

Untersuchung des Barkhausen-Effekts während des Zerfalls von Nickelhydrid *

H. J. BAUER, E. PFRENGER und K. STIERSTADT

Sektion Physik der Universität München

(Z. Naturforsch. **22 a**, 546—548 [1967]; eingegangen am 29. Dezember 1966)

The size distribution of BARKHAUSEN discontinuities was measured along the hysteresis cycle during the decomposition of non-ferromagnetic nickel hydride at room temperature. The results confirm our earlier conception that this process is comparable to the precipitation of alloys. During the decomposition, firstly superparamagnetic particles are formed. They increase in size to mono-domain and multi-domain particles successively, and finally grow together to compact nickel.

Nickelhydrid ist nicht ferromagnetisch^{1—4}. Es kann aus Nickel durch ein elektrolytisches Beladungsverfahren nach BARANOWSKI und SMIAŁOWSKI⁵ in Schichten von einigen hundertstel Millimetern Dicke erzeugt werden. Während der Beladung nimmt die spontane Magnetisierung des Nickels proportional zur wachsenden Wasserstoffkonzentration ab^{1, 3}. Die Bildung des Hydrids ist ferner von erheblichen Änderungen der Koerzitivkraft und der Remanenz begleitet. Nach röntgenographischen Befunden von JANKO⁶ hat das in einer Konzentration von 70 und mehr Atomen Wasserstoff pro 100 Nickelatomen vorliegende System eine gegenüber reinem Nickel um 6% vergrößerte Gitterkonstante. Diese Ergebnisse verweisen ebenso wie vorausgegangene Desorptionsvolumen-Messungen⁵ auf die Ausbildung einer neuen Phase.

Nickelhydrid ist bereits unterhalb der Raumtemperatur so instabil, daß es bei 20 °C im Verlauf weniger Stunden zerfällt, wobei einerseits wieder reines Nickel, andererseits gasförmiger Wasserstoff entsteht⁵. — In der vorliegenden Untersuchung soll der Zerfallsprozeß des Hydrids auf magnetischem Wege verfolgt werden.

Die bisherigen Untersuchungen^{1, 7} hinsichtlich der Sättigungsmagnetisierung, der Koerzitivkraft und der Remanenz führen zu der Vorstellung, daß der Wasserstoff während der Desorption aus z. B. einer 6 μ dicken Nickelfolie zunächst nicht ein mehr oder weniger geschlossenes Gebiet reinen Nickels hinterläßt, sondern an inneren Oberflächen wie Korn-

grenzen und gestörten Stellen bevorzugt zu desorbieren beginnt. Dies wird entsprechend verteilt in der ganzen Probe zur Rückbildung von Nickelhydrid zu Nickel führen und einem Ausscheidungsvorgang vergleichbar sein, bei welchem kleine ferromagnetische Teilchen in einer nichtferromagnetischen Matrix entstehen.

Wie es das typische Kennzeichen für ähnliche Zerfallsprozesse ist, zeigen sich auch hier außer Änderungen der Temperaturabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung⁷ vor allem solche im zeitlichen Verlauf der Koerzitivkraft H_C , die während der Desorption des Wasserstoffs ein Maximum durchläuft. Wir erhalten ein Bild, wie es beispielsweise an eisenarmen Nickel-Kupfer-Legierungen⁸ bekannt ist, nur laufen die Prozesse im vorliegenden Fall in einem wesentlich tieferen Temperaturbereich und erheblich schneller ab.

Das Maximum von H_C kommt dadurch zustande, daß sich zunächst aus superparamagnetischen Kleinstpartikeln Einbereichsteilchen mit stabiler Magnetisierung bilden, die schließlich zu Vielbereichsteilchen mit Bloch-Wandstruktur anwachsen, was zu einer Erniedrigung von H_C führt.

Bei weiterem Wachstum berühren sich die Teilchen, so daß eine ferromagnetische Matrix mit unmagnetischen Einschlüssen entsteht, wobei dem Korngrößenanteil der Koerzitivkraft ein Eigenspannungsum und ein Fremdkörperanteil überlagert sein dürften.

Es erschien wünschenswert, diese Vorstellung zu überprüfen. Daher haben wir die Größen- und Feld-

* Vorgetragen am 15. 10. 1966 auf der „Internationalen Konferenz Magnetismus“, Dresden.

¹ H. J. BAUER u. E. SCHMIDBAUER, Naturwiss. **48**, 425 [1961]; Z. Phys. **164**, 367 [1961].

² W. ANDRÄ, Phys. Status Solidi **1**, K 135 [1961]; J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-I, 585 [1961].

³ L. KOZŁOWSKI u. S. KUBIAK, Phys. Status Solidi **3**, K 117 [1963].

⁴ H. J. BAUER, M. BECKER u. J. BOFILIAS, Naturwiss. **53**, 17 [1966].

⁵ B. BARANOWSKI u. M. SMIAŁOWSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. **7**, 663 [1959].

⁶ A. JANKO, Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim. **8**, 131 [1960].

⁷ H. J. BAUER u. O. RUCZKA, Z. Angew. Phys. **21**, 18 [1966].

⁸ E. BIEDERMANN u. E. KNELLER, Z. Metallk. **47**, 760 [1956].



stärkeverteilung der BARKHAUSEN-Sprünge während der Desorption des Wasserstoffs untersucht (s. a. diesbezügl. Bem. in 7, S. 20).

Experimentelles

Die Magnetisierung ändert sich bei kontinuierlicher Änderung des Feldes zum Teil sprunghaft. Diese BARKHAUSEN-Sprünge induzieren in einer die Probe umschließenden Spule Spannungsstöße, deren Höhe bei geeigneter Meßanordnung zur Änderung des magnetischen Moments der Probe proportional ist.

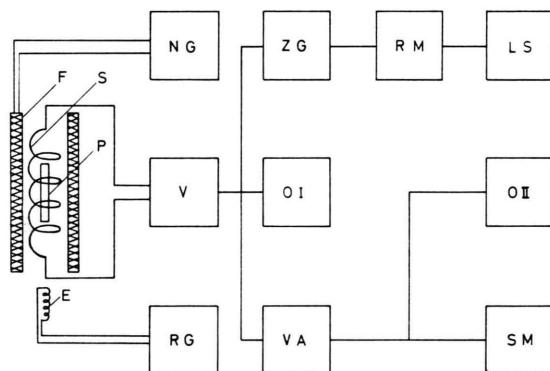


Abb. 1. Blockschaltbild zur Untersuchung des BARKHAUSEN-Effekts. P Probe, S Suchspule, E Eichspule, F Feldspule, NG Netzgerät, RG Rechteck-Generator, V Verstärker, ZG Zählgerät, RM Ratemeter, LS Linienschreiber, O I, O II Oszillographen, VA Vielkanal-Impulshöhenanalysator, SM Schreibmaschine.

In der vorliegenden Untersuchung konnten die Spannungsimpulse in einer elektronischen Meßanordnung analysiert werden, deren Blockschaltbild in Abb. 1 gezeigt ist (ausführlich beschrieben in 9, 10). Das erforderliche linear ansteigende Magnetfeld wurde von einem stromstabilisierten Netzgerät geliefert. Ein Zählgerät, ein Ratemeter und ein Linienschreiber gestatteten sowohl die Zahl als auch den zeitlichen Verlauf der BARKHAUSEN-Impulse während einer Ummagnetisierung zu registrieren. Durch einen Vielkanal-Impulshöhenanalysator konnte die Größenverteilung der Sprünge aufgezeichnet werden.

Die Meßgröße sei anhand der Abb. 2 erläutert: Magnetisiert man eine Probe längs eines Astes der Hystereseschleife, so treten die BARKHAUSEN-Sprünge bevorzugt in deren steilem Teil auf. Die Sprungzahl pro Feldstärkeeinheit hat etwa den in Abb. 2 unten

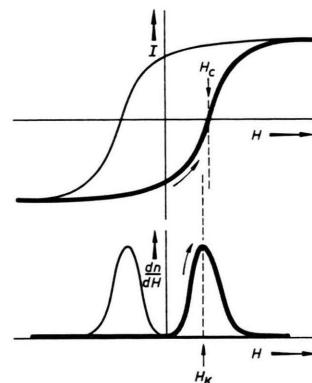


Abb. 2. Zur Erläuterung der Meßgröße (schematisch). — Oben: Hystereseschleife. — Unten: Sprungzahl pro Feldstärkeeinheit in Abhängigkeit von der Feldstärke.

wiedergegebenen Verlauf. Das Maximum bei der kritischen Feldstärke H_K fällt jedoch häufig nicht mit der Koerzitivkraft H_C zusammen. Die Fläche unter dieser Kurve ist der Gesamtzahl n der BARKHAUSEN-Sprünge proportional. — Die Empfindlichkeit unserer Meßanordnung gestattete es, Sprünge mit einem magnetischen Moment größer als $5,8 \cdot 10^{-6}$ cgs zu erfassen.

Untersucht wurden 6μ dicke wasserstoffbeladene⁵ Walznickelfolien der Fa. V a c u u m s c h m e l z e Hanau.

Ergebnisse

In Abb. 3 ist der zeitliche Verlauf der Sättigungsmagnetisierung I_s und der BARKHAUSEN-Sprungzahl n während der Desorption des Wasserstoffs wiedergegeben. Zu Beginn, d. h. bei optimal (im Atomver-

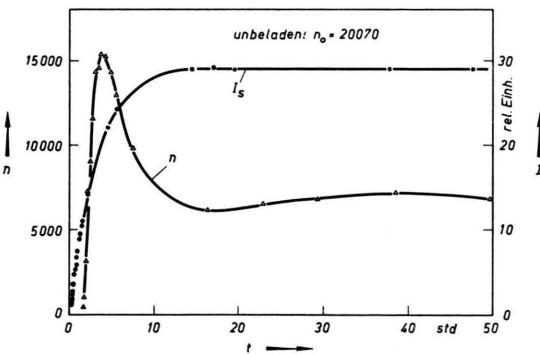


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Sättigungsmagnetisierung I_s und der BARKHAUSEN-Sprungzahl n während der Desorption des Wasserstoffs bei 20°C .

⁹ K. STIERSTADT u. E. PFRENGER, Z. Phys. **179**, 182 [1964].

¹⁰ K. STIERSTADT u. H.-J. GEILE, Z. Phys. **180**, 66 [1964].

hältnis $H/Ni \approx 0,7$) mit Wasserstoff beladenem Nickel, ist I_s praktisch Null und steigt zuerst rasch, später langsam an, um nach ca. 10 Std. den Wert des reinen Nickels zu erreichen. Demgegenüber verzögert sich der Beginn der BARKHAUSEN-Sprünge: Im vorliegenden Fall dauerte es ca. 100 Min., bis der erste Sprung der oben erwähnten Größe auftrat, obwohl I_s innerhalb dieser Zeit bereits auf etwa 30% seines Maximalwertes angestiegen war, d. h. 30% des Materials schon ferromagnetisch geworden waren. – Im weiteren Verlauf nimmt die Sprungzahl n stark zu, durchläuft ein Maximum, um danach wieder rasch abzusinken. Der Wert der unbeladenen Probe, $n_0 = 20070$, wird nicht wieder erreicht.

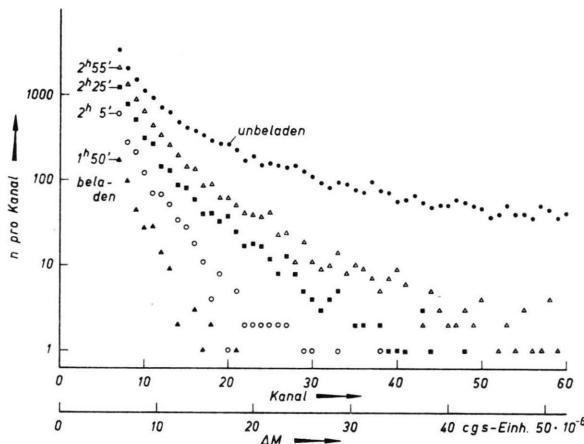


Abb. 4. Größenverteilungskurven $n(\Delta M)$ der BARKHAUSEN-Sprünge. Meßtemperatur: 20 °C.

Größenverteilungskurven der Sprünge in verschiedenen Desorptionsstadien sowie eine solche der unbeladenen Probe sind in Abb. 4 wiedergegeben. Man sieht deutlich, daß zu Beginn des Zerfalls nur kleine Sprünge, größere erst später auftreten; die Werte der unbeladenen Probe werden nicht wieder erreicht.

In Abb. 5 sind schließlich H_C und H_K gegen die Desorptionszeit des Wasserstoffs aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist das eingangs erwähnte Maximum der Koerzitivkraft H_C . Die kritische Feldstärke H_K (vgl. Abb. 2) kann für $t < 100$ Min. nicht bestimmt werden, weil hier noch keine BARKHAUSEN-

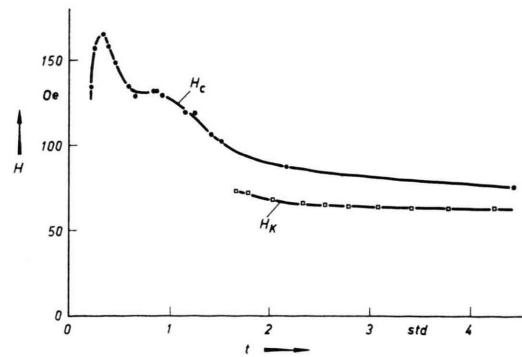


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der Koerzitivkraft H_C und der kritischen Feldstärke H_K während der Desorption des Wasserstoffs bei 20 °C.

Sprünge ($\Delta M > 5,8 \cdot 10^{-6}$ cgs) auftreten. Im Verlauf der Desorption nehmen beide Größen ab, wobei H_K immer kleiner bleibt als H_C .

Diskussion

Das beim Zerfall des Nickelhydrids gegenüber der Sättigungsmagnetisierung verspätete Auftreten von BARKHAUSEN-Sprüngen sowie das Anwachsen der mittleren Sprunggröße während der Desorption des Wasserstoffs können mit der Bildung und dem Wachstum kleiner ferromagnetischer Teilchen in einer nichtferromagnetischen Matrix erklärt werden. Unterhalb des Einsatzzeitpunktes der BARKHAUSEN-Sprünge würde dies auf die Existenz von ferromagnetischen Teilchen mit einem Volumen $v \leq 10^{-9} \text{ cm}^3$ hinweisen.

Das beobachtete Maximum der Sprungzahl n bei etwa 70% ferromagnetischer Nickelphase kann möglicherweise dem Zeitpunkt der Berührung bzw. des beginnenden Zusammenwachsens der Teilchen entsprechen, worauf ferner auch der Rückgang von H_C und H_K beruhen könnte.

Insgesamt dürften die Ergebnisse die Vorstellung über den Zerfall des Nickelhydrids als eine Art Ausscheidungsvorgang unterstützen.

Herrn Professor FAESSLER danken wir für die Förderung dieser Untersuchungen. Für Hilfe bei einigen Messungen sind wir Herrn G. ZIMMERMANN verbunden. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat dankenswerterweise Sachmittel zur Verfügung gestellt.