НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 7, с. 720–726

УДК 669-669.2:537.312.62

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ И КРИТИЧЕСКИХ ТОКОВ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ БОРИДОВ РОДИЯ YRh_4B_4 И $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$

© 2021 г. Г. С. Бурханов[1], С. А. Лаченков[1, *], В. А. Власенко[2], Е. П. Хлыбов[3], С. Ю. Гаврилкин[2]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

[2]Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

[3]Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, Калужское ш., стр. 14, Троицк, Москва, 108840 Россия

*e-mail: slachenkov@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 22.12.2020 г.
После доработки 17.02.2021 г.
Принята к публикации 18.02.2021 г.

Исследованы электрофизические, теплофизические и магнитные свойства соединений YRh_4B_4 и $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$. Установлено, что YRh_4B_4 – классический сверхпроводник второго рода с T_c ~ 10 K, тогда как у $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ переход в сверхпроводящее состояние (с T_c ~ 6 K) происходит на фоне ферримагнитного перехода (T_m ~ 22–23 K). Для образцов YRh_4B_4 и $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ измерены петли магнитной необратимости в зависимости от поля, рассчитаны зависимости $J_c(B)$ в приближении модели Бина. Установлено, что в случае YRh_4B_4 зависимость приведенной силы пиннинга $F_p/F_{p\max}$ от величины $h_p = B/B_{c2}$ следует закону “подобия”, тогда как у магнитного сверхпроводника $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ при $h_p > 0.2$ наблюдается существенное отклонение от этого закона.

Ключевые слова: сверхпроводимость, магнитные сверхпроводники, магнитные свойства, ферримагнетизм, критические токи, модель Бина, сила пиннинга, центры пиннинга, закон “подобия”

DOI: 10.31857/S0002337X21070022

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что критические токи сверхпроводников являются структурно чувствительной величиной [1, 2]. Для достижения их высоких значений в сверхпроводнике должны быть “сформированы” центры пиннинга, за которые могут закрепляться вихри Абрикосова. Центрами пиннинга могут быть дефекты, межзеренные границы, неоднородности.

Не так давно появились данные о том, что материалы, в которых сверхпроводимость и магнетизм сосуществуют, могут иметь дополнительные центры пиннинга, связанные с наличием магнитных областей [3]. Таким образом, вихри могут закрепляться за “дополнительные” нормальные области, появление которых связано с магнитной подсистемой.

С учетом вышеизложенного соединения, сочетающие магнитные и сверхпроводящие свойства в пределах одного фазового состояния, представляют большой интерес. К таким соединениям относятся тройные бориды с общей формулой RRh_4B_4 (где R – редкоземельный металл). Эти соединения были открыты в 1972 году, в них наблюдалось сосуществование дальнего антиферромагнитного, ферромагнитного упорядочений со сверхпроводимостью [4, 5]. В данных соединениях активно изучались возвратная сверхпроводимость [6], особенности поведения верхнего критического поля в зависимости от температуры [7]. Наиболее полно эти вопросы отражены в обзорных работах [8, 9].

В работе [10] было установлено, что магнитная подсистема RRh_4B_4 может приводить к аномальному ходу кривой верхнего критического магнитного поля ($B_{c2}(T)$). В исследованных нами сложных боридах родия наблюдался и ряд других аномалий: парамагнитный эффект Мейснера, отклонение величины энергетической щели ($\Delta(0)$) от значений, предсказываемых теорией БКШ [11].

До настоящего времени данные по критическим токам сложных боридов родия в литературе практически отсутствовали. С появлением сведений о том, что магнитная подсистема может влиять на критические токи магнитных сверхпроводников [3], этот вопрос стал особенно актуальным.

С этой точки зрения представлялось важным исследовать полевые зависимости критических токов

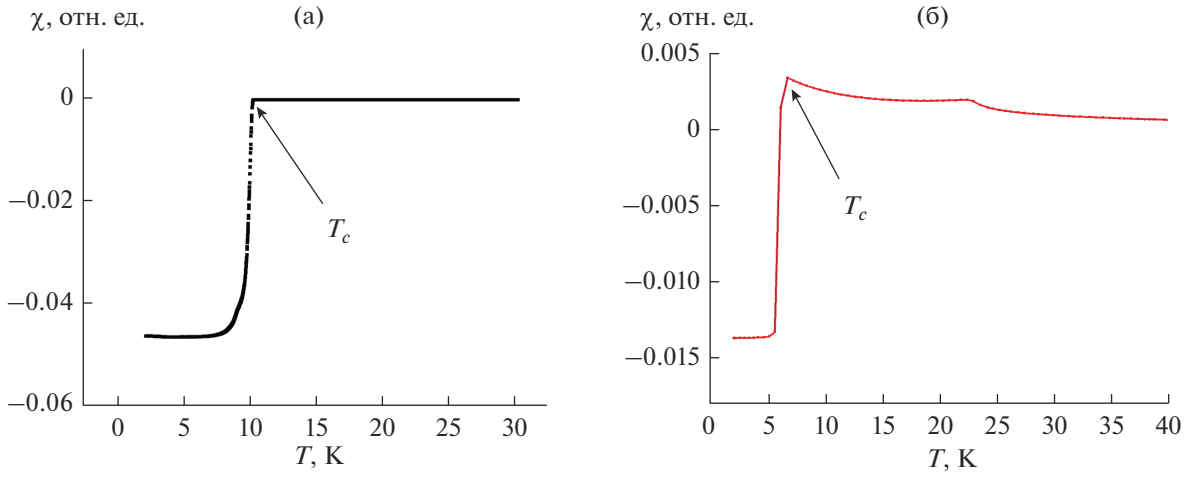

Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости сверхпроводников YRh_4B_4 (а), $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ (б) в переменном магнитном поле.

боридов родия при различных температурах на примере традиционного сверхпроводника YRh_4B_4 и магнитного сверхпроводника $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ и проанализировать влияние магнитной подсистемы на характер пиннинга в этих соединениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для синтеза сложных боридов родия использовали порошки иттрия, диспрозия, родия, рутения и бора чистотой 99.95, 99.93, 99.99, 99.99 и 99.94% соответственно с размером частиц не более 40 мкм. Необходимые порошки, взятые в требуемых количествах, тщательно перемешивались в агатовой ступке с добавлением ацетона и затем прессовались в цилиндры. Синтез проводился прямым сплавлением исходных компонентов в контролируемой аргоновой атмосфере под давлением. Стабилизация кластерной кристаллической структуры типа $LuRu_4B_4$ в ряде случаев осуществлялась частичным замещением родия рутением.

Температурные зависимости намагниченности образцов, магнитного момента, а также теплоемкости были измерены на универсальном приборе PPMS-9 фирмы Quantum Design.

Для исследования критической плотности тока сверхпроводников из выплавленных слитков были вырезаны образцы требуемой геометрической формы: цилиндры диаметром 3 и длиной 4 мм.

Оценка критической плотности тока образцов была выполнена в приближении модели Бина (Bean) [12, 13] для жестких сверхпроводников 2-го рода. Согласно модели Бина, критическую плотность тока можно оценить исходя из данных, полученных при измерении магнитного момента ($M(B)$). Для цилиндрических образцов значение плотности критического тока можно получить из соотношения $J_c(B) = 30\Delta M/D$, где D – диаметр цилиндра, а ΔM – ширина петли гистерезиса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были исследованы два сверхпроводящих соединения: YRh_4B_4 и $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$. Синтезированный образец YRh_4B_4 был практически однофазным (содержание примесных фаз менее 5%) и состоял из фазы типа $LuRu_4B_4$, которая имела тетрагональную решетку с параметрами a = 7.482(2) Å, c = 14.690 Å и была сверхпроводящей (T_c ~ 10 K). Второе соединение $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ было также практически однофазным (фаза типа $LuRu_4B_4$). В случае $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ для стабилизации требуемой фазы ($LuRu_4B_4$) родий был частично замещен на рутений. Тетрагональные параметры решетки составляли: a = 7.476 Å, c = 14.672 Å. Критическая температура сверхпроводящего перехода $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ была ~6 K.

На рис. 1а приведена температурная зависимость, магнитной восприимчивости $\chi(T)$ для YRh_4B_4, из которой была определена величина критической температуры сверхпроводящего перехода образца (T_c ~ 10 K).

Магнитные и сверхпроводящие свойства соединения YRh_4B_4 были ранее подробно изучены в работах [10, 14]. Было установлено, что у соединения YRh_4B_4 отсутствует магнитная подсистема, а сверхпроводимость существует на фоне парамагнетизма свободных электронов.

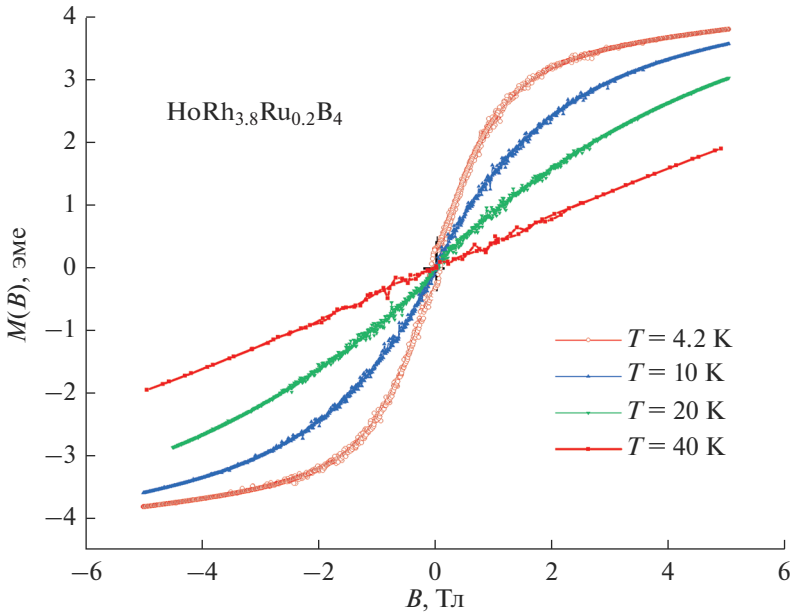

Рис. 2. Зависимости магнитного момента от приложенного внешнего магнитного поля образца для $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ при различных температурах.

На рис. 1б представлена зависимость $\chi(T)$ для соединения $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$. Наличие диамагнитного перехода позволило установить значение T_c ~ 6 K. При 22–23 K $\chi(T)$ довольно резко меняется, что позволяет говорить о магнитном переходе в соединении $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ вблизи этой температуры.

Анализ зависимостей магнитного момента от поля $M(B)$ для $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ показывает (рис. 2), что при температурах выше 40 K величина $M(B)$ меняется линейно, а гистерезис практически отсутствует. При температурах от 20 до 10 K $M(B)$ откланяется от линейной зависимости (появляется изгиб), петля гистерезиса практически не наблюдается. При температуре 4.2 K (ниже T_c) $M(B)$ имеет заметную петлю гистерезиса (рис. 2), которая связана со сверхпроводимостью.

Анализ зависимостей $M(B)$, представленных на рис. 2, показывает, что в интервале температур от 40 до 20 K имеет место магнитный переход. Это согласуется с особенностями хода кривой $\chi(T)$ вблизи 22–23 K (рис. 1б). Исследования приведенной теплоемкости от температуры для $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ (рис. 3) позволили установить вблизи 22–23 K излом кривой, характерный для фазового перехода парамагнетик → ферримагнетик.

При анализе ферримагнитного состояния $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ можно воспользоваться известной моделью [15], согласно которой магнитные ионы соединения могут быть локализованы в узлах решетки и взаимодействовать между собой, приводя к упорядоченному состоянию. В простейшем ферримагнетике обменное взаимодействие может приводить к антипараллельному выстраиванию соседних магнитных моментов, но, поскольку магнитные моменты соседних ионов не одинаковы, полная компенсация отсутствует.

Зависимости величины магнитного момента от внешнего поля ($M(B)$) соединения YRh_4B_4, полученные при различных температурах, приведе-

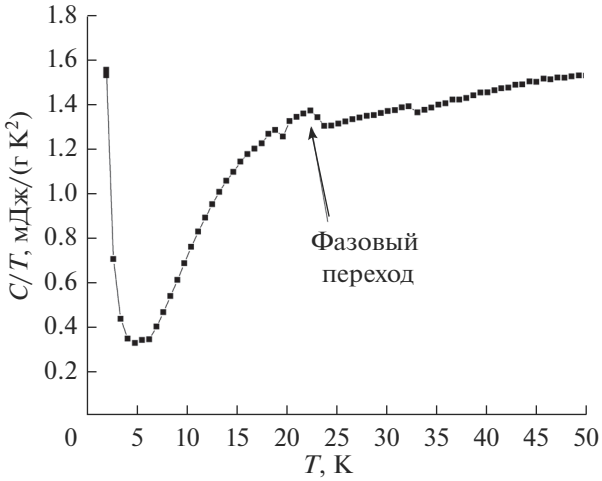

Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости сверхпроводника $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$.

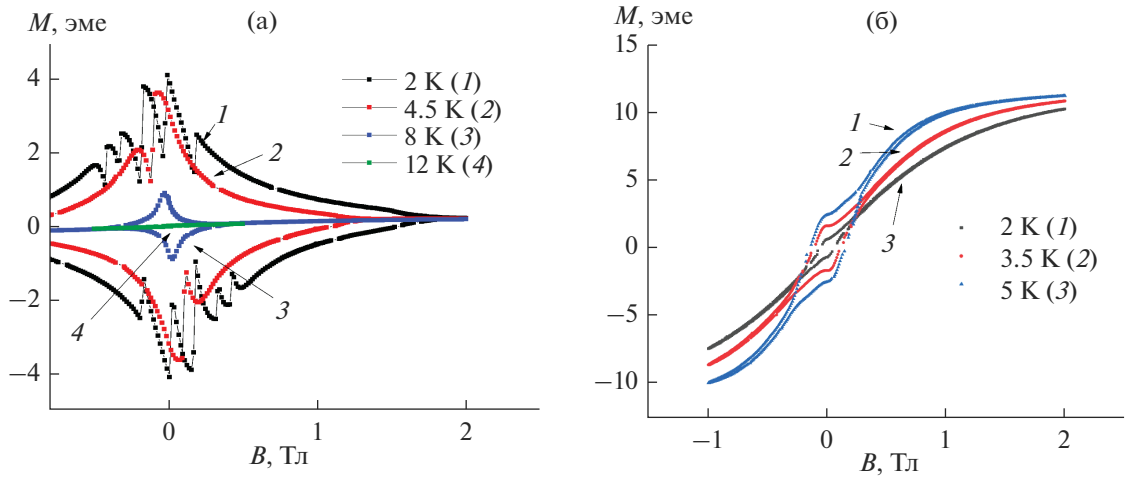

Рис. 4. Зависимости магнитного момента от приложенного внешнего магнитного поля для сверхпроводников YRh_4B_4 (а), $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ (б).

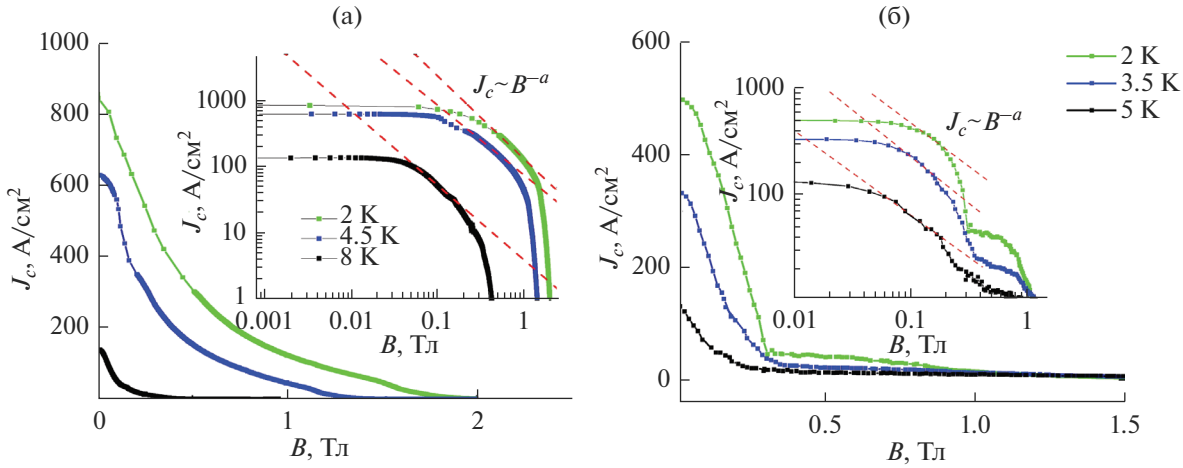

Рис. 5. Зависимости плотности критического тока от приложенного внешнего магнитного поля для сверхпроводников YRh_4B_4 (а), $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ (б).

ны на рис. 4а. Их вид типичен для обычных сверхпроводников 2-го рода.

В случае магнитного сверхпроводника $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ зависимости $M(B)$, снятые ниже температуры сверхпроводящего перехода ($T_c \sim 6$ K), носят иной характер (рис. 4б). Дело в том, у $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ сверхпроводимость возникает на фоне ферримагнетизма, который, как отмечалось выше, формируется при температуре ~22–23 K. Поэтому при измерении $M(B)$ фиксируется два вклада в магнитный момент: один связан со сверхпроводящей системой; другой обусловлен магнитной подсистемой соединения.

Как указывалось в описании эксперимента, критический ток сверхпроводящего образца можно оценить по ширине петель гистерезиса на кривых $M(B)$ для YRh_4B_4. В случае магнитного сверхпроводника $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ расчет критических токов также можно проводить по модели Бина [12, 13], поскольку вклад отклика сверхпроводящего сигнала значительно больше, чем от гистерезиса, связанного с магнетизмом.

Зависимости критической плотности тока от величины внешнего магнитного поля при различных температурах (ниже T_c) представлены на рис. 5а и 5б соответственно для YRh_4B_4 и $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$.

Для YRh_4B_4 установлена зависимость $J_c(B) \sim B^{-a}$, где $0.42 < a < 0.47$ (величина показателя степени a

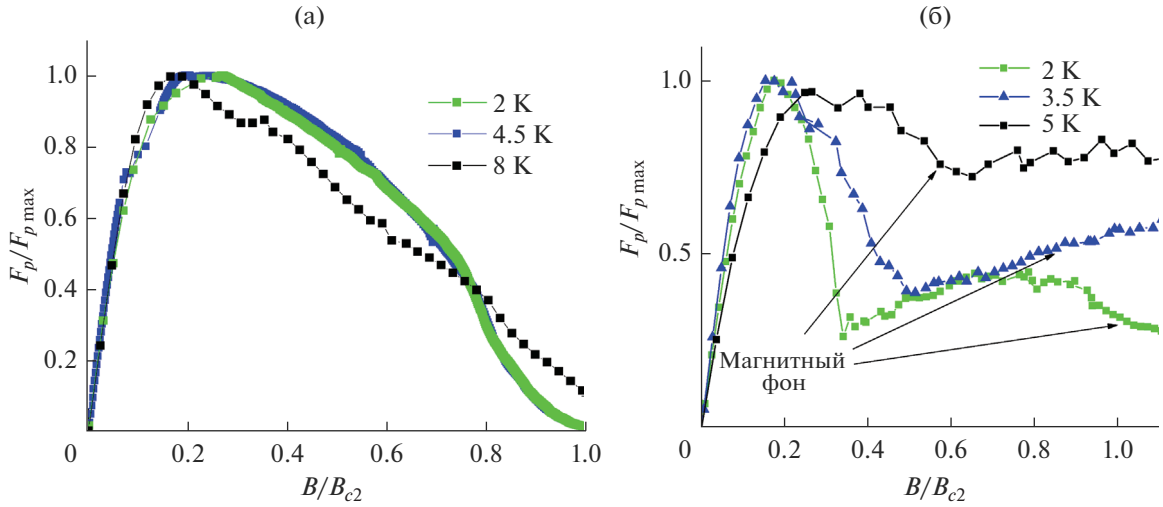

Рис. 6. Зависимости нормированной силы пиннинга от нормированного магнитного поля для сверхпроводников YRh_4B_4 (а), $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ (б).

определена из графика на вставке к рис. 5а). Ход кривой $J_c(B)$, представленной на рис. 5а, типичен для сверхпроводников 2-го рода с сильным пиннингом вихрей Абрикосова, обладающих дальним порядком взаимодействия и образующих упорядоченную вихревую структуру [16, 17].

В случае соединения $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ кривая плотности критического тока соответствует $J_c(B) \sim B^{-a}$, где $1.0 < a < 1.2$. Показатель степени a определен из графика на вставке к рис. 5б. Величина a, установленная для $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$, также указывает на сильный пиннинг вихрей Абрикосова, который возникает в данном случае вследствие насыщения центров пиннинга вихрями или наличия колонарных (протяженных) дефектов [16, 17].

Из анализа данных рис. 5 следует, что наиболее высокие $J_c \sim 850$ А/см^2 (при $T \sim 2$ K) наблюдаются у немагнитного сверхпроводника YRh_4B_4.

Это объясняется тем, что у тройного борида иттрия более высокая T_c, а величина критической температуры накладывает ограничения на предельную (возможную) величину критического тока, поскольку $J_c \sim \Delta$ (Δ – величина энергетической щели), а $\Delta \sim T_c$ [2]. Конечно, YRh_4B_4 и $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ – сверхпроводники 2-го рода, а у таких сверхпроводников J_c существенно зависит от величины силы пиннинга, которая является структурно чувствительным параметром. В качестве центров пиннинга могут выступать межзеренные границы, дислокации, точечные дефекты. Дополнительные центры пиннинга могут формироваться и на мелкодисперсных примесных фазах, которые, как отмечалось выше, в небольших количествах содержались в образцах. Для более детального анализа центров пиннинга требуются дополнительные микроскопические исследования, а также довольно “тонкие” эксперименты по декорированию магнитного потока. Отметим, что в случае сверхпроводника $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ возможно образование центров пиннинга на магнитных дефектах. Таким образом, J_c сверхпроводников 2-го рода определяется как их электрофизическими параметрами, так и особенностями микроструктуры.

На рис. 6 представлена зависимость приведенной силы пиннинга $F_p/F_{p\,max}$ от величины приведенного магнитного поля B/B_{c2}. Согласно теории, предложенной Крамером и Дью-Хугсом [18, 19], сила пиннинга может нормироваться в единую кривую (выполняется “закон подобия”) согласно формуле

$$f_p(h_p) \sim h_p(1-h)^q, \quad (1)$$

где $f_p = F_p/F_{p\,max}$, $h_p = B/B_{c2}$.

Значения параметров p и q зависят от характера центров пиннинга: точечные, двумерные или объемные. Теоретически описаны шесть основных функций $f(h)$, каждая из которых соответствует определенному механизму пиннинга [19]. Оценку силы пиннинга можно провести из известного соотношения: $F_p = J_c B$, где J_c – плотность критического тока, B – величина приложенного внешнего магнитного поля [1, 2].

В случае немагнитного сверхпроводника YRh_4B_4 кривые приведенной силы пиннинга (рис. 6а) при низких температурах 2.0 и 4.5 K довольно хорошо ложатся одна на другую, т.е. выполняется “закон подобия”. Положение пика h_p ($h_p \sim 0.2$)

указывает на то, что поверхностные дефекты играют определяющую роль в пиннинге вихрей в YRh_4B_4 [20]. При более высокой температуре ~8.0 K наблюдается отклонение от "закона подобия". Возможно, это связано с малым количеством сверхпроводящей фазы в образце при T ~ 8.0 K.

Зависимость приведенной силы пиннинга от величины приведенного магнитного поля для $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ (рис. 6б) существенно отличается от аналогичных зависимостей у классических аналогов. Так, если до величины приведенного магнитного поля ~0.2 "закон подобия" выполняется, то в больших магнитных полях $F_p/F_{p\ \max}$ очень сильно отличается от "стандартных" зависимостей. Это может быть связано с тем, что в $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ магнитные области могут давать дополнительные центры пиннинга. В нашем случае $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ в качестве магнитных дефектов (дополнительных центров пиннинга) могут выступать магнитные ионы соединения, локализованные в узлах решетки, о которых упоминалось выше. По порядку величины такие микроскопические образования соответствуют длине когерентности ξ ~ 10 Å в пределе "грязного сверхпроводника" [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы электрофизические и теплофизические свойства сверхпроводников YRh_4B_4 и $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$.

Установлено, что YRh_4B_4 – классический сверхпроводник (T_c ~ 10 K), тогда как в случае $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ (T_c ~ 6 K) сверхпроводимость возникает на фоне ферримагнетизма (точка магнитного фазового перехода ~22–23 K).

С использованием модели Бина для образцов YRh_4B_4 и $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ по кривым магнитного момента от поля $M(B)$ рассчитаны зависимости $J_c(B)$ при температурах ниже критической. Наиболее высокие J_c ~ 850 А/см^2 (при T ~ 2 K) установлены для немагнитного сверхпроводника YRh_4B_4.

Установлена зависимость плотности критического тока $J_c(B) \sim B^{-a}$, где параметр a находится в интервале от 0.42 до 0.47 для YRh_4B_4 и от 1.0 до 1.2 для $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$, что типично для сверхпроводников с сильным пиннингом.

Показано, что в случае немагнитного сверхпроводника YRh_4B_4 зависимость приведенной силы пиннинга $F_p/F_{p\ \max}$ от величины приведенного магнитного поля – B/B_{c2} следует "закону подобия". У магнитного сверхпроводника $HoRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ при $h_p > 0.2$ наблюдается существенное отклонение от "закона подобия", что может быть связано с магнитной подсистемой сверхпроводника, которая дает новые центры пиннинга на магнитных дефектах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по государственному заданию № 007-00129-18-00, при поддержке РФФИ (проект # 19-02-00888).

Измерения проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Буккель В.* Сверхпроводимость. М.: Мир. 1975. С. 366.
2. *Шмидт В.В.* Введение в физику сверхпроводников. М.: МЦНМО, 2000. С. 402.
3. *Jung S.-G., Kang J.-H., Park E. et al.* Enhanced Critical Current Density in the Pressure-Induced Magnetic State of the High-Temperature Superconductor FeSe // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 16385.
4. *Chevrel R., Sergent M., Prigent J.* Sur de Nouvelles Phases Sulfurées Ternaires du Molybdène // Solid State Chem. 1971. V. 3. № 4. P. 515–519.
5. *Matthias B.T., Marezio M., Corenzwit E., Cooper A.S., Barz H.E.* High-Temperature Superconductors, the First Ternary System // Science. 1972. V. 175. № 4029. P. 1465–1466.
6. *Fertig W.A., Johnston D.C., DeLong L.E., McCallum R.W., Maple M.B., Matthias B.T.* Destruction of Superconductivity at the Onset of Long-Range Magnetic Order in the Compound $ErRh_4B_4$ // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. № 17. P. 987–990.
7. *Hamaker H., Woolf L., MacKay H., Fisk Z., Maple M.B.* Possible Observation of the Coexistence of Superconductivity and Long-Range Magnetic Order in $NdRh_4B_4$ // Solid State Commun. 1979. V. 31. № 3. P. 139–144.
8. *Maple M.B., Fischer O.* Superconductivity in Ternary Compounds II. Superconductivity and Magnetism. N.Y.: Springer-Verlag, 1982. P. 308.
9. *Deaver J., Deaver B.S., Ruvalds J.* Nato ASI Subseries B: Advances in Superconductivity. N.Y.: Springer, 1983. P. 529.
10. *Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П.* Аномальный рост верхнего критического поля при магнитном упорядочении сверхпроводника $DyRh_4B_4$ // ДАН. 2009. Т. 426. № 5. С. 613–613.
11. *Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П.* Особенности фазовых переходов магнитного сверхпроводника $Dy_{0.8}Y_{0.2}Rh_4B_4$ // Металлы. 2010. № 3. С. 79–83.
12. *Bean C.P.* Magnetization of Hard Superconductors // Phys. Rev. Lett. 1962. V. 8. P. 250.
13. *Bean C.P.* Magnetization of High-Field Superconductors // Rev. Mod. Phys. 1964. V. 36. P. 31.

14. *Бурханов Г.С., Лаченков С.А., Хлыбов Е.П., Куликова Л.Ф.* Изменение сверхпроводящих свойств соединения $DyRh_{3.8}Ru_{0.2}B_4$ под влиянием собственной магнитной подсистемы // Металлы. 2012. № 3. С. 105–109.

15. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела Т. 2. М.: Мир, 1979. С. 422.

16. *Ohtake F. et al.* The Effect of 320 MeV Au Irradiation in K-Doped Ba-122 // Phys. Procedia. 2014. V. 58. P. 122–125.

17. *Kwok W.-K. et al.* Vortices in High-Performance High-Temperature Superconductors // Rep. Prog. Phys. 2016. V. 79. P. 116501.

18. *Edward J.K.* Scaling Laws for Flux Pinning in Hard Superconductors // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 1360.

19. *Dew-Hughes D.* Flux Pinning Mechanisms in Type II Superconductors // Philos. Mag. 1974. V. 30. P. 293.

20. *Michael R., Koblischka M.R., Muralidhar M.* Pinning Force-Scaling Analysis of Fe-Based High-Tc Superconductors // Int. J. Mod Phys. B. 2016. V. 30. № 32. P. 1630017.