Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 32 (1959)

Heft: III

Artikel: Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen eines Supraleiters und paramagnetischen Ionen

Autor: Baltensperger, Walter

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-113004

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 10.12.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen eines Supraleiters und paramagnetischen Ionen*)

von **Walter Baltensperger**

(Laboratorium für Festkörperphysik, ETH, Zürich)

(26. III. 1959)

Summary. Effects due to the exchange interaction between superconducting electrons and dissolved paramagnetic ions are studied, using the theory of BARDEEN, COOPER, and SCHRIEFFER for the electrons, and the model of HERRING for the interaction. The critical temperature of the superconductor decreases almost linearly with the concentration of the ions. The phase transition is of the first kind. In the normal state the system is ferromagnetic with a Curiepoint proportional to the concentration. The theory is compatible with the measurements of MATTHIAS, SUHL, and CORENZWIT on La alloyed with rare earths, and those of JEAN MÜLLER on V with transition metals. In a range of concentrations the superconductor, having disordered ionspins, makes a transition into a normal ferromagnetic phase at low temperatures. This will not happen, if the superconductor has a spin susceptibility in accordance to the measurements of REIF, because this allows an ordering of the spins.

1. Einleitung

Die nachstehenden *experimentellen* Tatsachen zeigen, dass eine Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen eines Supraleiters und eingelagerten paramagnetischen Ionen besteht.

Ferromagnetische und *antiferromagnetische* Metalle werden nicht supraleitend. Nach PINES[1]) und WONSOWSKIJ und SWIRSKIJ[2]) ist dies eine Folge der Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den Elektronen der teilweise gefüllten inneren Schalen. Das Übergangsmetall Vanadium ist supraleitend; die 3d-Schalen seiner Atome sind nach den Messungen der Neutronenstreuung von WILKINSON und SHULL[3]) leer.

BUCKEL und HILSCH[4]), OPITZ[5]) und BARTH[6]) fanden, dass supraleitende *Filme* von Sn, In oder Bi, die auf kalter Unterlage zusammen mit Bruchteilen eines Atomprozentes von Fe, Cr oder Mn aufgedampft wurden, stark erniedrigte Sprungtemperaturen haben.

MATTHIAS, SUHL und CORENZWIT[7]) untersuchten *Legierungen* zwischen dem Supraleiter Lanthan und *seltenen Erden*. Die Sprungpunkte der Proben verringern sich linear mit der Konzentration, wobei die Abnahme

*) Auszug aus einer Habilitationsschrift, welche in der Bibliothek der ETH eingesehen werden kann.

vom Spin der gelösten Ionen und nicht von deren magnetischem Moment abhängt. (Siehe Fig. 7). Proben mit mehr als 2,5% Gd sind normalleitend ferromagnetisch (Fig. 8). Analoge Messungen[8]) wurden an Legierungen zwischen dem Supraleiter $CeRu_2$ und $PrRu_2$ oder $GdRu_2$ durchgeführt.

BUSCH und JEAN MÜLLER[9–11]) lösten *Übergangsmetalle* und Cu in Vanadium. Bei Cr, Mn, Fe, Co und Ni lässt die Abnahme des Sprungpunktes auf eine Spinwechselwirkung schliessen. An normalleitenden V–Fe-Legierungen wurde die Spinsuszeptibilität gemessen, die als Funktion der Temperatur ein Maximum aufweist.

Eine *theoretische Beschreibung* dieser Effekte wird sich auf die Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und den eingelagerten Ionen stützen. In einer früheren Mitteilung[12]) wurde deren Einfluss auf die Supraleitung im Rahmen der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER[13]) bei idealisierten Annahmen über die Anordnung der Ionen behandelt. HERRING[14]) entwarf ein Modell, das die ungeordnete Verteilung der Ionen berücksichtigt und führte seine Theorie bis zu einer Abschätzung der Differenz der Energieänderungen von Normal- und Supraleiter im Grundzustand. ANDERSON und LEGVOLD[15]) suchten die Abnahme der Sprungtemperatur durch einen Zusatz zum effektiven Potential V der Theorie von B. C. S.[13]) darzustellen, der aber nach SUHL und MATTHIAS[16]) nicht für den grossen Effekt verantwortlich sein kann.

In dieser Arbeit wird das Modell von HERRING nach der Störungstheorie von B. C. S. ausgewertet. Daraus ergeben sich die Abnahme des Sprungpunktes, die Temperaturabhängigkeit des kritischen Feldes und die Übergangswärme an der Phasengrenze. Eine ferromagnetische Ordnung der Ionenspins nach dem Modell von ZENER[17]) und OWEN, BROWNE, KNIGHT und KITTEL[18]) tritt im Normalleiter auf, nicht aber im Supraleiter. Die Berechnung der Grenze zwischen dem supraleitenden und dem normalleitend ferromagnetischen Gebiet vervollständigt das Phasendiagramm. Die betrachteten Störungen führen zu wesentlich verschiedenen Ergebnissen, wenn der Spinsuszeptibilität des Supraleiters nicht die Theorie von B. C. S., sondern die Messresultate von REIF[19]) zugrundegelegt werden.

2. Grössenordnungen verschiedener Wechselwirkungen

In einem freien Atom oder Ion, dessen teilweise gefüllte innere Schale einen Spin S und dessen Valenzschale einen Spin s tragen, richtet die *Austauschwechselwirkung*, welche sich durch einen Energieterm $-J(\boldsymbol{s}\cdot\boldsymbol{S})$ darstellen lässt, die Spins im Grundzustand parallel. Aus der Energieanregung zum antiparallelen Zustand $\Delta E = Js(2S+1)$ (es sei $s \leqslant S$)

ergibt sich für das Beispiel eines freien Fe^{+}-Ions nach spektroskopischen Daten ($\Delta E = 0{,}99$ eV, $S = 2$, $s = \frac{1}{2}$) für J den Wert $J = 0{,}39$ eV. Nach ZENER[20]) wird im Metall infolge der Kompression der Atome J grösser. Die Austauschwechselwirkung eingelagerter Ionen auf die Leitungselektronen kann deshalb selbst bei Verdünnungen 10^{-4} im Gebiet der Heliumtemperaturen einen Einfluss ausüben.

Um die Bedeutung der *magnetischen Wechselwirkung* für die Supraleitung abzuschätzen weist BARTH[6]) darauf hin, dass die Energie des Magnetfeldes eingelagerter Ionen schon bei einer Konzentration 10^{-4} von der Grössenordnung der Differenz der freien Energien der normalen und supraleitenden Phase ist. Im supraleitenden Zustand wird jedoch nur das Feld, welches weiter als die Eindringtiefe λ von einer Quelle entfernt ist, wesentlich abgeschirmt, so dass nur dieses in die Bilanz der freien Energien eingeht. An einem Ortspunkt stammt das unterdrückte Feld von den Quellen, welche ausserhalb einer Kugel vom Radius λ liegen. Für parallel gerichtete Momente wäre sein Wert $H = (1/3)\ H_s$, wo 1/3 den Lorentzschen Faktor und H_s das Sättigungsfeld darstellt. Für eine Eisenkonzentration von 3% würde $H = (1/3) \cdot 0{,}03 \cdot 23000$ Gauss $= 230$ Gauss vergleichbar mit kritischen Feldern. Wenn die Momente ungeordnet sind, wird H jedoch vernachlässigbar klein.

3. Darstellung der Austauschwechselwirkung für Ungeordnete Ionen

Das nachfolgende Modell stammt von HERRING[14]). Für die Leitungselektronen bilden die Ionen ein spinabhängiges Potential, das durch räumliche δ-Funktionen idealisiert wird. (Fig. 1.)

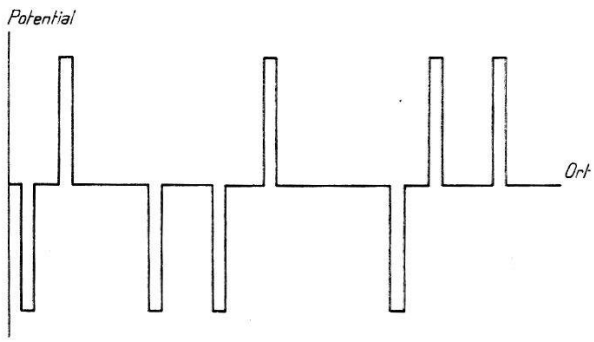

Fig. 1
Potential für ein Leitungselektron von gegebenem Spin.

$$-\sum_i \sum_c J\Omega_0\,(\boldsymbol{s}_c \cdot \boldsymbol{S}_i)\ \delta(\boldsymbol{r}_c - \boldsymbol{R}_i) \tag{1}$$

$\boldsymbol{s}_c, \boldsymbol{r}_c =$ Spin und Ort des Leitungselektrons c,
$\boldsymbol{S}_i, \boldsymbol{R}_i =$ Spin und Ort des Ions i,
$\Omega_0 =$ Atomvolumen $= V/N$.

Das Potential wird nach FOURIER analisiert

$$\tfrac{1}{2} J \Omega_0 \sum_i \boldsymbol{S}_i \, \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_i) = \sum_{\boldsymbol{q}} \boldsymbol{F}_{\boldsymbol{q}} \, e^{i \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r}} \tag{2}$$

$$\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{q}} = \frac{J}{2N} \sum_i \boldsymbol{S}_i \, e^{-i \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_i} \tag{3}$$

$$|\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{q}}|^2 = \frac{J^2}{4N^2} \sum_i (\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_i) + \frac{J^2}{4N^2} \sum_{i \neq j} (\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_j) \, e^{i \boldsymbol{q} \cdot (\boldsymbol{R}_j - \boldsymbol{R}_i)} . \tag{4}$$

Für $q \neq 0$ und ungeordnete Positionen und Spins wird im Mittel der zweite Term vernachlässigbar. Im ersten Term wird $(\boldsymbol{S}_i \cdot \boldsymbol{S}_i) = S(S+1)$ gesetzt. Sei N_I die Zahl der eingelagerten Ionen, so ist

$$|\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{q}}|^2 = \frac{J^2 N_I}{4N^2} S(S+1) . \tag{5}$$

Falls aber die Ionenspins eine ferromagnetische Ordnung enthalten, so wird der Term $q = 0$

$$\boldsymbol{F}_0 = \frac{J}{2N} \sum_i \boldsymbol{S}_i \tag{6}$$

also, wenn $N_F S$ $(N_F \leqslant N_I)$ den resultierenden Gesamtspin darstellt

$$|\boldsymbol{F}_0|^2 = (J/2N)^2 N_F S (N_F S + 1) = (J N_F S/2N)^2 . \tag{7}$$

In (5) wirken die Ionen einzeln, in (7) kooperativ. Der ferromagnetische Term (7) wurde von FRÖHLICH und NABARRO[21]) behandelt.

In der Wechselwirkung $H_{\text{int}} = \sum_{\boldsymbol{q}} H_{\boldsymbol{q}}$ können die einzelnen Terme

$$H_{\boldsymbol{q}} = -2 \int \psi^* (\boldsymbol{r}) \, (\boldsymbol{s} \cdot \boldsymbol{F}_{\boldsymbol{q}}) \, e^{i \boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{r}} \, \psi(\boldsymbol{r}) \, d\boldsymbol{r} \tag{8}$$

unabhängig voneinander berücksichtigt werden, da die Phasen der $\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{q}}$ inkohärent sind.

Mit einer Entwicklung des Feldoperators $\psi(\boldsymbol{r})$ nach Blochwellen

$$\psi(\boldsymbol{r}) = V^{-\frac{1}{2}} \sum_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} \, e^{i \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{r}} \, u_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \, \eta_\sigma \tag{9}$$

und der Näherung $u_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} = u_{\boldsymbol{k}}$ wird

$$H_{\boldsymbol{q}} = -|\boldsymbol{F}_{\boldsymbol{q}}| \sum_{\boldsymbol{k}} (c^*_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\uparrow} c_{\boldsymbol{k}\downarrow} + c^*_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow}) \tag{10}$$

wenn die Quantisierungsrichtungsrichtung z senkrecht zu $\boldsymbol{F}_q$ (x-Richtung) gewählt wird, oder

$$H_q = -|\boldsymbol{F}_q| \sum_k (c^*_{k+q\uparrow} c_{k\uparrow} - c^*_{k+q\downarrow} c_{k\downarrow}) \tag{11}$$

wenn $\boldsymbol{F}_q$ in die z-Richtung gelegt wird.

4. Einfluss der ungeordneten Ionen auf den Phasenübergang des Supraleiters

Die Leitungselektronen passen sich der Störung (1) an, wobei sich die Energie verringert. Im supraleitenden Zustand besitzt das Elektronensystem eine erhöhte Steifheit, so dass die Energieabnahme im Normalzustand überwiegt, wodurch das Phasengleichgewicht verschoben wird.

Im Normalzustand ist die Störenergie in 2. Ordnung

$$\Delta_q E^n = 2|\boldsymbol{F}_q|^2 \sum_k \frac{f_k(1-f_{k+q})}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}} \tag{12}$$

wo f_k die Fermiverteilung bedeutet. Die Summe über alle $\boldsymbol{q}$ divergiert als Folge der unrealistischen δ-Funktionen. Für den Supraleiter divergiert die Störenergie in gleicher Weise, da für grosse Anregungen Normal- und Supraleiter sich nicht unterscheiden. In der Differenz $\Delta\,(E^n - E^s)$ werden die unrealistischen $\boldsymbol{q}$ eliminiert. Sie wurde von HERRING für den Grundzustand abgeschätzt.

Eine Störungsrechnung kann nach den Angaben von B. C. S. durchgeführt werden. In der Wechselwirkung

$$H_{int} = -|\boldsymbol{F}_q| \sum_{k\,k'} (c^*_{k'\uparrow} c_{k\downarrow} + c^*_{k'\downarrow} c_{k\uparrow}) \tag{13}$$

bildet die Summe über die 2. Glieder den Ausdruck

$$\tfrac{1}{2} \sum_{k\,k'} (c^*_{-k'\downarrow} c_{k\uparrow} + c^*_{-k\downarrow} c_{k'\uparrow}) \tag{14}$$

worin Terme, welche auf die Kohärenz von $\boldsymbol{k}\uparrow$, $-\boldsymbol{k}\downarrow$ empfindlich sind, zusammengefasst werden. Die Summe über die ersten Glieder ist gleich gross. Nach B. C. S. Tabelle II und Formeln 4.19, 4.21 und 4.22 ist die Störenergie in 2. Ordnung

$$\Delta E^s = -|\boldsymbol{F}_q|^2 \sum_{k\,k'} L(\varepsilon, \varepsilon') \tag{15}$$

wobei in $L(\varepsilon, \varepsilon')$ das untere Vorzeichen zu nehmen ist. Dasselbe Resultat

folgt auch aus (11). Die Differenz der Störenergie in Normal- und Supraleiter wird

$$\Delta (E^n - E^s) = -\nu_0^2 |\boldsymbol{F}_q|^2 \int_{-\infty}^{+\infty}\int d\varepsilon\, d\varepsilon' \left[\frac{f(\varepsilon') - f(\varepsilon)}{\varepsilon - \varepsilon'} - L(\varepsilon, \varepsilon')\right] \tag{16}$$

wo ν_0 die Niveaudichte an der Fermigrenze bedeutet. Nach B. C. S. Appendix C ist

$$\Delta (E^n - E^s) = -\pi^2 |\boldsymbol{F}_q|^2\, \nu_0^2\, \varepsilon_0(T)\, Th\left(\frac{\varepsilon_0(T)}{2\,kT}\right) \tag{17}$$

worin $\varepsilon_0(T)$ die Energielücke darstellt.

Eine dimensionslose Gleichung entsteht durch Division mit der ungestörten Energiedifferenz zwischen Normal- und Supraleiter im Grundzustand.

$$(E^n - E^s)_0 = \tfrac{1}{2} \cdot 1{,}75\, \nu_0\, \varepsilon_0(0)\, kT_c(0) \tag{18}$$

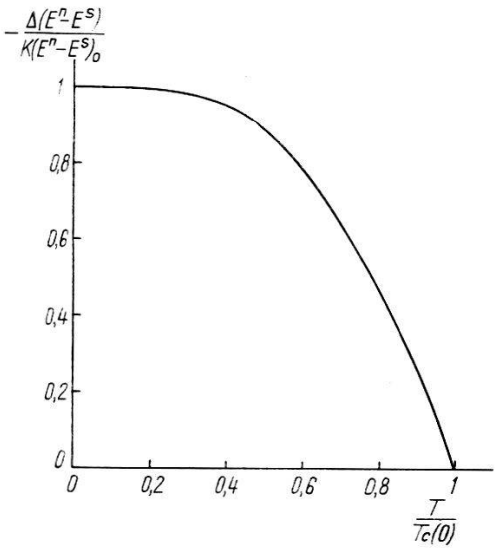

Fig. 2

Temperaturabhängigkeit der Differenz der Störenergien, welche durch die ungeordneten Ionen im normalen und supraleitenden Zustand verursacht werden.

$T_c(0)$ = Sprungpunkt des ungestörten Materials.

$$\frac{\Delta (E^n - E^s)}{(E^n - E^s)_0} = -K\, \frac{\varepsilon_0(T)}{\varepsilon_0(0)}\, Th\left(\frac{\varepsilon_0(T)}{2\,kT}\right). \tag{19}$$

K ist die dimensionslose Kopplungskonstante

$$K = \frac{\pi^2 J^2 S(S+1)\, \nu_0 N_I}{3{,}50\, kT_c(0)\, N^2}. \tag{20}$$

$\Delta (E^n - E^s)$ ist als Funktion der Temperatur in Fig. 2 aufgetragen.

Die Differenz der ungestörten *freien Energien*

$$F^n(T, 0) - F^s(T, 0) = H_c^2(T, 0)/8\pi \tag{21}$$

lässt sich aus B. C. S. Fig. 2 entnehmen. Im gestörten Material ist

$$F^n(T, K) - F^s(T, K) = F^n(T, 0) - F^s(T, 0) + \Delta(E^n - E^s). \tag{22}$$

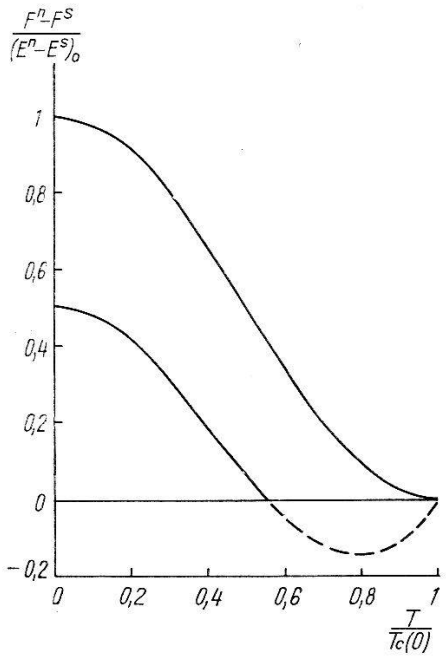

Fig. 3
Differenz der freien Energien für $K = 0$ und $K = 0{,}5$

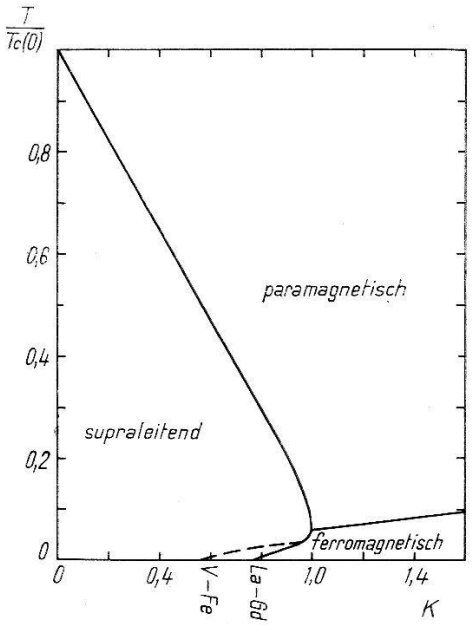

Fig. 4
Phasendiagramm. Die Grenze zwischen Supraleiter und ferromagnetischem Normalleiter ist substanzabhängig und wurde für Daten der Legierungen La–Gd und V–Fe eingetragen

Die *kritische Temperatur* $T_c(k)$ folgt aus der Bedingung

$$F^n(T_c, K) - F^s(T_c, K) = 0. \tag{23}$$

Für $T_c(K) \ll T_c(0)$ wird nach B. C. S. 3.43

$$T_c(K)/T_c(0) = 0{,}683\sqrt{1-K} \tag{24}$$

während in der Grenze $T_c(K) \to T_c(0)$ (B.C.S. 3.31, 3.53)

$$T_c(K)/T_c(0) = 1 - 0{,}88\,K. \tag{25}$$

Falls in K nur die Konzentration $C = N_I/N$ variiert, so ist die Abnahme der kritischen Temperatur im linearen Gebiet gegeben durch

$$dT_c/dC = -0{,}88\,T_c(0)\,K/C \tag{26}$$

$$= -2{,}49\,J^2\,S(S+1)\,\nu_0/kN. \tag{27}$$

Die *kritischen Magnetfelder* folgen aus der Gleichung $F^n - F^s = H_c^2/8\pi$. Die Fig. 5 zeigt, dass die Form der Kurve $H_c(T, K)/H_c(T, O)$ in Funktion von $[T/T_c(K)]^2$ sich mit K ändert, so dass also gestörte Proben das Ähnlichkeitsprinzip der Supraleiter nicht erfüllen.

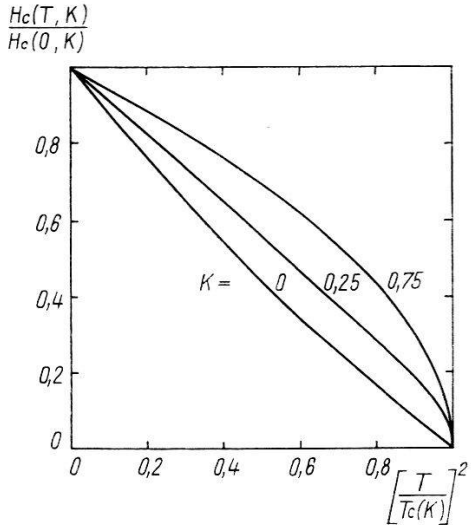

Fig. 5
Kritische Magnetfelder gestörter Supraleiter

Die *Entropiedifferenz* $S^n - S^s = -\partial/\partial T\,(F^n - F^s)$ wurde durch graphische Differenziation erhalten. Sie ist am Sprungpunkt endlich, so dass die Übergänge von erster Ordnung sind. Die *Energielücke* $\varepsilon_0(T)$ ist unter

dem Sprungpunkt dieselbe Temperaturfunktion, wie für das reine Material und geht beim Phasenübergang unstetig auf Null.

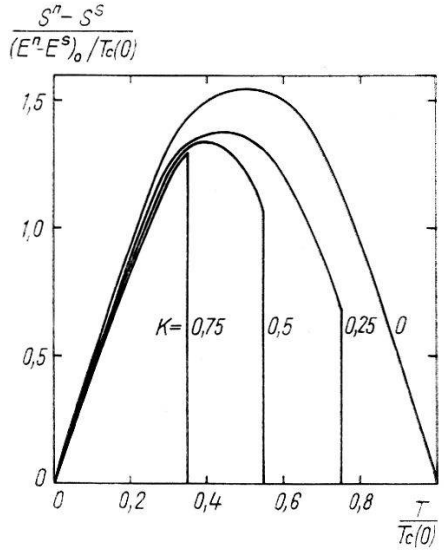

Fig. 6
Entropiedifferenzen gestörter Materialien. Der senkrechte Abfall misst die Übergangsentropie am Sprungpunkt

5. Ferromagnetische Ordnung der Ionen

Die ferromagnetische Ordnung der Ionen als Folge der Wechselwirkung mit den Leitungselektronen ist insbesondere von WONSOWSKIJ[22]), FRÖHLICH und NABARRO[21]), ZENER[17]) und OWEN, BROWNE, KNIGHT und KITTEL[18]) beschrieben worden. Nach (8) wirkt die Fourierkomponente $\boldsymbol{F_0}$ auf die Elektronenspins in gleicher Weise, wie ein Magnetfeld $\boldsymbol{H} = -\boldsymbol{F_0}/\mu_B$. Sei χ die Spinsuszeptibilität der Elektronen, so führt die Ordnung der Ionen zu einer Energieverminderung

$$E_F = -\frac{1}{2}\chi H^2 = -\frac{\chi F_0^2}{2\mu_B^2} = -\frac{\chi J^2 S^2 N_F^2}{8\mu_B^2 N^2}\,. \tag{28}$$

Auf die Ionenspins wirkt ein WEISS'sches Feld $-\partial E_F/\partial(N_F S) = \chi J^2 S N_F/4\mu_B^2 N^2$, so dass die Polarisierung der Ionen sich aus

$$\frac{N_F}{N_I} = B_S\left(\frac{\chi J^2 S^2 N_F}{\mu_B^2 4 N^2 k T}\right) \tag{29}$$

ergibt, wo B_S die Brillouinfunktion bedeutet. Die Polarisierung verschwindet bei der Curietemperatur

$$\Theta = \frac{\chi J^2 S(S+1) N_I}{12\mu_B^2 k N^2}\,. \tag{30}$$

Im *Normalleiter* beträgt die Pauli Spinsuszeptibilität $\chi = 2\,\mu_B^2\,\nu_0$, so dass

$$\Theta^n = \frac{\nu_0\,J^2\,S(S+1)\,N_I}{6\,k\,N^2}\,. \tag{31}$$

In Funktion von K wird

$$\Theta^n/T_c(0) = (1{,}75/3\,\pi^2)\,K = 0{,}059\,K\,. \tag{32}$$

In einem *Supraleiter nach der Theorie von B.C.S.* ist für χ^s die von YOSIDA[23]) berechnete Temperaturfunktion einzusetzen. Da stets $\chi^s/\chi^n \leqslant T/T_c(0)$ und $K < 1$, folgt für den Curiepunkt

$$\Theta^s = (\chi^s/\chi^n)\;0{,}059\,K\,T_c(0) \tag{33}$$

für jede Temperatur T

$$\Theta^s < 0{,}059\,T. \tag{34}$$

Es tritt also kein Ferromagnetismus auf.

6. Der Phasenübergang Supraleiter – ferromagnetischer Normalleiter

Die Phasengrenze T_u wird durch die Gleichheit der freien Energien bestimmt.

$$F^n(T_u, K) - F^s(T_u, K) + E_F^n - T_u[S_F - k\,N_I \ln(2\,S+1)] = 0 \tag{35}$$

$E_F^n = -\nu_0\,J^2\,S^2\,N_F^2/4\,N^2 =$ Energie der ferromagnetischen Ordnung im Normalleiter,

$S_F =$ Entropie der geordneten Ionen im Normalleiter,

$k\,N_I \ln(2\,S+1) =$ Entropie der ungeordneten Ionen.

Nach (18), (19) und (22) wird $T_u = 0$ für einen Wert K_0 der Kopplungskonstanten, wo

$$K_0 = \frac{1}{1+a} \qquad a = \frac{N_I\,S}{\pi^2\,1{,}75\,k T_c(0)\,\nu_0\,(S+1)}\,. \tag{36}$$

Wenn die Niveaudichte mit Hilfe der Sommerfeldrelation

$$\gamma = 2\,\pi^2\,k^2\,\nu_0/3$$

durch die spezifische Wärme der Elektronen ausgedrückt wird, entsteht der Ausdruck

$$K_0 = \frac{\sqrt{1+4\,b}-1}{2\,b} \qquad b = -\frac{0{,}335\,k\,N\,S}{(d\,T_c/d\,C)\,\gamma\,(S+1)}\,. \tag{37}$$

Die Tangente an die Phasengrenze für $T = 0$ wird durch das Gleichgewicht in $K_0 + dK$, dT bestimmt.

$$\frac{d(T_u/T_c(0))}{dK} = \frac{1{,}75\,(1+2a)\,S}{2\pi^2\,a\,(S+1)\ln(2S+1)}\,. \tag{38}$$

Tabelle I

Phasengrenze und deren Tangente für $T = 0$ nach Daten der Legierungen La–Gd und V–Fe

	$\frac{dT_c}{dC}$ (° K)	γ $\left(\frac{\text{Joule}}{\text{Mol °K}^2}\right)$	S	b	a	K_0	$\frac{d(T_u/T_c(0))}{dK}$
La–Gd	$-5{,}1\cdot 10^2$	$10\cdot 10^{-3}$	7/2	0,42	0,32	0,76	0,17
V–Fe	$-1{,}15\cdot 10^2$	$9\cdot 10^{-3}$	1	1,3	0,75	0,56	0,13

Für Fe in V ist die Konzentration bei K_0 ca. $C = 3\%$, so dass eine direkte Kopplung zwischen benachbart liegenden Ionen bereits einen Einfluss hat. Ein Fe-Ion ist mit der Wahrscheinlichkeit $W = (1 - C)^8 = 0{,}8$ frei von Fe-Nachbarn. Falls nächste Nachbarn antiferromagnetisch gekoppelt sind, erreicht die ferromagnetische Polarisation für $T = 0$ nur den Wert $N_F/N_I = W$. Die Energie E_F^n und der Parameter b multiplizieren sich mit W^2; die Phasengrenze erreicht $T = 0$ bei $K_0' = 0{,}66$.

Die Phasengrenze T_u hat mit $T_c(K)$ und $\Theta(K)$ einen Punkt gemeinsam, in welchem die freien Energien der drei Phasen gleich sind. Die Tangente an das supraleitende Gebiet ist im Dreiphasenpunkt stetig; der Curiepunkt stellt ja einen Phasenübergang zweiter Ordnung dar, so dass der Ferromagnetismus in der Nähe der Curietemperatur nur quadratische Zusätze zur freien Energie liefert.

Die *Übergangsentropie* im Dreiphasenpunkt ist

$$S^n - S^s = \gamma\, T_3\,, \tag{39}$$

da das supraleitende Elektronensystem für $T_3 = 0{,}059\ T_c(0)$ angenähert entropiefrei ist, während die Entropie des Ionensystems sich beim Übergang nicht ändert. In T_3 geht beim Abkühlen der Normalleiter in den Supraleiter über. Für Temperaturen $T \ll T_3$ hat der Supraleiter infolge der ungeordneten Ionenspins die höhere Entropie.

$$S^n - S^s = -\,k\,N_I \ln(2S+1)\,. \tag{40}$$

Diesmal geht das System beim Abkühlen aus dem supraleitenden in den normalleitend ferromagnetischen Zustand über.

Tabelle II

Übergangsentropien an den Endpunkten der Phasengrenze Supraleiter – ferromagnetischer Normalleiter

	T_3	$S^n - S^s$ $T \ll T_3$	$S^n - S^s$ $T = T_3$
	°K	Joule/Mol °K	
La–Gd	0,34	$3 \cdot 10^{-3}$	– 0,13
V–Fe	0,31	$3 \cdot 10^{-3}$	– 0,21

Für $T \ll \Theta(K) = 0{,}059\, K\, T_c(0)$ ist das kritische Magnetfeld kleiner als in Fig. 5 eingetragen ist, da die freie Energie des Normalleiters durch die ferromagnetische Ordnung reduziert wird. An der Phasengrenze T_u ist $H_c = 0$.

7. Supraleiter mit der Spinsuszeptibilität nach Reif

Bisher wurde der Supraleiter nach der Theorie von B.C.S. beschrieben. Diese steht jedoch im Widerspruch zu den Messungen der Knight-Verschiebung von Reif[19]), nach welchen die Spinsuszeptibilität des Supraleiters für $T \ll T_c(0)$ den Wert

$$\chi^{s\prime} \approx \tfrac{2}{3}\, \chi^n \tag{41}$$

annimmt. Heine und Pippard[24]) schlagen vor, dass die Theorie entsprechende Änderungen erfahren soll. Die hier untersuchten Effekte sind empfindlich auf solche Modifikationen, was aus den folgenden Überlegungen hervorgeht.

a) Wenn in einer geänderten Theorie der Supraleitung der Operator H_0 (10) für $q = 0$ zu einer Störenergie (28) mit $\chi = \chi^{s\prime}$ anstatt χ^s führt, so ist zu erwarten, dass auch der Operator $H_{\text{int}} = \sum_q H_q$ zu einer vergrösserten Störung Anlass gibt. Es bedarf dann einer stärkeren Einwirkung um denselben Wert für die Differenz $\Delta(E^n - E^s)$ zu erreichen.

b) Der Supraleiter selbst gestattet einen Ferromagnetismus mit einer Curietemperatur

$$\Theta' \approx \tfrac{2}{3}\, 0{,}059\, K\, T_c(0) = 0{,}04\, K\, T_c(0)\,. \tag{42}$$

Die Magnetfelder der Ionen werden durch die Supraströme abgeschirmt ausser in Randschichten von der Grösse der Eindringtiefe. In der spezifischen Wärme tritt aber die rasche Abnahme der Spinentropie unter dem Curiepunkt zutage.

c) Für $T \ll \Theta'$ sind demnach die Ionen sowohl im supraleitenden wie auch im normalleitenden Zustand der Leitungselektronen geordnet. Da folglich die Entropiedifferenz zwischen den beiden Phasen verschwindet, wird die Tangente an die Phasengrenze in diesem Temperaturbereich senkrecht. Die starke Einschiebung des normalleitenden Gebietes unter das supraleitende im Phasendiagramm tritt nicht auf.

8. Vergleich mit experimentellen Resultaten

a) Nach (27) wird eine Abnahme der kritischen Temperatur proportional $S(S+1)$ erwartet. Eine solche Abnahme ist in Fig. 7 zusammen mit den Messwerten von MATTHIAS *et al.*[7]) dargestellt. Der Vergleich setzt allerdings die Konstanz von J für alle seltenen Erden voraus.

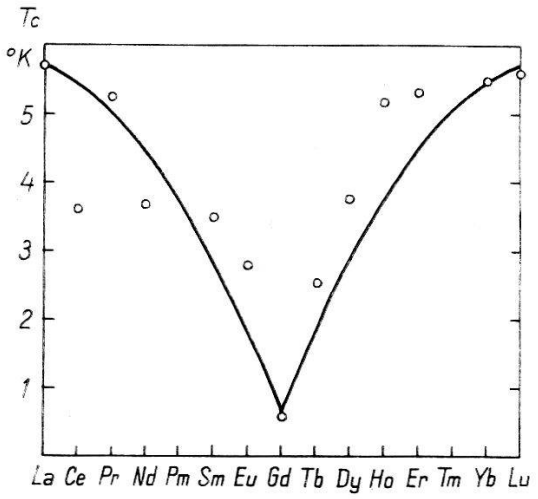

Fig. 7

Vergleich der experimentellen Abnahme des Sprungpunktes für 1% Zulegierung seltener Erden zu La mit der Kurve $c\,S(S+1)$, wo c der Abnahme bei Gd angepasst ist

b) Fig. 8 zeigt die von MATTHIAS *et al.* an La–Gd-Legierungen gemessenen Sprung- und Curietemperaturen zusammen mit der theoretischen Kurve. Eine grobe Verträglichkeit ist vorhanden, wenn auch der starke Anstieg von Θ für 10% Gd nicht erklärt ist. JEAN MÜLLER findet bei den Legierungen von Vanadium mit Übergangsmetallen ebenfalls einen linearen Abfall von T_c mit der Konzentration. Für die normalleitenden V–Fe-Proben sind die Konzentrationen so gross, dass die Mehrzahl der

Fe-Ionen wieder ein Fe-Ion unter den nächsten Nachbarn hat. Die Proben zeigen nicht ein eindeutig ferromagnetisches Verhalten.

c) Aus (27) und der nach der Sommerfeldrelation bestimmten Niveaudichte ergeben sich für J die experimentellen Werte 0,025 eV für La–Gd und 0,03 eV für V–Fe. Sie sind eine Grössenordnung kleiner als die spektroskopischen Werte.

d) Ebenso geringe *s-d*-Austauschenergien wurden von OWEN *et al.*[18][25]) an Cu–Mn-Legierungen festgestellt. Die theoretischen Arbeiten von RUDERMAN und KITTEL[26]), KASUYA[27]), YOSIDA[28]) und PRATT[29]) lassen

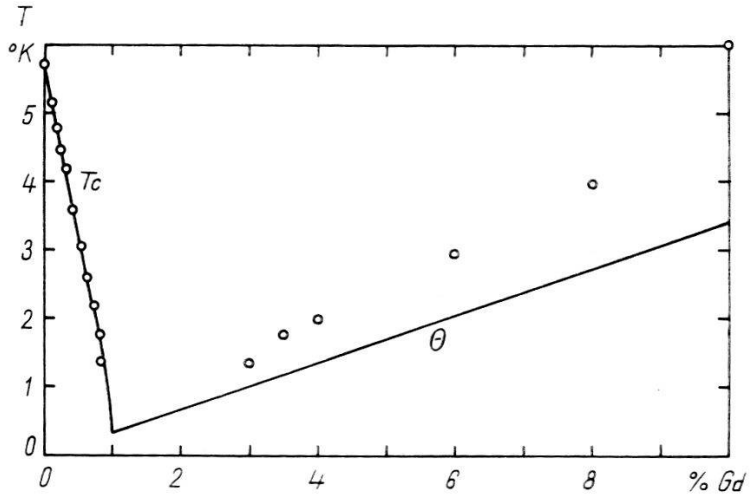

Fig. 8

Vergleich der experimentellen Sprung- und Curietemperaturen von La–Gd-Legierungen nach MATTHIAS *et al.* mit der theoretischen Kurve. Die theoretische Anfangstangente von T_c wurde an die Messpunkte angepasst.

die Gültigkeit der Formel (30) für die Curietemperatur zweifelhaft erscheinen, da das zugrundeliegende Modell in zweierlei Hinsicht unvollständig ist. Erstens sind bei der Frage der Stabilität geordneter Spinverteilungen neben der ferromagnetischen Anordnung (7) auch andere in Betracht zu ziehen. Zweitens genügt es für die Störungsrechnungen nicht, nur die angeregten Zustände des Systems der Leitungselektronen zu betrachten. Es sind auch solche zu berücksichtigen, bei denen die eingelagerten Ionen Elektronen aus dem System der Leitungselektronen aufgenommen oder an dieses abgegeben haben. Nach PRATT kann dieser Super-Austausch zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen zueinander naheliegenden Ionen führen, welche der ferromagnetischen Ordnung entgegenwirkt und für diese eine verringerte Austauschenergie vortäuscht. In Hinblick auf diese theoretischen Schwierigkeiten dürfte es verfrüht sein aus der groben Übereinstimmung von Fig. 8 auf

die Gültigkeit der Supraleitungstheorie in der Fassung von B.C.S. zu schliessen.

e) Im Temperaturbereich, in welchem Ordnungsprobleme für die Spins auftreten, ergeben die beiden Formulierungen der Supraleitungstheorie qualitativ unterschiedliche Resultate: die B.C.S.-Theorie führt zu einem Übergang aus dem supraleitenden Zustand mit ungeordneten Ionenspins in eine geordnete normalleitende Phase; die Reif-Heine-Pippard-Version hingegen ermöglicht einen Ordnungs-Unordnungsübergang innerhalb der supraleitenden Phase*).

Herrn Prof. Dr. Georg Busch bin ich für sein ständiges reges Interesse zu grossem Dank verpflichtet. Eine wesentliche Hilfe in allen Stadien der Arbeit stellten die Diskussionen mit Herrn Dr. Jean Müller dar, in welchen er mich insbesondere über den Gang seiner Experimente unterrichtete. Dem Verein zur Förderung der Forschung auf dem Gebiete der Festkörperphysik an der ETH spreche ich für die Bereitstellung finanzieller Mittel, welche diese Arbeit ermöglicht haben, meinen Dank aus.

Literaturverzeichnis

1) D. Pines, Phys. Rev. *109*, 280 (1958).
2) S. W. Wonsowskij, M. S. Swirskij, Dokladi Akad. Nauk *122*, 204 (1958).
3) M. K. Wilkinson, C. G. Shull, Rev. Mod. Phys. *25*, 100 (1953).
4) W. Buckel, R. Hilsch, Z. f. Physik *138*, 109 (1954).
5) W. Opitz, Z. f. Physik *141*, 263 (1955).
6) N. Barth, Z. f. Physik *142*, 58 (1955).
7) B. T. Matthias, H. Suhl, E. Corenzwit, Kamerlingh Onnes Conference, Leiden, Juli 1958; Phys. Rev. Lett. *1*, 92 (1958).
8) B. T. Matthias, H. Suhl, E. Corenzwit, Phys. Rev. Lett. *1*, 449 (1958).
9) Jean Müller, Tagung der Schweiz. Phys. Gesellschaft, Romont, Mai 1958.
10) G. Busch, Jean Müller, Kamerlingh Onnes Conference, Leiden, Juli 1958.
11) Jean Müller, Helv. Phys. Acta *32*, 141, (1959).
12) W. Baltensperger, Tagung der Schweiz. Phys. Gesellschaft, Romont, Mai 1958; Kamerlingh Onnes Conference, Leiden, Juli 1958.
13) J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. *108*, 1175 (1957).
14) C. Herring, Kamerlingh Onnes Conference, Leiden, Juli 1958.
15) G. S. Anderson, S. Legvold, Phys. Rev. Lett. *1*, 322 (1958).
16) H. Suhl, B. T. Matthias, Phys. Rev. Lett. *2*, 5 (1959).
17) C. Zener, Phys. Rev. *81*, 440 (1951).
18) J. Owen, M. Browne, W. D. Knight, C. Kittel, Phys. Rev. *102*, 1501 (1956).

*) Dr. J. Olsen führte freundlicherweise ein Experiment durch, bei welchem eine von Jean Müller hergestellte V–Fe-Legierung, deren Sprungpunkt bei 1,5° K liegt, auf 0,25° K abgekühlt wurde. Es zeigte sich keine Umwandlung in den Normalzustand. Nach der theoretischen Abschätzung, welche später vorlag, kann eine solche allerdings erst bei ca. 0,15° K erwartet werden.

[19]) F. Reif, Phys. Rev. *106*, 208 (1957).
[20]) C. Zener, Phys. Rev. *83*, 299 (1951).
[21]) H. Fröhlich, F. R. N. Nabarro, Proc. Phys. Soc. (London) *A 175*, 382 (1940).
[22]) S. W. Wonsowskij, J. Phys. (USSR) *10*, 468 (1946).
[23]) K. Yosida, Phys. Rev. *110*, 769 (1958).
[24]) V. Heine, A. B. Pippard, Phil. Mag. *3*, 1046 (1958).
[25]) J. Owen, M. E. Browne, V. Arp, A. F. Kip, J. Phys. Chem. Solids *2*, 85 (1957).
[26]) M. A. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev. *96*, 99 (1954).
[27]) T. Kasuya, Progr. Theoret. Phys. Japan *16*, 54 (1956).
[28]) K. Yosida, Phys. Rev. *106*, 893 (1957).
[29]) G. W. Pratt, Jr., Phys. Rev. *106*, 53 (1957); Phys. Rev. *108*, 1233 (1957).