

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 33 (1960)
Heft: V

Artikel: Der Entropieverlauf in Supraleitern mit magnetischer Zulegierung
Autor: Müller, Jean / Risi, Marcel
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113084>

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: 23.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://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, MATTHIAS¹⁾ und von BALTENSPERGER²⁾ nach der Theorie von BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER und einem Modell von HERRING behandelt. Die in zweiter Ordnung Störungstheorie durchgeföhrten 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 problematisch¹⁾. MATTHIAS, SUHL und CORENZWIT³⁾ 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 Verlauf²⁾ 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.

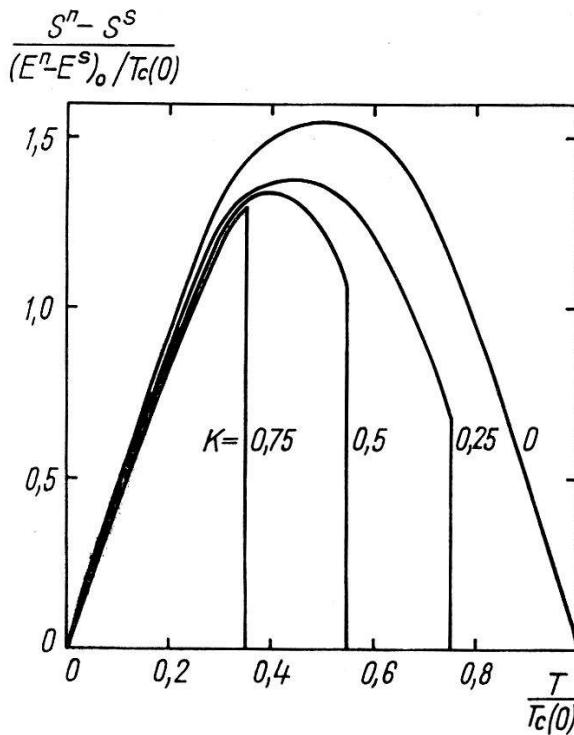


Fig. 1
Entropiedifferenzen gestörter Supraleiter nach BALTENSPERGER

Nach dem einfachen GORTER-CASIMIR-Modell⁴⁾ (Abweichungen hievon sind im vorliegenden Fall unwesentlich) beträgt die Entropiedifferenz pro Mol

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

deren Maximum somit

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

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

$$(\Delta S)_{max.} = \frac{2\sqrt{3}}{9} \cdot \gamma \cdot T_c (0). \quad (3)$$

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 $H = 0$)

$$Q = \alpha_K \cdot \frac{2\sqrt{3}}{9} \cdot \gamma \cdot T_c (0) \cdot T_c (K). \quad (4)$$

Resultate und Schlussfolgerung

Die Herstellung der Lanthan-Gadoliniumprobe erfolgte in einer Vakuum-Zonenschmelzanlage⁵⁾. 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 Apparatur⁶⁾ 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

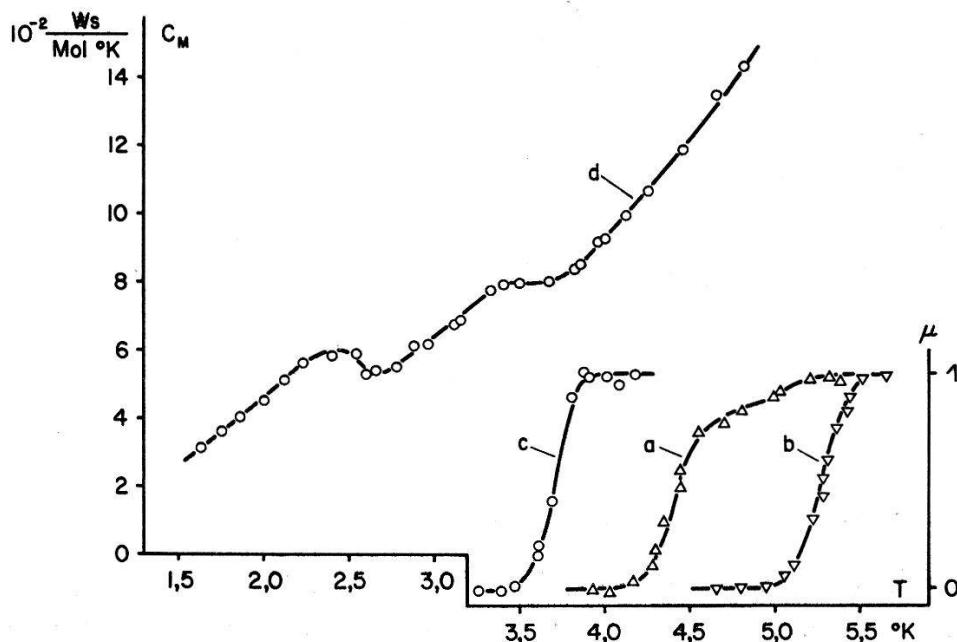


Fig. 2

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 BERNAN, ZEMANSKY und BOORSE⁷⁾ 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,

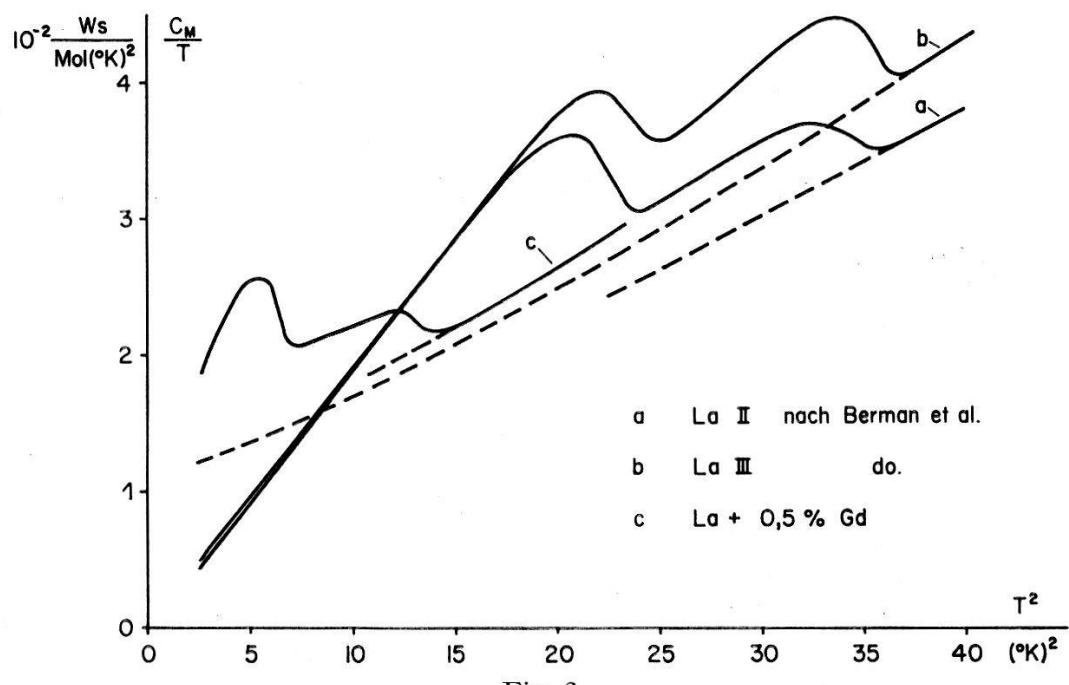


Fig. 3
Spezifische Wärme von La und La + 0,5% Gd
Die gestrichelten Kurven entsprechen der Messung im Magnetfeld

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).