Физика низких температур, 1996, т. 22, № 11, с. 1349–1351

Особенности фазовой диаграммы растворов $(La_{1-x}Nd_x)_3S_4$

М. А. Стариков, В. В. Соколов, В. Н. Икорский

Институт неорганической химии СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. акад. Лаврентьева, 3

Исследована сверхпроводящая и магнитная фазовая диаграммы твердых растворов $(La_{1-x}Nd_x)_3S_4$ в области концентраций от 0 до 15 ат.% Nd. Сверхпроводимость проявляется вплоть до концентрации $x = 6$ ат.% Nd, что превышает значение критической концентрации $x_c = 4$ ат.%, вытекающее из теории Абрикосова–Горькова. Более слабое подавление сверхпроводимости примесью Nd связано, вероятно, с расщеплением основного терма Nd^{3+} кристаллическим полем. Из измерения магнитной восприимчивости следует, что величина расщепления между основным дублетом и возбужденным квартетом составляет 75 ± 3 K. Выше концентрации $x = 6$ ат.% Nd наблюдаются переходы в ферромагнитное состояние.

Досліджено надпровідну та магнітну фазову діаграми твердих розчинів $(La_{1-x}Nd_x)_3S_4$ в області концентрацій від 0 до 15 ат.% Nd. Надпровідність проявлюється аж до концентрації $x = 6$ ат.% Nd, що перевищує значення критичної концентрації $x_c = 4$ ат.%, яке випливає з теорії Абрикосова–Горькова. Більш слабке придушення надпровідності домішкою Nd пов'язане, мабуть, з розщепленням основного терма Nd^{3+} кристалічним полем. Із вимірювання магнітної сприйнятливості виходить, що величина розщеплення між основним дублетом та збудженим квартетом складає 75 ± 3 K. Вище концентрації $x = 6$ ат.% Nd спостерігаються переходи у феромагнітний стан.

Соединения $La_{3-x}V_xS_4$ (V — вакансии в катионной решетке) выделяются из редкоземельных халькогенидов двумя особенностями. Во-первых, сходство по химическим свойствам редкоземельных элементов позволяет проводить замещение лантана другими магнитоактивными элементами. Во-вторых, варьируя содержание вакансий, можно в широких пределах изменять концентрацию носителей заряда в соединениях, не влияя на кристаллическую структуру. Так, при $x = 0$ соединение становится халькогенидом La_3S_4 (одним из граничных составов соединения), который является металлом, обладающим сверхпроводимостью с $T_c = 8{,}3$ K. Эти особенности соединений $La_{3-x}V_xS_4$ делают их привлекательным объектом для исследования проблем возникновения сверхпроводимости или магнитного упорядочения. В [1] при частичном замещении La на Gd было установлено, что зависимость критической температуры La_3S_4 от концентрации Gd соответствует теории Абрикосова–Горькова и имеет критическую концентрацию $x = 2{,}8$ ат.% Gd. Поскольку магнитные свойства иона Gd определяются спиновыми моментами f-электронов ($L = 0$), согласие экспериментальных данных с теорией оказались хорошими.

Нами было проведено исследование влияния иона Nd на сверхпроводящие свойства La_3S_4 , поскольку было важно выяснить и сравнить действие на сверхпроводящее состояние магнитной примеси, магнитный момент которой определяется не только спиновым, но и орбитальным моментом.

Образцы и методики измерений

Образцы готовили высокотемпературной обработкой шихты из компонентов La_2S_3 и Nd_2S_3 в гелиевой атмосфере при температуре 1700 °C. Исходные сульфиды La_3S_4 и Nd_3S_4 были получены путем взаимодействия металлов La и Nd соответственно с порошковыми сульфидами La_2S_3 и Nd_2S_3 . Фазовая характеристика образцов получена методом рентгеновской съемки на дифрактометре ДРОН-3. Установлено, что параметр кубической решетки Th_3P_4 — линейная функция состава. Исследовались образцы, у которых атомная концентрация Nd изменялась от 0 до 0,15.

Изучение фазовой диаграммы свойство — состав проводили методом динамической восприимчивости, который позволяет регистрировать как сверхпроводящие, так и магнитные переходы. Мост взаимной индуктивности действовал на частоте

1,3 кГц с полем возбуждения 0,5 Э. Калибровку его осуществляли по свойствам металлического Nb и окиси Gd_2O_3. Чувствительность моста позволяла регистрировать изменение восприимчивости $\Delta\chi = 0{,}5\cdot 10^{-8}$ ед. СГСМ. Температуру измеряли германиевым термометром сопротивления и по давлению паров при откачке.

Магнитную восприимчивость измеряли в полях до 10 кЭ по методу Фарадея с помощью кварцевых фотокомпенсационных микровесов с абсолютной ошибкой измерения, не превышающей ± 1%. Температуру в этих измерениях регистрировали медь-константановый термопарой, проградуированной по эталонному платиновому сопротивлению. Точность поддержания температур ± 0,01 К.

Результаты и их обсуждение

Зависимость критической температуры T_c от содержания Nd представлена на рис. 1. Сверхпроводимость существует до концентраций $x = 6$ ат.%, выше этого значения наблюдаются переходы в состояние ферромагнитного упорядочения. Поскольку магнитные переходы регистрируются при малых концентрациях Nd (перколяционный порог выше этих концентраций), можно предположить, что магнитное упорядочение не является объемным, а связано, вероятно, с ограниченными областями, случайно распределенными по образцу. Отметим, что предельный состав растворов Nd_3S_4 также является ферромагнетиком при $T_c = 42$ К [2]. Как видно, примесь Nd понижает критическую температуру T_c. Согласно теории Абрикосова–Горькова [3], изменение T_c при варьировании

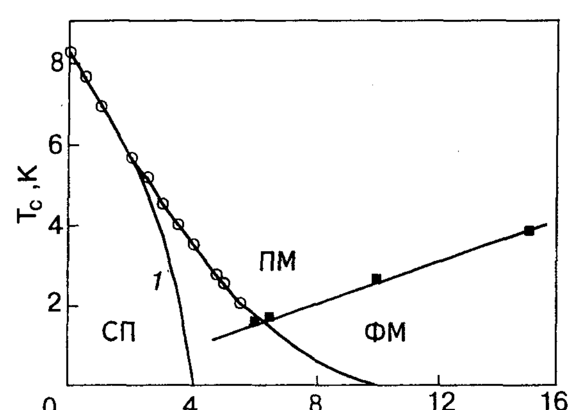

Рис. 1. Сверхпроводящая и магнитная фазовая диаграммы растворов сульфидов лантана и неодима.

концентрации магнитной примеси происходит по функциональной зависимости

$$T_c = T_{c0} \exp\,[\Psi(1/2) - \Psi(1/2 + \rho/2)], \quad (1)$$

где Ψ — дигамма-функция; $\rho = 1/\pi\tau_s T_c$; τ_s — время рассеяния электронов проводимости; T_{c0} — критическая температура в отсутствие примесей. При малых концентрациях примеси это выражение сводится к более простому виду:

$$T_c = T_{c0}(1 - 0{,}69x/x_c), \quad (2)$$

где x_c — критическая концентрация примеси, выше которой сверхпроводимость исчезает. Используя (2), можно из начального наклона dT/dx экспериментальной кривой $T_c = f(x)$ определить $x_c = 4$ ат.% Nd, а затем построить зависимость (1) (рис. 1, кривая *1*). Хотя значение x_c для Nd заметно превышает x_c для Gd [1], сверхпроводимость существует и при более высоком содержании Nd, т.е. примесь Nd слабее подавляет сверхпроводимость в соединении La_3S_4, чем примесь Gd. Отклонение от зависимости Абрикосова–Горькова может быть вызвано рядом причин. Подобное отклонение может быть связано с проявлением эффекта Кондо в сверхпроводниках с магнитными примесями [4] при условии, что существует антиферромагнитная связь спина электрона проводимости со спином атома примеси и что температура Кондо превышает T_c. К такому же виду зависимости может привести либо погашение локализованного момента на примеси (широкий резонанс в энергетическом спектре электронов) в нормальном металле [5], либо проявление локализованных спиновых флуктуаций в проводящей матрице [6]. В работе [7] указано, что существует еще одна причина — влияние кристаллического поля. Из указанных возможных причин наблюдаемой зависимости $T_c = f(x)$ наиболее вероятным представляется влияние кристаллического поля, которое расщепляет основное состояние примеси редкоземельного элемента. Заселенность энергетических уровней будет функцией температуры, а потому должен измениться характер рассеяния куперовских пар на примеси.

Для оценки величины расщепления уровней иона Nd^{3+} в интервале от 4,2 до 300 К была измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости образца с $x = 4{,}75$ ат.% Nd. Экспериментальные данные были аппроксимированы функцией

$$\chi = C/TF(z), \quad (3)$$

где C — константа Кюри; F — фактор, ослабляющий восприимчивость по сравнению с восприимчивостью свободного иона. Зависимость $F(z)$ в простом приближении, учитывающем эффект кристаллического поля с кубической симметрией, имеет вид [8]

$$F(z) = \frac{6}{I(I+1)}\left\{\frac{(0{,}1483e^{19{,}59z} + 0{,}2396e^{-9{,}11z} - 0{,}3879e^{-20{,}95z})}{z(2e^{19{,}59z} + 2e^{-9{,}11z} + e^{-20{,}95z})} + \right.$$

$$\left. + \frac{z(6{,}065e^{19{,}59z} + 4{,}031e^{-9{,}11z} + 1{,}68e^{-20{,}95z})}{z(2e^{19{,}59z} + 2e^{-9{,}11z} + e^{-20{,}95z})}\right\},$$

где I — полный момент; $z = a/kT$, k — константа Больцмана; a — параметр, определяющий величину расщепления. Для иона Nd это будет соответствовать расщеплению между дублетом (Крамерсов ион) и возбужденным квартетом. Температурная зависимость эффективного магнитного момента иона Nd μ_{eff} представлена на рис. 2. Сравнение экспериментальных данных (O) с аппроксимацией (3) (сплошная линия) показывает хорошее согла-

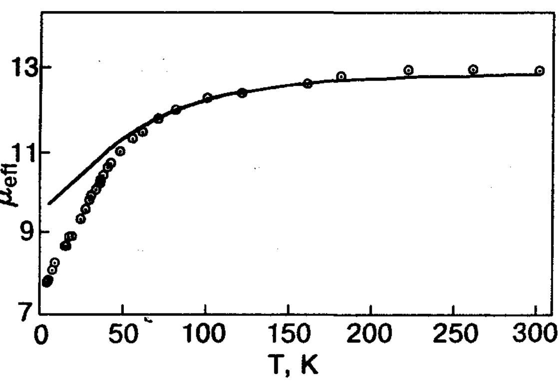

Рис. 2. Зависимость эффективного магнитного момента иона неодима от температуры для образца с $x = 4{,}75$ ат.% неодима (сплошная кривая — теоретическая аппроксимация).

сие в области от 300 до 50 K, причем значение параметра a приводит к расщеплению $\Delta E = 75 \pm 3$ K. Ниже 50 K заметно отклонение от зависимости (3), которое, вероятно, обусловлено тем, что в исследуемом образце кристаллическое поле нельзя считать чисто кубическом.

Из сказанного выше можно заключить, что особенности фазовой диаграммы $(La_{1-x}Nd_x)_3S_4$ связаны с существованием вклада орбитального момента иона примеси и влиянием кристаллического поля окружения, в котором находится ион.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект «Корреляция»).

1. W. Wenhuizen, G. A. Sawatzky, J. C. M. van Dongen, D. Huser, and J. A. Mydosh, *Solid State Commun.* **40**, 829 (1981).
2. Г. М. Логинов, В. М. Сергеева, *ФТТ* **41**, 3645 (1969).
3. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, *ЖЭТФ* **39**, 1781 (1960).
4. E. Müller-Hartman, and J. Zittarz, *Z. Phys.* **234**, 58 (1970).
5. A. B. Kaiser, *J. Phys.* **C3**, 410 (1970).
6. G. Morandi, *Solid State Commun.* **6**, 561 (1968).
7. J. Keller and P. Fulde, *J. Low Temp. Phys.* **4**, 289 (1971).
8. W. G. Penney and R. Sohlapp, *Phys. Rev.* **41**, 194 (1932).

Phase diagram of $(La_{1-x}Nd_x)_3S_4$ solutions singularities

M. A. Starikov, V. V. Sokolov, and V. N. Ikorskii

Superconducting and magnetic phase diagrams of $(La_{1-x}Nd_x)_3S_4$ solid solutions are investigated in the concentration range from 0 to 15 at% Nd. The superconductivity is observed at $x = 6$ at% Nd, exceeding the critical concentration value $x_c = 4$ at%, followed from Abrikosov–Gor'kov theory. A weaker suppression of the superconductivity appears to be due to the Nd^{3+} ground term splitting by the crystalline field. It follows from the magnetic susceptibility measurement that the splitting by the crystalline field is 75 ± 3 K. At concentration $x > 6$ at% Nd one can observe magnetic transitions to a ferromagnetic state.