antiferromagnetic transition temperatures of $(\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. T_N was assigned as a peak in the slope of the resistivity, $d\rho/dT$, and T_c as the onset of the superconducting transition in the resistivity. Symbols of circles, diamonds, and triangles represent phase transitions of T_c (open) and T_N (solid) for $x=0$, 0.08, and 0.10, respectively. Data for $x=0$ is obtained from Ref. [8].

압력에서 초전도 임계온도(T_c)는 도핑이 되지 않은 경우에 2.2 K/kbar 그리고 도핑이 된 두 가지 경우에는 0.4 K/kbar로 유사하게 점진적으로 증가한다. 압력을 더욱 증가하게 되면 도핑의 유무와 상관 없이 약 5 kbar 근처에서 초전도 온도가 최고점을 보이며 더 큰 압력에서는 다시 T_c 가 감소하는 등 돔 형태의 모양을 보인다. 압력에 따라서 반강자성 상전이 온도의 크기는 도핑 정도에 따라 매우 다르지만 초전도 상전이 온도에 대한 압력효과는 매우 유사하다. 즉, 초전도에 대한 도핑효과는 La를 Ca에 화학적으로 치환했을 때 필수적으로 동반되는 불순물 산란에 의한 초전도 쿠퍼쌍(superconducting Cooper pairs)을 깨는 직접적인 효과는 미미하다가 생각할 수 있다. 반면에 도핑으로 인한 반강자성 SDW가 억제되는 효과가 초전도를 일으키는데 영향을 크게 준다고 볼 수 있다. 장거리 질서가 확립된(long-range ordered) 자기상태와 초전도는 서로 경쟁을 하기 때문에 T_N 이 감소할 때 반대급부로 T_c 가 강화되는 것으로 이해할 수 있다. 또한 T_N 이 영으로 추정되는 압력인 5 kbar 근방에서 초전도 온도가 최고값을 나타내는 것은 자기적인 요동이 초전도를 매개하는 인력이 될 수 있는 가능성을 시사한다. 그러나 보다 확고한 결론을 내리기 위해서는 다른 도핑의 양을 갖는 물질 및 더 조밀한 압력실험이 필요하다.

4. 결론

주석(Sn) 용해법을 이용하여 La 이 소량 치환된 CaFe_2As_2 단결정을 합성하였다. 치환 양이 8, 10 %로 저도핑된(under-doped) 시료의 전기저항을 측정하여 도핑이 안 된 CaFe_2As_2 단결정의 실험 데이터와 비교하여 도핑에 따른 압력 효과를 연구하였다. La의 치환량과 무관하게 약한 압력에도 반강자성 SDW가 크게 감소 하다가 T_c 가 T_N 보다 높아지는 압력인 2.8 kbar 근방에서 사라졌다. T_N 이 사라질 것으로 추측되는 압력을 초전도 돔 안으로 외삽한 압력인 5 kbar에서 T_c 가 최고점을 기록하는 것은 반강자성 SDW 양자요동이 초전도를 매개할 가능성을 시사한다.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by National Research Foundation (NRF) of Korea grant funded by the Korean Ministry of Science, ICT and Planning (No. 2012R1A3A2048816).

REFERENCES

- [1] Yoichi Kamihara et al., "Iron-based layered superconductor: LaOFeP ," *J. AM. CHEM. SOC.*, 128, 10012-10013, 2006.
- [2] Johnpierre Paglione and Richard L. Greene, "High-temperature superconductivity in iron-based materials," *Nature Physics* **6**, 645-658, 2010.
- [3] Tuson Park et al., "Pressure-induced superconductivity in CaFe_2As_2 ," *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 322204, 2008.
- [4] Eunsung Park et al., "Hall effect of K-doped BaFe_2As_2 superconducting thin film," *Appl. Phys. Lett.* **101**, 042601, 2012.
- [5] S. R. Saha et al., "Structural collapse and superconductivity in rare-earth-doped CaFe_2As_2 ," *Phys. Rev. B* **85**, 024525, 2012.
- [6] Hanoh Lee et al., "Pressure-induced superconducting state of antiferromagnetic CaFe_2As_2 ," *Phys. Rev. B* **80**, 024519, 2009.
- [7] Bing Lv et al., "Unusual superconducting state at 49 K in electron-doped CaFe_2As_2 at ambient pressure," *PNAS*, **108**, 15705-15709, 2011.
- [8] Y. Sun et al., "Evidence of two superconducting phases in $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$," *AIP Advances* **3**, 102120, 2013.