

## Superconducting property in the Zn substituted $\text{MgCNi}_3$

Y.W. Lee<sup>a</sup>, Jinsoo Giim<sup>a</sup>, Min-seok Park<sup>b</sup>, S.I. Lee<sup>b</sup>, J.H. Shim<sup>b</sup>, B.I. Min<sup>b</sup> and E.J. Choi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, University of Seoul, Seoul, Korea

<sup>b</sup> Center for Superconductivity and Department of Physics, Pohang University of Science and Technology, Pohang, Korea

Received 30 July 2002

## Zn로 치환된 $\text{MgCNi}_3$ 의 초전도 특성

이용우<sup>a</sup>, 김진수<sup>a</sup>, 박민석<sup>b</sup>, 이성익<sup>b</sup>, 심지훈<sup>b</sup>, 민병일<sup>b</sup>, 최은집<sup>a</sup>

### Abstract

We investigated superconducting property of  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)\text{CNi}_3$  ( $x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15,$  and  $0.18$ ) sample where Mg is substituted with Zn. The samples were synthesized using the solid state reaction method under Ar atmosphere. X-ray diffraction spectra show that the  $\text{MgCNi}_3$  structure is maintained up to  $x=0.18$ . With increasing  $x$ , the lattice constant (or the Ni-Ni distance) decreases. Magnetic susceptibility measurement shows that  $T_c$  decreases systematically with  $x$  and becomes  $\sim 2\text{K}$  at  $x=0.18$ . Surprisingly, the transition width remains sharp ( $\sim 0.3\text{K}$ ). Under some assumptions, we estimate the coupling constant in the McMillan formula as a function of  $x$  which we interpret in terms of the BCS theory.

*Keywords* : antiperovskite, intermetallic superconductor, BCS coupling constant

### I. Introduction

최근에 He 등이 천이온도 (transition temperature)  $T_c$ 가 8K인 새로운 합금 초전도체  $\text{MgCNi}_3$ 를 발견하였다 [1]. 이 물질은 C-Ni<sub>6</sub>의 octahedron을 단위로 하는 anti-perovskite 격자구조를 가지고 있으며 단위 부피 당 Ni의 비율이 많기 때문에 강자성 요동이 초전도 현상과 밀접한 관련이 있을 것으로 예상된다. 이 점은 Ni를 기초로 한 다른 초전도체인  $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{H}, \text{Lu}$ )를 생각나게 한다. 이 물질의 밴드 계산 결과에 의하면 페르미 에너지 근

방의 밴드는 주로 Ni 3d와 C2p의 공유결합에 혼성 오비탈에 의해 형성되며 페르미 에너지  $E_F$ 에 매우 가까이 ( $\sim 50\text{meV}$ ) van Hove singularity (vHs)가 존재한다 [2]. 지금까지 보고된 실험 중 비열의 온도의존성이나  $H_{c2}(T)$ 의 온도의존성은 BCS 이론으로 잘 설명되는데 반하여 [3]. 터널링 실험에서는  $T_c$  아래에서 BCS 이론에서 예측되지 않는 zero-bias conductance peak (ZCP)가 관측되었는데 이것은 non-s wave의 대칭성을 갖는 초전도체의 특성이다 [4]. 따라서  $\text{MgCNi}_3$ 의 초전도의 근원은 아직 논쟁 중이며 이해되어야 할 과제로 남아 있다.

한편 지금까지 몇 가지의 치환 실험이 보고되었다. Ni 자리에 Cu-doping (electron doping - 전자 도핑)을 하면  $T_c$ 가 체계적으로 감소하지

\*Corresponding author. Fax : +82 2 2245 6531

e-mail : lyw205@sidae.uos.ac.kr

만, Co-doping (hole doping - 홀 도핑)은 단 1%의 도핑만으로도 갑작스레 초전도성이 사라진다 [5]. C 자리를 B 등으로 치환하였을 때의 효과는 이론적으로만 다루어졌다 [6]. 이 논문에서 우리는 Mg 자리를 Zn로 치환하여 그것이 초전도에 미치는 영향을 연구하였다. Zn는 Mg과 같은 가전자 (+2)를 가지므로 전자 밀도를 균일하게 유지하며 대신 이온 반경의 차이로 말미암아 격자 부피의 변화를 유도할 것으로 예상된다. 아래에서 우리는 Zn 치환에 따른 T<sub>c</sub>의 변화를 기술하고 이것을 BCS 이론의 예측과 비교하였다. 이로부터 이 물질의 초전도의 근원에 대한 이해를 시도하였다.

II. Manuscripts

1. Experimental part

실험에 쓰인 single crystal sample은 powder metallurgical 방법에 의해 소결되었다. Zn powder(-100 mesh, 99.998%, Aldrich), Mg powder (-325 mesh, 99.8%, Alfa Aesar) graphite분말(-325 mesh, 99.8%, Alfa Aesar), Ni powder (>>3μm, 99.7%, Aldrich). 분말들은 Ar 상태에서 혼합되었고 반응 시 손실되는 Mg, Zn와 탄소를 감안해 여분의 분량을 더 첨가하였다. 혼합가루는 pellet으로 만든 뒤 Tantalum foil로 감싸고 초고순도의 Ar 상태에서 stainless tube에 밀봉하였다. 시료는 1000℃로 예열된 전기로에서 1시간 동안 반응시킨 뒤 quenching하고 다시 동일 전기로에서 2시간 동안 반응시킨 뒤 quenching 하였다.

XRD (Cu Kα, Rigaku RINT d-max 45W) 장비로 시료들의 X-ray 회절 분석실험을 하였으며, T<sub>c</sub> 측정을 위하여 초전도 간섭장치 (Superconducting Interference Device)를 이용해 H=10G의 자기장을 걸고 온도를 올리면서 자화율(magnetization)을 측정하였다.

2. Figure 설명

Fig. 1은 (Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)CNi<sub>3</sub>의 XRD 실험 data이다. x=0 (MCN) data는 이전에 발표된 결과들과 일치한다. x가 증가하여도 XRD pattern에는 변화가 없으며 x=0.18 까지 같은 형태가 유지된다. 이것으로부터 Zn 치환이 격자구조의 변화를

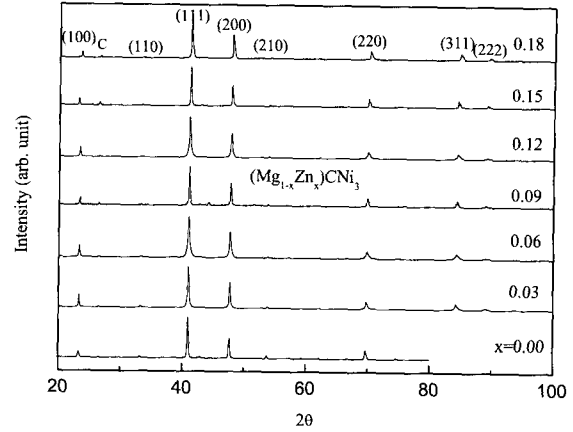


Fig. 1. X-ray  $\theta$  - $2\theta$  scan results of (Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)CNi<sub>3</sub> (x=0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15 and 0.18)

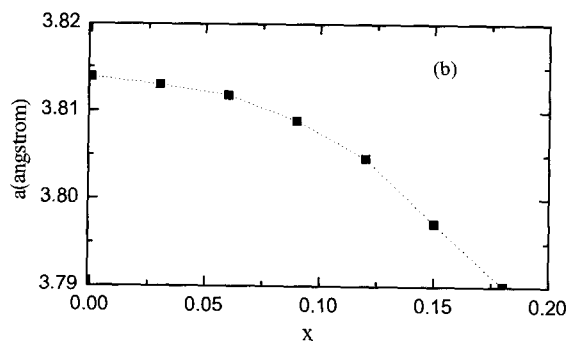
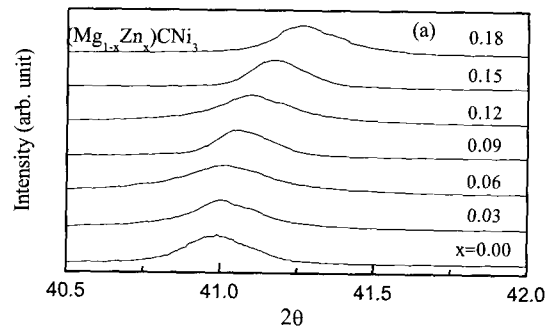


Fig. 2. (a) Shift of (Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)CNi<sub>3</sub> (111) reflection. (b) Lattice parameters a vs x

야기하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 2(a)는 (111)-reflection의 변화를 좁은 영역에서 보여주고 있다. x가 증가하면서 peak의 위치가 높은 각도로 증가한다. 이로부터 격자

상수(a)를 계산하여 Fig. 2(b)에 보였다. a는 x에 따라 연속적으로 감소하여 x=0.18에서는 약 1% 줄어든 3.79 Å가 되었다.

Fig. 3(b)는  $T_C$ 를 x의 함수로 보여주고 있다. 여기서  $T_C$ 는 초전도의 onset 온도로 정의되었다. 특히하게도 초전도 천이가 모든 x에 대해 비슷한 정도의 천이두께(transition width)를 유지함을 볼 수 있다. (일반적으로 무질서한 치환은 초전도 천이두께는 의 증가를 수반한다.) 이 사실은 Mg와 Zn의 섞임에 의한 무질서의 증가가 초전도 천이에 적어도 일차적인 영향을 주지 않음을 의미할 수도 있다.

$T_C$  변화가 Zn 치환에 따른 격자상수 변화와 상관성이 있는지 조사하기 위하여 Fig. 4(a)에서 단위부피(unitcell= $a^3$ )와  $T_C$  관계를 그렸는데  $T_C$ 는 V 감소에 대해 연속적으로 변화하며 지수 함수로 fitting 할 수 있었다. 이러한 부피효과가 BCS 이론 안에서 설명이 되는지 보기 위하여

여 이론적 계산을 하였다. McMillan 식에 의하면  $T_C$ 는 다음의 식 (1)로

$$T_c = \frac{\omega_{ln}}{1.2} \exp\left(-1.04 \frac{1+\lambda}{\lambda - \mu^* - 0.62 \lambda \mu^*}\right)$$

주어진다. 여기서  $\omega_{ln}$ 는 대수 평균 포논 주파수  $\lambda$ 는 전자-포논 coupling 상수,  $\mu^*$ 는 쿨롱 pseudopotential 이다.  $\lambda$ 는 다음 식 (2)

$$\lambda = N(0) \langle I^2 \rangle (M \langle \omega^2 \rangle)^{-1}$$

와 같이 주어지는데, 여기서  $N(0)$ 는 Fermi 레벨에 있는 전자상태의 밀도,  $\langle I^2 \rangle$ 은 Fermi 표면상의 전자-포논 평균의 제곱, M은 원자의 질량,  $\omega^2$ 은 포논 주파수의 제곱의 평균이다.

우리는 이전의 논문에서  $MgCNi_3$ 에서는 제 1 원리 계산에 의하여 식 (1)로 예측한 초전도 온도가 관측된  $T_C$ 와 일치함을 보였다. [6] 이것

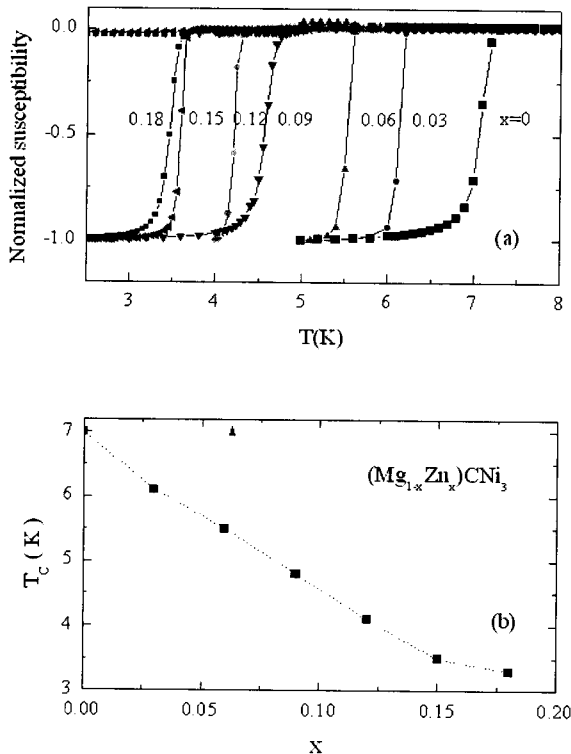


Fig. 3. (a) Magnetization  $M(T)$  of  $(Mg_{1-x}Zn_x)CNi_3$ . ZFC results are shown. External magnetic field  $H=10$  Oe is used. (b)  $T_C$  vs x

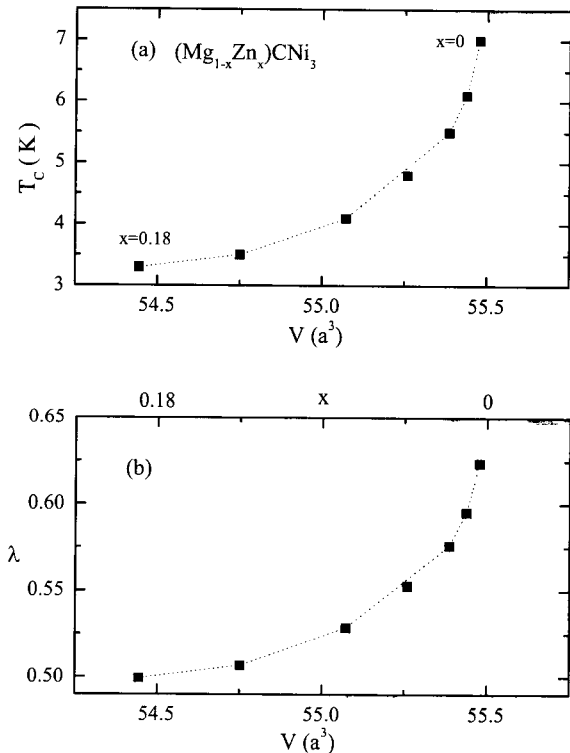


Fig. 4. (a)  $T_C$  vs lattice parameters and unit cell (b)  $\lambda$  vs unit cell

Table 1. Calculation result of McMillan parameters in MgCNi<sub>3</sub> for various lattice constant a

a	N(E <sub>F</sub> )	λ	T <sub>C</sub>
3.81	36.3	0.77	11.2
3.77	35.8	0.83	13.7
3.72	34.6	0.92	17.0
3.66	33.3	1.03	20.9

을 (Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)CNi<sub>3</sub>에 대해 확장하기 전에 우선 부피변화 효과만을 고려하여 T<sub>C</sub>의 변화를 예측하였다. 즉 MgCNi<sub>3</sub>의 격자상수만을 줄여가며 앞의 계산을 반복하였다. 그 결과 Table 1에 정리한 것처럼 Ni-Ni간의 거리가 줄어들면서 밴드가 넓어져 N(0)는 감소하고 반면 <I<sup>2</sup>>는 증가한다. 후자의 효과가 더 커서 λ는 증가하며 결과적으로 T<sub>C</sub>가 올라간다. 여기서 μ\*와 ω<sub>ln</sub>도 부피감소에 따라 증가할 것이 예상되나 그 효과가 미미하다고 가정하고 상수로 취급하였다.

이 결과는 우리의 실험결과와 상반된다. 이 같은 차이의 원인은 두 가지로 생각해 볼 수 있다. 첫째, Zn 치환은 격자상수 감소 외에 무질서도의 증가를 가져오는데 고온 초전도체나 BCS 초전도체에서 보듯이 일반적으로 무질서의 증가는 T<sub>C</sub> 감소를 수반한다.

그러나 (Mg<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>)CNi<sub>3</sub>에서 Mg나 Zn의 전자는 페르미 준위에서 멀리 떨어져 있어서 (10eV) 전기전도에 영향을 끼치지 못하므로 이 효과는 적을 것으로 예상된다. 이것은 Fig. 2에서 초전도 천이두께가 무질서도 증가에 영향을 받지 않는 사실과도 일치하는 것으로 보인다. 두 번째로 이 물질이 BCS 초전도가 아닌 다른 종류

의 초전도일 가능성이 있다. Introduction에서 기준한 바와 같이 tunneling 실험 결과는 non-BCS의 형태를 보이고, 이것은 Ni의 강자성 요동에 의해 P-wave의 대칭성을 갖는 초전도 gap이 형성되었을 때의 예측과 일치한다. N(E<sub>F</sub>)가 클수록 교환상호작용에 의한 Stoner factor가 증가하여 강자성 요동을 향상시킨다. 이런 관점에서 보면 Zn의 치환에 따라 N(E<sub>F</sub>)가 감소하고, 이에 따라 T<sub>C</sub>가 감소하는 것으로 이해할 수 있다. 그러나 이 시나리오를 검증하기 위해서는 보다 엄밀한 이론적 계산이 요구된다.

#### Acknowledgments

이 논문은 서울시립대학교 학술연구조성비 (2002~2003년)의 지원으로 이루어졌다.

#### References

- † . 교신저자 : echoi@uoscc.uos.ac.kr
- [1] T. He, Q.Huang, A. P. Ramirez, Y.Wang, K. A. Regan, N. Rogado, M. A. Hayward, M. K. Haas, J. S. Slusky, K. Inumaru, H. W. Zandbergen, N. P. Ong, and R. J. Cava, Nature 411, 54 (2001).
  - [2] H. Rosner, R. Wweht, M. D. Johannes, W. E. Pikett, and E. Tosatti, Phys. Rev. Lett 88, 027001 (2002).
  - [3] J.-Y. Lin et al, cond-mat/
  - [4] Z. Q. Mao, M. M. Rosario, K. Nelson, K. Wu, I. G. Deac, P. Schiffer, Y. Liu, T. He, K. A. Regan, and R. J. Cava, cond-mat/0105280.
  - [5] T. Kumary et al, cond-mat/0202277.
  - [6] J. H. Shim, S. K. Kwon, and B. I. Min, Phys. Rev. B. 64, 180510 (2001).