

gen bei gegebenen ($g\bar{b}$).

$$B_A^{\text{St.}}/B_A^{\text{Schr.}} = 1,64; \quad B_B^{\text{St.}}/B_B^{\text{Schr.}} = 1,75;$$

$$B_K^{\text{St.}}/B_K^{\text{Schr.}} = 1,65.$$

Wir sind auf den unter 3. in Abschnitt II berechneten Fall [Stufenversetzung parallel der Kristallscheibe und der Netzebenenchar und ($g\bar{b}$) = 0] nicht näher eingegangen, weil entsprechende, für unsere Fragestellung auswertbare experimentelle Unterlagen nicht vorzuliegen scheinen. Es ist aber zu erwähnen, daß PFEIFFER¹⁹ die zugehörigen kinematischen Kontrastfunktionen berechnet hat. Er fand, in guter Übereinstimmung mit experimentellen Befunden an Versetzungsringen in plastisch verformtem Zink, Kontrastfunktionen, die zwischen

zwei und vier Maxima zeigen und deshalb eine allgemeine Formulierung entsprechend Gln. (9) und (10) nicht zulassen. In einigen, allerdings nicht in allen der durchgerechneten Fälle, findet man eine Proportionalität mit $\sqrt{(g\bar{b})}$.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß die beiden Kontrastmodelle in befriedigender Übereinstimmung mit den Experimenten, aber auch mit den Halbwertsbreiten der kinematischen Kontrastfunktionen stehen. Die Tatsache, daß letztere etwa eine Proportionalität mit $\sqrt{(g\bar{b})}$ zeigen, wie es das Modell A fordert, erlaubt nun zwar noch keine Entscheidung derart, daß das Modell A „richtig“ und das Modell B „falsch“ sei. Immerhin mag diese Übereinstimmung als Hinweis dienen auf die eingangs erwähnte Anpassungsfähigkeit des Wellenfeldes an örtlich hinreichend langsam veränderliche Desorientierungen des Kristallgitters.

¹⁹ W. PFEIFFER, Dissertation Stuttgart 1962, Veröffentlichung in Vorbereitung.

Zum Leitungsmechanismus in ferromagnetischen Ni-Cu-Legierungen

Von A. J. SCHMIDT und K. M. KOCH

Aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule, Wien
(Z. Naturforschg. **18 a**, 31—36 [1963]; eingegangen am 11. Oktober 1962)

An nickelreichen Ni—Cu-Legierungen wurde die Änderung der Thermokraft im longitudinalen und transversalen Magnetfeld gemessen. Nach einem Steilanstieg bei kleinen Feldern, der bei $H \parallel \text{grad } T$ einer Verkleinerung, bei $H \perp \text{grad } T$ einer Vergrößerung des Absolutbetrages der Thermokraft entspricht, schließt sich ein flacherer Verlauf an, der für beide Magnetisierungsrichtungen das gleiche Vorzeichen und etwa die gleiche Steigung hat. Der Steilanstieg wird auf die Ausrichtung der Weisschen Bezirke, der weitere Anstieg auf die Änderung der spontanen Magnetisierung mit dem Feld zurückgeführt. Der Konzentrationsverlauf der Thermokraft und ihre Beeinflussung durch ein Magnetfeld lassen sich aus der Annahme eines von der spontanen Magnetisierung abhängigen Anteils verstehen.

1. Frühere Messungen der Beeinflussung der Thermokraft von Nickel¹ und Nickel-Kupferlegierungen² durch ein Magnetfeld hatten bereits die auffallende Analogie dieser Erscheinung mit der Widerstandsänderung im Magnetfeld gezeigt. Es schien wünschenswert, diese Messungen unter verbesserten Versuchsbedingungen zu wiederholen und zu vervollständigen. Von besonderer Bedeutung erschien uns dabei, die Messungen im transversalen und longitudinalen Feld an den gleichen Proben durchführen zu können. Ferner sollten die Messungen bei möglichst kleinen Temperaturdifferenzen durchführbar sein, weil man so mit großer Genauigkeit die (differentielle) Thermokraft e erhält, die

einen besseren Vergleich mit der Theorie gestattet als die Thermospannung $E = e \Delta T$. Die Messung bei kleinen Temperaturdifferenzen ist aber auch deshalb notwendig, weil in der Nähe des CURIE-Punktes ein Teil der Probe schon im paramagnetischen Zustand sein kann und sich in diesem Fall die Grenze zwischen dem ferro- und dem paramagnetischen Teilstück mit zunehmendem Magnetfeld verschiebt. Damit werden die quantitativen Zusammenhänge in unerwünschter Weise verwickelt.

Experimentell ergaben sich aus diesen Überlegungen zwei Schwierigkeiten: die Herstellung einer kleinen Temperaturdifferenz bei möglichst großer Konstanz und die Messung sehr kleiner Span-

¹ K. M. KOCH, Österr. Ing. Arch. **5**, 278 [1951].

² F. DANNHÄUSER u. K. M. KOCH, Z. Naturforschg. **16 a**, 215 [1960].



nungen. Die erste Schwierigkeit wurde durch eine aus Halbleiterstäbchen aufgebaute PELTIER-Anordnung beseitigt. Die Messung der extrem kleinen Spannungen gelang durch Verwendung eines Galvanometerverstärkers nach MOLL³, bei dem das bisher verwendete Differentialthermoelement durch einen Phototransistor ersetzt wurde. Um die gerade bei den sehr kleinen Temperaturdifferenzen störenden thermischen Kontaktwiderstände zu umgehen, wurden die zur Messung dienenden Thermoelemente an den Enden der Probe unmittelbar angelötet und gegensinnig an zwei getrennte Feldwicklungen eines Spezial-HALL-Generators angeschlossen, so daß die gemessene HALL-Spannung der Differenz der Temperaturen proportional war. Über Einzelheiten der Meßanordnung soll an anderer Stelle* ausführlicher berichtet werden. Die Empfindlichkeit der Meßanordnung und die raumsparende Kühlung bzw. Heizung erlaubte es überdies, die Probenhalterung so zu gestalten, daß im Luftspalt eines Elektromagneten die Messungen im transversalen und longitudinalen Feld bis zu 15 000 Oe durch einfache Drehung der Halterung durchgeführt werden konnten.

2. Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Messungen an Reinnickel bei Raumtemperatur. In Übereinstim-

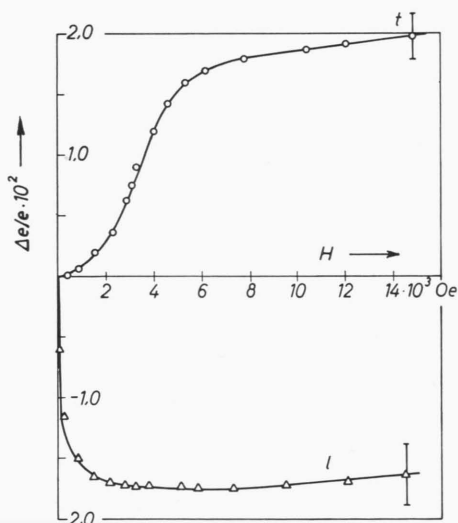


Abb. 1. Die Änderung der Thermokraft von Reinnickel im longitudinalen und transversalen Magnetfeld, bezogen auf den Wert der Thermokraft e bei $H=0$.

—○—○— trans. Effekt,
—△—△— long. Effekt.

mung mit dem Verlauf der Widerstandsänderung im Magnetfeld⁴ hat auch $\Delta e/e$ bis zur Sättigung im transversalen Feld das entgegengesetzte Vorzeichen wie im longitudinalen. Wir werden unter Punkt 3 zeigen, daß dieser Anteil des Effektes zum größten Teil auf die Anisotropie der Thermokraft im einzelnen Kristallit bzw. WEISSschen Bezirk und auf die Ausrichtung der Bezirke im Magnetfeld zurückgeführt werden kann. Wir werden im weiteren kurz vom *Ausrichtungseffekt* sprechen.

Oberhalb der Sättigung zeigt sich ein wesentlich flacherer, fast linearer Verlauf der $\Delta e(H)$ -Kurve, wobei sowohl das Vorzeichen als auch annähernd der Absolutwert bei beiden Feldrichtungen übereinstimmt. Und zwar entspricht das Vorzeichen einer Zunahme des Absolutwertes von e mit zunehmendem Magnetfeld. Nun haben KOCH und EIDINGER¹ vor längerer Zeit gezeigt, daß der Absolutwert der Thermokraft von Nickel bei Annäherung an den CURIE-Punkt stark ab-, die Beeinflussbarkeit der Thermokraft durch das Magnetfeld hingegen merklich zunimmt. Auf Grund dieser Ergebnisse dürfte man berechtigt sein, die Abnahme von e mit T auf der einen Seite und die Zunahme von e mit H auf der anderen Seite mit der Änderung der spontanen Magnetisierung in Zusammenhang zu bringen. M_s nimmt in bekannter Weise bei Annäherung an den CURIE-Punkt ab, um bei $T = T_{\text{Curie}}$ Null zu werden. Das Magnetfeld verschiebt, in Einklang mit der WEISSschen Theorie, bei $T = \text{const}$ die spontane Magnetisierung zu höheren Werten, die Änderung dM_s/dH erreicht in der Nähe des CURIE-Punktes ihren Maximalwert.

Auch bei der Widerstandsänderung im Magnetfeld schließt sich an den steilen Verlauf der $\Delta \rho(H)$ -Kurve oberhalb der Sättigung ein flacheres Kurvenstück an, das bei $H \perp i$ und $H \parallel i$ die gleiche Richtung hat, und zwar im Sinne einer Widerstandsabnahme bei zunehmendem Feld (= Zunahme der spontanen Magnetisierung). Während der *Ausrichtungseffekt* mit zunehmender Temperatur immer kleiner wird, nimmt der zweite Teil des Effektes mit Annäherung an den CURIE-Punkt ganz beträchtlich zu, ganz wie es als Folge der Zunahme von dM_s/dH zu erwarten ist.

Der Parallelismus zwischen Widerstandsänderung und Änderung der Thermokraft bei Reinnickel wäre

³ W. MOLL u. H. BURGER, Z. Phys. **34**, 109 [1925].

*A. J. SCHMIDT, Z. Naturforschg. **18a**, 37 [1963].

⁴ E. ENGLERT, Ann. Phys., Lpz. V **14**, 589 [1932].

vollständiger, wenn der Verlauf von $\Delta e(H)$ für verschiedene Temperaturen bekannt wäre. Das soll demnächst nachgeholt werden.

Vermerken wir schließlich noch die merkwürdige Tatsache, daß die Zunahme der spontanen Magnetisierung bei abnehmender Temperatur mit einer Abnahme des Widerstandes und einer Zunahme der Thermokraft verknüpft ist. Die anomale Gegensinnigkeit von ϱ und e zeigt sich auch darin, daß die Thermokraft in Richtung der spontanen Magnetisierung kleiner ist als senkrecht dazu, im Gegensatz zum Widerstand, der parallel zu M_s größer ist als in der senkrechten Richtung.

3. Ein formaler Nachweis, daß der Verlauf der Effekte [des $\Delta \varrho(H)$ - und des $\Delta e(H)$ -Effektes] unterhalb der Sättigung in Hauptsache [vgl. (5)] durch die Anisotropie der WEISSschen Bezirke (weitere abgekürzt W.B.) und die Drehung der Bezirke in die Feldrichtung bei Sättigung zu erklären ist, kann leicht geführt werden. Der Widerstand (das gleiche gilt für die Thermokraft) innerhalb der W.B. läßt sich schematisiert in der Form

$$\varrho \vartheta = A + B \cos^2 \vartheta \quad (1)$$

ausdrücken. (ϑ ist der Winkel zwischen dem Magnetisierungsvektor und dem Meßstrom i .) Bei Sättigung (die M -Vektoren aller W.B. parallel zu H ausgerichtet) drückt Gl. (1) auch den Widerstand der makroskopischen Probe aus. Eine polykristalline Probe enthält W.B. von allen möglichen Richtungen, ihr Widerstand wird sich im unmagnetischen Zustand so ausdrücken lassen, daß man für $\cos^2 \vartheta$ einen Mittelwert α ($0 < \alpha < 1$) setzt. Für den Spezialfall einer vollständig gleichförmigen Verteilung der W.B. auf alle Richtungen im Raum würde $\alpha = 1/3$. Wir haben also im unmagnetischen Zustand

$$\varrho_0 = A + B \alpha$$

und somit

$$\varrho \vartheta - \varrho_0 = \Delta \varrho \vartheta = B (\cos^2 \vartheta - \alpha). \quad (2)$$

Insbesondere wird für $\vartheta = 0$ (Magnetisierung parallel zum Meßstrom i)

$$\varrho_p = B(1 - \alpha).$$

Drückt man B durch α aus, so wird

$$\Delta \varrho \vartheta = \Delta \varrho_p \frac{\cos^2 \vartheta - \alpha}{1 - \alpha}.$$

Gl. (3) liefert für $\vartheta = 90^\circ$ (Magnetfeld senkrecht zu i)

$$\Delta \varrho_n = - \Delta \varrho_p \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$$

Daraus folgt, daß $\Delta \varrho_n$ und $\Delta \varrho_p$ entgegengesetztes Vorzeichen haben müssen, in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen. Das Verhältnis ihrer Absolutwerte ist durch den Wert von α bestimmt, also durch die Statistik der W.B. im unmagnetischen Zustand.

Zum quantitativen Nachweis der „Ausrichtungstheorie“ muß man vom Einkristall ausgehen und neben der Anisotropie der W.B. auch die des Kristalls berücksichtigen. Der Widerstand im Einkristall läßt sich dann, wie DÖRING gezeigt hat⁵, durch einen Ansatz ausdrücken, der eine Anzahl von Konstanten enthält. DÖRING konnte diese aus Messungen von KAYA⁶ berechnen und ihren Zusammenhang mit den Konstanten A und B von Gl. (1) ableiten. Die befriedigende Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte dieser Konstanten gibt die Bestätigung dafür, daß $\Delta \varrho(H)$ -Effekt bis zur Sättigung durch die Ausrichtung der W.B. richtig beschrieben wird.

4. Für die Änderung der Thermokraft gibt eine Rechnung völlig analog der bei der Widerstandsänderung durchgeführten

$$A = -\frac{2}{15}a_1 - \frac{1}{5}a_2 - \frac{2}{15}a_3 - \frac{4}{35}a_4 - \frac{1}{35}a_5,$$

$$B = \frac{2}{5}a_1 + \frac{3}{5}a_2 + \frac{12}{35}a_4 + \frac{3}{35}a_5,$$

wobei die a_i die Konstanten des Einkristalls darstellen. MIYATA und FUNATOGAWA⁷ geben auf Grund von Messungen an monokristallinen Proben – leider unter der nicht näher gerechtfertigten Vernachlässigung von a_3, a_4, a_5 – für a_1 und a_2 $39 \cdot 10^{-3}$ bzw. $31 \cdot 10^{-3}$ an.

Damit erhält man

$$A = 15 \cdot 10^{-3}, \quad B = -43 \cdot 10^{-3},$$

was mit unseren Meßergebnissen

$$A = 16,7 \cdot 10^{-3}, \quad B = -35 \cdot 10^{-3}$$

befriedigend übereinstimmen würde, wenn nicht aus der Unkenntnis der übrigen Kristallkonstanten eine gewisse Unsicherheit entstünde.

⁵ R. BECKER u. W. DÖRING, Ferromagnetismus, Springer-Verlag, Berlin 1939, S. 312.

⁶ S. KAYA, Sci. Rep. Tohoku Univ., Japan 17, 1027 [1928].

⁷ N. MIYATA u. Z. FUNATOGAWA, J. Phys. Soc., Japan 9, 967 [1954].

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Gew.-% Ni	100	95	90	87,5	85	82,5	80	77,5	75	72,5	70	67,5	65	63	60	55	50
M_s^8 (Oe)	500		390				270				150				≈ 0		
T_c^9 (°C)	380		270				170				60				≈ 0		

Tab. 1.

5. Die Messungen an Nickel-Kupferlegierungen wurden an Proben bis zu 50 Gewichtsprozenten Cu, also bis in den bei Raumtemperatur nicht mehr ferromagnetischen Bereich des Legierungssystems hinein ausgeführt. Zur Orientierung geben wir in Tab. 1 die Zusammensetzung der Proben, die ungefähren Werte der Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur und des CURIE-Punktes an.

In Abb. 2 und 3 sind die Ergebnisse der Thermokraftmessungen einiger Legierungen¹⁰ bei Raumtemperatur im transversalen und longitudinalen Feld dargestellt. Bei der Auswertung wurde, soweit es

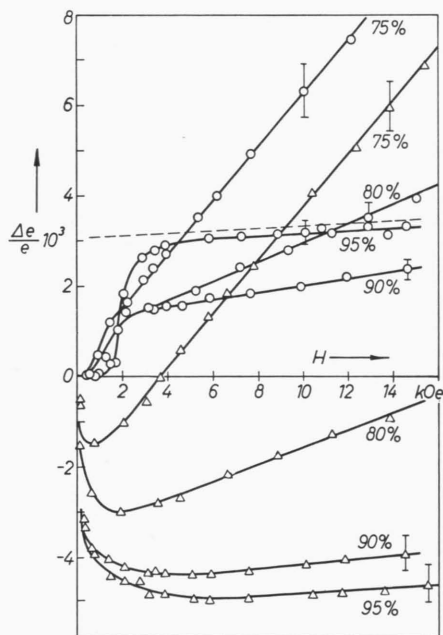


Abb. 2. Die Änderung der Thermokraft von Ni—Cu-Legierungen im Magnetfeld, bezogen auf den Wert der Thermokraft bei $H=0$.

—○—○— trans. Effekt,
—△—△— long. Effekt,
- - - - - Erklärung im Text.

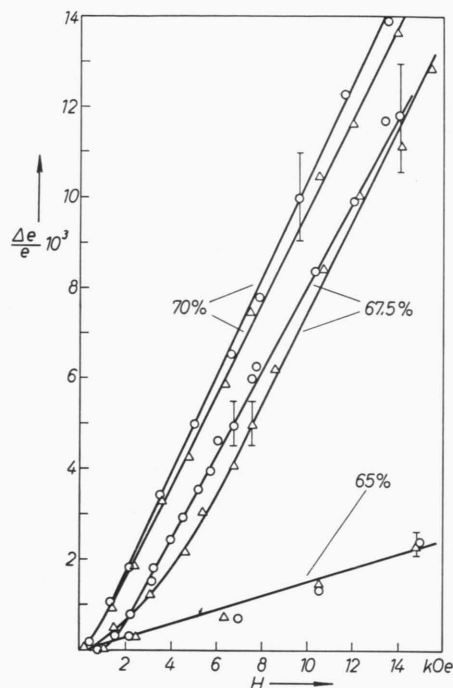


Abb. 3. Die Änderung der Thermokraft von Ni—Cu-Legierungen im longitudinalen und transversalen Magnetfeld, bezogen auf den Wert der Thermokraft e bei $H=0$.

—○—○— trans. Effekt,
—△—△— long. Effekt.

die verfügbaren Werte über die Sättigungsmagnetisierung zulassen, der Einfluß des entmagnetisierten Feldes berücksichtigt. Approximiert man die Probenform durch ein Rotationsellipsoid, so erhält man für ein transversales Feld 6,20, für ein longitudinales 0,17 als Entmagnetisierungsfaktor. In Abb. 2 ist für die Probe mit 95% Ni der Transversaleffekt in Abhängigkeit vom wahren Feld $H = H_a - N M_s$ strichliert eingezeichnet. Beim longitudinalen Feld ist der Einfluß der Entmagnetisierung zu vernachlässigen.

Man entnimmt den Abbildungen, daß der „Ausrichtungseffekt“ mit zunehmender Cu-Konzentration

⁸ H. MASUMOTO u. Y. SHIRAKAWA, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 25, 104 [1935].

⁹ Zitiert nach R. M. BOZORTH, Ferromagnetismus, D. Van Nostrand Co., New York 1951.

¹⁰ Die vollständigen Ergebnisse wurden in der Diss. A. J. SCHMIDT, Univ. Wien 1962, veröffentlicht.

abnimmt, wogegen der dM_s/dH zuzuordnende Anteil — sprechen wir weiterhin kurz vom dM_s/dH -Effekt¹¹ — zunimmt und bei $\sim 70\%$ Ni sein Maximum erreicht. Ebenso wie beim reinen Ni hat der Ausrichtungseffekt für $H \parallel$ und $H \perp \text{grad } T$ entgegengesetztes Vorzeichen, während der dM_s/dH -Effekt in beiden Fällen gleiches Vorzeichen und annähernd den gleichen Absolutwert hat. Das Vorzeichen der Effekte stimmt in allen Fällen mit dem an reinen Ni festgestellten überein.

Messungen an Ni—Cu-Einkristallen fehlen bisher, so daß ein Vergleich mit unseren Resultaten, wie er für Reinnickel unter Punkt 4 durchgeführt wurde, nicht möglich ist.

Die Annahme, daß der oberhalb der Sättigung dominierende Anteil der Thermokraftänderung mit der spontanen Magnetisierung zusammenhängt, wurde durch zwei weitere Messungen bekräftigt. An einer Legierung mit 67,5% Ni wurde $\Delta e(H)$ auch bei 58,1 °C gemessen. Die Änderung gegenüber der Messung bei Raumtemperatur liegt in der zu erwartenden Richtung: mit steigender Temperatur sinkt Δe . Bei der Legierung mit 60% Ni, die bei Raumtemperatur nur mehr sehr kleine Effekte zeigt, bewirkt die Abkühlung aus $-60,0$ °C einen merklichen Anstieg derselben.

Die Änderung des Widerstandes von Ni—Cu-Legierungen haben MASUMOTO und SHIRAKAWA⁸ bei Temperaturen von -190 ° bis zu $+380$ °C gemessen. In qualitativer Übereinstimmung mit den Messungen der Thermokraftänderung kann man aus diesen Messungen auf eine Abnahme des „Ausrichtungseffektes“ und eine Zunahme des dM_s/dH -Effektes mit zunehmender Cu-Konzentration schließen. Auch der Einfluß der Temperatur liegt in der gleichen Richtung wie bei den bisher besprochenen Messungen. Diskrepanzen gegenüber unseren Ergebnissen im Kurvenverlauf dürften in erster Linie auf die etwas verschiedenen Versuchsbedingungen zurückzuführen sein.

6. Man hat bisher dem etwas merkwürdigen Verlauf der Thermokraft von Ni—Cu-Legierungen mit der Cu-Konzentration¹² (Abb. 4) keine besondere Beachtung geschenkt. Die auf beiden Seiten des Zustandsdiagramms zu beobachtende Zunahme der Thermokraft mit zunehmender Konzentration der

zweiten Komponente geht der Erhöhung des Widerstands parallel, dürfte demnach im großen und ganzen in das elektronentheoretische Bild des Leitungsmechanismus einzuordnen sein. Die Unstetigkeit dagegen, die sich auf der nickelreichen Seite in dem Bereich zeigt, wo der CURIE-Punkt in die Nähe der Raumtemperatur kommt, könnte mit der Temperaturabhängigkeit der spontanen Magnetisierung in Zusammenhang gebracht werden. Experimentell findet diese Vermutung darin ihre Bestätigung, daß diese Unstetigkeitsstelle nach links rückt, wenn e bei höheren Temperaturen gemessen wird und umgekehrt.

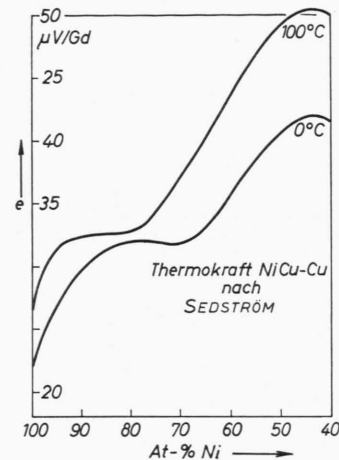


Abb. 4. Die Thermokraft von Ni—Cu gegen Cu nach E. SEDSTRÖM, Diss. Lund 1924.

Man könnte den Verlauf der $e(\%)$ -Kurve in diesem Bereich so zu deuten versuchen, daß man annimmt, dem normalen, aus den Ansätzen der Elektronentheorie für nicht-ferromagnetische Leiter ableitbaren Verlauf überlagere sich ein von M_s abhängiger Anteil, den wir vorläufig als den „ferromagnetischen“ bezeichnen. Um unseren Versuchsergebnissen Rechnung zu tragen, müßte er das gleiche Vorzeichen wie der elektronische Anteil haben, von Reinnickel an mit zunehmender Cu-Konzentration entsprechend der Verschiebung des CURIE-Punktes abnehmen und im nichtferromagnetischen Bereich verschwinden. Das Magnetfeld würde im wesentlichen nur den ferromagnetischen Anteil der Thermokraft beeinflussen. In Abb. 5 ist die Aufteilung der beiden Anteile skizziert. Eine Erhöhung des äußeren Feldes wirkt

¹¹ Die entsprechende Erscheinung beim HALL-Effekt bezeichnen W. KÖSTER u. W. GMÖHLING (Z. Metallk. 52, 713 [1961]) als effektiven ordentlichen Effekt.

¹² E. SEDSTRÖM, Diss. Lund 1924.

in Richtung abnehmender Cu-Konzentration; der ferromagnetische Anteil der Thermokraft steigt an, der dM_s/dH -Effekt hat positives Vorzeichen.

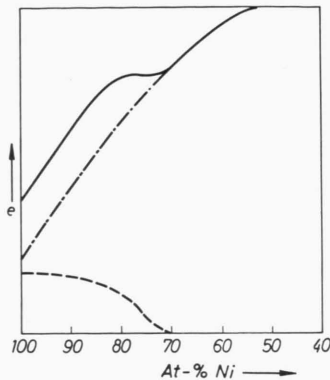


Abb. 5. Zur Thermokraft von ferromagnetischen Ni—Cu-Legierungen.

----- „ferromagnetischer Anteil“,
 - · - · - „elektronischer Anteil“,
 ————— resultierender Verlauf der Thermokraft.

Daß der Widerstand als Funktion der Cu-Konzentration keine so auffallende Änderung der Krümmung in der Nähe der Konzentration, bei der der CURIE-Punkt bei Raumtemperatur liegt, zeigt wie die

Thermokraft, könnte damit zusammenhängen, daß beide Anteile des Einflusses der Cu-Konzentration auf den Widerstand das gleiche Vorzeichen haben, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Thermokraft. Durch das Zulegieren des Cu zum Ni gehen freie Leitungselektronen in die unaufgefüllte 3d-Schale des Ni, d. h. die Zahl der Ladungsträger vermindert sich. Das sollte nach den elementaren Vorstellungen der Elektronentheorie, einfache Einbandleitung vorausgesetzt, eine Erhöhung des Widerstands und der Thermokraft bewirken. Das Zulegieren des Cu bedingt aber auch eine Verringerung der Austauschwechselwirkung und damit eine Verminderung der spontanen Magnetisierung. Mit dieser geht, wie man aus den experimentellen Befunden weiß, eine Erhöhung des Widerstands und eine Verminderung der Thermokraft Hand in Hand.

Herrn Dr. E. SPENKE, Siemens-Schuckertwerke AG, Pretzfeld, möchten wir für die Überlassung des Phototransistors danken. Die PELTIER-Stäbchen wurden uns von Herrn Dr. W. HÄHNLEIN, Siemens-Schuckertwerke Nürnberg, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Herrn Dr. F. KUERT, ebenfalls Siemens-Schuckertwerke Nürnberg, verdanken wir den HALL-Multiplikator für die Temperaturmessung.