

Magnetische Supraleiter

Autor(en): **Peter, M. / Donzé, P. / Fischer, O.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **44 (1971)**

Heft 3

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114286>

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.

Magnetische Supraleiter

von **M. Peter, P. Donzé, O. Fischer, A. Junod, J. Ortelli, A. Treyvaud, E. Walker**

Institut de Physique de la Matière Condensée

Université de Genève, Suisse

und **M. Wilhelm, B. Hillenbrand**

Forschungslaboratorium Erlangen der Siemens AG, Erlangen, Bundesrepublik Deutschland

(30. X. 70)

Abstract. The theory of magnetic superconductors is critically reviewed and it is shown that the restrictions such as Ion-electron-exchange scattering, exchange fields, weakening of the RKY coupling and orbital fields will, in certain cases at least, not prevent the coexistence of magnetism and superconductivity. The thermodynamical potential for magnetic superconductors is established and partially evaluated in the appendix. Then recent magnetisation – dilatation – and specific heat measurements on $Ce_{(1-x)}Gd_xRu_2$ are presented and it is concluded that this system is at low temperatures a homogenous magnetic superconductor. The magnetic properties of this system are also unusual since the Gd-Gd exchange interaction is strongly proportional to the temperature in the region investigated.

I. Einleitung

Die intermetallische Verbindung $CeRu_2$ ist supraleitend mit einer Sprungtemperatur von 6°K. Wird Ce teilweise durch magnetische seltene Erden ersetzt, welche ihre durch die Hundsche Regel gegebenen magnetischen Momente behalten, so entstehen magnetische Supraleiter. Experimentell ist es schwierig, homogene Legierungen dieser Art herzustellen.

M. Wilhelm und B. Hillenbrand [1] haben kürzlich einphasige magnetische Supraleiter hergestellt und beschrieben. Die spezifische Wärme der $Ce_{(1-x)}Gd_xRu_2$ -Legierungen zeigt eine Anomalie am supraleitenden Sprungpunkt, welche bedeutend schärfer definiert ist als diejenige, welche Phillips und Matthias [2] in $Y_{0,925}Gd_{0,075}Os_2$ und in $La_{0,9915}Gd_{0,0085}$ gefunden hatten. Dilatationsmessungen zeigen ebenfalls einen wohldefinierten Sprungpunkt an. Die neuen $CeRu_2$ -Legierungen stellen also die metallurgisch eindeutigsten magnetischen Supraleiter dar. Ausserdem zeigen sie Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus bis zu mindestens 13 mol % $GdRu_2$ in $CeRu_2$. Es handelt sich also nicht um verdünnte Lösungen von paramagnetischen Ionen in einer supraleitenden Matrix, sondern um einen Ferromagneten, deren Ordnung durch direkten Gd-Gd Austausch hergestellt wird. Das unerwartete Eintreten der Supraleitung wird gefördert durch ein ebenfalls ungewöhnliches magnetisches Verhalten, nämlich durch eine temperaturabhängige interionische Austauschwechselwirkung. Um die Diskussion der experimentellen Resultate zu erleichtern, schicken wir zunächst einige theoretische Betrachtungen über magnetische Supraleiter dieser Art voraus.

II. Austauscheffekte

Gorkov und Rusinov [3] haben den magnetischen Supraleiter analysiert und gezeigt, dass seine Existenz nur unter einschränkenden Bedingungen möglich ist. Drei Hindernisse stellen sich der Koexistenz entgegen:

1. Spinstreuung,
2. Austauschfeld,
3. Abschwächung des Ion-Ion-Austausches.

1. Spinstreuung

Streuung der Leitungselektronen an magnetischen Ionen bewirken eine Absenkung der supraleitenden Übergangstemperatur T_c , welche von Suhl und Matthias [4] angegeben wurde als:

$$k (T_c^{(0)} - T_c) = - \frac{J^2 N(E_F) S (S + 1)}{7 n} \cdot c$$

wobei $T_c^{(0)}$ Temperatur des reinen Supraleiters, J Austausch zwischen magnetischem Ion und Leitungselektron, $N(E_F)/n$ Zustandsdichte pro Atom und c die Konzentration der magnetischen Ionen sind. Wie man etwa aus der moderneren Behandlung durch de Gennes [5] ersieht, geht diese Absenkung von T_c auf das Spektrum des Zeit-Inversions-Operators zurück, welches durch Streuvorgänge an den paarbrechenden Störpotentialen der magnetischen Ionen bestimmt ist. In verdünnten paramagnetischen Legierungen in schwachen Magnetfeldern wird die Korrelation zwischen diesen Störpotentialen vernachlässigt. Im Falle eines supraleitenden Ferromagneten findet die Streuung nicht mehr an einzelnen Ionen, sondern an Spinwellen statt. Berechnet man hierfür den repulsiven Beitrag analog zur bekannten [6] Berechnung der phonon-induzierten attraktiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung V^{Ph} , so findet man für die totale Wechselwirkung:

$$V = V^{Ph} - V^M \quad \text{mit} \quad V^M \sim \frac{J^2 S}{E_m} \log \left(\frac{E_m}{2 H_0 \mu} \right).$$

V^M geht mit negativen Vorzeichen ein wegen der Vertauschungsrelationen des Spinoperators. Die Energie E_m ist die maximale (kurzwelligste) Spinwellenenergie. H_0 ist ein an den Magneten angelegtes Feld, welches eine minimale Anregungsenergie für Spinwellen sichert, und μ ist das Bohrsche Magneton. H_0 geht nur logarithmisch ein, weil der Phasenraum vor allem Spinwellen mit Energien von der Grössenordnung der maximalen Energie E_m enthält. Die Energie E_m kann bedeutend grösser sein als J , weil im dichten ferromagnetischen Supraleiter die magnetischen Ionen nicht nur durch die RKY-Wechselwirkung, sondern auch durch direkten Austausch oder Super-austausch verbunden sind.

Wir kennen also zwei Grenzsituationen: In verdünnten Paramagneten die Suhl-Matthiassche Absenkung der supraleitenden Temperatur, im reinen Ferromagneten nur eine beschränkte Verringerung der attraktiven Wechselwirkung.

Für supraleitende Magneten mit intermediärer Ionenkonzentration bestehen zur Zeit keine Abschätzungen, doch ist nach Fischer und Peter [7] anzunehmen, dass die effektive Wechselwirkung zwischen $c = 0$ und $c = 1$ ein (im allgemeinen negatives) Minimum durchläuft.

2. Austauschfeld

Im supraleitenden Ferromagneten muss neben den Streuprozessen auch das Austauschfeld H_{Ss} der magnetischen Ionen auf die Leitungselektronenspins beachtet werden. Dieses Feld ist von der Grössenordnung $H_{Ss} \sim c J \langle S_z \rangle / 2 \mu$. Im dichten Ferromagneten führt es eine durch die paramagnetische Spinsuszeptibilität der Leitungselektronen, χ_e , gegebene Absenkung der Energie der Grösse $\chi_e H_{Ss}^2 / 2$ herbei. Wenn die Leitungselektronen im supraleitenden Zustand antiparallel gepaart werden, geht dieser Energiegewinn verloren. Demzufolge darf das Feld H_{Ss} den durch das Clogston-Kriterium [8] gegebenen Wert nicht überschreiten, also:

$$H_{Ss} \text{ (kilogauss)} < 18.4 T_c \text{ (}^\circ\text{K)} .$$

Die das Feld H_{Ss} bestimmende Konstante J kann durch Messungen der paramagnetischen Resonanz direkt bestimmt werden [9]. Nachdem sie aus einem positiven Heisenberg-Austauschterm und einem negativen Interbandterm zusammengesetzt ist, kann sie in geeigneten Metallen Werte beider Vorzeichen annehmen oder gar Null werden. Negative Felder H_{Ss} könnten überdies durch das angelegte Feld H_0 wewegkompensiert werden [10]. Die Komplikation, die durch den Kondoeffekt bei negativem J eintreten könnten, sind noch nicht diskutiert worden. Doch wird der Kondoeffekt im Allgemeinen durch die Austauschfelder unterdrückt werden.

3. Abschwächung des Ion-Ion-Austausches

Falls der interionische Austausch via die Leitungselektronen erfolgt (RKY-Kupplung), sollte die Austauschwechselwirkung durch das Eintreten der Supraleitung wegen des Verschwindens der Leitungselektronenssuszeptibilität verändert werden. Nur bei reiner Spin-Paarung wird aber der Ferromagnetismus dabei unterdrückt, bei Spin-Bahn-Kopplung und wegen Austauschstreuung ist die Spinpaarung nicht vollständig, ein Teil des Austausches bleibt erhalten [3]. Bei intermediären Ionenkonzentrationen hängt die Austauschkopplung, wie schon erwähnt, nicht mehr vom RKY-Mechanismus ab, und somit wird die magnetische Ordnung durch Supraleitung nicht beeinflusst.

III. Bahnfelder

Bei der Behandlung der Bahnfelder ist es nützlich, drei Grössenordnungen zu unterscheiden:

1. Mikroskopisches Feld

Das Leitungselektron sieht das Dipolfeld des magnetischen Ions. Nahe beim Ion kann dieses Feld sehr gross werden und gibt im Falle des freien Ions zu beträchtlichen Spin- andere Bahn-Wechselwirkungen Anlass [11].

2. Gemittelte mikroskopische Felder b_i , h_i

Es gilt $b_i = \text{rot } a_i$, wobei $a_i \cdot p$ der totale Beitrag zur Hamiltonfunktion proportional zu p ist. Avenhaus et al. [12] haben gezeigt, dass $a_i = 0$ im Inneren des Supraleiters (Meissnereffekt). a_i setzt sich zusammen aus Beiträgen für das äussere Feld, für die Leitungselektronen und für die Ionen. Der Beitrag für ein homogenes äusseres

Feld ist der Distanz vom Ursprung, r , proportional. Die Elektronen leisten ebenfalls einen Beitrag proportional r , er entspricht demjenigen der Magnetisierung, $4 \pi m$

Die fluktuierenden Beiträge zu a_i sind wegen ihrer kurzen Reichweite nicht proportional zu r und leisten keinen Beitrag zu b_i . Diese Beiträge können zwar im anomalen Halleffekt in Ferromagneten beobachtet werden [13], jedoch scheint es, dass dieser Effekt von reellen Streuprozessen abhängt, also die Supraleitung nicht beeinflussen sollte. Im Supraleiter zweiter Art treten Wirbel auf, deren Kern einen Durchmesser von der Grösse der Kohärenzlänge ξ haben. Es ist anzunehmen, dass, wenn die Kohärenzlänge extrem klein wird und sich atomischen Dimensionen nähert, die fluktuierenden Beiträge sich bemerkbar machen können, jedoch praktisch nur in beschränkter Masse. Das Problem sollte im Falle der kleinsten supraleitenden Partikel [14] weiter untersucht werden. Wir stellen also fest, dass der magnetische Supraleiter einen Meissnereffekt zeigen muss; $b_i = h_i + 4 \pi m \sim 0$ im Innern der supraleitenden Domänen.

3. Makroskopische Felder

Schliesslich ist es nützlich, makroskopische Felder H , B , A zu definieren, welche sich insbesondere zur thermodynamischen Behandlung eignen [5]. Diese Felder sind über die supraleitenden Domänen (oder Wirbel im S.L.II) gemittelt. Im Falle des ellipsoidalen Körpers sind sie also räumlich konstant.

Nun führen wir eine Gibbssche freie Energiedichte ein:

$$G = G(H, T); \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T = - \frac{B}{4 \pi}; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H = - S.$$

B und H sind durch makroskopische Maxwellsche Gleichungen bestimmt:

$$\text{rot } H = j_{ext}; \quad \text{Div } B = 0; \quad B = H + 4 \pi M.$$

j_{ext} ist die (konstante) Stromdichte einer Spule im äusseren Raume. Zur Vereinfachung unserer Rechnungen beschränken wir uns auf ein *Molekularfeldmodell*; das Molekularfeld ist definiert durch:

$$h = h_i + \lambda m.$$

Dabei ist m der Anteil der Magnetisierung, welcher auf die magnetischen Ionen zurückgeht, die paramagnetische Magnetisierung der Leitungselektronen wird vernachlässigt. Nun ist m durch die Zustandssumme $Z(h)$ gegeben, nämlich $m = \partial / \partial h (k T N \log Z(h))$. Damit ist die Gibbssche freie Energiedichte des magnetischen Körpers gegeben durch:

$$G_n = - k T N \log Z(h) + \frac{\lambda}{2} m^2 - \frac{H^2}{8 \pi}$$

wobei $h_i = H$ zu setzen ist.

Ist dieser Körper im Meissnerzustand, so wird wegen $b_i = 0$ $h_i = -4 \pi m(0)$. Ausserdem ist die Kondensationsenergie zu berücksichtigen, welche durch $-H_c^0(T)^2 / 8 \pi$ gegeben sei. Somit wird für den magnetischen Supraleiter im Meissnerzustand:

$$G_s = -\frac{H_c^0(T)^2}{8\pi} - k T N \log[Z ((\lambda - 4\pi) m(0))] + \frac{\lambda - 4\pi}{2} m^2(0) .$$

Im magnetischen Supraleiter erster Art (MSLI) lässt sich das kritische Feld H_c aus der Beziehung $G_s = G_n(H_c)$ bestimmen.

Die totale Gibbssche freie Energie für ein Ellipsoid von Volumen eins und Demagnetisierungsfaktor D sei definiert durch:

$$\bar{G}_D(H_e, T) = \int_{\text{Ganzer Raum}} \left(G + \frac{H_e^2}{8\pi} \right) dV .$$

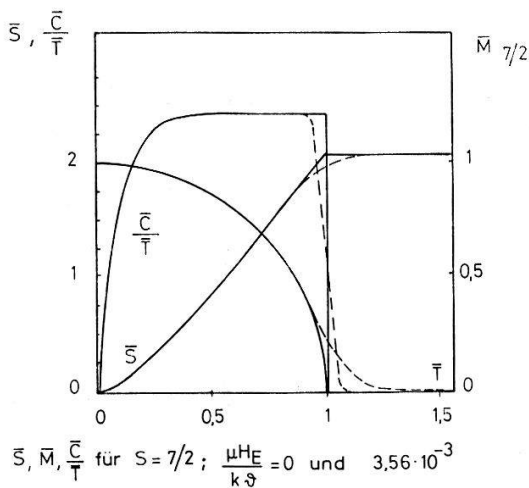
Durch eine partielle Integration erhält man:

$$\bar{G}_D(H_e, T) = G + \frac{\mathbf{B} \mathbf{H}}{8\pi} - \frac{1}{2} \mathbf{M} H_e$$

wobei für $\mathbf{B}, \mathbf{H}, \mathbf{M}$ die (konstanten) Werte im Ellipsoid einzusetzen sind. $H_e = H + D \mathbf{M}$.

Die Ableitung und Auswertung der thermodynamischen Formeln ist im Anhang 1 zusammengefasst.

In Figur 1 sind die Entropie S , die Magnetisierung M und die spezifische Wärme C in reduzierten Einheiten für einen magnetischen Körper im Falle des Molekularfeldmodelles [15] gezeigt. In Figur 2 sind Magnetisierung und spezifische Wärme für einen Supraleiter erster Art im Falle des Zweiflüssigkeitsmodelles [15] gezeigt. Der Fall eines magnetischen Supraleiters zweiter Art wird anhand eines experimentell vermessenen Beispiels im nächsten Abschnitt besprochen.

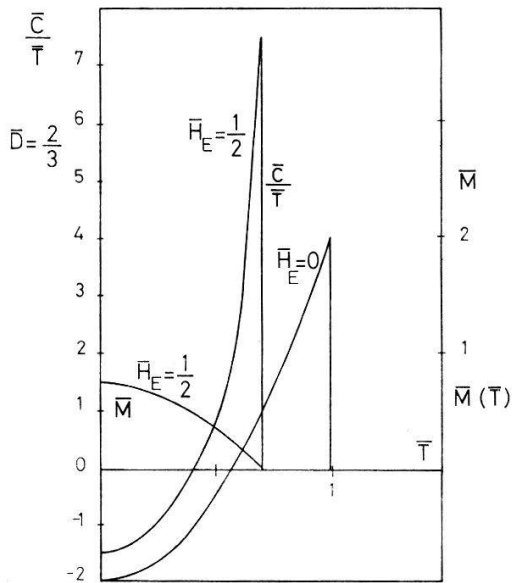


Figur 1
 Entropie $S = \bar{S}/k N$, Magnetisierung $\bar{M} = M/M_0$, spezifische Wärme durch Temperatur, $\bar{C}/\bar{T} = (C/T) (\vartheta_c/k N)$ für magnetische Körper im Molekularfeldmodell mit Spin = 7/2, $H_E = 0$ (feste Linie) und $H_E = 3,56 \cdot 10^{-3} (k \vartheta_c/\mu)$ (gestrichelte Linie).

IV. Der Fall des $Ce_{(1-x)}Gd_xRu_2$

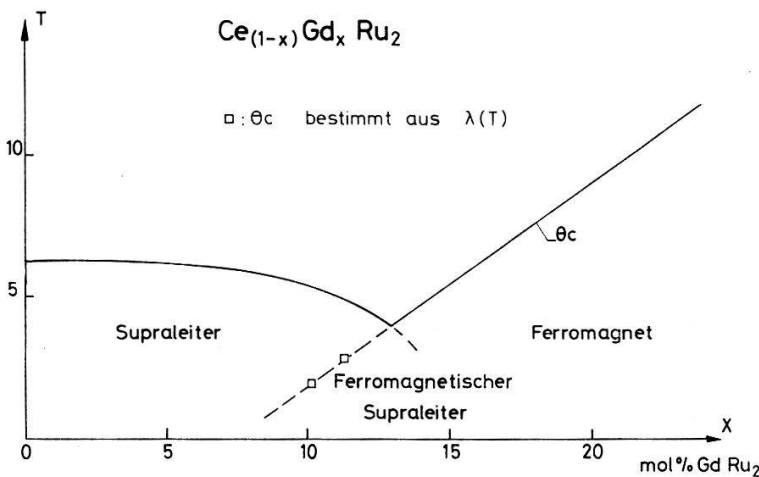
Das MSL-Verhalten der $Ce_{(1-x)}Gd_xRu_2$ -Legierungen wurde durch Matthias, Suhl und Corenzwit entdeckt [17]. Mikroskopisch einphasige Legierungen grösster Reinheit wurden kürzlich von Wilhelm und Hillenbrand [1] hergestellt und magnetisch vermessen. Magnetisierung, spezifische Wärme und Dilatation wurden an den Wilhelmischen Legierungen in Genf gemessen. Aus den bisherigen, noch unvollständigen Resultaten lässt sich schliessen, dass es sich um homogene magnetische Supraleiter zweiter Art handelt ($H_{c1}^0 \sim 50$ gauss, $H_c^0 \sim 1$ kilogauss, $H_{c2}^0 \sim 50$ kilogauss). Figur 3

zeigt das Phasendiagramm von T_c und ϑ_c versus Molkonzentration von $GdRu_2$ in $CeRu_2$. Die ϑ_c -Kurve extrapoliert bei etwa 8 Mol% zu Null. Das ist ein Anzeichen dafür, dass der Ion-Ion-Austausch nicht durch die langreichweitige RKY-Wechselwirkung, sondern eher durch direkte Austausch- oder Superaustauschprozesse hergestellt wird.



Magnetisches Moment und Spezifische Wärme für Ellipsoid SL1 mit $\bar{D} = D/4\pi = 2/3$

Figur 2 Magnetisierung und C/T im Supraleiter mit Zweiflüssigkeitsmodell, in reduzierten Einheiten (Definition siehe Anhang 1, 7).

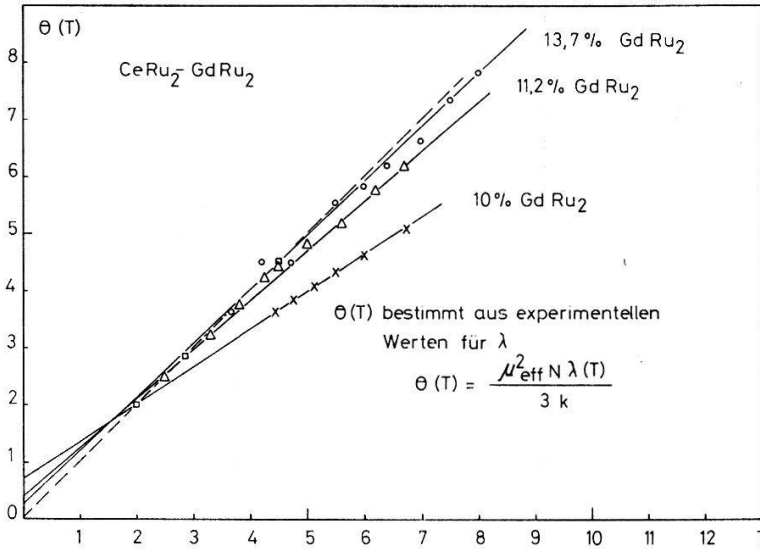


Figur 3 Phasendiagramm des ferromagnetischen supraleitenden pseudobinären Systems $Ce_{1-x}Gd_xRu_2$. T_c = supraleitende Sprungtemperatur, ϑ_c = Curie-Temperatur.

1. Magnetisches Verhalten

Im Falle $T_c < T$ wird das Verhalten der Magnetisierung $m(h)$ bei jeder Konzentration und Temperatur durch das Brillouinsche Molekularfeld-Modell befriedigend dargestellt, für die nominalen Konzentrationen und Gd mit $g = 2$ und $S = 7/2$, und einer Molekularfeldkonstanten λ . Unerwarteterweise zeigt nun aber λ eine lineare Temperaturabhängigkeit. Die daraus folgende Abhängigkeit von $\vartheta(T)$ ist in Figur 4 festgehalten. Es scheint sich hier um eine rein magnetische Eigenschaft des $Ce_{(1-x)}Gd_xRu_2$ zu handeln, welche mit dem Auftreten der Supraleitung nicht direkt

zusammenhängt. ϑ_c ist jetzt für jede Konzentration durch die Bedingung $\vartheta(T) = T$ gegeben. Somit können die Werte für $\vartheta_c < T_c$ in Figur 3 eingetragen werden, obschon die Magnetisierung im supraleitenden Zustand wegen der Abschirmung nicht direkt gemessen werden kann.



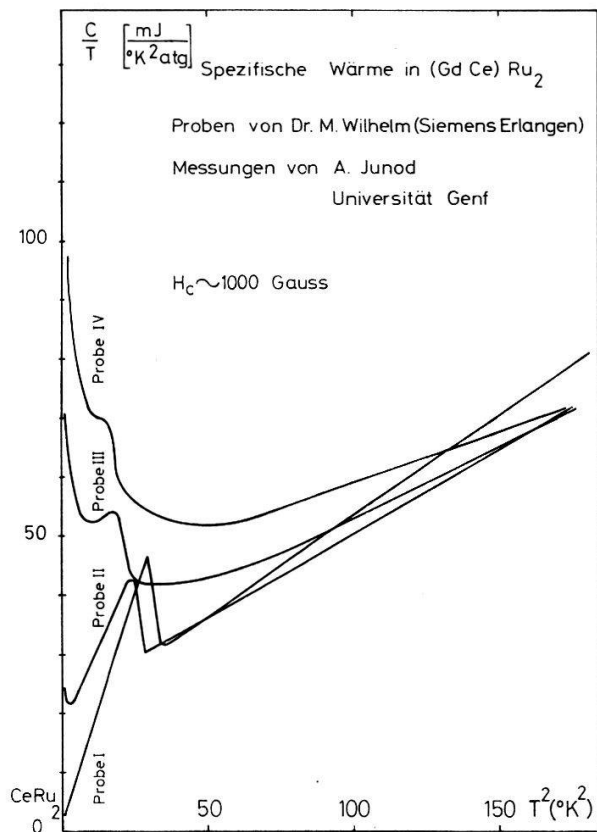
Figur 4
Temperaturabhängiges $\vartheta(T) = \mu_{\text{eff}}^2 N \lambda(T) / 3 k$ in $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Gd}_x\text{Ru}_2$ für verschiedene Gd-Konzentrationen. ϑ_c ist für jede Konzentration gegeben durch den Schnittpunkt der entsprechenden Kurve mit den gestrichelten 45°-Geraden.

2. Spezifische Wärme

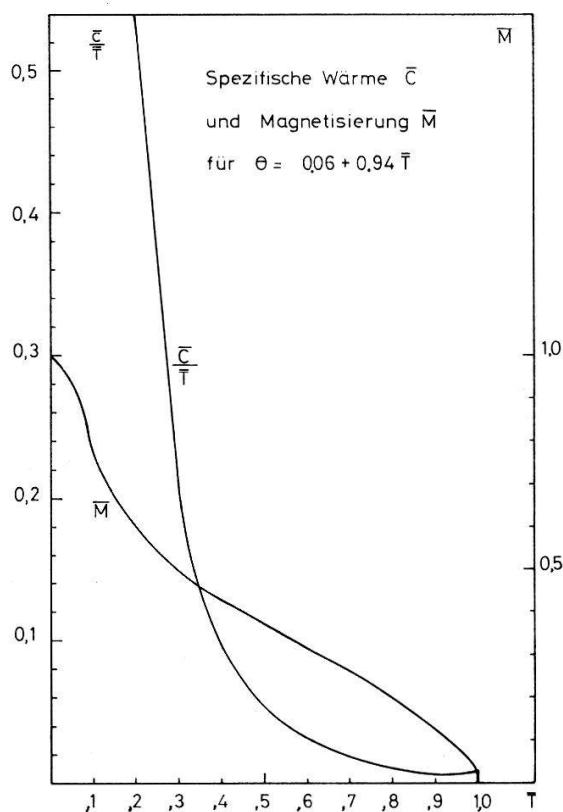
Die spezifische Wärme durch Temperatur, C/T , wurde auf dem von Spitzli [18] beschriebenen Gerät gemessen. Die dazu nötigen, relativ grossen Proben wurden in ZrO_2 -Tiegeln hergestellt. Figur 5 gibt die Werte von C/T für die Proben I, II, III, IV wieder, deren eingewogene Zusammensetzung waren: CeRu_2 , $\text{Ce}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{Ru}_2$, $\text{Ce}_{0,89}\text{Gd}_{0,11}\text{Ru}_2$ und $\text{Ce}_{0,87}\text{Gd}_{0,13}\text{Ru}_2$. Vergleich von Suszeptibilität und Leitfähigkeit der grossen Proben mit derjenigen kleiner, tiegelfrei hergestellter Proben hat gezeigt, dass die grossen Proben, wahrscheinlich wegen Reaktion mit dem Tiegelmaterial, Gd-Konzentration aufweisen, welche kleiner sind als eingewogen, also nur etwa 9% und 11% für Proben II und IV.

Die Kurven von Figur 5 für C/T versus T^2 zeigen alle den Anstieg nach rechts, welcher vom Gitteranteil der spezifischen Wärme herrührt. Probe I zeigt links den Sprung bei T_c und den Abfall gegen $T = 0$. Die andern Proben zeigen ebenfalls den Sprung bei T_c und den Gitteranteil, dazu aber noch einen magnetischen Anteil. Dieser Anteil hat aber nicht die nach Figur 1 erwartete Form. Der gemessene Anteil fällt schon unterhalb ϑ_c stark ab, zeigt keinen Sprung bei ϑ_c und verschwindet nur langsam oberhalb ϑ_c . Zur Erklärung dieses Verhaltens muss die Temperaturabhängigkeit von $\lambda(T)$ in Figur 4 berücksichtigt werden. Die Temperaturabhängigkeit von $\vartheta(T)$ muss nun in die Funktion $G(H, T)$ eingetragen und daraus $M(T)$ und $C(T)$ neu berechnet werden. Das Resultat ist für den Fall $\bar{\vartheta} = 0,06 + 0,94 \bar{T}$ in Figur 6 wiedergegeben. Das Anwachsen von $\bar{M}(\bar{T})$ mit fallendem \bar{T} ist wegen des Abfalls von ϑ gegenüber der Brillouin-Kurve stark verzögert. Noch stärker ist die Veränderung in der Funktion \bar{C}/\bar{T} . Der Sprung bei $\bar{T} = 1$ ist fast verschwunden, nach tiefen Temperaturen steigt \bar{C}/\bar{T} stark an zufolge der zunehmenden Spinordnung. Das in Figur 6 gegebene Resultat macht also den starken Abfall von C/T verständlich und auch die Tatsache,

dass der Sprung bei ϑ_c nicht beobachtet wurde. Der Anteil oberhalb ϑ_c sollte nach dem Molekularfeldmodell nicht existieren. Er dürfte auf kurzreichweitige Ordnungsphänomene zurückgehen, deren das Molekularfeldmodell nicht genügend Rechnung trägt [19].



Figur 5
 C/T in mJ/K^{02} atg in $Ce_{(1-x)}Gd_xRu_2$
 versus T^2 .

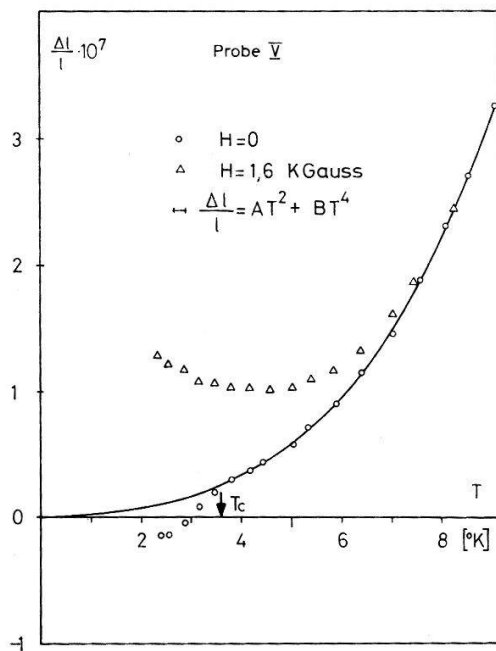


Figur 6
 Spezifische Wärme durch Temperatur \bar{C}/\bar{T} und Magnetisierung \bar{M} für $\bar{\vartheta}(T) = 0.06 + 0.94 T$, in reduzierten Einheiten.

In allen Proben ist ein gut definierter Sprung bei T_c ersichtlich. Er entspricht dem Übergang vom paramagnetischen Zustand in den Meissnerzustand. Auch bei einer Probe V, entsprechend einer Gd-Konzentration von etwas 13%, mit $T_c \sim \vartheta_c$, war noch eine Anomalie am Sprungpunkt ersichtlich. Für $\vartheta_c > T_c$ können wir bestenfalls eine reduzierte Anomalie erwarten. Wegen $H_{c1} < 4 \pi m(T_c) \sim H_{c2}(T_c)$ findet nämlich in diesem Falle auch ohne äusseres Feld ein Übergang in den gemischten Zustand statt, mit entsprechend kleineren Entropieänderung.

3. Thermische Ausdehnung

Die thermische Ausdehnung wurde an den grossen Proben (I–V) vermessen. Figur 7 zeigt die Resultate für Probe V in $H_e = 0$ und $H_e = 1600$ gauss. Im Magnetfeld ist ein schwacher magnetostriktiver Effekt sichtbar, welcher aber wiederum schon oberhalb ϑ_c einsetzt. Bei Probe I und Probe V ist im Falle $H_e = 0$ eine negative Dilatation zu sehen, welche nach den üblichen Hypothesen [20] einem schwachen positiven Druckeffekt entsprechen sollte. Die Messungen wurden an dem von Keller [21] beschriebenen Apparat vorgenommen.



Figur 7
Relative Ausdehnung *versus* Temperatur in Gd_{0,15}Ce_{0,85}Ru₂ in $H_e = 0$ und $H_e = 1600$ gauss.

4. Zur Frage der Koexistenz

Ist $Ce_{(1-x)}Gd_xRu_2$ wirklich gleichzeitig ferromagnetisch und supraleitend? Wir glauben, es behaupten zu können aufgrund der folgenden Überlegungen: Das Verschwinden des Widerstandes der Proben ist mit induktiven Anfangsuszeptibilitätsmessungen und neuerdings durch Leitfähigkeitsmessungen durch B. Hillenbrand nachgewiesen worden. Die spezifischen Wärmemessungen und die Anomalie der Wärmeausdehnung zeigen, dass es sich um einen Volumeneffekt handelt. Das spricht für die Homogenität der Proben, die ja auch von Wilhelm und Hillenbrand [1] metallographisch nachgewiesen wurde. Der unverminderte Anstieg von C/T in Figur 5, im Einklang mit dem nach Figur 6 erwarteten Verhalten, zeigt, dass die magnetische Ordnung zwar bestehe, jedoch unterhalb T_c von der Form einer Kryptomagnetismus [22] sei, ist wegen der hohen Gd-Konzentrationen kaum haltbar.

Schliesslich bestätigen die zwar schwache, aber stetige Verschiebung von T_c mit der Konzentration und die Schärfe der Sprünge in der spezifischen Wärme die schon metallographisch erwiesene Homogenität der hier untersuchten Proben. Zusammenfassend stellen wir fest:

- $Ce_{(1-x)}Gd_xRu_2$ ist in einem gegebenen Temperatur- und Konzentrationsbereich ein homogener ferromagnetischer Supraleiter.
- $Ce_{(1-x)}Gd_xRu_2$ zeigt die Anomalie in seinem magnetischen Verhalten, indem der Gd-Gd-Austausch der Temperatur stark proportional ist. Die Konzentrationsabhängigkeit dieses Austausches, sowie natürlich die anomale Temperaturabhängigkeit, zeigen, dass er nicht auf den RKY-Mechanismus zurückzuführen ist.

Anerkennung

Für fruchtbare Diskussionen möchten wir den Herren Dr. R. Gremmelmaier, Prof. J. Müller, Dr. H. Pfister und Prof. H. Suhl danken.

ANHANG 1

Zur Thermodynamik der magnetischen Supraleiter

Im Folgenden sind Formeln zur thermodynamischen Erfassung des magnetischen Supraleiters (MSL) zusammengestellt (siehe Text, III, 3).

Wir gehen aus von der totalen Energie $U_t = \int U dV + U_p$ des Systems, bestehend aus einer an eine Spule angeschlossenen Stromquelle von Energie U_p , einem MSL und einem Magnetfeld mit Energiedichte U . Die Spule wird durch die Stromdichte j_{ext} erregt. Die totale Energie U_t gibt nach partieller Integration einen Ausdruck für die Enthalpie von MSL + Feld, der sich auf die Gibbssche freie Energiedichte G erweitern lässt.

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} \quad \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}$$

$$\delta U_p = \delta t \int j_{ext} \mathbf{E} dV = -\frac{1}{c} \int j_{ext} \delta \mathbf{A}$$

Bei konstantem j_{ext} und mit $j_{ext} = 4\pi/c \text{ rot } \mathbf{H}$

$$U_t = \int \left(U - \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}}{4\pi} \right) dV$$

$$G = U - \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}}{4\pi} - T S \quad \delta G_{H,T} = 0$$

$$G = F(\mathbf{B}, T) - \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}}{4\pi} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{B}} \right)_{H,T} = 0$$

1. Magnetischer Körper im Molekularfeldmodell: $h = H + \lambda m$

$$G = G(H, T) \quad \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T = - \frac{B}{4\pi}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H = -S \quad G = - \frac{1}{4\pi} \int_0^B B dH + f(T)$$

$$B = H + 4\pi m \quad m = \frac{\partial}{\partial h} (k T N \log Z(h))$$

$$G_n = -k T N \log Z(h) + \frac{\lambda}{2} m^2 - \frac{H^2}{8\pi}$$

$$Z(h) = \sum_{v=-s}^{+s} e^{2\nu\mu h/kT}$$

2. Energie des magnetischen Ellipsoids

$$\bar{G}_{Dn}(H_e, T) = \int_{\text{Raum}} \left(G_n + \frac{H_e^2}{8\pi} \right) dV \quad (V_{\text{Körper}} = 1)$$

$$= \int \left(G_n + \frac{B H}{8\pi} \right) dV + \int \frac{-B H + H_e^2}{8\pi} dV$$

$$= \int \left(G_n + \frac{B H}{8\pi} \right) dV - \frac{1}{2} \int \frac{(B - H) H_e}{4\pi} dV$$

$$\bar{G}_{Dn} = G_n + \frac{B H}{8\pi} - \frac{1}{2} m H_e$$

Mit $H = H_e - D m$, $\frac{B H}{8\pi} = \frac{H^2}{8\pi} + \frac{m H_e}{2} - \frac{D m^2}{2}$, $\lambda' = \lambda - D$

$$\bar{G}_{Dn}(H_e, T) = -k T N \log [Z(H_e + \lambda' m)] + \frac{\lambda'}{2} m^2$$

3. Magnetischer Supraleiter erster Art: ($B = 0$)

H_c gegeben durch Phasengleichgewicht: $G_s = G_n(H_c)$

$$G_s = - \frac{H_c^0(T)^2}{8\pi} - k T N \log [Z((\lambda - 4\pi) m(0))] + \frac{\lambda - 4\pi}{2} m^2(0)$$

$$G_n(H_c) = -k T N \log Z(H_c + \lambda m(H_c)) + \frac{\lambda}{2} m^2(H_c) - \frac{H_c^2}{8\pi}$$

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = \frac{H_c^0(T)^2}{8\pi} - k T N \log \frac{Z(H_c + \lambda m(H_c))}{Z((\lambda - 4\pi) m(0))} + \frac{\lambda}{2} m^2(H_c) - \frac{\lambda - 4\pi}{2} m^2(0)$$

4. *Supraleitendes magnetisches Ellipsoid erster Art*

Supraleitende Phase:

$$4\pi M = -H = -H_e + D M = \frac{-4\pi H_e}{4\pi - D}$$

$$\bar{G}_{DS}(H_e, T) = -k T N \log Z(H_c + m(H_c)) + \frac{\lambda}{2} m^2(H_c) + \frac{H_e^2}{2(4\pi - D)} - \frac{H_c^2}{8\pi}$$

Zwischenzustand:

$$4\pi M = B - H_c = H_c + (4\pi - D) M = H_c = \frac{4\pi(H_e - H_c)}{D}$$

$$\frac{B H_c}{8\pi} - \frac{H_c^2}{8\pi} - \frac{1}{2} \frac{(H_e - H_c) H_e}{D} = -\frac{(H_e - H_c)^2}{2D}$$

$$\bar{G}_{DZ}(H_e, T) = -k T N \log Z(H_c + m(H_c)) + \frac{\lambda}{2} m^2(H_c) - \frac{(H_c - H_e)^2}{2D}$$

Zwischenstand für $H_c \frac{4\pi - D}{4\pi} < H_e < H_c + D m(H_c)$ 5. *Supraleitendes magnetisches Ellipsoid zweiter Art*Supraleitende Phase: $\lambda'' = \lambda - 4\pi$

$$G_s = -\frac{H_c^0(T)^2}{8\pi} - k T N \log Z(\lambda'' m(0)) + \frac{\lambda''}{2} m^2(0)$$

$$\bar{G}_{DS}(H_e, T) = G_s + \frac{H_e^2}{2(4\pi - D)}$$

Gemischter Zustand:

$$\bar{G}_{DM}(H_e, T) = G_s + \frac{H_{c1}^2}{2(4\pi - D)} - \int_{(4\pi - D)H_{c1}/4\pi}^{H_e} M dH_e$$

Gemischter Zustand für $\frac{4\pi - D}{4\pi} H_{c1} < H_e < H_{c2} + D m(H_{c2})$.6. *Numerische Auswertung im Molekularfeldmodell*

$$Z(\beta) = \frac{\text{Sinh}\left(\frac{(2S+1)\beta}{2}\right)}{\text{Sinh}\left(\frac{\beta}{2}\right)}$$

$$\log Z \sim \frac{S(S+1)\beta^2}{6} \left(1 - \frac{2S^2 + 2S + 1}{60} \beta^2 \right)$$

$$M_0 = \mu N S \quad \vartheta = \frac{S(S+1)\mu^2 N \lambda'}{3k}$$

$$\bar{G}_{Dn}(H_e, T) = -TS - \left(H_e + \frac{\lambda'}{2} m \right) m.$$

$$H_e = 0: \bar{T}_0 = \frac{\vartheta}{T} = \frac{3}{S(S+1)\beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta)$$

$$\bar{M}_0 = \frac{M}{M_0} = \frac{S+1}{3} \bar{T}_0 \beta$$

$$\bar{S}_0 = \frac{S}{kN} = \log Z - \frac{S(S+1)}{3} \bar{T}_0 \beta^2$$

$$\bar{C}_{H_e} = \frac{1}{kN} C_{H_e} = \frac{5S(S+1)}{2S^2 + 2S + 1} \text{ für } \bar{T}_0 = 1$$

$$\bar{\chi} = \lambda' \chi = -\frac{\bar{T}_0}{M_0} \frac{d\bar{M}_0}{d\bar{T}_0} \text{ für } \bar{T}_0 < 1 \text{ und } \bar{\chi} = \frac{1}{\bar{T}_0 - 1} \text{ für } \bar{T}_0 > 1$$

$$H_e \neq 0: \bar{M}(\bar{T}) = \bar{M}_0(\bar{T}_0); \bar{S}(\bar{T}) = \bar{S}_0(\bar{T}_0); \bar{T} = \bar{T}_0 + \frac{\mu H_e}{k \vartheta \beta}$$

7. Supraleitendes Ellipsoid im Zweiflüssigkeitsmodell:

$$\bar{T} = T/T_C; \bar{H} = H/H_C^0; \bar{D} = D/4\pi; \bar{M} = M/H_C^0; \bar{H}_C = 1 - T^2; \bar{H}_1 = 1 -$$

$$\bar{D}; \bar{T}_1^2 = 1 - \frac{\bar{H}_E}{1 - \bar{D}};$$

$\bar{T}_2^2 = 1 - \bar{H}_E$	$\bar{T} < \bar{T}_1$	$\bar{T}_1 < \bar{T} < \bar{T}_2$
$\bar{S}(\bar{H}_E, \bar{T}) - \bar{S}_n = \left(\frac{(H_C^0)^2}{4\pi T_C} \right)^{-1} (S - S_n)$	$\bar{H}_C \frac{d\bar{H}_C}{d\bar{T}} = 2\bar{T}^3 - 2\bar{T}$	$\frac{\bar{H}_C - \bar{H}_E}{\bar{D}} \cdot \frac{d\bar{H}_C}{d\bar{T}} = \frac{2}{\bar{D}} [\bar{T}^3 - \bar{T}(1 - \bar{H}_E)]$
$\frac{C(H_E, T) - C_n}{\bar{T}} = \left(\frac{(H_C^0)^2}{4\pi T_C} \right)^{-1} \frac{C - C_n}{\bar{T}}$	$\frac{d\bar{H}_C^2}{d\bar{T}} + \bar{H}_C \frac{d^2\bar{H}_C}{d\bar{T}^2} = 6\bar{T}^2 - 2$	$\frac{1}{\bar{D}} \left(\frac{d\bar{H}_C}{d\bar{T}} \right)^2 + \bar{H}_C - \bar{H}_E \frac{d^2\bar{H}_C}{d\bar{T}^2} = \frac{2}{\bar{D}} [3\bar{T}^2 + \bar{H}_E - 1]$
$\bar{M}(\bar{H}_E, \bar{T}) = \frac{M}{\bar{H}_C^0}$	$-\frac{1}{H_C^0} \frac{\partial}{\partial H_E} G_D(H_E, T) = \bar{H}_E \frac{1}{4\pi(1 - \bar{D})}$	$-\frac{1}{H_C} \frac{\partial}{\partial H_E} G_D(H_E, T) = \frac{\bar{H}_E - \bar{H}_C}{4\pi\bar{D}}$

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. WILHELM und B. HILLENBRAND, J. Phys. Chem. Solids *31*, 559 (1970).
- [2] N. E. PHILLIPS und B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. *121*, 105 (1961).
- [3] L. P. GORKOV und A. J. RUSINOV, JETP *19*, 922 (1964).
- [4] H. SUHL und B. T. MATTHIAS, Phys. Rev. *114*, 977 (1959).
- [5] P. G. DE GENNES, *Superconductivity of Metals and Alloys* (W. A. Benjamin, Inc., New York 1966).
- [6] J. R. SCHRIEFFER, *Theory of Superconductivity* (W. A. Benjamin, Inc., New York 1964).
- [7] Ø. FISCHER und M. PETER, Internat. Conf. on the Science of Superconductivity, 26.–29. Aug. 1969, wird in Physica veröffentlicht.
- [8] A. M. CLOGSTON, Phys. Rev. Lett. *9*, 266 (1962).
- [9] H. COTTET, J. DUPRAZ, M. PETER, Helv. phys. Acta *40*, 301 (1967).
- [10] V. JACCARINO, M. PETER, Phys. Rev. Lett. *9*, 290 (1962).
- [11] J. C. SLATER, *Quantum Theory of Atomic Structure*, Vol. II (McGraw-Hill, New York 1960).
- [12] R. AVENHAUS, Ø. FISCHER, B. GIOVANNINI, M. PETER, Helv. phys. Acta *42*, 649 (1969).
- [13] F. E. MARAZANA, Phys. Rev. *160*, 421 (1967).
- [14] H. R. ZELLER und J. GIAEVER, Phys. Rev. *181*, 789 (1969).
- [15] D. MATTHIS, *The Theory of Magnetism* (Harper and Row, New York 1965).
- [16] C. J. GORTER und H. G. B. CASIMIR, Phys. Z. *35*, 963 (1934).
- [17] B. T. MATTHIAS, H. SUHL und E. CORENZWIT, Phys. Rev. Lett. *1*, 449 (1958).
- [18] P. SPITZLI, Thèse de doctorat, Université de Genève (1970).
- [19] R. B. GRIFFITH, Phys. Rev. *188*, 942 (1969).
- [20] D. SHOENBERG, *Superconductivity* (Cambridge University Press, London 1952).
- [21] R. KELLER, J. ORTELLI, M. PETER, Phys. Lett. *31 A*, 376 (1970).
- [22] P. ANDERSON und H. SUHL, Phys. Rev. *116*, 898 (1959).