Der Entropieverlauf in Supraleitern mit magnetischer Zulegierung

Autor(en): **Müller, Jean / Risi, Marcel**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **33 (1960)**

Heft V

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-113084

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Der Entropieverlauf in Supraleitern mit magnetischer Zulegierung

Jean Müller und **Marcel Risi**
Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich

Summary. For superconductors in which ions with a non vanishing spin are dissolved, a first order transition from the superconducting to the normal state (without magnetic field) has been predicted theoretically. The measurement of the specific heat of a lanthanum-gadolinium mixed crystal shows, however, that no latent heat occurs at the critical temperature.

Einleitung

Der Einfluss der Austauschwechselwirkung zwischen den supraleitenden Elektronen und eingelagerten paramagnetischen Ionen wurde von SUHL, MATTHIAS[1]) und von BALTENSPERGER[2]) nach der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER und einem Modell von HERRING behandelt. Die in zweiter Ordnung Störungstheorie durchgeführten Rechnungen führen auch ohne äusseres Magnetfeld zu einer endlichen Entropiedifferenz zwischen Normal- und Supraleiter am Sprungpunkt. Die Gültigkeit einer störungstheoretischen Behandlung des Phasenüberganges ist allerdings problematisch[1]). MATTHIAS, SUHL und CORENZWIT[3]) untersuchten Legierungen zwischen Lanthan und seltenen Erden und bestimmten im Falle La–Gd die Abhängigkeit der supraleitenden kritischen Temperaturen und der ferromagnetischen Curiepunkte von der Konzentration. Dieser experimentelle Befund stimmt mit dem störungstheoretisch berechneten Verlauf[2]) befriedigend überein. In der vorliegenden Arbeit wurde die spezifische Wärme einer La–Gd-Mischkristallprobe im Temperaturgebiet der supraleitenden Umwandlung gemessen.

Abschätzung der latenten Wärme

Figur 1 zeigt den von BALTENSPERGER berechneten Temperaturverlauf der Entropiedifferenzen bei verschiedener Störung durch die Austauschwechselwirkung. Die Temperaturen sind relativ zur kritischen Temperatur des ungestörten Supraleiters aufgetragen; der Kopplungsparameter K enthält die Stärke der Wechselwirkung und die Konzentration der magnetischen Ionen. Zur Abschätzung des zu erwartenden Entropie-

sprunges für einen bestimmten K-Wert genügt ein Vergleich mit der maximalen Entropiedifferenz (im Magnetfeld) des ungestörten Supraleiters.

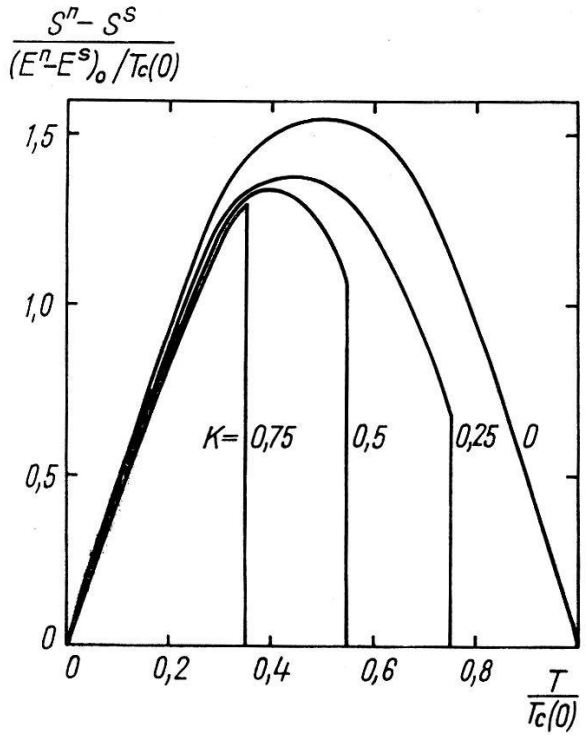

Fig. 1
Entropiedifferenzen gestörter Supraleiter nach BALTENSPERGER

Nach dem einfachen GORTER-CASIMIR-Modell[4]) (Abweichungen hievon sind im vorliegenden Fall unwesentlich) beträgt die Entropiedifferenz pro Mol

$$S_n - S_s = 2\,\mu_0\,V_M\,\frac{H_0^2}{T_c^2}\cdot T\left[I - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right], \tag{1}$$

deren Maximum somit

$$(\Delta S)_{max.} = \frac{4\sqrt{3}}{9}\,\mu_0\,V_M\,\frac{H_0^2}{T_c}. \tag{2}$$

H_0 bedeutet dabei das kritische Feld am absoluten Nullpunkt, V_M das Molvolumen und μ_0 die Induktionskonstante. Nach Einführung des Temperaturkoeffizienten γ der normalen spezifischen Elektronenwärme ergibt sich

$$(\Delta S)_{max.} = \frac{2\sqrt{3}}{9}\cdot\gamma\cdot T_c\,(O)\,. \tag{3}$$

Bezeichnet schliesslich α_K den Bruchteil des zu erwartenden Entropiesprungs für den gestörten Supraleiter von der maximalen Differenz im ungestörten Fall, so wird die latente Wärme (für $H = 0$)

$$Q = \alpha_K\cdot\frac{2\sqrt{3}}{9}\cdot\gamma\cdot T_c\,(O)\cdot T_c\,(K)\,. \tag{4}$$

Resultate und Schlussfolgerung

Die Herstellung der Lanthan-Gadoliniumprobe erfolgte in einer Vakuum-Zonenschmelzanlage[5]). Etwa 1/10 Mol Lanthan mit 0,5% Gadolinium wurden im wassergekühlten, versilberten Cu-Tiegel durch Hochfrequenzheizung erschmolzen und während mehrerer Zonendurchgänge homogenisiert. Mit Hilfe einer empfindlichen Apparatur[6]) war eine präzise kalorimetrische Messung der spezifischen Wärme im Heliumbereich trotz der relativ kleinen Substanzmenge möglich. Figur 2 zeigt den Temperaturverlauf der Molwärme des Mischkristalls, zusammen mit der

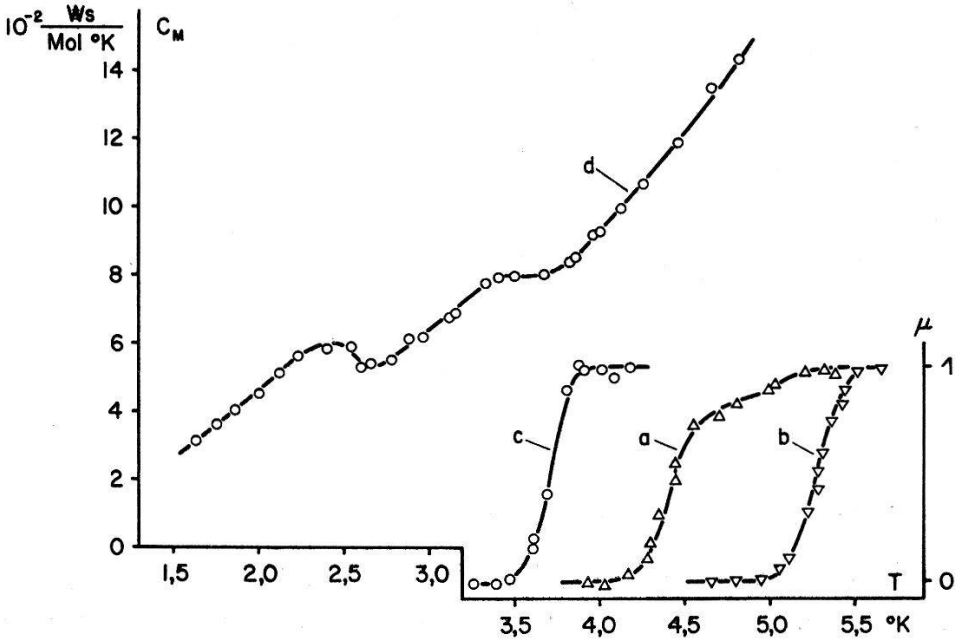

Fig. 2
Magnetische Umwandlungen von La-Ausgangsmetall (*a*), La zonengeschmolzen (*b*) und La + 0,5% Gd (*c*) sowie spezifische Wärme von La + 0,5% Gd (*d*).

magnetisch beobachteten Umwandlung. Vergleichsweise wurde die letztere auch für das Lanthan-Ausgangsmetall, ferner für auf dieselbe Weise wie die Legierung zonengeschmolzenes Lanthan gemessen. Die beiden kalorimetrisch sichtbaren Umwandlungen entsprechen den Sprungpunkten der koexistierenden kubischen und hexagonalen Phase. Im Hinblick auf die ausführlichen Untersuchungen von BERMAN, ZEMANSKY und BOORSE[7]) an reinem Lanthan wurden keine Versuche unternommen, einen kristallographisch einphasigen Mischkristall zu erzeugen. Bemerkenswert ist, dass durch magnetische Beobachtung nur die obere Umwandlung, bei etwa 3,7° K, wahrgenommen wird. Für die letztere ergeben sich aus den experimentellen Daten nach der Bedeutung von Gleichung (4) Werte von $K \sim 1/3$, $\alpha_K \sim 0{,}5$ und $Q \sim 4 \cdot 10^{-2}$ Ws/Mol. Auch unter Berücksichtigung der Tatsache, dass eine Energie dieser Grössenordnung auf die beiden Umwandlungen zu verteilen wäre, ist dies

mit der Messung unvereinbar. Die Phasenumwandlung kann deshalb nicht im Sinne von Figur 1 erster Ordnung sein.

In Figur 3 ist die spezifische Wärme von La-Gd mit derjenigen von reinem Lanthan nach BERMAN *et al.* verglichen. Daraus ist ersichtlich,

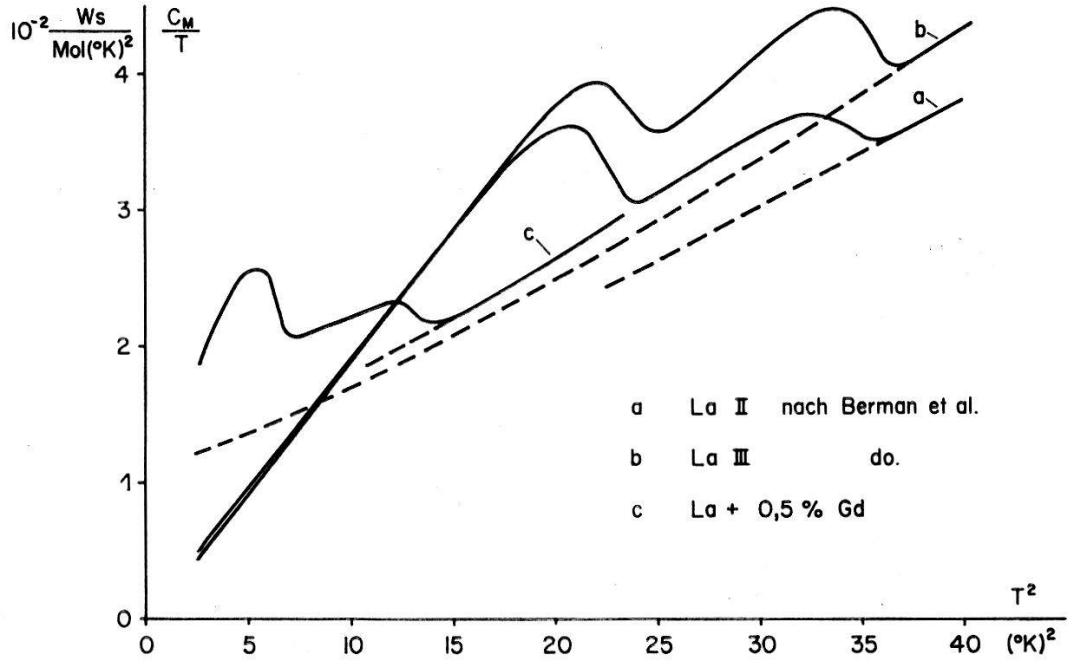

Fig. 3
Spezifische Wärme von La und La + 0,5% Gd
Die gestrichelten Kurven entsprechen der Messung im Magnetfeld

dass der Koeffizient γ des Elektronenanteils durch den Einbau von wenig Gadolinium nicht in signifikanter Weise verändert wird, was auch der theoretischen Erwartung entspricht.

Das Nichtauftreten eines Entropiesprunges lässt die Anwendbarkeit der Störungstheorie auf Probleme dieser Art fragwürdig erscheinen. Immerhin wäre es wünschenswert, den exakten Verlauf der Entropie am Sprungpunkt eines gestörten Supraleiters zu verfolgen, in dem die Komplikation der kristallographisch bedingten doppelten Umwandlung wegfällt.

Wir danken Herrn Professor G. BUSCH für seine Unterstützung, Herrn Dr. W. BALTENSPERGER für wertvolle Diskussionen und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Hilfe.

Literatur

[1]) H. SUHL und B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. *114*, 977 (1959).
[2]) W. BALTENSPERGER, Helv. Phys. Acta *32*, 197 (1959).
[3]) B. T. MATTHIAS, H. SUHL and E. CORENZWIT, Phys. Rev. Lett. *1*, 92 (1958).
[4]) D. SHOENBERG, Superconductivity, Cambridge University Press (1952), p. 194 ff.
[5]) M. RISI, Publikation erfolgt später.
[6]) JEAN MÜLLER, Tagung der Schweiz. Phys. Gesellschaft, Winterthur, Mai 1960; Helv. Phys. Acta *33*, 514 (1960).
[7]) A. BERMAN, M. W. ZEMANSKY und H. A. BOORSE, Phys. Rev. *109*, 70 (1958).