

ters besitzt. Man kann damit von vornherein sagen, daß das hexagonale Gitter durch diese Konfiguration energetisch gestört werden wird, sobald sie einfach besetzt werden muß. In diesem Fall ist kein hexagonales Gitter zu erwarten. (Bei Doppelbesetzung hebt sich die Störung wieder auf.)

Die Konfiguration in der hexagonalen Schichtebene kann zum erstenmal mit 1s- und 2d-Elektronen verwirklicht werden, also in der Spalte des Sc. Bei 3d-Elektronen ist diese Konfiguration ebenfalls einfach besetzt. Bei 4 und 5 d-Elektronen muß zwangsläufig die „antihexagonale“ Konfiguration einfach besetzt werden, d. h. bei 4 und 5 d-Elektronen ist das hexagonale Gitter nicht zu erwarten. Dagegen wird es bei 6 bis 8 d-Elektronen wieder stabil, weil dann die störende Konfiguration doppelt besetzt werden kann, während die hexagonale einfach besetzte Bindung ergibt. Bei 9 d-Elektronen muß auch sie teilweise doppelt besetzt werden, so daß das hexagonale Gitter bei 2 und 3 und von 6 bis 8 d-Elektronen auftreten wird. Diese Abgrenzungen stimmen mit der Empirie überein.

Im flächenzentriert kubischen Gitter spalten die d-Funktionen genau wie im raumzentrierten in eine Gruppe zu 3 (Ψ_{3d}^{yz} , Ψ_{3d}^{zx} , Ψ_{3d}^{xy}) und eine zu 2 Funktionen ($\Psi_{3d}^{x^2-y^2}$, $\Psi_{3d}^{z^2}$) auf². Die Funktionen der Dreiergruppe besitzen jede für sich bereits die Symmetrie des Atoms im flächenzentrierten Gitter, jede weist 4 Vorzugsrichtungen in Richtung der Würfeldiagonalen also zu 4 der 12 nächsten Nachbarn des Atoms auf. Dies führt zu Überlappungen zwischen nächsten Nachbarn und bei antiparallelen Spins zu einer Bindungsenergie. Bei gleichmäßiger Spinverteilung im Gitter können 8 der 12 Nachbarelektronen entgegengesetzten Spin haben, d. h. 2 der 3 Funktionen vermögen bindende Zustände einzugehen. Bei Besetzung aller 3 Funktionen fügt sich die Spinstruktur der 3. Funktion in die der ersten beiden ein, wobei die Gesamtenergie höher liegt als im Fall von 2 besetzten Funktionen

der Dreier-Gruppe. Von 4 bis 7 d-Elektronen ist das raumzentrierte Gitter mit 8 bindenden Beiträgen pro Atom in der Dreiergruppe stabiler als das flächenzentrierte. Bei 8 d-Elektronen bleiben 2 Funktionen der Dreiergruppe einfach besetzt und führen wie bei 2 d-Elektronen zu 8 Bindungen pro Atom im flächenzentrierten Gitter. Bei 9 d-Elektronen dürfte bereits eine allseitige Bindung ohne Vorzugsrichtungen wie beim sich anschließenden Kupfer mit abgeschlossener d-Schale vorliegen.

Beim γ -Eisen mit 7 d-Elektronen besteht auf Grund des Bandmodells des α -Eisens, welches aus solchen Überlegungen heraus entwickelt werden konnte, die Möglichkeit, daß ein Elektron unter Wechsel seiner Eigenfunktion von der Zweier- in die Dreiergruppe übertritt, so daß die Bindungsverhältnisse dieselben wie bei 8 d-Elektronen sind.

Darüber hinaus haben im flächenzentriert kubischen Gitter das erste bzw. zweite d-Elektron die Wahl zwischen den drei entarteten Zustandsfunktionen der Dreiergruppe. Nach der Fermi-Statistik ergibt sich daraus eine Zusatz-Entropie, welche in die freie Energie eingeht und das flächenzentrierte Gitter bei hohen Temperaturen stabil werden läßt, was bei allen Allotropen der Übergangsmetalle der Fall ist. Das kubisch flächenzentrierte Gitter ist somit immer zu erwarten, wenn die ausgesprochen antiferromagnetische Bindung des raumzentrierten Gitters energetisch nicht bis zu hohen Temperaturen überwiegt. Dies erklärt auch die neuerdings gefundenen flächenzentrierten Hochtemperaturphasen des Chroms^{3,4} und des Mangans⁵.

³ D. S. Bloom, J. W. Putman u. N. J. Grant, J. Metals **4**, 626 [1952].

⁴ D. S. Bloom u. N. J. Grant, J. Metals **3**, 1009 [1951].

⁵ Z. S. Basinski u. J. W. Christian, J. Inst. Metals **80**, 659 [1952].

Der Ettingshausen-Effekt in Bi-Pb-Legierungen

Von B. Neumann und K. M. Koch

Elektrotechnisches Institut der Techn. Hochschule, Wien

(Z. Naturforsch. **8a**, 331—332 [1953]; eingeg. am 10. April 1953)

Während der *Hall-Effekt* und die Widerstandsänderung im Magnetfeld an Bi-Legierungen in mehreren systematischen Untersuchungen aus neuerer Zeit behandelt worden sind, liegt über Messungen des *Ettingshausen-Effekts* ($dT/dy = PH_z/j_x$) ein einziger Bericht von Smith¹ aus dem Jahre 1916 vor. Wir haben im Anschluß an umfangreiche Messungen des Hall-Effekts und des Widerstandes, über die an anderer Stelle berichtet wird, auch den Ettingshausen-Effekt in Bi-Pb-Legierungen, vorläufig nur bei Zimmertemperatur, gemessen. Unsere Proben waren soweit als möglich polykristallin, allerdings war besonders bei niedrigen

Konzentrationen die Ausbildung größerer Kristallite nicht zu vermeiden. Die Messung erfolgte mit einem Differentialthermoelement (Manganin-Konstanten), dessen Lötstellen durch dünne Trolitulschichten von den Probestreifen elektrisch isoliert waren. Wir konnten feststellen, daß bei unmittelbarem Kontakt und getrennter Temperaturmessung gegen ein festes Temperaturniveau Abweichungen von höchstens 2% auftraten. Die Streifen waren durch Wattepackungen gegen Luftströmungen geschützt. Abb. 1 zeigt die Meßergebnisse.

Im Gegensatz zu Smith¹ finden wir einen beträchtlichen Anstieg des Effekts mit wachsender Pb-Konzentration, der bei ungefähr 2 Gewichtsprozenten Blei sein Maximum hat, dann erfolgt eine rasche Abnahme. Die an den gleichen Proben gemessenen Hall-Spannungen [Abb. 2] zeigen einen Anstieg bis zu 0,2% Pb, dann folgt eine Abnahme und bei Annähe-

¹ W. Smith, Physic. Rev. **8**, 79 [1916].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

nung an die Löslichkeitsgrenze (die bei Zimmertemperatur sehr umstritten ist) ein neuerlicher Anstieg. Die abweichenden Feststellungen von Smith, der nur Legierungen mit 1, 5, 10 und 20% Pb untersucht hat, und eine Abnahme des Effekts schon bei 1% findet, dürften damit zu erklären sein, daß das von ihm verwendete Wismut weniger rein war, als das unsere. Interessant ist die Änderung in der Krümmung der $\Delta T_y(H)$ -Kurven, die bei kleinen Konzentrationen zur H -Achse konvex, bei höheren konkav ist. Der Ver-

den Ausscheidungsvorgängen verknüpften Effekte bereits stark zurück, der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist bei allen Temperaturen positiv.

Ob die $\Delta T_y(H)$ -Kurven bei höheren Feldstärken eine Umkehr zeigen, wie die $E_y(H)$ -Kurven oder eine asymptotische Annäherung an einen Grenzwert, wie es die Messungen von Smith zeigen und wie es unter bestimmten Voraussetzungen aus dem Zweibänder-Modell von Sondheimer² folgen würde, muß vorläufig unentschieden bleiben. Die Messungen werden

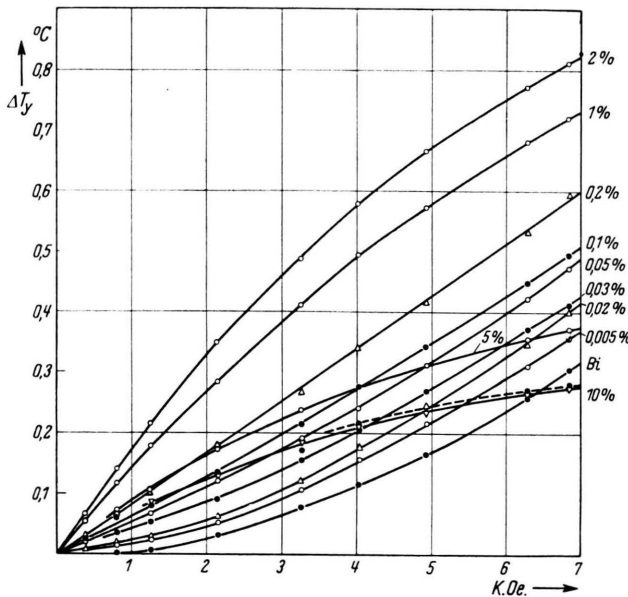


Abb. 1. Etingshausen-Effekt in Bi-Pb-Legierungen, reduziert auf $J_x = 1$ Amp. und eine Streifendicke von 0,1 cm. Die Parameter der einzelnen Kurven sind Gewichtsprozent Blei. Die gestrichelte Kurve oberhalb der vollauszogenen für 10% Pb wurde an der gleichen Probe durch direkte Temperaturmessung an beiden Rändern des Streifens gewonnen ($T = 298^\circ \text{K}$).

gleich mit unseren übrigen Messungen läßt annehmen, daß dieser Unterschied mit verschiedenen Stufen des Ausscheidungsvorgangs zusammenhängt. Die Legierungen mit kleinen Pb-Konzentrationen zeigen bei tiefen Temperaturen ($\sim 80^\circ \text{K}$) einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, während dieser bei höheren Konzentrationen erst oberhalb der Zimmertemperatur negativ wird. Der Abfall im Etingshausen- und Hall-Effekt bei 5 und 10% Pb entspricht dem stabilen Kristallitgemenge, hier treten die mit

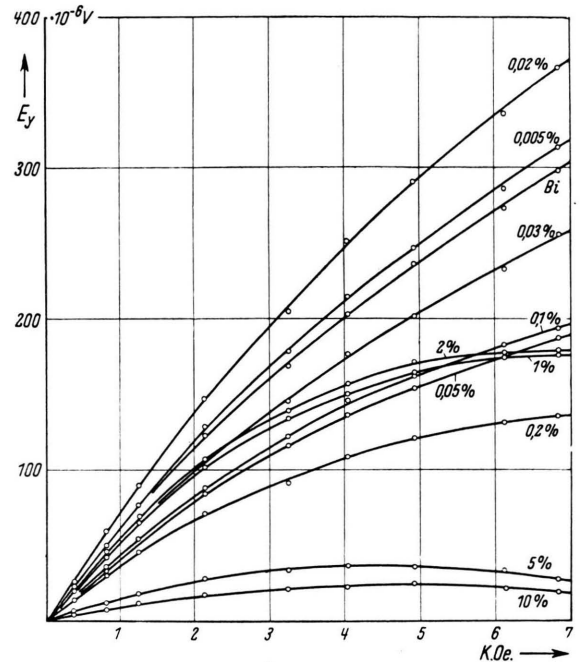


Abb. 2. Hall-Effekt in Bi-Pb-Legierungen, reduziert auf $J_x = 1$ Amp. und eine Streifendicke von 0,1 cm ($T = 298^\circ \text{K}$).

demnächst in einem etwas größeren Feldstärkenintervall und vor allem bei tiefen Temperaturen wiederholt werden. Man darf erwarten, daß sie in Ergänzung der Messungen des Hall-Effekts wertvolle Aufschlüsse über die Struktur des Leistungsmechanismus in übersättigten Mischkristallen liefern und damit indirekt zur Erforschung der Ausscheidungsvorgänge beitragen werden.

² E. H. Sondheimer, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **193**, 484 [1948].