

Критические явления в одноосных сверхпроводниках и антиферромагнетиках (Обзор)

В.А. Сиренко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина
E-mail: sirenko@ilt.kharkov.ua*

Статья поступила в редакцию 13 февраля 2012 г., после переработки 10 июня 2012 г.

Обзор инициирован работами Виктора Валентиновича Еременко с соавторами по обнаружению общих закономерностей формирования низкотемпературной фазы в классических антиферромагнетиках и сверхпроводниках в окрестности критической температуры перехода. В развитие обнаруженных аналогий проведено сопоставление температурных зависимостей магнитных и структурных характеристик новых анизотропных сверхпроводников и антиферромагнетиков с конкурирующими параметрами порядка (мультиферроиков). Выявлены общие закономерности их критического поведения в области температур упорядочения T_c .

Огляд ініційовано роботами Віктора Валентиновича Єременка з співавторами щодо спостереження спільних рис у формуванні низкотемпературної фази у класичних антиферромагнетиках та надпровідниках навколо критичної температури переходу. З метою поширення знайдених аналогій проведено зіставлення температурних залежностей магнітних та структурних характеристик нових анізотропних надпровідників та антиферромагнетиків з конкуруючими параметрами порядку (мультифероїків). Виявлено спільні закономірності їхньої критичної поведінки навколо температур впорядкування T_c .

PACS: **64.75.-g** Фазовое равновесие.

Ключевые слова: диселенид ниобия, анион-избыточные манганиты, конкурирующие взаимодействия, критические индексы.

Содержание

1. Введение	1007
2. Термодинамические характеристики фазовых переходов в антиферромагнитное и сверхпроводящее состояния	1009
2.1. Влияние анизотропии взаимодействий	1010
2.1.1. Кинетика	1011
2.2. Критические индексы и параметры переходов	1012
2.3. Фазовая Н–Т-диаграмма равновесия	1013
3. Неравновесные явления в области переходов	1013
4. Конкуренция взаимодействий. Проявление скрытого порядка	1014
5. Нетермодинамические флуктуации. Переходные структуры	1015
6. Заключение	1015
Литература	1016

К юбилею Виктора Валентиновича Еременко

1. Введение

Критические явления в области фазовых переходов II рода характеризуются в основном степенными зависимостями термодинамических величин от расстояния

до точки перехода. При этом показатели степени (критические индексы) имеют универсальные значения, определяемые размерностью пространства и размерностью (числом компонент) параметра порядка. Концепция универсальности фазовых переходов в различных

системах определяет на протяжении нескольких десятилетий направление исследований в этой области. Вместе с тем еще в начале 70-х годов прошлого века В.В. Еременко с соавторами [1–14] обнаружили существование смешанного и промежуточного состояний в антиферромагнетиках, подобно сверхпроводникам II и I рода соответственно (рис. 1 [15–22]).

Термодинамический анализ в рамках теории среднего поля показал, что тип их переходного состояния,

как и в сверхпроводниках, определяется знаком энергии раздела высокотемпературной ($T > T_c$) и низкотемпературной ($T < T_c$) фаз. Новые технологии позволяют получать пространственно неоднородные материалы с конкурирующими параметрами порядка, управляемыми различными внешними полями — мультиферроики. Именно такие материалы исследованы В.В. Еременко в последнее десятилетие и рассмотрены в работах юбилейного выпуска. Их термодинамическое описание вы-

Универсальность критических явлений в области фазовых переходов со спонтанным нарушением симметрии

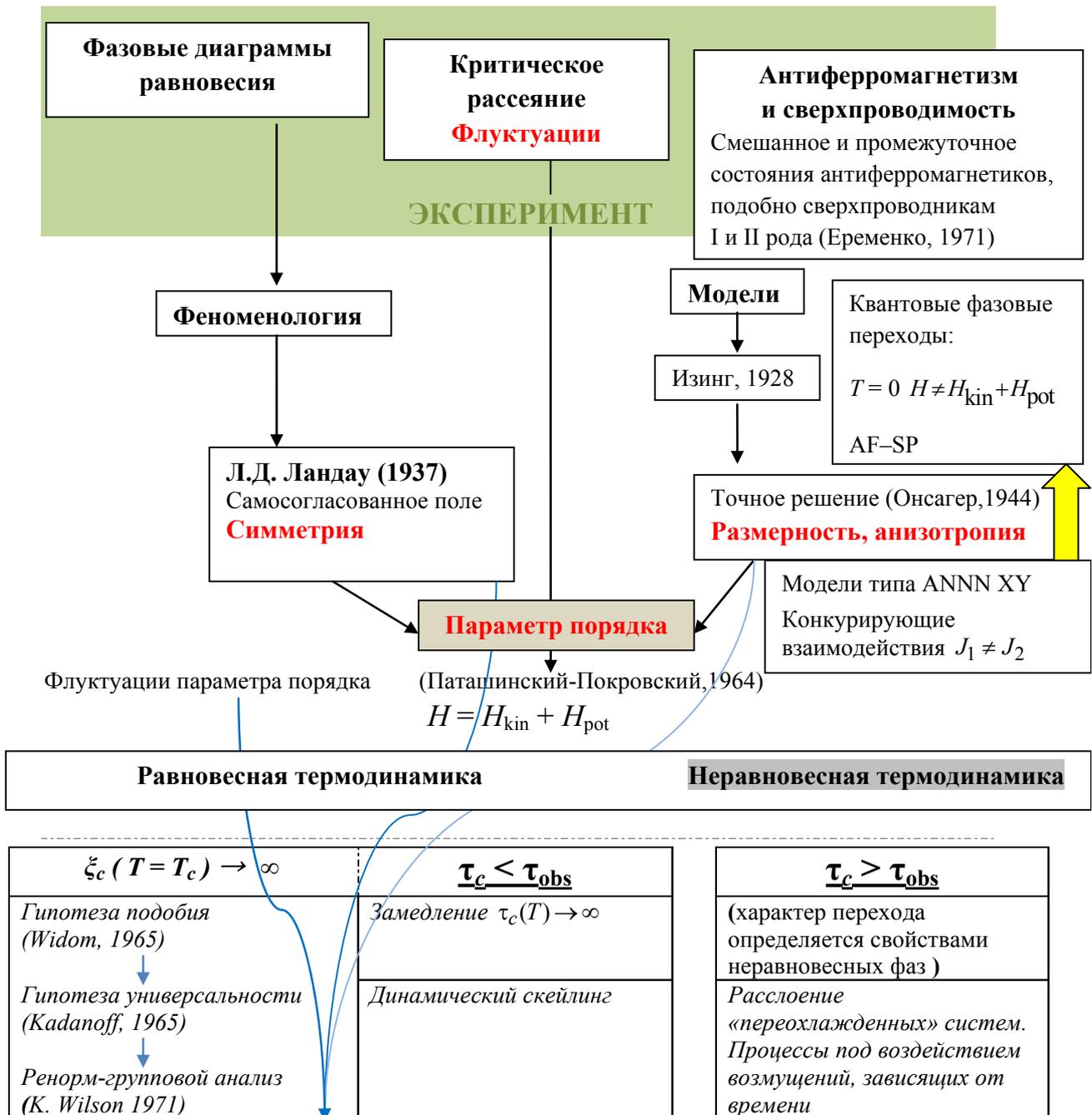


Рис. 1. Исследования критических явлений.

ходит за рамки классического приближения в силу особенностей критического поведения в области фазового упорядочения. Представляет интерес поиск общих закономерностей формирования низкотемпературной фазы и в таких соединениях. Известно разительное сходство критического поведения различных физических систем, как, например, аналогия типа «решеточный газ» одноосных ферромагнетиков и простых жидкостей. Здесь мы рассматриваем менее изученную аналогию фазовых переходов в одноосных сверхпроводниках и антиферромагнетиках с конкурирующими взаимодействиями. Основное внимание уделяется манганитам и сверхпроводникам с умеренной анизотропией типа высокотемпературного сверхпроводника YBaCuO. В качестве иллюстрации приводятся структура и схема взаимодействий в модельных объектах LaMnO₃ и 2H-NbSe₂ (рис. 2).

Их критическое поведение в области низкотемпературных фазовых переходов определяется перестройкой в системе зонных электронов при высоких температурах — кооперативным эффектом Яна–Теллера [29] в системе *e_g*-электронов LaMnO₃, приводящим к орбитальному упорядочению и разрушению высокотемпературного ферромагнитного порядка ($T_{00} \sim 750$ К) [30], и широко дискутируемой трансформацией поверхности Ферми сверхпроводника с волной зарядовой плотности (ВЗП) — гексагональной модификации слоистого диселенида ниобия 2H-NbSe₂ [31–33]. В обоих случаях отношения конкурирующих взаимодействий невелико и соответствующий многоямный потенциал не исключает существования на их фазовой диаграмме как мультикритических точек, так и экзотических состояний.

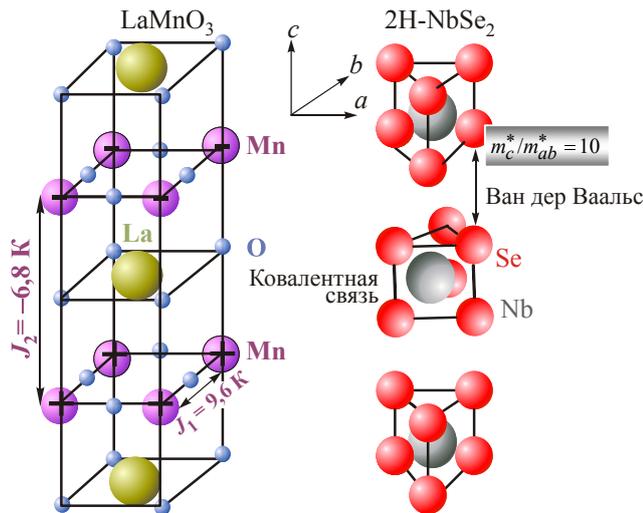


Рис. 2. Кристаллические структуры одноосного антиферромагнетика [23–27] и одноосного сверхпроводника [28] с конкурирующими взаимодействиями.

2. Термодинамические характеристики фазовых переходов в антиферромагнитное и сверхпроводящее состояния

В 30-е годы прошлого столетия Л.Д. Ландау построил классическую термодинамическую теорию фазовых переходов II рода, которая позволила описать эмпирические данные для различных физических систем в терминах термодинамического параметра порядка, отражающего спонтанное понижение симметрии функционала свободной энергии при температуре перехода в упорядоченное состояние. Классическими примерами параметра порядка, минимизирующего функционал свободной энергии в вариационном методе Ландау для разложения вблизи температуры перехода, являются полная (спонтанная) намагниченность \mathbf{M} для ферромагнетиков, волновая функция сверхтекучего электронного конденсата в сверхпроводниках, щель в электронном спектре ВЗП состояния, намагниченность подрешеток \mathbf{M}_i для антиферромагнетиков. Очевидно, непосредственное измерение параметра порядка проще всего проводить для ферромагнетиков, поэтому первые аналитические модели были построены именно для них. Сложнее всего дело обстояло с антиферромагнетиками. Так, например, комплексные методы исследования [1–14] позволили В.В. Еременко с соавторами получить пионерские результаты для двухподрешеточных антиферромагнетиков, таких как флуорид марганца MnF₂, сидерит FeCO₃, магнетит Fe₂O₃, вблизи перехода, индуцированного магнитным полем. Для систем с конкурирующими взаимодействиями адекватный выбор параметра порядка не всегда очевиден.

Классическая теория была построена в приближении самосогласованного поля. Соответствующее статистическое усреднение Гиббса параметра порядка по объему, справедливое для систем бесконечных размеров, ограничивало возможности анализа сингулярностей термодинамических параметров при температуре перехода, что подчеркивалось ее создателем. Тем не менее в этом приближении были успешно описаны переходы в сверхтекучее состояние — как жидкого гелия, так и электронов проводимости в классических сверхпроводниках. В классическом приближении Ландау гамильтониан системы записывается как аддитивная сумма вкладов потенциальной и кинетической энергий. При этом критическое поведение в области фазовых переходов рассматривается с помощью не зависящих от времени уравнений. Учет пространственной неоднородности параметра порядка в теории Ландау с помощью градиентного члена приводит к представлению плотности свободной энергии в виде разложения функционала по параметру порядка $\Psi(\mathbf{r})$ в виде:

$$f[\Psi(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} [A + BH(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r}) + C\Psi(\mathbf{r})^2 + D\Psi(\mathbf{r})^4 + E \nabla\Psi(\mathbf{r})^2 + \dots], \quad (1)$$

где A, B, C — параметры, соответствующие конкретному материалу, а $\Psi(\mathbf{r})$ — пространственно неоднородный параметр порядка. При приближении к критической точке параметр порядка стремится к нулю быстрее, чем $\Psi(\mathbf{r})^2$, и f минимизируется вариационным методом, определяющим $\Psi(\mathbf{r})$ [16]:

$$0 = H(\mathbf{r}) + C/B\Psi(\mathbf{r}) + 4(D/B)\Psi(\mathbf{r})^3 + 2(E/B)\nabla^2\Psi(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Введение градиентного слагаемого позволило описать критическое поведение анизотропных и низкоразмерных систем.

2.1. Влияние анизотропии взаимодействий

Классические сверхпроводники представлены преимущественно простыми металлами и их сплавами, а магнетики — переходными и редкоземельными металлами (Fe, Ni, Co), а также их соединениями (MnO, RbMnF₃). Характерной особенностью электронного спектра последних являются локализованные электроны внутренних оболочек, спины и полные моменты которых определяют магнетизм этих соединений. Очевидно, эти магнетики являются обменными, а эффектами анизотропии в них можно пренебречь. Однако в современных магнитных материалах, к которым относятся и манганиты на основе соединения LaMnO₃ с колоссальным отрицательным магнитосопротивлением, эффекты анизотропии существенны. В подобных случаях векторы магнитного момента расположены вдоль оси или свободно вращаются в плоскости, что в ряде редкоземельных соединений приводит к образованию спиральных структур, в которых магнитный момент вращается при движении вдоль некоторой оси. Период такой (геликоидальной) структуры в общем случае не совпадает с периодом кристаллической структуры.

В теории самосогласованного поля рассматривается термодинамическое усреднение параметра порядка, в котором его значение выше температуры перехода в разупорядоченной фазе равно нулю. При этом флуктуации параметра порядка вблизи критической точки отличны от нуля, и по мере приближения к критической температуре их пространственная корреляция становится дальнедействующей (длинноволновой). Вблизи критической точки их характерная длина корреляции ξ_c стремится к бесконечности и становится единственным, кроме микроскопических параметров решетки, характерным размером, а время их затухания τ_c — единственным характерным временем. Следует отметить, что флуктуационная теория фазовых переходов своими корнями уходит в экспериментальное наблюдение критического рассеяния в жидкости — опалесценции [15].

Концепция флуктуаций [17] доминирует в современной физике фазовых переходов. Степень их влия-

ния на критическое поведение определяется числом Гинзбурга G_i , включающим параметр анизотропии. Величину G_i можно выразить через радиус взаимодействия частиц в системе r_0 и характерную величину радиуса корреляции r_c вдали от точки перехода. Для существования области применимости теории Ландау необходимо выполнение условия $G_i \ll 1$. Это условие выполняется для классических сверхпроводников (где $G_i < 10^{-8}$), некоторых сегнетоэлектриков и жидких кристаллов. Вклад флуктуаций термодинамических величин, в частности параметра порядка, проявляется более ярко в измерениях на анизотропных системах. Так, для сверхпроводников параметр $G_i T_c^4 / \epsilon_0^2$ [17] (ϵ_0 — параметр анизотропии) увеличивается до 10^{-4} в одноосном 2H-NbSe₂, до 0,01 в умеренно анизотропном иттриевом и до 0,03 в слоистом висмутовом высокотемпературных сверхпроводниках.

Величина G_i возрастает в магнитном поле по закону $G_i(H) = G_i^{-1/3} (H/H_{c2})^{2/3}$. Для соединения 2H-NbSe₂ (рис. 2) вблизи перехода в нормальное состояние в магнитном поле число Гинзбурга достигает величины порядка 0,01. В низкоразмерных системах флуктуации могут полностью разрушить дальний порядок и обратить критическую температуру в нуль, а при достаточно больших размерностях пространства d ($d > 4$) становятся несущественными.

Как известно, впервые отклонения критического поведения от теории самосогласованного поля были с очевидностью продемонстрированы в результате точного решения Онсагером двумерной модели Изинга, которое показало, что фазовый переход II рода возможен и в системе конечных размеров, а его ход отличается логарифмическим поведением теплоемкости. Применение модели Изинга оправдано для сильно анизотропных магнитных систем. В ней рассматривается только одно (\pm) направление спина z , в отличие от модели Гейзенберга, в которой параметр порядка является вектором. Это говорит о необходимости учета размерности (числа компонент) параметра порядка анизотропных систем в дополнение к размерности пространства. Если изучаемая система характеризуется одним размером, существенно превышающим размеры в других направлениях, то она может считаться «одномерной». Такая система, в согласии с предсказанием Л.Д. Ландау, допускает полный анализ фазового пространства [34]. В остальных случаях могут рассматриваться отдельные события, связанные с переходом системы, характеризующейся многоямным потенциалом, в соответствующие устойчивые состояния. В модели Изинга система может перейти в одно из двух возможных состояний, задаваемых противоположными направлениями \mathbf{M} , что соответствует двухъямному потенциалу. Для изинговского магнетика уравнение Ландау может быть представлено с учетом размерностей (числа компонент) параметра порядка и пространства в

простейшей форме (так называемое уравнение Ландау–Гинзбурга–Вильсона), как

$$f[M(\mathbf{r})] = \int d^d r M(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \varepsilon \right) M(\mathbf{r}) + \int d^d r M^4(\mathbf{r}) - B \int d^d r M(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где d — размерность пространства, B — поле, связанное с параметром порядка. Для рассматриваемых в данной работе антиферромагнетиков и сверхпроводников роль B выполняет магнитное поле \mathbf{H} и его вектор-потенциал $\mathbf{A} = \text{rot } \mathbf{H}$ соответственно.

Для одноосного сверхпроводника в магнитном поле уравнение (1) представляется в виде уравнения Гинзбурга–Ландау.

2.1.1. Кинетика. Магнитная анизотропия выстраивает магнитные моменты, будь-то сверхпроводник в магнитном поле, суперпарамагнетик или антиферромагнетик с одноосной анизотропией вдоль оси легкого намагничивания. При произвольной температуре T термические флуктуации приводят к «броуновскому» движению магнитного момента вокруг оси легкого намагничивания. При этом существует ненулевая вероятность его флипа. Соответствующее время релаксации в простейшем приближении описывается соотношением типа Аррениуса без учета взаимодействий в системе:

$$\tau = \tau_0 \exp(K_u V / k_B T),$$

где K_u — константа одноосной анизотропии, τ_0 — время релаксации отдельных магнитных моментов. Очевидно, такая магнитная система может проявлять различные типы магнитного поведения в зависимости от соотношения времен релаксации и наблюдения τ_{obs} . Учет взаимодействий в системе приводит к уравнению Фогель–Фулхерта:

$$\tau = \tau_0 \exp[U / k_B (T - T_0)],$$

где U — энергия активации, T_0 — характеристическая температура Фогель–Фулхерта («температура вымерзания»), и росту характерных времен релаксации. Тогда по мере охлаждения системы до температуры T_0 возникает сингулярность температурной зависимости времени релаксации. В терминах динамических критических индексов и с учетом $\xi \rightarrow \infty$ при температуре перехода зависимость времени релаксации от температуры описывается соотношением [35]:

$$\tau = \tau_0 (T / T_0 - 1)^{-z\nu}, \quad (4)$$

что позволяет оценить параметры системы τ_0 и $z\nu$ (табл. 1). Определенные таким образом времена релаксации процессов магнитного упорядочения в анион-избыточных монокристаллах $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ велики по сравнению с временами флипа как атомных магнитных

моментов ($\tau_0 \approx 10^{-13}$ с), так и магнитных моментов невзаимодействующих частиц ($\tau_0 \approx 10^{-9}$ с).

Таблица 1. Характерные времена релаксации

Магнитное состояние	Характерное время релаксации τ_0 , с	Критический индекс $z\nu$	Ссылки
Обменный магнетик (самосогласованное поле)		2	[36]
Суперпарамагнетик	10^{-9} – 10^{-12}	5–11	[37–39]
Спиновое стекло	10^{-12} – 10^{-15}	11±3	[40–42]
Спин-кластерное стекло	10^{-6} – 10^{-9}	9,38–11,66	[43]

В случае многоямного потенциала система со сравнимыми по величине энергиями конкурирующих взаимодействий может находиться в некотором состоянии, соответствующем относительно небольшой области фазового пространства, в течение ограниченного периода времени. В эксперименте это соответствует конечному времени релаксации $\tau_0 > \tau_{\text{obs}}$. Если увеличение временного интервала позволяет расширить область конфигурационного пространства, но не охватить его полностью, то поведение системы соответствует стекольному. Оно свойственно многим системам с достаточно сильными взаимодействиями и в частности, как будет продемонстрировано ниже, одноосным сверхпроводникам и антиферромагнетикам в магнитном поле. До настоящего времени не выяснено, является это состояние динамическим или равновесной фазой, которая может быть описана в рамках статистической механики Гиббса. Параметр порядка такой фазы — спиновая корреляционная функция для перехода из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние, или корреляционная функция абрикосовских вихрей в шубниковской фазе сверхпроводников со случайным беспорядком. Эмпирическое представление динамической спиновой корреляционной функции имеет вид $q(t) = ct^{-\alpha} \exp\{-(t/\tau_*)^\beta\}$ [35], где c , α , τ_* и β — параметры, зависящие от температуры, степенной член определяет поведение $q(t)$ для малых времен, а экспоненциальный множитель отражает асимптотическое приближение к нулю при больших временах.

Как спиновые, так и вихревые стекольные состояния могут описываться корреляционной функцией q_{EA} в модели Эдвардса–Андерсона для одноямного случая [44]. Отличие этой функции от получаемой в статистической модели состоит в отсутствие «межъямных» вкладов. Несмотря на общие свойства, существование стекольного состояния во втором случае, как правило, связано со случайным потенциалом кристаллической решетки [45].

В не зависящем от времени варианте эволюции системы ($\tau_0 < \tau_{\text{obs}}$ или $\tau_0 \rightarrow \infty$) система разбивается на области существования различных фаз — домены, зерна,

разделенные доменными стенками — получившими общее название *discommensuration* [46]. При экспериментальных исследованиях систем с конкурирующими взаимодействиями одной из основных, хотя и сложных, задач является выделение этих режимов. Теоретическое описание основывается на двух взаимодополняющих подходах — в терминах конкуренции взаимодействий и нестинга поверхности Ферми. Обычно расчеты поверхности Ферми ограничиваются нулевой температурой, а температурные зависимости анализируются в рамках моделей статистической механики, включающих конкурирующие взаимодействия. Наиболее распространенными из рассматриваемых одноосных модельных систем являются, в дополнение к модели Изинга, модель Гейзенберга, XY-модель и их аксиальные вариации с учетом взаимодействий следующих за ближайшими соседями (*axial next to nearest neighbor*) ANNN., например ANNNI, — модель Изинга с конкурирующими ферромагнитным и антиферромагнитным взаимодействиями. В общем случае рассматривается три взаимодействия J_x, J_y, J_z , а анизотропия определяется спиновыми конфигурациями: $-(J_x s_{ix} s_{jx} + J_y s_{iy} s_{jy} + J_z s_{iz} s_{jz})$. Если пользоваться распространенным названием модели Гейзенберга ($J_x = J_y = J_z$) «XXX модель», то многие анизотропные системы попадают в категорию XXZ: $J_x = J_y \neq J_z$. При этом ($J_x > J_z$) соответствует анизотропии типа «легкая плоскость», а ($J_x < J_z$) — «легкая ось». На языке ренорм-групп в первом случае система имеет фиксированную точку XY ($J_z = 0$) во втором — изинговскую ($J_x = 0$). Особый интерес для нас представляет первый

случай, так как к нему относятся сверхпроводники, характеризующиеся комплексным параметром порядка.

2.2. Критические индексы и параметры переходов

Обсудим подробнее температурные и полевые зависимости термодинамических величин в окрестности фазового перехода. Их преимущественно степенной характер и характерные значения критических индексов позволяют объединять различные материалы в общие классы универсальности [18]. Здесь, используя экспериментальные данные (табл. 2), мы рассматриваем возможность отнести одноосные сверхпроводники и антиферромагнетики к одному классу универсальности.

Известные значения критических индексов определены эмпирически. Наиболее полная картина получена для ферромагнетиков, параметром порядка которых служит спонтанная намагниченность. Ввиду проявления слабого ферромагнетизма в рассматриваемых одноосных антиферромагнетиках их намагниченность также может служить параметром порядка. Вообще говоря, спонтанная намагниченность M используется в анализе критического поведения различных материалов. При $T \rightarrow T_c$ во внешнем магнитном поле $H \rightarrow 0$ наблюдается степенное поведение намагниченности в зависимости от расстояния до точки перехода:

$$M \sim (T - T_c)^\beta. \quad (5)$$

В классическом приближении Ландау параметр порядка растет от нуля при $T = T_c$ и свободная энергия имеет вид

Таблица 2. Статические критические индексы соединений на основе LaMnO_3 и 2H-NbSe_2

Вещество	J_x/J_z	T_c , К	β	γ	ν	δ	Источник
Ni		627,4	0,370	1,345		4,58	[47]
FeCl ₂	0,0075		0,29				[48]
•La _{0,75} Sr _{0,22} MnO ₃		347,22	0,4	1,27		4,12	[49]
•La _{0,7} Sr _{0,3} MnO ₃		354,0	0,37	1,22		4,25	[49]
Δ La _{0,8} Sr _{0,2} MnO ₃		315,74	0,5	1,08		3,13	[49]
Δ La _{0,7} Sr _{0,3} Mn _{0,8} Ti _{0,2} O ₃		150,1	0,518	1,0083		2,95	[49]
Δ La _{0,7} Ba _{0,3} MnO ₃		310±0,5	0,35±0,04	1,41±0,02			[49]
Δ LaMnO ₃	1,41	140					[50]
•2H-NbSe ₂	3	7,2; 33		1,6±0,2	0,5–0,75		[51,52]
Модель							
Самосогласованное поле			0,5	1		3	[16]
3dИзинг			0,325	1,24		4,82	[53]
2dИзинг ($s = 1/2$)			0,125	≈ 1,24			[53]
3dИзинг ($s = 1/2$)			0,312	≈ 1,52			[53]
3dГейзенберг			0,365	1,336		4,8	[53]
3dГейзенберг($s = 1/2$)			≈ 0,36	≈ 1,25			[53]
3d XY			0,333	1,34			[53]
«Фаза» Гриффитса			0,35	1,41	0,75		[54]

Примечание: • — монокристалл, Δ — поликристалл.

$$f \sim a(T - T_c)M^2 + bM^4, \quad (6)$$

$$y_B = \frac{d\delta}{1 + \delta}.$$

где a и b — константы. В этом случае флуктуацию играют определяющую роль при $|\varepsilon| \gg T_c b^2 / a\alpha$, α — порядок величины компонент симметричного тензора в выражении для энергии границы раздела фаз.

Минимизация энергии (6) по параметру порядка дает $M \sim (T - T_c)^{1/2}$. В непосредственной окрестности T_c $\varepsilon = |(T - T_c) / T_c| < 0,05$ и $H \rightarrow 0$ наблюдается степенная зависимость спонтанной намагниченности $M \sim H^\delta$. В обменных магнетиках, удовлетворяющих описанию в рамках теории самосогласованного поля, $\beta = 1/2$ и $\delta = 1/3$. При этом знак a , в соответствии с критерием, выведенным Банерджи с использованием соотношения (6) для f , определяет тип перехода. В обычных антиферромагнетиках эмпирическое определение δ затруднено, так как в этом случае поле H соответствует внешнему магнитному полю подрешеток.

Сильные флуктуации параметра порядка приводят прежде всего к аномальному росту восприимчивости системы $\chi = -\partial^2 f / \partial H^2$. Критический индекс γ , определяющий расходимость восприимчивости χ при $T \rightarrow T_c$, может быть определен в случае магнитного упорядочения как из магнитных измерений ($\chi = (\partial M / \partial H)|_T$ при $H \rightarrow 0$), так и измерений критического рассеяния:

$$\lim_{k \rightarrow 0} \langle |m_k|^2 \rangle \equiv G(0) \sim |T - T_c|^{-\gamma},$$

где величина m_k связана с локальной намагниченностью подрешеток через фурье-компоненту спиновой конфигурации, \mathbf{k} — волновой вектор, $G(\mathbf{k}) = \langle |m_{\mathbf{k}}|^2 \rangle$ — корреляционная функция, определяемая из сечения критического рассеяния нейтронов. В термодинамическом длинноволновом пределе около T_c $G(\mathbf{k}) \sim k^{-2+\eta}$, где η является критическим индексом [55].

При плавном изменении намагниченности по объему изотропного образца (кубического кристалла) в его свободной энергии содержится дополнительная составляющая, обусловленная энергией обмена. Этот вклад определяет характеристический размер — длину когерентности $\xi \sim (|(T - T_c) / T_c|)^{\nu}$. Характерное время затухания длинноволновых пространственных корреляций параметра порядка τ_c расходится вблизи критической точки как ξ^z , где z — динамический критический индекс. Критические индексы спинового стекла $\nu = 1/2$, $z = 4$, $\beta = 1$ и $\gamma = 1$ отличаются от классических.

Вблизи критической точки система эффективно усредняется по большим объемам и микроскопика становится несущественной. Тогда плотность свободной энергии является однородной функцией независимых переменных:

$$F(\varepsilon, B) = b^{-d} f(eb^{1/\nu}, Bb^{y_B}),$$

где b — масштабный множитель, y_B — критический индекс:

Критическое поведение при конкретном фазовом переходе полностью характеризуется набором критических индексов. Оказывается, критические индексы определяются размерностями пространства и параметра порядка, что получило название универсальности. Соответствующие результаты ренорм-группового анализа [21,22] были отмечены Нобелевской премией 1982 года. Универсальность фазовых переходов II рода, обусловленная расходимостью длины корреляции, проявляется в идентичности критических индексов для классов фазовых переходов, которые происходят в совершенно разных физических системах. Эти так называемые классы универсальности определяются исключительно симметрией гамильтониана системы, как и в приближении самосогласованного поля, а также размерностью пространства и параметра порядка системы. Таким образом, критические индексы для любого фазового перехода, происходящего в природе, могут быть определены в результате изучения произвольной упрощенной системы, принадлежащей тому же классу универсальности.

2.3. Фазовая H - T -диаграмма равновесия

Температурные зависимости термодинамических величин вблизи критической температуры фазового перехода II рода позволяют установить класс универсальности, к которому принадлежит данное вещество. В этом смысле магнитные материалы и сверхпроводники в шубниковской фазе объединяются магнитными фазовыми диаграммами. Магнитная фазовая диаграмма магнетика показывает, что его магнитное состояние может быть охарактеризовано универсальными индексами ε при $T \rightarrow 0$ и β при $T \rightarrow T_c$. На рис. 3 показана магнитная фазовая диаграмма анизотропного сверхпроводника II рода.

Из показанных фаз мейсснеровская фаза наиболее устойчива к флуктуациям. При $H > H_{c1}$ система вихрей Абрикосова-шубниковская фаза содержит два спонтанных нарушения симметрии — возникновение фазовой когерентности, как в мейсснеровской фазе, и установление кристаллического дальнего порядка в решетке вихрей в случайном потенциале решетки, нарушающем трансляционную симметрию.

3. Неравновесные явления в области переходов

В настоящее время термически равновесные фазовые переходы считаются достаточно изученными. Критическая динамика малых флуктуаций в окрестности равновесного состояния понятна и классифицирована в соответствии с различными классами универсально-



Рис. 3. Фазовая H - T -диаграмма анизотропного сверхпроводника типа $2H-NbSe_2$ в магнитном поле, приложенном вдоль «легкой» оси намагничивания s .

сти. Однако понимание процесса упорядочения вдали от точки равновесия ждет своего часа. В последние годы все больший интерес привлекают неравновесные фазовые переходы. Они отличаются сингулярностями статических и динамических свойств неравновесных фаз вместо термодинамических сингулярностей. К таким переходам относят прежде всего переходы в неустойчивое состояние в результате конечных возмущений в системе (пример — *discommensuration* в состоянии волн зарядовой плотности $2H-NbSe_2$ [56,57]) и под воздействием внешних полей нетепловых шумов. Индуцированные внешними воздействиями переходы относят к динамическому классу универсальности, названному классом направленной перколяции. В иерархии неравновесных критических явлений он занимает то же место, что изинговский класс универсальности для равновесных критических явлений.

Любой переход является в некотором смысле неравновесным, так как имеет конечные времена релаксации. До сих пор основное внимание уделялось теоретическому исследованию фазовых переходов с участием длинноволновых флуктуаций, имеющих частоту, значительно меньшую обратного времени релаксации параметра порядка. Вместе с тем время релаксации параметра порядка τ_0 стремится к бесконечности при $T \rightarrow T_c$. Это приводит к существованию макроскопических состояний, отвечающих неполному равновесию. Тогда поведение системы во внешнем периодическом поле $B \sim \exp(\mathbf{k}r - \omega t)$ описывается обобщенной восприимчивостью

$$\chi(\omega, \mathbf{k}) = \frac{\gamma}{\tau_k^{-1} - i\omega}$$

В режиме линейного отклика обобщенная восприимчивость и восприимчивость, определенная из измерений намагниченности после охлаждения в нулевом поле, отражают временную зависимость восприимчивости в отсутствие поля $\chi(t)$ [58,59]:

$$\chi(t) = \left(\frac{1}{H}\right)M(t) \sim \chi'(\omega), \quad t = \omega^{-1},$$

$$(1/H)(\partial M / \partial \ln t) \sim -(2/\pi)\chi''(\omega).$$

Проведение комплексных исследований позволяет охватить достаточно большой временной интервал $10^{-6} \text{ с} < t < 10^4 \text{ с}$. В результате для систем со сравнимыми по величине конкурирующими взаимодействиями обнаружено несколько шкал времен релаксации и корреляционных расстояний в критической области. Исследования критического рассеяния, мюонная спектроскопия, резонансные исследования существенно расширяют временной диапазон и позволяют получить новую информацию о критическом поведении в динамическом режиме. По этому направлению исследований имеется достаточно много публикаций, результаты которых не рассматриваются в данной работе.

4. Конкуренция взаимодействий. Проявление скрытого порядка

Конкуренция взаимодействий допускает не только сложный характер фазовой диаграммы, включая несколько состояний [58], но и существование в фазовом пространстве областей скрытого порядка [59–63]. Это, в частности, иллюстрируется результатами исследований слоистого диселенида ниобия $2H-NbSe_2$ в области переходов в состояния ВЗП и сверхпроводимости [32,33]. В таких системах зонных электронов квантовые переходы могут проявляться при конечных температурах [64], классический пример которых — металлическое соединение $MnSi$ [60]. Особенно перспективны в этом смысле тяжелофермионные системы, обнаруживающие сосуществование сверхпроводимости не только с антиферромагнетизмом, но и с ферромагнетизмом [59]. Проявление скрытого порядка часто связано с наблюдением критического поведения, обусловленного квантовым переходом, при конечных температурах и под давлением. При рассмотрении квантовых фазовых переходов подразумевается необходимость включения времени в соответствующий термодинамический потенциал. В этом случае функционал Ландау–Гинзбурга–Вильсона для изинговского магнетика в поперечном магнитном поле выглядит следующим образом:

$$f[M(\mathbf{r}, \tau)] = \int_0^{1/k_B T} d\tau \int d^d r M(\mathbf{r}, \tau) \left(\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} - \frac{\partial^2}{\partial \tau^2} + \varepsilon \right) M(\mathbf{r}, \tau) + \int_0^{1/k_B T} d\tau \int d^d r M^4(\mathbf{r}, \tau) - B \int_0^{1/k_B T} d\tau \int d^d r M(\mathbf{r}). \quad (7)$$

При этом системы, относящиеся к одному классическому классу универсальности, могут обнаруживать различное критическое поведение в области квантовых фазовых переходов. Учет скейлинга ξ^z времен релаксации τ_c приводит к тому, что размерность пространства d в однородной функции плотности свободной энергии приобретает значение $d+z$. Это существенно при рассмотрении квантового фазового перехода.

Для конечных температур эта функция имеет следующий вид:

$$f(\varepsilon, B, T) = b^{-(d+z)} f\left(\frac{1}{\varepsilon b^{\nu}}, Bb^{\nu} B, Tb^z\right). \quad (8)$$

В этом отношении интересно рассмотреть слабый ферромагнетизм, наблюдаемый в антиферромагнитном манганите лантана в области разрушения парамагнитной фазы, как возможное проявление скрытого порядка.

5. Нетермодинамические флуктуации. Переходные структуры

Конечные времена релаксации параметра порядка в области нетермодинамических флуктуаций в системах с конкурирующими взаимодействиями приводят к особенностям поведения обобщенной восприимчивости в области упорядочения. Характерным их проявлением является отклонение поведения обратной линейной восприимчивости от закона Кюри–Вейсса при переходе из парамагнитной фазы в магнитоупорядоченное состояние и *discommensuration* ВЗП состояния в дихалькогенидах переходных металлов.

В неоднородных системах в области перехода может возникать переходное состояние, содержащее кластеры, характеризующиеся различными значениями констант взаимодействия $J_i < T$ — «фаза Гриффитса» [65]. Для температур $T_c > J_i$ магнитный порядок возникает в соответствии с законом Кюри–Вейсса для обратной магнитной восприимчивости. Кластеры в области фазы Гриффитса характеризуются температурой перехода выше термодинамической. Критические индексы в этом случае отличаются от индексов, получаемых в приближении самосогласованного поля и характерных для статических классов универсальности. Фаза Гриффитса является динамической и рассматривается в модели перколяционного типа с учетом вероятности p_i отклонения величины обменного взаимодействия J_i от нуля.

Одним из ее наиболее ярких проявлений служит характерное размытие температурной зависимости магнитной восприимчивости вблизи температуры Кюри. Имеется ряд экспериментальных свидетельств проявления фазы Гриффитса в лантановых манганитах [54]. Фазовые диаграммы соединений с конкурирующими взаимодействиями обычно отличаются мультикрити-

ческими точками фазовых переходов. Это характерно и для рассматриваемых нами манганитов [66–69]. Модельной системой для изучения связанных с этим особенностей фазовых переходов может служить соединение железа FeCl_2 [70,71]. Оно характеризуется ферромагнитным внутрислоевым взаимодействием и слабым антиферромагнитным обменом между слоями, разделенными слоями лигандов, подобно соединению LaMnO_3 [72]. В учебниках соединение FeCl_2 приводится в качестве примера изинговского метамагнетика с трикритической точкой на H – T -диаграмме. Вместе с тем фазовая диаграмма LaMnO_3 имеет существенные отличия. Последние измерения температурно-полевых зависимостей намагниченности \mathbf{M} и комплексной восприимчивости $\chi = \chi' - i\chi''$ [73] вблизи фазового перехода из парамагнитной в низкотемпературную антиферромагнитную фазу обнаруживают намагниченность в поле, приложенном вдоль оси антиферромагнетизма. Наблюдаемые аномалии напоминают поведение соединений с переходными неоднородными спиновыми структурами, обусловленными фрустрациями спиновых флуктуаций. Они описываются в рамках двумерной модели ANNNI. Двумерные спиновые флуктуации в этих случаях отличаются от критических флуктуаций, рассматриваемых в трехмерной модели 3D-ANNNI. Существенную роль в формировании переходных структур имеет знак энергии межфазной границы. «Discommensuration» обычно связана с понижением энергии системы при росте границ раздела в модулированных структурах. В ряде ВЗП дихалькогенидов переходных металлов этот процесс наблюдается в области перехода из несоизмерной в соизмерную фазу [57]. В результате происходит понижение температуры этого перехода. Формирование соизмерных структур является загадкой перехода 2H-NbSe_2 в состояние волн зарядовой плотности, а при дальнейшем понижении температуры — в сверхпроводящее состояние. Последние наблюдения [74] показывают, что оно может быть связано с большими временами релаксации параметра порядка (коротковолновыми флуктуациями), превышающими, как оказалось, обычные времена структурных измерений.

6. Заключение

Таким образом, одноосные сверхпроводники и антиферромагнетики, представленные лантановым манганитом и слоистым диселенидом ниобия с конкурирующими параметрами порядка, демонстрируют ряд общих закономерностей критического поведения в области низкотемпературных фазовых переходов. Критические индексы чувствительны к магнитному полю, и при $H \rightarrow 0$, видимо, лучше соответствуют классу универсальности XY (Таблица 1). Их фазовые H – T -диаграммы отличаются линией необратимости и «стекольным» поведением намагниченности и обобщенной

восприимчивости ниже точки перехода. Микроскопическая природа требует дальнейшего изучения. Последние исследования критического поведения диселенида ниобия и анион-дефицитного манганита лантана, проведенные Виктором Валентиновичем Еременко с соавторами, показывают, что экспериментально обнаруженные особенности могут определяться характерными временами и позволяют надеяться на опубликование II тома его «Лекций по магнетизму» [75].

1. К.Л. Дудко, В.В. Еременко, В.М. Фридман, *ФТТ* **61**, 83 (1970).
2. К.Л. Дудко, В.В. Еременко, В.М. Фридман, *ЖЭТФ* **61**, 678 (1971).
3. К.Л. Дудко, В.В. Еременко, В.М. Фридман, *ЖЭТФ* **61**, 1553 (1971).
4. А.А. Milner, Yu.A. Popkov, and V.V. Eremenko, *Письма в ЖЭТФ* **18**, 20 (1973).
5. А.А. Мильнер, Ю.А. Попков, В.В. Еременко, *ЖЭТФ* **18**, 39 (1973).
6. К.Л. Дудко, В.В. Еременко, В.М. Фридман, *ЖЭТФ* **68**, 659 (1975).
7. К.Л. Дудко, В.В. Еременко, В.М. Фридман, *ЖЭТФ* **68**, 2135 (1975).
8. Н.Ф. Харченко, Г. Шимчак, В.В. Еременко, С.Л. Гнатченко, Р. Шимчак, *Письма в ЖЭТФ* **25**, 258 (1977).
9. В.В. Еременко, А.В. Ключко, В.М. Науменко, *Письма в ЖЭТФ* **35**, 479 (1982).
10. В.В. Еременко, А.В. Ключко, В.М. Науменко, В.В. Пишско, *Письма в ЖЭТФ* **40**, 219 (1984).
11. В.В. Еременко, А.В. Ключко, В.М. Науменко, В.В. Пишско, *ФНТ* **11**, 327 (1985) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **11**, 179 (1985)].
12. В.В. Еременко, А.В. Ключко, В.М. Науменко, *ЖЭТФ* **88**, 1002 (1985).
13. Н.Ф. Харченко, Л.И. Белый, В.В. Еременко, *Изв. АН СССР, Сер. физ.* **36**, 1230 (1972).
14. V.M. Gredeskul, S.A. Gredeskul, V.V. Eremenko, and V.M. Naumenko, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 859 (1972).
15. М. Смолуховский, *УФН* **5**, 1 (1927)
16. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
17. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
18. L.P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hecht, E.A.S. Lewis, V.V. Palciauskas, M. Rayl, J. Swift, D. Aspnes, and J. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **39**, 395 (1967).
19. А.З. Паташинский, В.Л. Покровский, *ЖЭТФ* **46**, 994 (1964).
20. В. Widom, *J. Chem. Phys.* **43**, 3896 (1965).
21. K.G. Wilson, *Phys. Rev. B* **4**, 3174 (1971).
22. K.G. Wilson, *Phys. Rev. B* **4**, 3184 (1971).
23. E.O. Wollan and W. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
24. J.B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
25. В.М. Локтев, Ю.Г. Погорелов, *ФНТ* **26**, 231 (2000) [*Low Temp. Phys.* **26**, 171 (2000)].
26. A. Abragam and B. Bleaney, *Resonance Paramagnetique Electronique des Ions de Transition*, Univ. Presses, France, Paris (1971).
27. V. Skumryev, F. Ott, J.M.D. Coey, A. Anane, J.P. Renard, L. Pinsard-Gaudart, and A. Revcolevschi, *Eur. Phys. J.* **B11**, 401 (1999).
28. V.V. Eremenko and V.A. Sirenko, *Magnetic and Magnetoelastic Properties of Antiferromagnets and Superconductors*, Cambridge Scientific Publishers (2007).
29. В.В. Еременко, *Введение в оптическую спектроскопию магнетиков*, Наукова Думка, Киев (1975).
30. J.S. Zhou and J.B. Goodenough, *Phys. Rev. B* **60**, R15002 (1999).
31. M.D. Johannes, I.I. Mazin, and C.A. Howells, *Phys. Rev. B* **73**, 205102 (2006).
32. D.W. Shen, Y. Zhang, L.X. Yang, J. Wei, H.W. Ou, J.K. Dong He, B.P. Xie, J.F. Zhao, B. Zhou, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, J. Shi, and D.L. Feng, *arXiv:0806.1344v1 [cond-mat.str-el]* (2008).
33. Yejun Feng, Jiyang Wang, R. Jaramillo, Jasper van Wezel, S. Haravifard, G. Srajer, Y. Liue, Z.-A. Xu, P.B. Littlewood, and T.F. Rosenbaum, *PNAS* 1202434109 (2012).
34. А.А. Zvyagin, *Quantum Theory of One-Dimensional Spin Systems*, Cambridge Scientific Publishers, Cambridge (2010).
35. A.T. Ogielski, *Phys. Rev. B* **32**, 7384 (1985).
36. K. Binder and A.P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
37. L. Neel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949).
38. W.F. Brown, *Phys. Rev. B* **130**, 1677(1963).
39. S. Mørup and E. Tronc, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3278 (1994).
40. J. Wu and C. Leighton, *Phys. Rev. B* **67**, 174408 (2003).
41. K. Gunnarsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, L. Lundgren, H. Aruga, and A. Ito, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 754 (1988).
42. C. Djuberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M.F. Hansen, F. Bødker, and S. Mørup, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5154 (1997).
43. S. Dong, Y. Yao, Y. Hou, Y. Liu, Y. Tang, and X. Li, *Nanotechnology* **22**, 385701 (2011).
44. G. Blatter, M.V. Feigelman, V.B. Geshcenbein, A.I. Larkin, and V.M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 1125 (1994).
45. И.М. Лифшиц, С.А. Гредескул, Л.А. Пастур, *Введение в теорию неупорядоченных систем*, Наука, Москва (1982).
46. W. Selke, *Spatially Modulated Structures in Systems with Competing Interactions*, in: *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb and J.L. Lebowitz (eds.) **15**, 2 (1992).
47. J.S. Kouvel and M.E. Fisher, *Phys. Rev.* **136**, A1626 (1964).
48. Ch. Binek, D. Bertrand, L.P. Regnault, and W. Kleeman, *Phys. Rev. B* **54**, 9015 (1996).
49. M.H. Phan, V. Franco, N.S. Bingham, H. Srikanth, N.H. Hur, and S. Yu, *J. Alloys Compounds* **508**, 238 (2010).
50. R.S. Freitas, Haetinger, P. Pureur, J.A. Alonso, and L. Ghivelder, *J. Magn. Magn. Mater.* **226–230**, 569 (2001).
51. В.В. Еременко, В.В. Ибулаев, В.А. Сиренко, М.Ю. Шведун, *ФНТ* **35**, 218 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 166 (2009)].
52. T. Schneider, *arXiv:0210702v1 [cond-mat.supr-con]*, (2002).

53. P. Calabrese, A. Pelissetto, E. Vicari, *Phys. Rev. B* **65**, 144520 (2002).
54. P.Y. Chan, N. Goldenfeld, and M. Salamon, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 137201 (2006).
55. Ш. Ма, *Современная теория критических явлений*, Мир, Москва (1980).
56. W.L. McMillan, *Phys. Rev. B* **14**, 1496 (1976).
57. P.B. Littlewood and T.M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 27 (1982).
58. E. Dagotto, *Science* **309**, 257 (2005).
59. S.S. Saxena, P. Agarwal, K. Ahilan, F.M. Grosche, R.K.W. Haselwimmer, M.J. Steiner, E. Pugh, I.R. Walker, S.R. Julian, P. Monthoux, G.G. Lonzarich, A. Huxley, I. Sheikin, D. Braithwaite, and J. Flouquet, *Nature* **406**, 587 (2000).
60. G.L. Lonzarich, *Nature Phys.* **1**, 11 (2005).
61. N. Doiron-Leyraud, I.R. Walker, L. Taillefer, M.J. Steiner, S.R. Julian, and G.G. Lonzarich, *Nature* **425**, 9 (2003).
62. S.E. Rowley, R.P. Smith, N. Marcano, M.P.M. Dean, A. Kusmartseva, L.J. Spalek, E.C.T. O'Farrell, D.A. Tompsett, M.L. Sutherland, P.L. Alireza, C. Ko, C. Liu, E. Pugh, S.S. Saxena, and G.G. Lonzarich, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 5 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 2 (2011)].
63. C.R.S. Haines, N. Marcano, R.P. Smith, I. Aviani, J.I. Espeso, J. Gymez Sal, and S.S. Saxena, *Fiz. Nizk. Temp.* **38**, 821 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, No. 7 (2012)].
64. Subir Sachdev, *Nature Phys.* **4**, 173 (2008).
65. M.B. Salamon and M. Jaime, *Reviews of Modern Physics* **73**, 623 (2001).
66. C. Ritter, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa, P.A. Algarabel, C. Marquina, J. Blasco, J. Garcia, S. Oseroff, and S.W. Cheong, *Phys. Rev. B* **56**, 8902 (1997).
67. G. Allodi, R. De Renzi, G. Guidi, F. Licci, and M.W. Pieper, *Phys. Rev. B* **56**, 6036 (1997).
68. И.О. Троянчук, О.С. Мантыцкая, А.Н. Чобот, Г. Шимчак, *ЖЭТФ* **122**, 347 (2002).
69. I.M. Fita, R. Szymczak, M. Baran, V. Markovich, R. Puzniak, A. Wisniewski, S.V. Shiryayev, V.N. Varyukhin, and H. Szymczak, *Phys. Rev. B* **68**, 014436 (2003).
70. I.S. Jacobs and P.E. Lawrence, *Phys. Rev.* **164**, 866 (1967).
71. V.V. Eremanko, N.F. Kharchenko, Yu.G. Litvinenko, and V.M. Naumenko, *Magnetooptics and Spectroscopy of Antiferromagnets*, Springer-Verlag, New York (1992).
72. K.I. Kugel and D.I. Khomskii, *ЖЭТФ* **64**, 1429 (1973).
73. И.К. Галетич, А.В. Еременко, В.А. Пашенко, В.А. Сиренко, В.В. Брук, *ФНТ* **38**, 639 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 499 (2012)].
74. V.V. Eremanko, V.A. Sirenko, V.V. Ibulaev, and M.Yu. Shvedun, *J. Phys.: Conference Series* **150**, 042029 (2009).
75. В.В. Еременко, *Лекции по магнетизму*, Наука, Москва (2008).

Critical phenomena in uniaxial superconductors and antiferromagnets
(Review Article)

V.A. Sirenko

This brief outlook is inspired by pioneering works by V.V. Eremanko with co-authors on the first observations of similarities in the low-temperature phase formation of conventional antiferromagnets and superconductors in the vicinity of critical temperature. To extend such an analogy, the temperature dependences of magnetic and structure properties are compared for anisotropic superconductors and antiferromagnets, featured by competing orders parameters (multiferroics). The deserved common features of their critical behavior in the neighbourhood of ordering temperature T_c are discussed.

PACS: **64.75.-g** Phase equilibria.

Keywords: diselenide Nb, anion-excess manganites, competing interactions, critical indexes.