

$T \text{ } ^\circ\text{K}$	$\chi \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{g}$	$T \text{ } ^\circ\text{K}$	$\chi \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{g}$
100	3,082	1070	3,67
150	3,121	1120	3,71
200	3,148	1170	3,74
250	3,185	1220	3,75
290	3,210	1270	3,76
320	3,23	1320	3,81
370	3,24	1370	3,88
420	3,27	1420	3,90
470	3,30	1470	3,93
520	3,32	1520	4,02
570	3,34	1570	4,05
620	3,40	1620	4,09
670	3,42	1670	4,14
720	3,43	1720	4,18
770	3,46	1770	4,22
820	3,47	1820	4,23
870	3,52	1870	4,24
920	3,56	1920	4,26
970	3,61	1970	4,29
1020	3,64	2020	4,32

Tab. 1. Spezifische magnetische Suszeptibilität  $\chi$  von hochreinem Chrom (vgl. Abb. 1).

gewertet wurde. Der Verlauf ist überall stetig. An keiner Stelle zeigt sich ein stärkerer Anstieg mit Temperaturhysterese, der wie bei McGuire und Kriessman auf eine Phasenumwandlung hindeuten könnte; die hier gezeigte Kurve ist noch bei den hohen Temperaturen reversibel.

Der Ausschnitt in Abbildung 1 gibt den Verlauf zwischen 100 und 320  $^\circ\text{K}$  genauer wieder. In diesem Temperaturbereich wurde die Kurve punktweise gewonnen. Deutlich prägt sich bei 303  $^\circ\text{K}$  der Néel-Punkt in einem Knick aus. Bei 120  $^\circ\text{K}$  zeigt sich in den eigenen Messungen dagegen kein Sprung, wie ihn Munday und Mitarbeiter<sup>5</sup> gefunden haben, deren Messung zum Vergleich eingezeichnet wurde.

Tab. 1 gibt die eigenen Meßwerte in dem gesamten untersuchten Temperaturbereich wieder.

Herrn Prof. Dr. Heinrich Lange danken wir recht herzlich für die stete Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. H. T. Greenaway von den Aeronautical Research Laboratories in Melbourne sind wir sehr verpflichtet für die freundliche Überlassung des Probenmaterials.

## Die Wärmeleitfähigkeit des reinen Eisens am Curie-Punkt

Von FRIEDEMEL RICHTER und RUDOLF KOHLHAAS

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,  
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforsch. 19 a, 1632—1634 [1964]; eingeg. am 14. November 1964)

Das Verhalten des reinen Eisens am CURIE-Punkt wurde durch die Messung der Wärmeleitfähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit untersucht.

Das thermische Meßverfahren beruht auf der Radial- oder Zylindermethode, die auf Eucken und Warren-Trupp<sup>1</sup> zurückgeht und in späterer Zeit von Kainer<sup>2</sup> und Powell<sup>3</sup> weiterentwickelt worden ist.

Aus einem vakuumerschmolzenen reinen Eisen mit 0,007% C, 0,00% Si, 0,00% Mn, 0,008% P, 0,004% S, 0,005% Aloxyd, 0,007% Al<sub>ges</sub>, 0,002% N<sub>ges</sub> und 0,012% O wurden Probenscheiben mit 63 mm Außendurchmesser und einer Höhe von 10, 20 und 30 mm herausgearbeitet. In der Mitte sind die Scheiben mit einer Bohrung von 10 mm Durchmesser versehen, in die das Heizelement zur Erzeugung des radialen Temperaturgradienten Aufnahme findet. Die eigentliche Probenscheibe wird nach oben und unten durch mehrere Scheiben aus dem gleichen Material, jedoch gegeneinander durch einen temperaturbeständigen Filz isoliert, fortgesetzt. Den Abschluß bilden in beiden Richtungen je sechs 3 cm dicke Scheiben aus dem keramischen Werkstoff Ergan. An acht symmetrisch zueinan-

der liegenden Stellen wird die Temperatur bestimmt. Die gleichzeitige Messung der elektrischen Leitfähigkeit an einer 1 mm dicken Probenscheibe ermöglicht Aussagen über das Verhalten der LORENZ-Zahl.

Um eine kontinuierliche Messung im Bereich der Phasenumwandlung zu ermöglichen, wurde ein elektronischer Mehrkanal-Spannungsschreiber mit einer Punktfolge von 1 Meßpunkt pro 3 sec eingesetzt. Die Temperaturänderungen lagen zwischen 0,05 und 0,1  $^\circ\text{C}/\text{min}$ , so daß noch eine quasistationäre Messung möglich war. Um den Einfluß von latenter Wärme und anderer Störmöglichkeiten zu begegnen, wurde zunächst eine Nulleffektmessung ohne Gradientenheizung mit sonst gleichen Bedingungen aufgenommen. Weitere Einzelheiten im Versuchsaufbau und in der Durchführung der Messung sind der Arbeit von Richter<sup>4</sup> zu entnehmen.

Das Verhalten der Wärmeleitfähigkeit zwischen 740 und 800  $^\circ\text{C}$  ist in Abb. 1 aufgezeichnet. Zur Übersichtlichkeit ist nur ein Bruchteil der Schreibermeßpunkte übertragen worden. Danach fällt beim Aufheizen die Wärmeleitfähigkeit bei 760  $^\circ\text{C}$  um etwa 6%, steigt dann steil innerhalb 2 bis 3  $^\circ\text{C}$  um mehr als 12% an, um schließlich bei etwa 768 innerhalb 10  $^\circ\text{C}$  auf den verlängerten ursprünglichen Verlauf abzufallen. Die gleiche Kurve wird innerhalb der Streubreite beim Abkühlen durchlaufen. Die auftretende Temperaturhysterese lag dabei unter 1  $^\circ\text{C}$ . Definiert man wie üblich den Wendepunkt der Kurve als CURIE-Punkt, so erhält man einen Zahlenwert von 766  $^\circ\text{C}$ . Der gleichzeitig gemessene elektrische Widerstand ermöglicht die Bestimmung der LORENZ-Zahl  $L = \lambda \varrho/T$  ( $\lambda$  gemessene Wärmeleit-

<sup>1</sup> A. EUCKEN u. H. WARRENTRUPP, Z. Techn. Phys. 16, 99 [1935].

<sup>2</sup> H. KAINER, Z. Techn. Phys. 8, 281 [1936].

<sup>3</sup> R. W. POWELL, Proc. Phys. Soc., Lond. 51, 407 [1939].

<sup>4</sup> F. RICHTER, Dissertation, Universität Köln 1964; siehe auch: F. RICHTER u. R. KOHLHAAS, Arch. Eisenhüttenwes., demnächst.



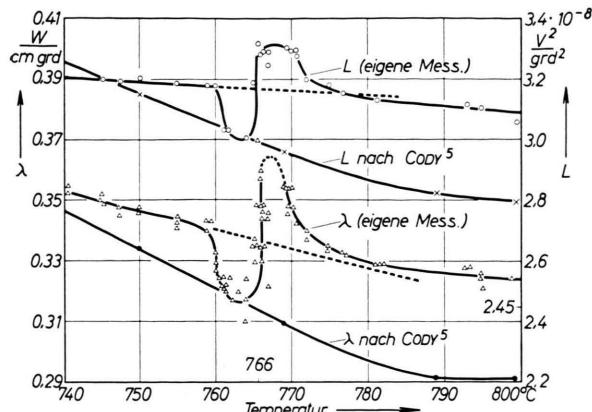


Abb. 1. Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und LORENZ-Zahl  $L$  von reinem Eisen am CURIE-Punkt.

fähigkeit,  $\varrho$  spezifischer elektrischer Widerstand,  $T$  absolute Temperatur). Die LORENZ-Zahl, siehe Abb. 1, zeigt im Prinzip den gleichen Verlauf mit der Temperatur wie die Wärmeleitfähigkeit, da der elektrische Widerstand bei der magnetischen Umwandlung monoton verläuft.

Zum Vergleich ist in Abb. 1 die Meßpunktfolge von CODY und Mitarb.<sup>5</sup> eingetragen, die in guter Übereinstimmung mit den eigenen Meßwerten liegt, jedoch wegen des großen Meßpunktabstandes keine detaillierte Aussage über das Verhalten am CURIE-Punkt erlaubt, zumal diese Werte über die gemessene Temperaturleitfähigkeit und Handbuchdaten der spezifischen Wärme und der Dichte berechnet worden sind.

Im Temperaturbereich zwischen 300 und 800 °C gilt in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen das Gesetz nach WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ, wobei die LORENZ-Zahl  $L$  mit  $3,03 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{grad}^2$  etwas oberhalb des von SOMMERFELD berechneten Wertes liegt.

Zahlenwerte für die Wärmeleitfähigkeit, den spezifischen elektrischen Widerstand und die LORENZ-Zahl im Temperaturbereich zwischen -180 und 1000 °C sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wie man sieht, fällt oberhalb 820 °C die LORENZ-Zahl auf einen Wert ab, der dem theoretischen von  $2,45 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2/\text{grad}^2$  sehr nahe liegt.

Die am CURIE-Punkt festgestellte Anomalie ist nicht auf das Auftreten von latenter Wärme infolge der Phasenumwandlung zurückzuführen, da 1. die Meßkurve beim Aufheizen und Abkühlen durchlaufen wird und 2. mögliche Störeffekte durch die Nulleffektmesung berücksichtigt worden sind. Nach dem Verlauf des elektrischen Widerstandes müßte der elektronische Anteil der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{el}$  monoton verlaufen. Die gemessene Anomalie läßt demnach den Schluß zu, daß in diesem Temperaturbereich der Gitteranteil der

Temperatur °C	spez. elektr. Widerstand $\mu\Omega \text{ cm}$	Wärme- leitfähigkeit W/cm °C	LORENZ-Zahl $10^{-8} \text{ V}^2/\text{grad}^2$
-180	1,1	1,40	1,65
-160	1,7	1,13	1,68
-140	2,4	1,03	1,86
-120	3,1	0,967	1,96
-100	4,0	0,921	2,13
-80	5,0	0,901	2,33
-60	5,9	0,880	2,44
-40	6,9	0,859	2,54
-20	7,9	0,841	2,62
0	8,8	0,822	2,64
20	9,87	0,810	2,73
50	11,6	0,777	2,78
100	14,7	0,731	2,88
150	18,1	0,685	2,93
200	21,4	0,640	2,90
250	26,0	0,595	2,96
300	30,1	0,561	2,94
350	35,0	0,530	2,98
400	40,3	0,500	3,00
450	46,8	0,469	3,03
500	53,3	0,440	3,06
550	60,1	0,412	3,01
600	68,0	0,387	3,02
650	76,0	0,366	3,01
700	84,8	0,347	3,03
750	94,2	0,331	3,05
800	102,1	0,320	3,05
850	106,3	0,310	2,93
900	109,0	0,301	2,79
950	111,1	0,274	2,49
980	—	0,271	—
1000	113,1	0,271	2,41

Tab. 1. Der spezifische elektrische Widerstand, die Wärmeleitfähigkeit und die LORENZ-Zahl bei reinem Eisen zwischen -180 und 1000 °C.

Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_G$  von Einfluß sein kann. Diese Mutmaßung wird von BÄCKLUND<sup>6</sup> unterstützt, der mit Hilfe eines modifizierten WIEDEMANN-FRANZ-LORENZ-Gesetzes die Gitterleitfähigkeit  $\lambda_G$  aus gemessenen Werten eliminiert hat. Der Abfall der Wärmeleitfähigkeit zwischen 600 und 900 °C wird in dieser Arbeit auf eine mögliche zusätzliche Streuung der Phononen an den gestörten Spins zurückgeführt.

Die eigene Messung zeigt in der Wärmeleitfähigkeit-Temperatur-Kurve eine Änderung des Temperaturkoeffizienten im Bereich außerhalb der Anomalie von -5,5 vor und  $-1,9 \cdot 10^{-4} \text{ W/cm}$  nach der Umwandlung. Eine ähnliche Änderung wird auch von LAUBITZ<sup>7</sup> beobachtet.

Der Zahlenwert von 766 °C für den CURIE-Punkt des reinen Eisens liegt in guter Übereinstimmung mit Messungen der spezifischen Wärme nach BRAUN<sup>8</sup>, der für die Spitze der spezifischen Wärme  $766 \pm 1$  °C gefunden hat.

<sup>5</sup> G. D. CODY, B. ABELES u. D. S. BEERS, Trans. Met. Soc. AIME **221**, 25 [1961].  
<sup>6</sup> N. G. BÄCKLUND, J. Phys. Chem. Solids **20**, 1 [1961].  
<sup>7</sup> M. J. LAUBITZ, Canad. J. Phys. **38**, 887 [1960].

<sup>8</sup> M. BRAUN, Dissertation, Universität Köln 1964; siehe auch: M. BRAUN u. R. KOHLHAAS, Arch. Eisenhüttenwes., demnächst.

Während sich das Nickel durch einen deutlichen Vorzeichenwechsel im Temperaturkoeffizienten auszeichnet, stehen für das Kobalt noch Messungen aus. In neuerer Zeit sind von ARAJS und COLVIN<sup>9</sup> Untersuchungen am Gadolinium bekannt geworden. Die Effekte in der Wärmeleitfähigkeit am CURIE-Punkt waren kleiner als 1%. Die gleichen Verfasser<sup>10</sup> finden am Dysprosium beim Übergang vom ferromagnetischen in den anti-ferromagnetischen Zustand eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit von etwa 4%.

Die ebenfalls gemessene Änderung der Wärmeleitfähigkeit und des elektrischen Widerstandes am A<sub>3</sub>-

<sup>9</sup> S. ARAJS u. R. V. COLVIN, PR 198 [1963] (erscheint in J. Appl. Phys.).

Punkt des reinen Eisens (910 °C) liefert für den scheinbaren thermischen Widerstand einen Effekt von mehr als 20%, der jedoch nach Elimination des Nulleffekts verschwindet, das heißt unterhalb 1% liegt – in Übereinstimmung mit dem Verhalten des elektrischen Widerstandes, der unter Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung eine Änderung von etwa 0,5% aufweist.

Für die Unterstützung und Förderung der Arbeit möchten wir Herrn Prof. Dr. HEINRICH LANGE recht herzlich danken.

<sup>10</sup> R. V. COLVIN u. S. ARAJS, PR 192 [1963] (erscheint in Phys. Rev.).

## Zum Tunneleffekt bei Supraleitern im Mikrowellenfeld

Von EBERHARD RIEDEL \*

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln  
(Z. Naturforsch. 19 a, 1634–1635 [1964]; eingeg. am 24. Oktober 1964)

Mit dem Modell von COHEN, FALICOV und PHILLIPS<sup>1</sup> werden Strom-Spannungs-Charakteristiken von Supraleiter-Kontakten unter Berücksichtigung eines Mikrowellenfeldes berechnet. Es ergeben sich modifizierte JOSEPHSON-Terme und eine Stufenstruktur in der Gleichstromcharakteristik. Die Effekte wurden von SHAPIRO<sup>2</sup> beobachtet.

1. Im CFP-Modell wird die Tunnelprobe bei angelegter Gleichspannung  $V_0$  charakterisiert durch den HAMILTON-Operator

$$H = H_1 + H_2 + H_T + V_0 N_1. \quad (1)$$

Es sind  $H_1 = H_1' - \mu_1 N_1$  und  $H_2 = H_2' - \mu_2 N_2$  die Vielteilchen-HAMILTON-Operatoren,  $N_1$  und  $N_2$  die Teilchenanzahloperatoren der Supraleiter 1 und 2,  $H_T$  der Term, der ihre Koppelung beschreibt. Ein-Elektronenzustände in 1 werden durch  $(k, \sigma)$ , solche in 2 durch  $(q, \sigma)$  bezeichnet.  $H_T$  hat dann die Form

$$H_T = \sum_{k, q, \sigma} \{ T_{qk} c_{q\sigma}^+ c_{k\sigma} + T_{kq} c_{k\sigma}^+ c_{q\sigma} \}, \quad (2)$$

wobei  $T_{qk}$  Übergangsmatrixelemente zwischen Zuständen nahezu gleicher Energie sind<sup>3</sup>.

Ein Mikrowellenfeld ( $E$ -Feld) der Frequenz  $\nu$  sei senkrecht zur Fläche des Kontaktes gerichtet. Es ruft zwischen den Bereichen 1 und 2 eine zusätzliche Potentialdifferenz  $V \cos \nu t$  hervor. Diese allein wird im fol-

genden berücksichtigt durch den Zusatzterm

$$V(t) = V N_1 \cos \nu t \quad (3)$$

zum HAMILTON-Operator (1).

2. Die üblichen Ausdrücke für den Tunnelstrom zwischen den Bereichen 1 und 2<sup>1, 3</sup> behalten ihre Form. Die in  $H_T$  lineare Näherung für den Stromausdruck lautet

$$J_T = \frac{2e}{\hbar} \operatorname{Im} \sum_{k, q, \sigma} T_{qk} \int_{-\infty}^t dt' e^{\delta t'} \cdot i \langle [c_{q\sigma}^+ (t) c_{k\sigma} (t), H_T (t')] \rangle_0. \quad (4)$$

Die Erwartungswerte sind thermische Mittelwerte, die zu bilden sind mit dem statistischen Operator des ungestörten Systems

$$W_0 = \frac{\exp\{-\beta(H_1 + H_2)\}}{\operatorname{Spur} \exp\{-\beta(H_1 + H_2)\}}. \quad (5)$$

Um die Multiphotonprozesse adäquat zu beschreiben, wurde der Zeitentwicklungsoperator des Systems aufgespalten in

$$U = U_0 \cdot U_s \quad (6)$$

mit

$$U_0 = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} (H_1 + H_2 + V_0 N_1) t - i \frac{V}{\hbar \nu} \sin \nu t \right\} \quad (7)$$

$$\text{und} \quad U_s = T \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{\delta t'} H_T (t') \right\}. \quad (8)$$

Alle mit Zeitargument geschriebenen Operatoren sind im Wechselwirkungsbild zu verstehen:

$$A(t) = U_0^+ A U_0.$$

<sup>2</sup> S. SHAPIRO, Phys. Rev. Letters 11, 80 [1963]. — S. SHAPIRO, A. R. JAMES u. S. HOLLY, Rev. Mod. Phys. 36, 223 [1964].

<sup>3</sup> A. H. AMBEGAOKAR u. A. BARATOFF, Phys. Rev. Letters 10, 486 [1963]; Erratum: Phys. Rev. Letters 11, 104 [1963].

\* Jetzt Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München.

<sup>1</sup> M. H. COHEN, L. M. FALICOV u. I. C. PHILLIPS, Phys. Rev. Letters 8, 316 [1962].