

Phenomenological Theory of Superconductivity and Magnetism in $\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$

Hyeonjin Doh*, a, Manfred Sigrist, b, B. K. Cho, a, Sung-Ik Lee, a

a National Creative Research Initiative Center for Superconductivity and Dept. of Physics,
Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

b Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto University, Kyoto 606-8502, Japan

Received 1 March 1999

Abstract

The coexistence of the superconductivity and magnetism in the $\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ is studied by using Ginzburg-Landau theory. This material violates the standard de Gennes scaling showing the coexistence and complex interplay of superconducting and magnetic order yielding an anomalous phase diagram. We propose a phenomenological model which includes two magnetic and two superconducting order parameters accounting for the multi-band structure of this material. We describe the magnetic fluctuations and order and demonstrate that they lead to anomalous behavior of the upper critical field. The doping dependence of T_c in $\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ showing a reentrance behavior are analyzed yielding a very good agreement with experimental data.

Keywords: Magnetism; Reentrance; Ginzburg-Landau theory; borocarbide; RNBC; spiral phase; antiferromagnetism;

1. 소개

수년 전, 붕소탄화물을 포함한 다금속화합물 $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ($R=\text{Y, Yb, Dy, Ho, Er, Tm, Tb}$) [1,2,3]의 발견은 자성 초전도체의 연구에 새 장을 열었다. [4] 이 부류의 물질들은 첨가되는 희토류원소 R 에 따라 여러 종류의 자기적 질서를 보여주며, [5] 이 때의 자성은 희토류원소의 4f 국소 스핀의 RKKY 상호작용을 통해 이루어진다. 일부 물질은 상대적으로 높은 초전도 전이 온도 ($\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 의 경우 $T_c = 16.6\text{K}$)를 보여주는데, 비자성 물질인 $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 의 띠 계산 결과 [9,10]는 페르미 준위에 비교적 높은 상태밀도를 가짐을 알았고, 여기서의 초전도는 B와 C같은 가벼운 이온에 의한 포논과 전자의 상호작용에 의한 BCS형 초전도체로 보이며, 상대적으로 높은 전이 온도는 페르미 준위의 높은 상태밀도

탓으로 보고 있다.

이 종류의 물질의 재미있는 점은 일부 ($R=\text{Tm, Er, Ho, Dy}$)의 경우 초전도와 자성을 동시에 보여 주고 있는데, 특히 $R=\text{Dy}$ 인 경우 0.6으로부터 $R=\text{Tm}$ 인 경우 7.0까지 넓은 범위의 T_c/T_N 비를 보여준다. 이들 중 $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 와 $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 는 초전도체와 자성의 상관관계를 보기 위한 이상적인 물질의 하나이다. 그 이유는 그들이 똑같은 반자성 순서를 갖고, de Gennes 인수 $(g_J - 1)^2 / (J + 1)$ 가 달라 T_N 이 다르기 때문이다. 결과로 $\text{Ho}(\text{Dy})$ 화합물의 경우 T_c 가 T_N 보다 높(낮)다. 따라서, 두 화합물을 합성해 ($\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$) 초전도와 자성이 어떻게 바뀌는지 보고자 하는 실험이 행해졌다. [11] 그 결과 Abrikosov-Gorkov의 이론에 따라 de Gennes 인수에 따른 T_c 의 단순 감소를 보여주지 않았는데, 여기서의 희토류원소의 스핀이 단순한 자성 불순물로만 작용하는 것이 아니라 그것들이 정렬을 하므로 이론을 바로 적용할 수는 없는 것이다. 도핑 x 에

*corresponding author. Fax: +82 562 279 5299
e-mail: doh@postech.ac.kr

다른 초전도상의 경계를 그리면, T_N 과 T_C 가 교차하는 곳에서 경계가 불연속적으로 변하며, 온도를 내릴 때 reentrance도 나타난다.[11]

2. 이론 및 계산

$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 과 $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 의 중성자 산란 실험과 자화 실험[12]은 이 물질의 자성이 (110) 방향을 선호하는 비등방성인 것으로 나타났다.[5-8] $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 과 $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 는 각각 $T_N=5\text{K}$ 와 10K 로 나타난다. 스핀의 방향은 a-b 평면에서는 같은 방향을 선호하고, c 방향은 반대 방향을 선호하는 반자성을 보여주고 있다. 또한 $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 의 경우는 파수벡터 $Q^* \approx 0.91 Q$ 의 나선 질서를 보이는데, 여기서 Q 는 반자성의 파수벡터이다. 즉 이 경우 스핀은 a-b 평면에선 같은 방향이고, 바로 위아래의 평면과는 $\phi \sim 163^\circ$ 정도로 스핀의 방향이 회전을 한다. 이 자성에 대한 미시적인 이론은 Kalatsky 등[13]과 Amici 등[14]에 의해 거론된 바가 있다.

이러한 실험정보로부터, 우리는 반자성 질서 M_{AF} 와 나선 질서 M_{SP} 를 기술하는 다음과 같은 Ginzburg-Landau 자유에너지를 쓸 수 있다.

$$F_M = \alpha_{AF}(T)M_{AF}^2 + \alpha_{SP}(T)M_{SP}^2 + \frac{\beta_{AF}}{2}M_{AF}^4 + \frac{\beta_{SP}}{2}M_{SP}^4 + \beta_{AF-SP}M_{AF}^2M_{SP}^2 \quad (1)$$

여기서 $\alpha_{AF}(T)$ 와 $\alpha_{SP}(T)$ 는 각각 $\alpha_{AF0}(T-T_{AF})$ 과 $\alpha_{SP0}(T-T_{SP})$ 이다. 실험에서 반자성 질서가 나선 질서보다 크므로 반자성 질서의 전이온도가 나선 질서의 전이온도보다 큰 것으로 설정했다. 그리고 Néel 온도는 다음과 같이 주어진다.

$$0 = \alpha_{AF}(T_N) + \beta_{AF-SP}M_{SP}^2(T_N) + 3\beta_{AF}\delta M_{AF}^2(T_N) \quad (2)$$

여기서 두 자기 질서는 서로 배척하므로 ($\beta_{AF-SP} > 0$), 온도를 낮추면 일단 반자성 질서가 먼저 생기면서, 나선 질서를 억눌러 결국은 오직 반자성 질서 값만 0이 아닌 평균치를 갖는다. 다음은 자기 질서의 요동을 고려하기 위해, 질서매움 변수를 평균값과 요동 ($M_{AF} = \bar{M}_{AF} + \delta M_{AF}$)으로 나누어 계산한다.

나선 질서매움 변수의 평균치는 항상 0이고, 반자성 질서 매움 변수의 평균치는 자유에너지를 \bar{M}_{AF} 에 대해 미분하여 찾으려 된다.

$$\bar{M}_{AF}^2 = \frac{\alpha_{AF}(T) + 3\beta_{AF}\delta M_{AF}^2 + \beta_{AF-SP}M_{SP}^2}{\beta_{AF}} \quad (3)$$

요동의 제곱을 계산하기 위해 다음과 같은 일반적인 짝폴림을 한다.

$$\delta M_{AF}^2 = \langle \delta M_{AF}^2 \rangle + (\delta M_{AF}^2 - \langle \delta M_{AF}^2 \rangle) \quad (4)$$

$$M_{SP}^2 = \langle M_{SP}^2 \rangle + (M_{SP}^2 - \langle M_{SP}^2 \rangle) \quad (5)$$

위의 표현을 자유에너지에 넣어 치환한 후, 질서매움 변수의 요동의 이차항까지 전개한 후,

$$\begin{aligned} \delta F_M = & (\alpha_{AF}(T) + 3\beta_{AF}\bar{M}_{AF}^2 + \beta_{AF}\langle \delta M_{AF}^2 \rangle \\ & + \beta_{AF-SP}\langle M_{SP}^2 \rangle)\delta M_{AF}^2 - \frac{\beta_{AF}}{2}\langle \delta M_{AF}^2 \rangle^2 \\ & + (\alpha_{SP}(T) + \beta_{AF-SP}\bar{M}_{AF}^2 + \beta_{SP}\langle M_{SP}^2 \rangle \\ & + \beta_{AF-SP}\langle \delta M_{AF}^2 \rangle)M_{SP}^2 - \frac{\beta_{SP}}{2}\langle M_{SP}^2 \rangle^2 \end{aligned} \quad (6)$$

이로부터 우리는 가우스 요동을 자체 모순 없는 어림법으로 식(4)를 포함하여 풀 수 있다.

$$\langle \delta M_{AF}^2 \rangle = \frac{\int d\delta M_{AF} \delta M_{AF}^2 e^{-\beta\delta F}}{\int d\delta M_{AF} e^{-\beta\delta F}} \quad (7)$$

$$\langle M_{SP}^2 \rangle = \frac{\int dM_{SP} M_{SP}^2 e^{-\beta\delta F}}{\int dM_{SP} e^{-\beta\delta F}} \quad (8)$$

$\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ 에서의 자화는 s-wave 초전도에서는 4f 스핀 정렬에 의해 쿠퍼쌍을 깨트리려고 해서 초전도체를 배척하게 된다. 실험에서 Néel 온도는 de Gennes 축적에서 크게 벗어나지 않는 것으로 보아, 초전도에 의해 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다. 그러므로, 우리는 자성에 대한 초전도의

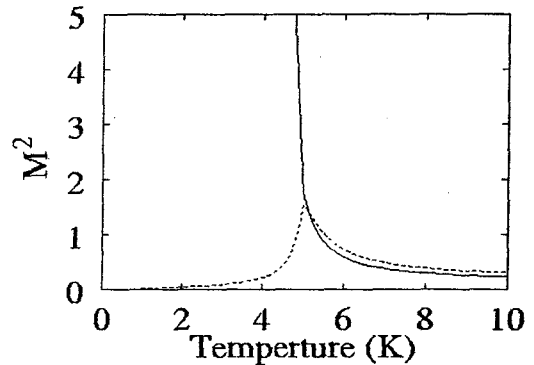


그림 1. 실선은 반자성을 나타내고, 점선은 나선정렬을 나타낸다. 영향을 무시한다. 이제 식 (8)과 (9)로부터 반자성과 나선상의 온도에 대한 변화를 풀 수 있다. 그림 1은 그 결과를 보여준다. 여기서 순수한 Ho 화합물의 중성자 산란 실험[5]과 같은 결과를 주도록 적절한 인수를 잡았다. 여기서 나선상은 온도가 낮

아짐에 따라 서서히 증가하는 듯 하지만, 일단 반자성상의 전이 온도가 높기 때문에 반자성상이 만들어진 후에는 바로 사라져 버린다.

LuNi₂B₂C의 띠 계산에 따르면, Ni(3d) 띠가 페르미 준위에서 상태 밀도와 초전도에 가장 큰 기여를 하고 있음을 말해준다. 그러나, B(2p), C(2p), Ho(5d) 또는 Dy(5d)에서 오는 다른 띠에서도 초전도에 적지 않은 기여를 하고 있다. 이런 까닭에 고온 초전도체와는 달리, 니켈 붕소 탄화물의 초전도체는 단일 띠 모델로 단순화 될 수 없다. 그렇지만, 자기질서와 각 원소의 위치에 따라 각 띠들을 크게 두 가지로 구분할 수가 있다. 특히 Ni은 주변에 둘러 쌓인 Ho 또는 Dy으로 이루어지는 사면체의 정 중앙에 위치하고 있어서, 반자성이 이루어지면, 자기모멘트의 영향이 Ni 자리에서 서로 상쇄된다. 따라서, Néel 온도 밑에서는 Ni(3d)로부터 기인한 띠는 더 이상 Ho(Dy)의 자기모멘트를 느끼지 못한다. 반면에 그 외의 원소들에서는 자기모멘트가 상쇄되지 않고 강한 자기장을 느끼는 것이다. 나선상의 경우, Ni 자리에서 자기장이 정확히 상쇄가 되지 않아, Ni(3d)띠의 초전도에 영향을 끼치게 된다. 다른 이온에 대한 나선상의 영향은 반자성이 훨씬 크므로 무시한다. 이로부터 다음과 같은, 두 개의 초전도 질서매움 변수로 이루어진 간단한 현상학적 모델을 세울 수 있다. 우선 질서매움 변수 φ_A 은 Ni(3d)띠와 관계된 것이고, 오직 나선상에 의해 억제되고, 초전도 질서매움 변수 φ_B 는 나머지로 부터 온 것으로, 반자성정렬에 의해 억제된다. 이 두 변수에 대한 자유에너지는 다음과 같다.

$$F_{SC} = \int d^2r \left[\frac{\hbar^2}{2m_A} \left| \left(\nabla - \frac{2\pi i}{\phi_0} \vec{A} \right) \varphi_A \right|^2 + a_A |\varphi_A|^2 + \frac{\hbar^2}{2m_B} \left| \left(\nabla - \frac{2\pi i}{\phi_0} \vec{A} \right) \varphi_B \right|^2 + a_B |\varphi_B|^2 + \frac{1}{2} b_A |\varphi_A|^4 + \frac{1}{2} b_B |\varphi_B|^4 - \gamma_1 (\varphi_A^* \varphi_B + c.c.) - \gamma_2 \left[\left(\nabla + \frac{2\pi i}{\phi_0} \vec{A} \right) \varphi_A^* \left(\nabla - \frac{2\pi i}{\phi_0} \vec{A} \right) \varphi_B + c.c. \right] + \eta_1 M_{AF}^2 |\varphi_B|^2 + \eta_2 M_{SP}^2 |\varphi_A|^2 \right] \quad (10)$$

이 식(10)으로부터 두 개의 결합된 미분방정식을 얻고, Landau 게이지, $\vec{A} = (0, B_z x, 0)$ 를 가정하고 선형화 시켜서 미분방정식을 풀면,

$$0 = \left(\frac{\hbar^2}{2m_A} \frac{2\pi H_{\phi}}{\phi_0} + a_A + et_1 M_{SP}^2 \right) \varphi_A - \left(\gamma_1 - \gamma_2 \frac{2\pi H_{\phi}}{\phi_0} \right) \varphi_B \quad (11)$$

$$0 = \left(\frac{\hbar^2}{2m_B} \frac{2\pi H_{\phi}}{\phi_0} + a_B + et_1 M_{AF}^2 \right) \varphi_B - \left(\gamma_1 - \gamma_2 \frac{2\pi H_{\phi}}{\phi_0} \right) \varphi_A \quad (12)$$

위와 같은 결합된 동차 방정식을 얻는다. 이 두 식의 행렬식이 0이 될 때 초전도에서 일반상태로 바뀌는 것을 나타내므로 위의 식으로부터, T_C 와 H_{C2} 를 구할 수 있다. 또한 두 초전도 질서매움 변수 사이의 결합에 의해, T_C 는 T_{CA} 나 T_{CB} 보다 높은 온도에서 일어남을 알 수 있다.

HoNi₂B₂C에 Dy을 첨가한 경우를 보면, Dy과 Ho은 de Gennes 인수를 제외하곤, 같은 자기질서를 갖고 비슷한 자기모멘트를 가지고 있다. 그러므로, Dy의 첨가는 오직 평균 de Gennes 인수만을 바꿔주는 걸로 가정한다. 또한 Abrikosov-Gorkov의 이론에 따르면, T_C 가 de Gennes 인수에 비례적으로 떨어지므로, 자기모멘트와 초전도와의 결합상수인 η_1 과 η_2 는 de Gennes 인수에 선형적으로 비례한다고 가정했다. 그리고 Néel 온도도 RKKY 상호작용에 의해 de Gennes 인수에 선형적인 관계를 갖는다.

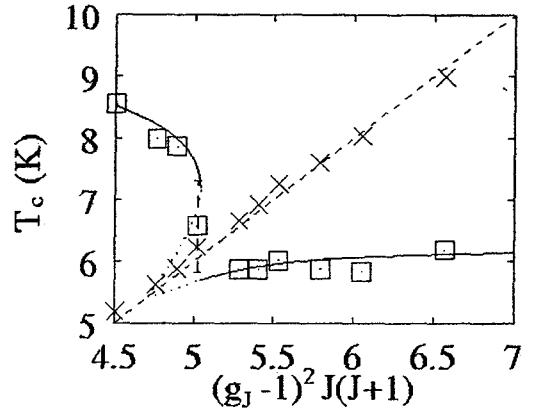


그림 2. 점선은 Néel 온도를 나타내며, 실선은 T_C 를 나타낸다. 사각형과 가위표는 각각 실험치들이다. 그림 2에서 보이는 바와 같이, 우리의 계산 결과가 실험의 T_C 변화를 잘 설명하고 있다. 도평이 적은 경우 ($x < 0.2$, $dG \leq 5$)에는 T_C 는 두 초전도 질서매움 변수 φ_A 와 φ_B 모두에 의해 결정이 되며, 반자성 요동에 의해 감소하게 된다. 이 요동은 또한 T_N 부근의 초전도를 억제해, 초전도 전이 온도의 불연속을 보여준다. de Gennes 인수가 5보다 클 경우, 초전도의 전이 온도는 Néel 온도가 증가함에 따라 약간 증가할 뿐 거의 변화가 없다.

3. 토의

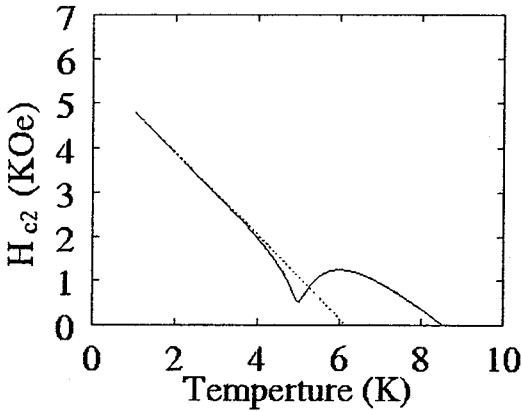


그림 3. 실선은 $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 의 H_{c2} 이고 점선은 $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 의 H_{c2} 이다.

그림 3을 보면 우리 모델로 계산한 $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 와 $\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 의 H_{c2} 곡선이 [15]의 논문에서 처럼 Ho 화합물의 상한 임계마당에서 Néel 온도 부근에서 움푹 들어가는 모양을 만들어 실험과 매우 비슷함을 알 수 있다. 온도가 Néel 온도 보다 낮은 경우, 두 개의 H_{c2} 곡선이 어느 정도 일치하는 것을 볼 수 있는데, 그 이유는 남아있는 초전도에 기여하는 (Ni) 띠는 Ho과 Dy 의 영향을 받지 않기 때문이다.

$\text{DyNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 에 다른 희토류원소를 Dy 이온 대신 치환했을 경우, 정렬된 자기 모멘트가 상쇄되는 균형을 깨뜨릴 수가 있다. 그 예로 비자성 원소인 Lu을 Dy 대신 치환할 경우[11], 이 치환은 Ni 자리에 큰 자기 모멘트를 만들어 내게 되어 마치 Lu이 자기 불순물 처럼 행동하는 효과를 만들어 낸다. 실제로 Lu 첨가가 늘어나면, 마치 자기 불순물이 들어간 것처럼, T_C 를 떨어뜨린다. 게다가, T_N 또한 자기모멘트의 감소로 떨어진다. 이 결과는 Dy이 많은 화합물에서 초전도에 관계하는 띠는 희토류원소의 자기 모멘트의 상쇄에 의해 살아남는 Ni 띠라는 우리의 가정을 확신 시켜 준다.

4. 결론

두 개의 자기질서매움 변수와 두 개의 초전도 질서매움 변수의 상호작용과 성질을 기술하는 우리의 모델로부터, $\text{Ho}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ 의 주된 실험을 설명하는 일관된 이론을 이끌어 낼 수 있었다. 이 붕소탄화물들의 초전도를 이해하는데 중요한 점은 다중

띠 구조를 가지고 있다는 점이다. 특히 Ho과 Dy의 경우는 초전도에 가장 기여하는 Ni(3d)띠가 희토류원소 이온들의 스핀 정렬의 영향을 받지 않는다는 사실로부터 많은 물리현상이 설명 되었다. 우리 모델은 T_C 와 T_N 이 교차하는 부근에서 초전도가 없어졌다 다시 나타나는 reentrance를 보여주었다. 이 reentrance는 해당되는 도핑의 화합물에서의 복잡한 온도에 따른 저항 변화를 어느 정도 잘 설명을 해 준다. 이것은 기본적으로 온도를 낮춤에 따라 정상상태-초전도-정상상태-초전도로 상전이 하는 결과이다. 이 영역은 초전도 상 부근이나 근처에서의 다양한 요동효과를 보기에 좋은 영역이다. 또한 무질서 효과도 여기서 중요한 역할을 할 것이다. 따라서 실험적인 연구는 좋은 품질의 균일한 시료로 해야 의미가 있을 것이다. 결론적으로 여기서의 초전도 상은 전자-포논에 의한 일반적인 s-wave 초전도체 일 수도 있지만, 다중 띠 효과와 자성과의 상호작용으로부터의 물리적 결과는 자성 초전도체 연구를 다시 볼 수 있는 여러 가지 색다른 성질을 만들어 낸다.

5. 감사의 글

이 연구는 과학기술부의 창의적연구진흥사업에 의해 지원을 받아 수행된 연구결과임

References

- [1] R. Nagaragan *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 274 (1994)
- [2] R.J. Cava *et al.*, Nature (London) **376**, 252 (1994)
- [3] T. Siegrist *et al.*, Nature (London) **376**, 254 (1994)
- [4] P.C. Canfield *et al.*, Physics Today Oct., 40 (1998)
- [5] J.W. Lynn *et al.*, Phys. Rev. B **55**, 6584 (1997)
- [6] T.E. Grigereit *et al.*, Physica C **248**, 382 (1995)
- [7] J.W. Lynn *et al.*, Phys. Rev. B **52**, 802 (1996)
- [8] A. Kreyssig *et al.* Physica B **234-236**, 737 (1997)
- [9] L.F. Mattheiss, Phys. Rev. B **49**, 13279 (1994)
- [10] W.E. Pickett *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 3702 (1994)
- [11] B.K. Cho *et al.*, Phys. Rev. Lett. **77**, 163 (1996)
- [12] P.C. Canfield *et al.*, Physica C **230**, 397 (1994)
- [13] V.A. Kalatsky *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 5485 (1998)
- [14] A. Amici *et al.*, Phys. Rev. B **57**, 10684 (1998)
- [15] K.D.D. Rathnayaka *et al.*, Phys. Rev. B **53**, 5688 (1996)
- [16] B.K. Cho *et al.*, Phys. Rev. B **52**, R3844 (1995)