

РАССЛОЕНИЕ НА ФАЗЫ В СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

М.А.Савченко, А.В.Стефанович

На основе флуктуационной теории фазовых переходов строится фазовая диаграмма сверхпроводящих соединений редкоземельных металлов типа $\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$ в переменных температура – анизотропия $(T, |a_{11}(x)|)$.

Предсказывается возможность существования высокотемпературной сверхпроводящей фазы в сплавах редкоземельных металлов с алюминием $\text{TbAl} - \text{NdAl}$. Показано, что такая фаза может иметь место при $T \approx 40\text{K}$, однако существует в узком интервале температур и может быть метастабильной.

Недавно экспериментально было установлено [1, 2], что в соединениях редкоземельных металлов таких как $\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$, $\text{Er}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$, $\text{Tb}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$, $\text{Dy}_{1,2}\text{Mo}_6\text{S}_8$, MRh_4B_4 , (где $M = \text{Th}, \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) при фазовых переходах из парамагнитной фазы в упорядоченное состояние система переходит из одного стационарного состояния в другое, причем, оказывается, что при определенных значениях концентрации x и температуры T одна из этих фаз будет сверхпроводящей, а остальные чисто магнитными.

В последних работах авторов [3, 4] было показано, что при фазовых переходах в веществах со сложной магнитной структурой (редкоземельные металлы и их сплавы) возникает расслоение на фазы с различным магнитным порядком.

В настоящем сообщении мы покажем, как на основе теории, развитой в [3, 4] можно получить фазовую диаграмму, построенную экспериментально в работах [1].

Рассмотрим вещество $\text{Er}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Rh}_4\text{B}_4$. Магнитная структура этого соединения (см., например, [3]) может быть представлена в виде суперпозиции двух волн спиновой плотности; продольной волны, модулированной вдоль выделенной оси кристалла и геликоидальной волны с волновым вектором q , направленным вдоль той же оси. Им соответствуют два комплексных вектора спиновой плотности

$$S_{\parallel} = s_{\parallel}^{+} + i s_{\parallel}^{-}, \quad S_{\perp} = s_{\perp}^{+} + i s_{\perp}^{-}. \quad (1)$$

Степень свободы, связанную со сверхпроводимостью, можно учесть с помощью введения в термодинамический потенциал следующих инвариантов [3]

$$\Delta\Delta^*, (\Delta\Delta^*)^2, \Delta\Delta^*(S_{\parallel} S_{\parallel}^*), \Delta\Delta^*(S_{\perp} S_{\perp}^*) \quad (2)$$

Δ — щель в спектре электронов проводимости. Тогда свободная энергия системы будет иметь вид:

$$\begin{aligned} K = & \frac{1}{2} \tau_{\parallel} (s_{\parallel}^{+2} + s_{\parallel}^{-2}) + \frac{1}{2} \tau_{\perp} (s_{\perp}^{+2} + s_{\perp}^{-2}) + \frac{1}{2} \tau_{\delta} |\Delta|^2 + \frac{1}{8} \Gamma_{1\delta} |\Delta|^4 + \\ & + \frac{1}{8} \Gamma_{1\parallel} (s_{\parallel}^{+2} + s_{\parallel}^{-2})^2 + \frac{1}{8} \Gamma_{1\perp} (s_{\perp}^{+4} + s_{\perp}^{-4}) + \frac{1}{4} \Gamma_{2\perp} s_{\perp}^{+2} s_{\perp}^{-2} + \\ & + \frac{1}{4} \Gamma_4 (s_{\parallel}^{+2} + s_{\parallel}^{-2})(s_{\perp}^{+2} + s_{\perp}^{-2}) + \frac{1}{4} \Gamma_5 |\Delta|^2 (s_{\parallel}^{+2} + s_{\parallel}^{-2}) + \\ & + \frac{1}{4} \Gamma_6 |\Delta|^2 (s_{\perp}^{+2} + s_{\perp}^{-2}), \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\Gamma_{1\perp}^{\circ} = \Gamma_{1\parallel}^{\circ} = \Gamma_{10}, \quad \Gamma_{2\perp}^{\circ} = \Gamma_{1\perp}^{\circ} - 2\Gamma_{30}, \quad \Gamma_4^{\circ} = \Gamma_5^{\circ} = \Gamma_6^{\circ} = \Gamma_{20},$$

$$\Gamma_{10} - \Gamma_{30} < \Gamma_{1\delta}^{\circ} < \Gamma_{10} < \Gamma_{20},$$

а затравочные значения температур τ_{\parallel}° , τ_{\perp}° , τ_{δ}° являются функциями концентрации x ,

$$\begin{aligned} \tau_{\parallel}^{\circ} &= \tau - |a_{\parallel}(x)|, \quad \tau_{\perp}^{\circ} = \tau - |a_{\perp}(x)|, \\ \tau_{\delta}^{\circ} &= \tau - \phi(|a_{\parallel}(x)|, |a_{\perp}(x)|). \end{aligned} \quad (4)$$

Рассмотрим теперь поведение системы в зависимости от соотношения между величинами τ_{\parallel}° , τ_{\perp}° , τ_{δ}° .

$$1. \tau_{\perp}^{\circ} < \min(\tau_{\parallel}^{\circ}, \tau_{\delta}^{\circ})$$

В этом случае при движении из парамагнитной фазы наиболее сильно флуктуирующим будет поле вектора S_{\perp} , а собственные флуктуации полей S_{\parallel} и Δ будут слабее.

Из решения уравнений (РГ) [3] для этого случая следует, что при $0 < y_{21} = \frac{\Gamma_{21}}{\Gamma_{11}} < 3$ [3] в системе будет иметь место фазовый переход

первого рода в сверхпроводящее состояние. После того как произошел фазовый переход в состояние с $\Delta \neq 0$ происходит изменение температуры геликоидальной подсистемы [4]. Однако изменится и температура продольной магнитной подсистемы и неравенство между величинами $\tau_{\perp}^{\circ} < \tau_{\parallel}^{\circ}$ сохранится. При дальнейшем понижении температуры флуктуации поперечной магнитной подсистемы вновь будут возрастать и она будет стремиться к устойчивой стационарной точке $y_{21} = 1$. Продольная магнитная подсистема будет неустойчивой, вследствие перекачки в нее энергии флуктуаций поперечной подсистемы. В системе

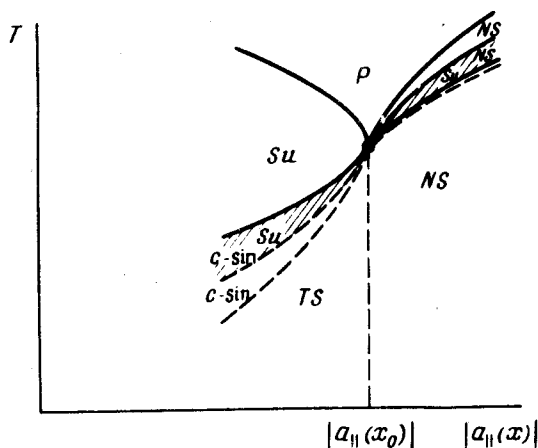


Рис. 1. Фазовая диаграмма соединений типа $(Er_{1-x}Ho_x)Rh_4B_4$

произойдет фазовый переход первого рода в состояние c -sin [3, 4]. Появление магнитного порядка приводит к разрушению сверхпроводящего состояния системы и при дальнейшем понижении температуры величина параметра порядка стремится к нулю ($\Delta \rightarrow 0$). В дальнейшем система перейдет в состояние скошенной спирали через фазовый переход второго рода.

$$2. \tau_{\parallel}^{\circ} < \min(\tau_{\perp}^{\circ}, \tau_{\delta}^{\circ})$$

Это условие означает, что при движении из парамагнитной области наиболее сильно будет флуктуировать поле вектора S_{\parallel} . Однако в данном случае мы будем иметь фазовый переход первого рода в магнитоупорядоченное состояние плоской спирали (NS). Следовательно, хотя функционал (3) и допускает возможность фазового перехода первого рода в сверхпроводящее состояние необходимо учитывать разрушающее воздействие магнитного порядка на сверхпроводимость, поэтому переход в данное состояние вряд ли будет возможен. При дальнейшем понижении температуры в системе произойдет фазовый переход второго рода в состояние скошенной спирали (TS).

Рассмотренные случаи позволяют построить фазовую диаграмму системы в переменных $(T, |a_{\parallel}(x)|)$ (см. рис. 1). Заштрихованные области на диаграмме означают возможность сосуществования в них сверхпроводимости и магнетизма. Однако если такое состояние и име-

ет место, то оно будет существовать в узком интервале температур и может быть метастабильным. Из фазовой диаграммы видно, что она имеет особую точку, в которой пересекаются линии фазовых переходов первого и второго рода. Поведение системы в окрестности данной точки можно описать системой уравнений (РГ) для случая $\tau_{11}^0 \rightarrow \tau_{1}^0 \rightarrow \tau_{\delta}^0$. Анализ системы уравнений показывает, что эта точка оказывается неустойчивой. Этот вывод согласуется с результатами, полученными в работе [5].

Вторая часть настоящей работы посвящена исследованию возможности возникновения высокотемпературной сверхпроводящей фазы в сплавах редкоземельных металлов с алюминием. На основе экспериментов по рассеянию нейтронов в сплавах ТьА1 – NdAl [6] было установлено, что магнитная структура этих веществ представляет собой сложный антиферромагнитный порядок с сильной анизотропией в базисной плоскости (x, y) (см. рис. 2). Температуры Нееля для ТьА1 и NdAl соответственно равны $T_N = 72\text{K}; 29\text{K}$.

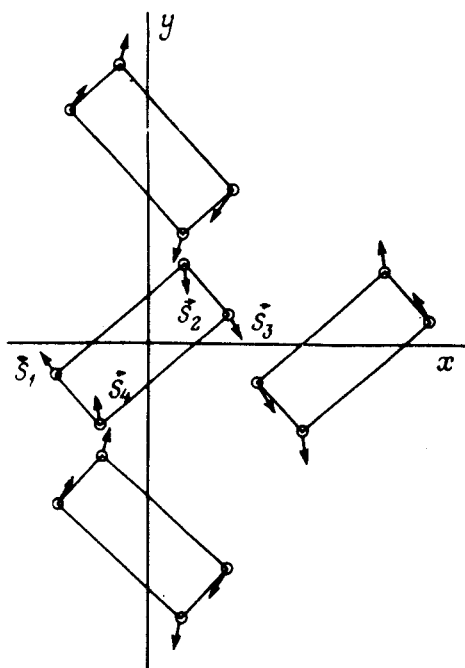


Рис. 2. Магнитная структура сплавов ТьА1 – NdAl, пространственная группа $P_{2a}b'cm'$

Магнитная структура ТьА1 – NdAl (пространственная группа $P_{2a}b'cm'$, орторомбическая симметрия) может быть представлена с помощью четырех векторов

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4) \rightarrow 0,$$

$$\mathbf{l}_1 = \frac{1}{2} (\mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4) \rightarrow 0,$$

$$\mathbf{l}_2 = \frac{1}{2} (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4),$$

$$I_3 = \frac{1}{2} (S_1 - S_2 - S_3 + S_4). \quad (5)$$

В свою очередь векторы антиферромагнетизма I_2, I_3 осциллируют в плоскости x, y , поэтому

$$I_2(x, y) = I_{2x} e^{i\pi x} + I_{2y} e^{i\pi(x+y)}, \quad (6)$$

$$I_3(x, y) = I_{3x} e^{i\pi(x+y)} + I_{3y} e^{i\pi x}.$$

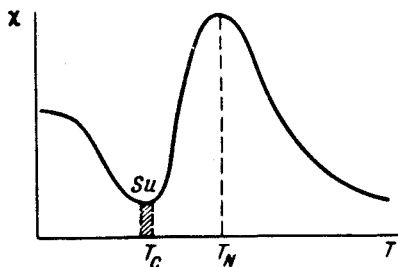


Рис. 3. Зависимость магнитной восприимчивости сплава ТьА1 от температуры

Экспериментальные исследования зависимости магнитной восприимчивости от температуры [6] $\chi(T)$ для ТьА1 показали, что после того как произошел фазовый переход в упорядоченное состояние при $T = T_N = 72\text{K}$ происходит резкое падение восприимчивости в области температур $T \approx 40\text{K}$, затем опять возникает сильный рост и еще один максимум в области температур $T \approx 20\text{K}$ (см. рис. 3). Измерения зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля приложенного вдоль оси z перпендикулярно легкой плоскости свидетельствуют о наличии сильной магнитной анизотропии в сплаве ТьА1. Следовательно, магнитный фазовый переход в данном веществе должен сопровождаться структурными изменениями ("ужесточение" решетки). Таким образом, на основе приведенных экспериментальных данных в области температур, соответствующих минимуму восприимчивости, можно ожидать возникновения сверхпроводящей фазы. Симметрия системы допускает существование следующих инвариантов

$$\Delta\Delta^*(l_{2x}^2 + l_{3y}^2), \quad \Delta\Delta^*(l_{2y}^2 + l_{3x}^2), \quad (7)$$

следовательно свободная энергия Ландау системы в парамагнитной области для случая большой анизотропии будет иметь вид:

$$F = \frac{1}{2} \tau_1 (l_{2x}^2 + l_{3y}^2) + \frac{1}{2} \tau_2 (l_{2y}^2 + l_{3x}^2) + \frac{1}{2} \tau_8 |\Delta|^2 + \\ + \frac{1}{8} \Gamma_1 (l_{2x}^4 + l_{3y}^4) + \frac{1}{4} \Gamma_2 l_{2x}^2 l_{3y}^2 + \frac{1}{8} \Gamma_3 (l_{2y}^4 + l_{3x}^4) +$$

$$- \frac{1}{4} \Gamma_4 l_{2y}^2 l_{3x}^2 + \frac{1}{8} \Gamma_8 |\Delta|^4 + \frac{1}{4} \Gamma_5 (l_{2x}^2 + l_{3y}^2)(l_{2y}^2 + l_{3x}^2) +$$

$$- \frac{1}{4} \Gamma_6 |\Delta|^2 (l_{2x}^2 + l_{3y}^2) + \frac{1}{4} \Gamma_7 |\Delta|^2 (l_{2y}^2 + l_{3x}^2),$$

$$\frac{1}{2} (\Gamma_{30} + \Gamma_{40}) < \Gamma_{80} < \Gamma_{50}, \Gamma_{60}, \Gamma_{70}, \quad \Gamma_{50} = \Gamma_{60} = \Gamma_{70}$$

(8)

В случае, когда $\tau_{10} < \pi n (\tau_{20}, \tau_{80})$ из уравнений РГ следует, что при движении парамагнитной фазы в упорядоченное состояние при $0 < \frac{\Gamma_{20}}{\Gamma_{10}} < 3$ сначала происходит фазовый переход первого рода в состо-

яние с параметром порядка $s_{10}^2 = l_{2y_0}^2 + l_{3x_0}^2$. При дальнейшем понижении температуры снова будет иметь место фазовый переход первого рода в состояние с отличным от нуля параметром Δ , т. е. в системе может возникнуть сверхпроводящая фаза. Однако, так как в системе уже существует магнитный порядок, то он будет разрушать сверхпроводимость и поэтому данная фаза скорее всего будет метастабильной, и будет существовать в узком интервале температур.

При дальнейшем снижении температуры в системе произойдет фазовый переход второго рода в основное состояние. На фазовой диаграмме подобной той, которая приведена на рис. 1, рассмотренный случай соответствует одной выделенной траектории при $|a_{\parallel}(x_0)| < |a_{\parallel}(x)|$.

Московский институт радиотехники,
электроники и автоматики

Поступила в редакцию
28 ноября 1978 г.

Литература

- [1] W. A. Fertig, D. C. Johnston, L. E. DeLong, R. W. McCallum, M. B. Maple, B. T. Matthias, R. N. Shelton Solid State Comm., 24, 501, 1978; 26, 141, 1978; Phys. Rev. Lett., 38, 987, 1977.
- [2] F. H. Dacol, M. W. Shafer, R. Alben. Solid State Comm., 24, 753, 1977.
- [3] М. А. Савченко, А. В. Стефанович. ЖЭТФ, 74, 2300, 1978.
- [4] М. А. Савченко, А. В. Стефанович. Письма в ЖЭТФ, 28, вып. 6, 337, 1978.
- [5] A. Sakurai. Solid State C. 25, 867, 1978.
- [6] C. Beale, R. Lemaire. Les elements des terres rares International C.N.R.S. Conference, Grenoble 1970, 55 Editor C.N.R.S., vol. II. n. 180, 1970.