

wurde er um etwa 5% seiner Länge plastisch vorgedehnt. Hierdurch werden Inhomogenitäten ausgeglichen, wie sie beim Schnitt und bei der Befestigung des Streifens entstanden sein können. Anschließend wurde diese Zugvorrichtung in die dafür vorbereitete Halterung eines automatischen, selbst registrierenden Mikrometers eingesetzt. Der Streifen tauchte in einen thermostatierten Elektrolyten ein (6-n. KOH) und konnte darin potentiostatisch bis zu vorgewählten Konzentrationen mit Wasserstoff beladen werden. — Der Stempel wurde über einen Bügel mit einer Gewichtsschale in Verbindung gebracht. Durch Auflegen von Gewichten konnte der Streifen definierte Zugspannungen ausgesetzt werden. Die dabei auftretenden geringfügigen Längenänderungen konnten dadurch sehr empfindlich gemessen werden, daß sich ein Kontaktföhler automatisch auf eine lockere Berührung mit der Oberseite des Stempels einstellte. Dieser Föhler ist durch einen stark untersetzten Elektromotor und eine flachgängige Spindel in vertikaler Richtung beweglich. Bei Schließung und Öffnung des Kontaktes zwischen Föhler und Stempel wird — gesteuert durch ein elektronisches Relais — die Drehrichtung des Elektromotors jeweils umgekehrt. Dieser Motor ist während der Messung dauernd in Betrieb. Gleichzeitig mit der Spindel des Kontaktföhlers wird ein Präzisions-Potentiometer bewegt. Ein darin erzeugter Spannungsabfall wurde mit Hilfe eines Schreibers automatisch registriert. — Der Stempel wurde zum Schutz gegen eine Verdrillung in einer Vierkant-Halterung geführt. Um Fehlmessungen infolge einer Reibung in dieser Führung auszuschließen, wurde jeder Dehnungswert von beiden Seiten her eingestellt. Hierbei

war in der Regel eine Reproduzierbarkeit der Längenmessungen innerhalb einer Grenze von $\pm 2 \mu$ möglich. Zur straffen Spannung des Streifens blieb die Gewichtsschale dauernd belastet, d. h. es wurde mit Gewichtsdifferenzen gearbeitet. Da bei hohen Wasserstoffkonzentrationen die Dehnung nur bis zu einer Zugspannung von etwa 10 kp/mm² streng elastisch ist, konnte die zur Messung ausnutzbare Differenz der Spannungen nur bis zu etwa 5 kp/mm² betragen. Hierbei tritt eine elastische Dehnung des etwa 110 mm langen Doppelstreifens von etwa 50 μ auf. Der angegebene Meßfehler bedeutet daher eine Unsicherheit von etwa $\pm 10\%$. Der Querschnitt des plastisch vorgedehnten Streifens wurde nach Beendigung der Messungen durch Wägung bestimmt.

Der in dieser Weise gemessene Elastizitätsmodul der wasserstoff-freien Legierung beträgt bei 30 °C $1,15 \cdot 10^4$ kp/mm². Er ist damit innerhalb der angegebenen Fehlergrenze gleich dem des reinen Palladiums²⁰. Mit steigender Wasserstoffkonzentration sinkt er monoton ab auf $0,9 \cdot 10^4$ kp/mm² bei einer Konzentration von 0,41 H/Me. Dies ist die Gleichgewichtskonzentration bei 1 ata Wasserstoffdruck. Der Elastizitätsmodul der Legierung ist also — entgegen der früheren eigenen Aussage — nur unwesentlich abhängig von ihrer Wasserstoffkonzentration. Dies Ergebnis spricht gegen die Annahme, der Wasserstoff sei in Form von negativ polarisierten Atomen oder gar von H⁻-Ionen in das Metallgitter eingelagert.

²⁰ J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1949, S. 212.

Über das magnetische Verhalten des Kobalts in der Umgebung des Curie-Punktes

WERNER ROCKER und RUDOLF KOHLHAAS

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforsch. 22 a, 291—294 [1967]; eingegangen am 2. Februar 1967)

Die Messung magnetischer Kenngrößen des Kobalts in der Umgebung des CURIE-Punktes befriedigte bisher nicht. So gelangen erst in jüngster Zeit GEISSLER und LANGE¹ Magnetisierungsmessungen in Feldern bis zu 2500 Oe mit einem elektronisch kompensierten Magnetometer, das GEISSLER und ROCKER² in einer ersten Ausführung beschrieben und mit dem GEISSLER und KOHLHAAS³ Magnetisierungsmessungen an Eisen und Nickel in der Umgebung der jeweiligen CURIE-Temperaturen ausgeführt haben. Die bisher umfassendste Studie über das magnetische Verhalten des Kobalts stammt von

MYERS und SUCKSMITH⁴. Messungen des magneto-kalorischen Effektes standen überhaupt noch aus, sind sogar nach Auffassung von SUCKSMITH, CLARK, OLIVER und THOMSON⁵ undurchführbar, wie folgendes Zitat demonstrieren möge: "Recently, MYERS and SUCKSMITH⁴ made magnetic observations on cobalt (earlier investigation by BLOCH⁶), where the high CURIE temperature (1120 °C) makes magnetocaloric measurements virtually impossible".

Die von ROCKER und KOHLHAAS⁷ beschriebene Meßvorrichtung zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der spezifischen magnetischen Suszeptibilität konnte mit der von HIRSCHLER und ROCKER⁸ aufgebauten Vorrichtung zur Messung des magneto-kalorischen Effektes so kombiniert werden, daß gleichzeitig die Messung magnetischer Kenngrößen mit der Ermittlung der Temperaturänderung durch den magneto-kalorischen Effekt in der Umgebung der CURIE-Temperatur möglich ist. Diese voll automatisch arbeitende Apparatur, die in dem

¹ K. K. GEISSLER u. H. LANGE, Z. angew. Phys. 21, 357 [1966].
² K. K. GEISSLER u. W. ROCKER, Z. angew. Phys. 17, 258 [1964].

³ K. K. GEISSLER u. R. KOHLHAAS, Z. angew. Phys. 18, 458 [1965].

⁴ H. P. MYERS u. W. SUCKSMITH, Proc. Roy. Soc. 207 A, 427 [1951].

⁵ W. SUCKSMITH, C. A. CLARK, D. J. OLIVER u. J. E. THOMPSON, Rev. Mod. Phys. 25, 34 [1953].

⁶ O. BLOCH, Vjschr. naturf. Ges. Zürich 56, 415 [1911].

⁷ W. ROCKER u. R. KOHLHAAS, Z. angew. Phys. 21, 361 [1966].

⁸ W. HIRSCHLER u. W. ROCKER, Z. angew. Phys. 21, 368 [1966].



von KOHLHAAS und LANGE⁹ vorgestellten großen Topf-Elektromagneten eingebaut ist, beschreibt ROCKER¹⁰ ausführlich an anderer Stelle.

In einem Temperaturbereich von 1050 bis 1160 °C wurde an einer adiabatisch gehaltenen Kugel von 16,925 g Masse gleichzeitig die spezifische Magnetisierung $\sigma(T)$ bei äußeren Feldern von 100 bis 22 000 Oe und die Temperaturänderung ΔT durch den magneto-kalorischen Effekt bestimmt; die Probe hatte folgende chemische Zusammensetzung in Gew.-Proz.: 98,72% Co, 0,54% Ni, 0,58% Fe, 0,01% C, 0,05% Si, 0,05% Cu und 0,05% sonstige. Wegen der erforderlichen Probendimensionen stand bisher eine reinere Probe noch nicht zur Verfügung. Bei konstantem, in gleichen Zeitabständen automatisch ein- und ausgeschaltetem äußeren Magnetfeld wurde der in Frage kommende Temperaturbereich mit 0,6 °/min durchfahren und alle Meßwerte digital erfaßt. Abb. 1 a zeigt einen Teil der aufgenommenen Kurven für die spezifische Magnetisierung σ im Abhängigkeit von der Temperatur T . In Abb. 1 b ist die Temperaturänderung ΔT (magneto-kalorischer Effekt) beim Einschalten des äußeren Feldes H_a gegen die Proben-temperatur $T_{H=0}$ (also bei abgeschaltetem Magnetfeld)

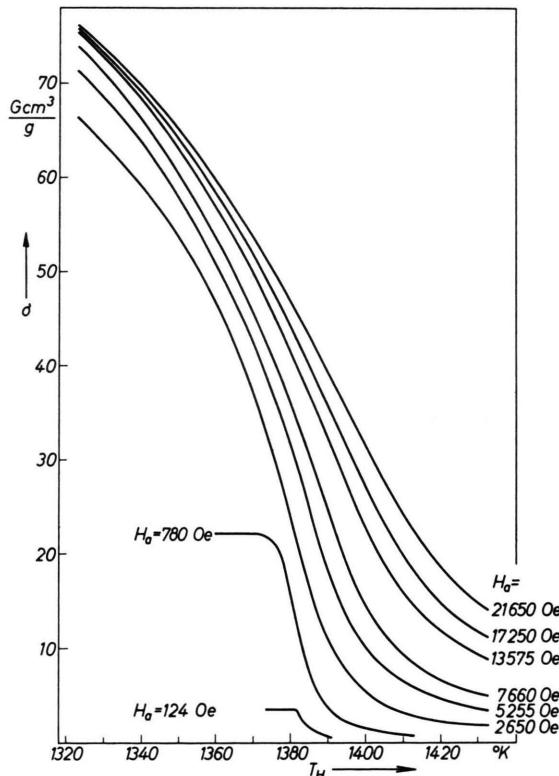


Abb. 1 a. Spezifische Magnetisierung σ einer Kobaltkugel bei verschiedenen äußeren Feldern H_a in Abhängigkeit von der Temperatur T .

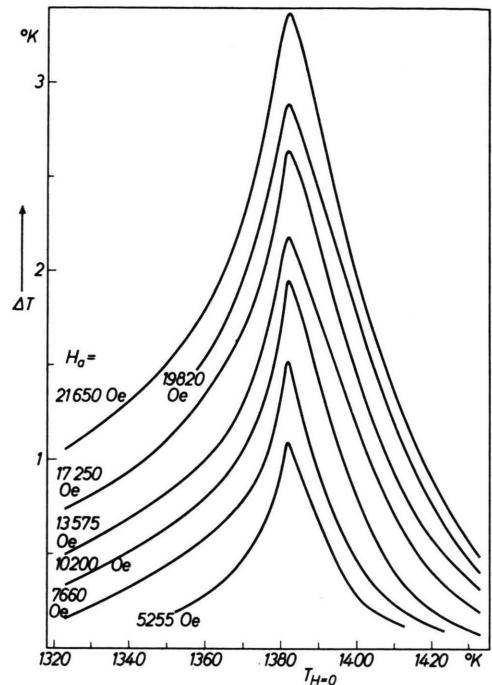


Abb. 1 b. Magneto-kalorischer Effekt ΔT als Funktion der Temperatur $T_{H=0}$.

aufgetragen. In Tab. 1 sind die Maximalwerte des magneto-kalorischen Effektes in Abhängigkeit vom Feld angegeben.

H_a Oe	5 255	7 660	10 200	13 575	17 250	19 820	21 650
ΔT °K	1,085	1,520	1,950	2,180	2,640	2,890	3,370

Tab. 1. Magneto-kalorischer Effekt ΔT bei 1382 °K (Maximum) als Funktion des äußeren Feldes H_a . Die Meßunsicherheit für ΔT ist geringer als $\pm 0,01$ °K.

Durch Messung der spezifischen Magnetisierung σ bei kleinen äußeren Feldern (< 500 Oe) läßt sich an Kugeln der CURIE-Punkt nach ARAJS und COLVIN¹¹ sehr genau bestimmen. Auf $H_a=0$ extrapoliert, ergab sich für die hier untersuchte Kobaltprobe eine CURIE-Temperatur $T_C = 1382,00 \pm 2$ °K absolute Abweichung. Dieser Temperaturwert, der sich auch aus der Darstellung H_i/σ gegenüber σ^2 ergibt, fällt auf $\pm 0,1$ °K genau mit der Temperatur des Maximums des magneto-kalorischen Effektes für alle Feldstärken zusammen, wenn ΔT gegen T bei $H=0$ aufgetragen wird.

Da das in der Probe befindliche Thermoelement unter Benutzung der hochempfindlichen Ofensteuerung eine genaue thermische Analyse (im Sinne TAMMANS) gestattet, konnte die Lage der Spitze der spezifischen Wärme relativ zu dem aus den magnetischen Messun-

⁹ R. KOHLHAAS u. H. LANGE, Z. angew. Phys. 17, 253 [1964].

¹⁰ W. ROCKER, Dissertation, Universität Köln 1967.

¹¹ S. ARAJS u. R. V. COLVIN, J. Appl. Phys. 35, 2424 [1964].

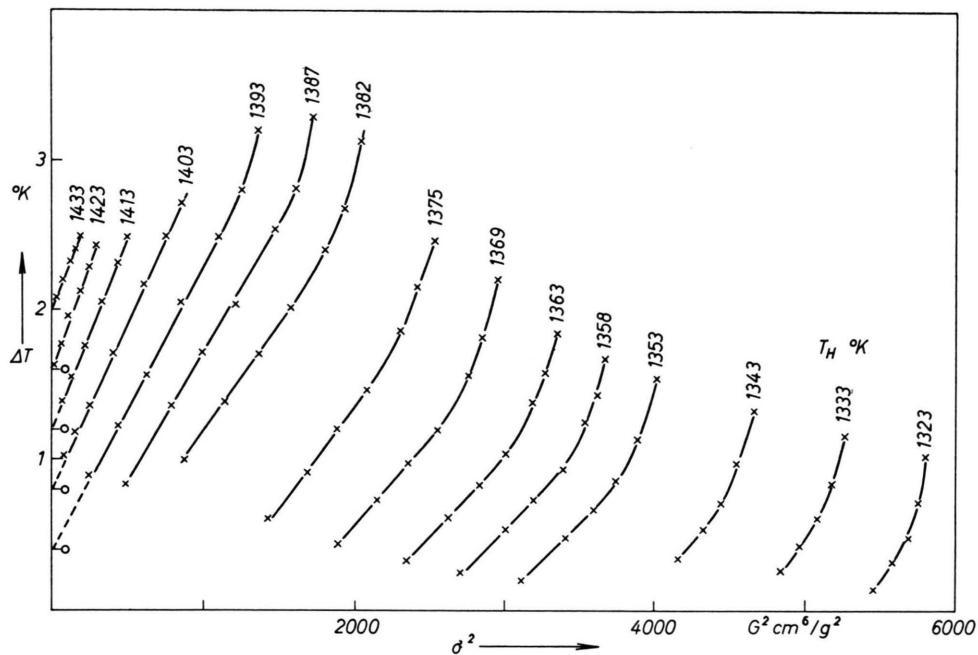


Abb. 2. Magneto-kalorischer Effekt ΔT als Funktion des Quadrats der spezifischen Magnetisierung σ .

gen gewonnenen CURIE-Punkt T_C bis auf $0,02\text{ }^{\circ}\text{K}$ genau zu $1379,80\text{ }^{\circ}\text{K}$ bestimmt werden. HIRSCHLER und ROCKER⁸ forderten aus theoretischen Überlegungen, daß die Spitze der spezifischen Wärme mit dem Wendepunkt der Kurve des magneto-kalorischen Effektes unterhalb des Maximums zusammenfällt. Diese Forderung konnte jetzt experimentell am Kobalt bestätigt werden.

Die Auftragung von ΔT gegen σ^2 , die nach der Molekularfeldtheorie Geraden ergeben soll, ist in Abb. 2 dargestellt. Im Gegensatz zum Verhalten von NICKEL und Eisen, wie es von WEISS und FORRER¹² bzw. von POTTER¹³ beschrieben wurde, lassen sich bei der hier untersuchten Kobaltprobe zwei gerade Kurvenstücke deutlich unterscheiden. Einen ähnlichen Verlauf geben SUCKSMITH und Mitarb.⁵ für einen Mangan-Zinkferrit der Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot \text{ZnO} \cdot 2\text{ Fe}_2\text{O}_3$ an. In der Nähe der CURIE-Temperatur zeigt das Kobalt beim Übergang in den paramagnetischen Zustand ein Umbiegen der Geraden zur Ordinatenachse hin, das bei steigender Temperatur bei immer höheren Feldstärken stattfindet. — Durch lineare Extrapolation auf die Abszissenachse erhält man nach der Molekularfeldtheorie die jeweilige spontane Magnetisierung $\sigma_0(T)$ im ferromagnetischen Zustand. Bei der hier untersuchten Probe von geringer Reinheit ergeben sich für jede Temperatur zwei verschiedene Werte, je nachdem man das obere oder das untere Geradenstück extrapoliert. Die in Tab. 2 zusammengefaßten Werte der so extrapolierten „spontanen“ Magnetisierung $\sigma_0(T)$ sind in Abb. 3 a im Vergleich zu den Angaben von MYERS und SUCKSMITH⁴ dargestellt und zeigen, wenn man von der Temperaturverschiebung absieht, gute Übereinstimmung.

¹² P. WEISS u. R. FORRER, Ann. Physique 5, 153 [1926].

T in $^{\circ}\text{K}$	σ_0 in $\text{G cm}^3 \text{ g}^{-1}$	extrapoliert von:
	$H < 10\,000$ Oe	$H > 10\,000$ Oe
1323	73,21	74,67
1333	68,41	70,61
1343	62,29	65,55
1353	54,04	59,41
1358	49,65	56,10
1363	45,17	52,44
1365	43,30	50,25
1367	40,86	48,32
1369	38,86	46,58
1371	36,61	44,35
1373	34,49	41,95
1375	31,54	40,62
1377	28,28	39,18
1379	23,34	38,21
1381	17,61	37,28
1382	12,65	36,14
1383	—	35,00
1385	—	34,40
1387	—	31,61
1389	—	29,73
1391	—	28,14
1393	—	24,70
1398	—	14,00
1400	—	—

Tab. 2. Auf $H=0$ extrapolierte spezifische Magnetisierung σ_0 .
Die Extrapolationsgenauigkeit für σ_0 liegt bei
 $\pm 0,03 \text{ G cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Nach POTTER¹³ ist der Anstieg der Geraden in der $\Delta T - \sigma^2$ -Darstellung in erster Näherung gegeben durch $N \varrho/2 c_\sigma$, wobei N der WEISSche Faktor, ϱ die Dichte

¹³ H. H. POTTER, Proc. Roy Soc. London A 146, 362 [1934].

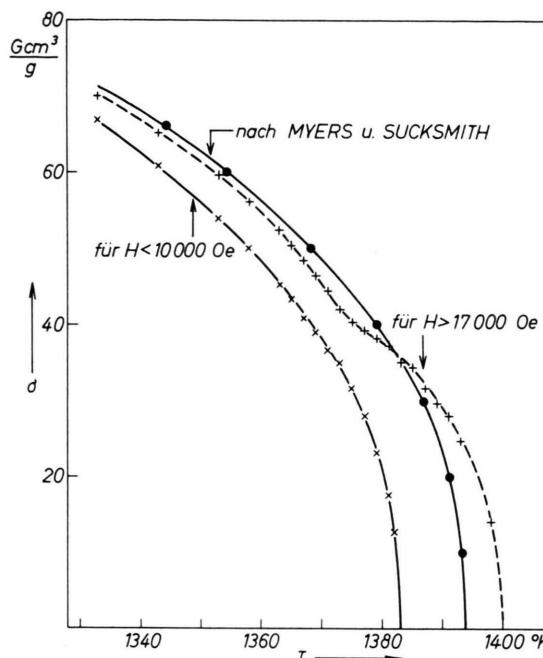


Abb. 3 a. Extrapolierte „spontane“ Magnetisierung σ_0 in Abhängigkeit von der Temperatur T .

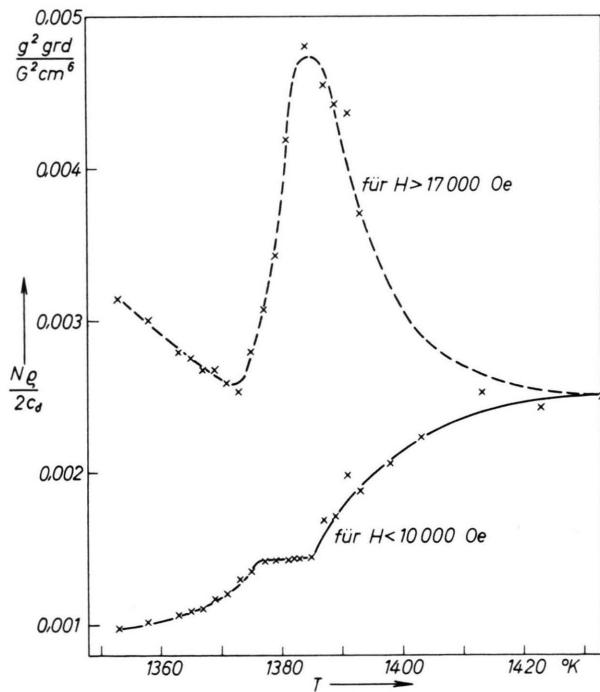


Abb. 3 b. Steigung $N q/2 c_0$ der geraden Kurvenstücke aus Abb. 2.

und c_σ die spezifische Wärme bei konstanter Magnetisierung sind. Der Temperaturverlauf von $N q/2 c_\sigma$ für Felder unter 10 000 Oe ist in Abb. 3 b ausgezogen gezeichnet und zeigt ein ähnliches Verhalten wie der beim Nickel und Eisen gefundene Verlauf (vgl. BECKER und DÖRING¹⁴ oder BOZORTH¹⁵). In Abb. 3 b ist für Felder oberhalb 17 000 Oe $N q/2 c_\sigma$ gestrichelt eingetragen.

Wertet man die eigenen Messungen hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Anfangssuszeptibilität χ_0 gemäß der Beziehung

$$1/\chi_0 \sim (T - T_C)^n \quad (1)$$

aus, so ergibt sich für den Exponenten $n = 1,20 \pm 0,05$ in guter Übereinstimmung mit dem bei COLVIN und ARAJS¹⁶ sowie GEISSLER und LANGE¹ angegebenen Wert. Dieser weicht von dem bei WOOD und RUSHBROOKE¹⁷ sowie bei DOMB und SYKES¹⁸ für das dreidimensionale HEISENBERG-Modell der lokalisierten Spinnmomente berechnete Wert $n = 4/3$ ab; der für das dreidimensionale ISING-Modell von ESSAM und FISHER¹⁹ errechnete Wert $n = 5/4$ liegt an der oberen Grenze des von uns angegebenen Exponenten.

Wertet man die eigenen Messungen unterhalb des CURIE-Punktes nach der Beziehung

$$\sigma_0(T) \sim (1 - T/T_C)^\beta \quad (2)$$

aus, so ergibt sich für den Exponenten β der Wert $0,42 \pm 0,01$, der nicht mit dem von der Theorie geforderten Wert von 0,3125 für das ISING-Modell nach Rechnungen von ESSAM und FISHER¹⁹ sowie BAKER²⁰ übereinstimmt. Aus der Molekularfeldtheorie ergibt sich für β der Wert 0,5.

Herrn Prof. Dr. HEINRICH LANGE danken wir für die stete Förderung dieser Arbeit. Dem Herrn Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen danken wir für die finanzielle Unterstützung durch das Landesamt für Forschung.

¹⁴ R. BECKER u. W. DÖRING, Ferromagnetismus, Springer-Verlag, Berlin 1939.

¹⁵ R. M. BOZORTH, Ferromagnetism, D. Van Nostrand Company, Inc., Toronto-New York-London 1951.

¹⁶ R. V. COLVIN u. S. ARAJS, J. Phys. Chem. Solids **26**, 435 [1965].

¹⁷ P. J. WOOD u. G. S. RUSHBROOKE, Proc. Phys. Soc. London A **70**, 765 [1957].

¹⁸ C. DOMB u. M. F. SYKES, Phys. Rev. **128**, 168 [1962].

¹⁹ J. W. ESSAM u. M. E. FISHER, J. Chem. Phys. **38**, 802 [1963].

²⁰ G. A. BAKER, Phys. Rev. **136**, A 1376 [1964].