

b) HoFeO_3

In den Selten-Erd-Eisenperowskiten ordnen die Eisenionen bei 640 °K antiferromagnetisch². Messungen der Magnetisierung von BOZORTH¹⁰ u. a. zeigten für tiefe Temperaturen einen starken Anstieg, woraus auf eine magnetische Ordnung im Holmiumuntergitter bei Heliumtemperaturen geschlossen wurde. KOEHLER u. a.⁵ bestimmten aus Neutronenbeugungsuntersuchungen einen NÉEL-Punkt von $T_N = 6,5$ °K für das Holmiumuntergitter.

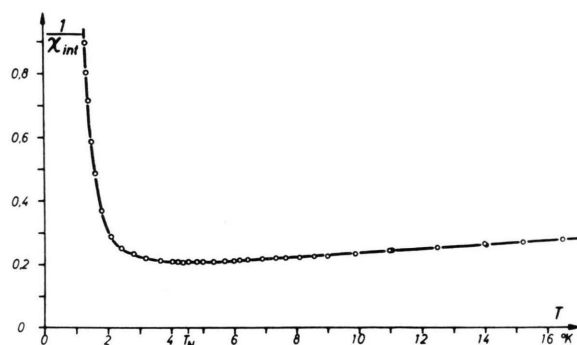


Abb. 2. Kehrwert der auf die innere Feldstärke bezogenen Suszeptibilität χ_{int} von HoFeO_3 als Funktion der absoluten Temperatur.

¹⁰ R. M. BOZORTH, V. KRAMER u. J. P. REMEIK, Phys. Rev. Letters **1**, 3 [1958].

Abb. 2 zeigt den Kehrwert von χ_{int} als Funktion der Temperatur. Für $T > 8,5$ °K ergibt sich ein CURIE-WEISSSES Gesetz mit einem Wert für die CURIE-WEISSSCHE Konstante von $\Theta = -(27 \pm 3)$ °K. Zwischen 4 °K und 5 °K hat die Kurve ein sehr flaches Minimum. Die Kurve $\chi_{\text{int}} = f(T)$ hat keinen Wendepunkt, so daß man hier nicht in der gleichen Weise wie beim DyAlO_3 den NÉEL-Punkt definieren kann. Vorläufig geben wir daher die Temperatur in der Mitte des Minimums der $(1/\chi_{\text{int}})$ -Kurve als NÉEL-Temperatur an und erhalten so

$$T_N = (4,5 \pm 0,5) \text{ K.}$$

Dieser Wert liegt tiefer als der von KOEHLER u. a.³ gefundene. Eine Erklärung für diese Diskrepanz können wir nicht geben.

Im HoFeO_3 ist die Suszeptibilität stark von der Amplitude des Meßfeldes abhängig und nimmt im gemessenen Bereich $0,5 \text{ Oe} < H_0 < 1 \text{ Oe}$ etwa linear mit der Amplitude zu. In Abb. 2 sind die auf $H_0 = 0$ Oe extrapolierten Werte aufgetragen. Weiterhin treten im HoFeO_3 im gesamten untersuchten Temperaturbereich Relaxationseffekte mit langen Zeitkonstanten auf, wie sie schon von BONRATH¹¹ u. a. am Dy_2O_3 beobachtet wurden. Sie sind in der Nähe von T_N besonders ausgeprägt.

Die Zustandsänderungen erfolgen nicht exponentiell mit Zeitkonstanten von der Größenordnung 10 Min.

Wir danken Herrn Dozent Dr. G. WEBER für seine Unterstützung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Hergabe von Apparaten.

¹¹ H. BONRATH, K. H. HELLWEGE, K. NICOLAY u. G. WEBER, Phys. kondens. Materie **4**, 382 [1966].

Über die Anfangssuszeptibilität oberhalb und die spontane Magnetisierung unterhalb der Curie-Temperatur von Eisen, Kobalt und Nickel

KARL KRYNO GEISSLER, RUDOLF KOHLHAAS
und HEINRICH LANGE

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforsch. **22 a**, 830–833 [1967]; eingegangen am 10. März 1967)

Die drei ferromagnetischen Metalle Eisen, Kobalt und Nickel stehen im periodischen System der Elemente nebeneinander. In ihrem magnetischen Verhalten unterscheiden sie sich deutlich von den anderen paramagnetischen Übergangsmetallen der ersten großen Periode Sc, Ti, V, Cr und Mn sowie vom Cu, das diamagnetisch ist. Man kann das allen drei Metallen Gemeinsame gegenüber den anderen Übergangsmetallen hervorheben; das Auftreten von spontaner Magnetisierung σ_s unterhalb einer charakteristischen Temperatur T_C ist hierbei wohl die wichtigste Eigenschaft. Ver-

gleicht man jedoch die drei ferromagnetischen Metalle Eisen, Kobalt und Nickel untereinander, so ist es nicht von vornherein selbstverständlich, daß sie sich in ihren physikalischen Eigenschaften, soweit sie durch die spontane Magnetisierung bedingt sind, völlig gleichen. So kann im folgenden gezeigt werden, daß das Kobalt bezüglich der Anfangssuszeptibilität oberhalb der CURIE-Temperatur gegenüber den beiden anderen ferromagnetischen Metallen Eisen und Nickel eine Sonderstellung einnimmt.

GEISSLER und ROCKER¹ haben ein elektronisch kompensiertes Magnetometer aufgebaut, das nach einem Vorschlag von LANGE arbeitet und in einer einfachen Ausführung für Messungen vornehmlich an Blechproben aus Eisen-Silicium von MELLENTIN und LANGE² schon früher vorgestellt wurde. Von GEISSLER³ konnte der Einsatzbereich dieses Magnetometers unter Verwendung von ellipsoidförmigen Proben oder Kegelstäben, die das Ellipsoid approximieren, auf Temperaturen bis 1350 °C ausgedehnt werden. Die Kegelstäbe besitzen einen Durchmesser von 4 mm und sind 80 mm lang. Mit diesem Magnetometer läßt sich besonders

¹ K. K. GEISSLER u. W. ROCKER, Z. Angew. Phys. **17**, 258 [1964].

² K. MELLENTIN u. H. LANGE, Z. Metallkde. **46**, 450 [1955].

³ K. K. GEISSLER, Diss. Universität Köln, 1965.



günstig der Bereich um die jeweilige CURIE-Temperatur eines ferromagnetischen Stoffes untersuchen, da seine Empfindlichkeit ausreicht, Magnetisierungskurven auch noch bei Temperaturen oberhalb des CURIE-Punktes aufzunehmen, wo bereits zwischen Magnetisierung und magnetischer Feldstärke eine lineare Abhängigkeit besteht. Es ist wichtig, den gesamten Bereich um die CURIE-Temperatur mit größtmöglicher Genauigkeit abzutasten, weil nur so sichere Aussagen möglich sind, die Ausgangspunkt für theoretische Betrachtungen sein können.

An Eisen-, Kobalt- und Nickelproben wurden zwischen Raumtemperatur und Temperaturen oberhalb der jeweiligen CURIE-Temperaturen die Magnetisierungskurven in inneren Magnetfeldern bis zu 2500 Oe aufgenommen. Den Reinheitsgrad des untersuchten Probenmaterials bringt die folgende Übersicht in Gewichtsprozent.

Eisen: 0,0027 C, 0,001 Si, 0,001 Mn, 0,002 S, 0,064 O und 0,001 N;

Kobalt: polykristallines Reinst-Kobalt der Firma Johnson, Matthey & Co.; nach Angabe des Herstellers mit einem Verunreinigungsgehalt von insgesamt 0,001%;

Nickel: 0,01 Fe, 0,01 C, 0,002 Al u. 0,001 Cu; Nickel S der Vakuumschmelze GmbH-Hanau.

Die Kegelstäbe waren vor der Messung einer Wasserstoffglühung unterworfen worden; alle Messungen erfolgten danach in Reinst-Argon.

Es ist schwierig, aus magnetischen Messungen eindeutig einen charakteristischen Temperaturwert als CURIE-Punkt zu definieren. Es sei an eine ausführliche Arbeit von GERLACH⁴ erinnert. Die eigenen Magnetisierungsmessungen führen zu der folgenden Definition der CURIE-Temperatur: Diejenige Temperatur soll CURIE-Temperatur oder CURIE-Punkt T_C genannt werden, bei der für ein infinitesimal kleines inneres Feld H_i die Magnetisierungskurve (nach vorhergehender Wechsel-feldabmagnetisierung) gerade noch senkrecht aus dem Nullpunkt tritt. Hierbei sei auf eine bildliche Darstellung der Magnetisierungskurven z. B. von Kobalt bei GEISSLER und LANGE⁵ verwiesen. Oberhalb dieser Temperatur T_C nimmt die Anfangssuszeptibilität χ_0 einen endlichen Wert an.

Wertet man nach dieser Festlegung die gemessenen Magnetisierungskurven für Eisen, Kobalt und Nickel aus, so ist es sinnvoll, H_i/σ gegenüber σ^2 graphisch aufzutragen; σ ist hierbei die spezifische Magnetisierung in Gauß·cm³/g. Bei der Umrechnung von der Volumemagnetisierung in die spezifische Magnetisierung wurden mittlere Dichten angenommen. Die Schnittpunkte der so gewonnenen Kurven, bei denen die Temperatur in °K Parameter ist, mit der Ordinatenachse oberhalb

T_C liefern die reziproke Anfangssuszeptibilität $1/\chi_0$. In Abb. 1 ist $1/\chi_0$ gegenüber $T - T_C$ oberhalb der CURIE-Temperatur in doppelt-logarithmischem Maßstab für die drei Metalle Eisen, Kobalt und Nickel aufgetragen.

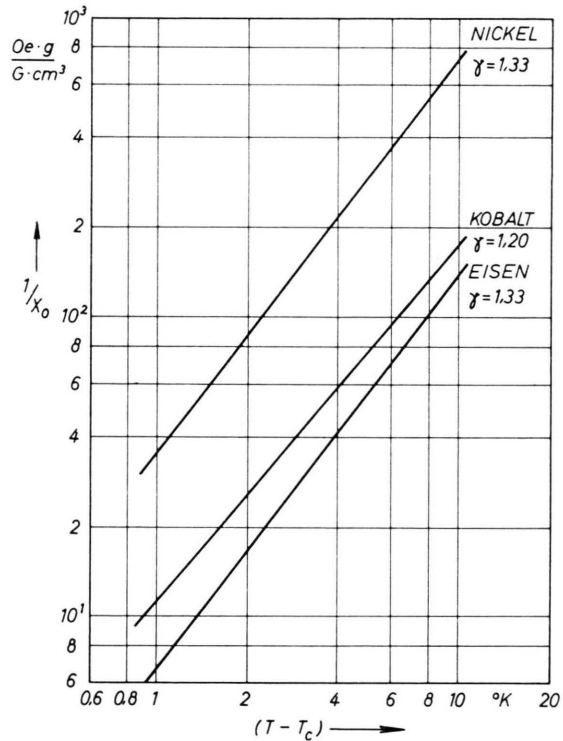


Abb. 1. Reziproke Anfangssuszeptibilität von Eisen, Kobalt und Nickel oberhalb der CURIE-Temperatur.

Die Anregung zu neuen experimentellen Arbeiten hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Anfangssuszeptibilität oberhalb von T_C gaben theoretische Untersuchungen u. a. von WOOD und RUSHBROOKE⁶ sowie DOMB und SYKES⁷. Die genannten Autoren zeigen, daß

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

ist, wobei sich der Exponent γ auf der Grundlage des dreidimensionalen HEISENBERG-Modells der lokalisierten Spinmomente zu $4/3 = 1,33$ ergibt, während Rechnungen von ESSAM und FISHER⁸ unter Verwendung des dreidimensionalen ISING-Modells für γ den Wert $5/4 = 1,25$ liefern. Die Auswertung der eigenen Messungen erbrachte für Eisen, Kobalt und Nickel die in Tab. 1 angegebenen Werte. In dieser Tabelle sind auch die von NOAKES und ARROTT⁹ (Fe), ARAJS und COLVIN¹⁰ (Fe), COLVIN und ARAJS¹¹ (Co), ROCKER und KOHLHAAS¹²

⁴ W. GERLACH, Z. Elektrochem. **45**, 151 [1939].

⁵ K. K. GEISSLER u. H. LANGE, Z. Angew. Phys. **21**, 357 [1966].

⁶ P. J. WOOD u. G. S. RUSHBROOKE, Proc. Phys. Soc. A **70**, 765 [1957].

⁷ C. DOMB u. M. F. SYKES, Phys. Rev. **128**, 168 [1962].

⁸ J. W. ESSAM u. M. E. FISHER, J. Chem. Phys. **38**, 802 [1963].

⁹ J. E. NOAKES u. A. ARROTT, J. Appl. Phys. **35**, 931 [1964].

¹⁰ S. ARAJS u. R. V. COLVIN, J. Appl. Phys. **35**, 2424 [1964].

¹¹ R. V. COLVIN u. S. ARAJS, J. Phys. Chem. Solids **26**, 435 [1965].

¹² W. ROCKER u. R. KOHLHAAS, Z. Naturforsch. **22a**, 291 [1967].

(Co), KOUVEL und FISHER¹³ (Ni) und ARAJS¹⁴ (Ni) an großen oder kleinen Kugeln gefundenen Werte eingetragen; die Übereinstimmung der Zahlenangaben ist zufriedenstellend. Während für Eisen und Nickel sich für γ der vom HEISENBERG-Modell geforderte Wert ergibt, liegt beim Kobalt der Wert für γ davon abwei-

	Eisen	Kobalt	Nickel
σ_0 bei 0 °K ^a	221,3	167,3 ^b	57,1
T_C	1040,2 ± 1	1395 ± 5	628,3 ± 1
Exponent γ			
NOAKES u. ARROTT ⁹	1,37 ± 0,04	—	—
ARAJS u. COLVIN ¹⁰	1,33	—	—
COLVIN u. ARAJS ¹¹	—	1,21 ± 0,04	—
ROCKER u. KOHLHAAS ¹²	—	1,20 ± 0,05 ^c	—
KOUVEL u. FISHER ¹³	—	—	1,35 ± 0,02 ^d
ARAJS ¹⁴	—	—	1,28 ± 0,03
Auswertung der eigenen Messungen	1,33 ± 0,06	1,20 ± 0,04	1,33 ± 0,06 ^e
Exponent β bei			
$(1 - T/T_C) = 10^{-2}$	0,37	0,42	0,40
$(1 - T/T_C) = 10^{-4}$	0,56	0,56	0,50

^a Aus Literaturangaben entnommen;

^b für Kobalt in der k.f.z. Phase angenommener Wert;

^c $T_C = 1382$ °K;

^d durch Auswertung der Messungen von WEISS und FORRER²¹ gewonnen;

^e zwei Proben unterschiedlicher Reinheit.

Tab. 1. Spontane Magnetisierung σ_0 , CURIE-Temperatur T_C und die Exponenten γ und β von Eisen, Kobalt und Nickel.

chend an der oberen Grenze des für das ISING-Modell errechneten Wertes. Auch bei Messungen des elektrischen Widerstandes verhält sich Kobalt anders als Eisen und Nickel, bei denen häufig die CURIE-Temperatur durch die Wendetangente an die Widerstandskurve definiert wird. Wie KIERSPE, KOHLHAAS und GONSKA¹⁵ gefunden haben, läßt sich beim Kobalt keine Wendetangente zeichnen; die Widerstandskurve knickt ganz ähnlich wie beim Gadolinium nach Messungen von LEGVOLD, SPEDDING, BARSON und ELLIOTT¹⁶ zur Temperaturachse hin ab.

Um die spontane Magnetisierung σ_s unterhalb von T_C zu gewinnen, ist es nicht angebracht, nur linear von hohen Feldstärken zu extrapolieren, sondern den Isothermen in der $\sigma^2 - H/\sigma$ -Darstellung schrittweise zwischen zwei Feldstärkewerten bis zu den Schnittpunkten mit der σ^2 -Achse zu folgen. Auf diese Weise (hierzu GEISSLER³) ergibt sich eine $\sigma^2 - T$ -Grenzkurve, die mit der spontanen Magnetisierung gleichgesetzt wird. Diese Kurve ist in Abb. 2 in der Form $\sigma_s^2(T)/\sigma_0^2$ gegenüber T/T_C für Eisen, Kobalt und Nickel dargestellt; σ_0 ist die spontane Magnetisierung am absoluten Nullpunkt. Eine strengere Fassung des hier aufgezeigten Sachver-

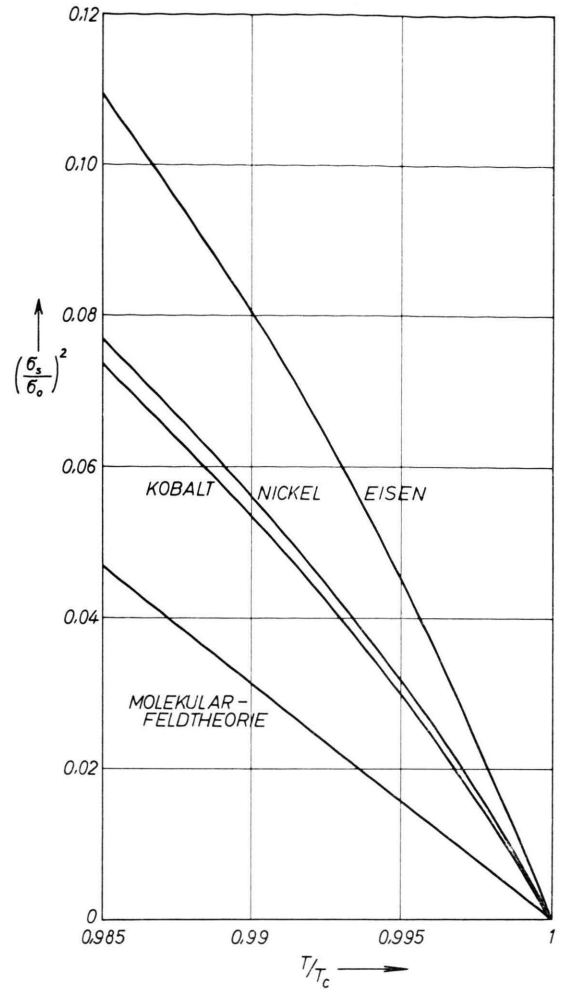


Abb. 2. Quadrat der relativen spontanen Magnetisierung von Eisen, Kobalt und Nickel gegenüber der relativen Temperatur unterhalb der CURIE-Temperatur.

haltes bringt ausführlich ROCKER¹⁷ in Anlehnung und Fortsetzung einer Arbeit von KOUVEL¹⁸. Der durch eine solche Extrapolation aufgefundene Wert für die CURIE-Temperatur T_C fällt mit dem aus der Anfangsuszeptibilität gefundenen Wert zusammen. Es gibt damit, wie es thermodynamisch durchaus sinnvoll ist, keine Unterscheidung mehr zwischen ferromagnetischem und paramagnetischem CURIE-Punkt. — Die Schwierigkeiten in der Temperaturmessung mit Thermoelementen bringt es mit sich, daß oberhalb 1000 °C der absolute Temperaturwert für den CURIE-Punkt des Kobalts immer noch mit einer größeren Meßunsicherheit behaftet ist als bei Eisen und Nickel.

¹³ J. S. KOUVEL u. M. E. FISHER, Phys. Rev. A **136**, 1626 [1964].

¹⁴ S. ARAJS, J. Appl. Phys. **36**, 1136 [1965].

¹⁵ W. KIERSPE, R. KOHLHAAS u. H. GONSKA, Z. Angew. Phys., demnächst.

¹⁶ S. LEGVOLD, F. H. SPEDDING, F. BARSON u. J. F. ELLIOTT, Rev. Mod. Phys. **25**, 129 [1953].

¹⁷ W. ROCKER, Diss. Universität Köln, 1967. Siehe auch: W. ROCKER u. R. KOHLHAAS, Z. Angew. Phys., demnächst.

¹⁸ J. S. KOUVEL, Methods for Determining the CURIE Temperature of a Ferromagnet, General Electric Research Laboratory, Report No. 57-RL-1799, Sept. 1957.

²¹ P. WEISS u. R. FORRER, Ann. Phys. Paris **5**, 153 [1926].

Wertet man die eigenen Messungen unterhalb T_C nach der Beziehung

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

aus, dann ergeben sich für den Exponenten β mit Annäherung an T_C die in Tab. 1 angegebenen Werte, die nicht mit dem von ESSAM und FISHER⁸ sowie BAKER¹⁹ für das ISING-Modell errechneten Wert von 0,31 übereinstimmen. Aus der Molekularfeldtheorie und auch aus der Behandlung der magnetischen Umwandlung als

Phasenumwandlung zweiter Art ergibt sich für β nach BELOV²⁰ der Wert 0,5. — Damit ist es gelungen, mit Hilfe eines magnetometrischen Verfahrens das magnetische Verhalten von Eisen, Kobalt und Nickel in geschlossener Form zu behandeln.

Dem Herrn Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen — Landesamt für Forschung — und dem Forschungsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute danken wir für finanzielle Unterstützung.

¹⁹ G. A. BAKER, Phys. Rev. A **136**, 1376 [1964].

²⁰ K. P. BELOV, Magnetic Transitions, Consultants Bureau Inc., New York 1961.

Die Atomwärme des Zirkons zwischen 300 und 1700 °K

OTMAR VOLLMER, MARTIN BRAUN und RUDOLF KOHLHAAS

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforschg. **22 a**, 833—834 [1967]; eingegangen am 11. April 1967)

Das Zirkon steht im periodischen System der Elemente unter dem Titan und besitzt wie dieses Metall eine Phasenumwandlung von der bei tiefen Temperaturen beständigen hexagonalen α -Struktur in die kubisch raumzentrierte β -Struktur. Die Umwandlungswärme (hierzu Tab. 1) ist bei beiden Metallen auffallend groß im Vergleich zu den an den anderen Übergangsmetallen der ersten großen Periode im festen Zustand bei Mangan, Eisen und Kobalt gemessenen Werten; die Umwandlungswärmen nehmen vom Kobalt über Eisen und Mangan zum Titan hin zu. In dieser Notiz interessiert vor allem das Verhalten des Zirkons im Vergleich zum Titan.

Bisher veröffentlichten BRAUN und KOHLHAAS in einer Notiz die Atomwärme des Kobalts¹ und eine theoretische Analyse der Atomwärme von Eisen, Kobalt und Nickel², VOLLMER, KOHLHAAS und BRAUN³ die Schmelzwärme und die Atomwärme im schmelzflüssigen Bereich von Eisen, Kobalt und Nickel sowie KOHLHAAS, BRAUN und VOLLMER⁴ die Atomwärme von Titan, Vanadin und Chrom im Bereich hoher Temperaturen.

Für die Messungen steht ein unter Schutzgas betriebenes, adiabatisch arbeitendes Hochtemperatur-Kalorimeter zur Verfügung, das eine kontinuierliche Messung der spezifischen Wärme von Metallen zwischen Raumtemperatur und etwa 1900 °K erlaubt. Die Meßunsicherheit liegt auch bei hohen Temperaturen unterhalb von $\pm 2\%$. Über den Aufbau dieses Kalorimeters wird von BRAUN, KOHLHAAS und VOLLMER⁵ an anderer Stelle berichtet.

Die untersuchte Zirkonprobe besitzt eine Masse von 124,43 g \pm 1,364 g-Atom und hat die folgende chemische Zusammensetzung in Gewichtsprozent:

99,8 Zr; 0,0056 Al; 0,0005 Co; 0,00003 B; 0,0677 Fe; 0,0133 Cr; 0,0081 Hf; 0,0044 Mn; $< 0,003$ Pb; Ni und Ti; $< 0,002$ V; 0,036 Si; 0,0018 N₂ und 0,0852 O₂.

Die eigenen Meßergebnisse sind in Abb. 1 durch die Kurve II dargestellt. Die Temperaturänderungsgeschwindigkeit der Probe während der Messung lag zwischen 2 und 5 grad/min. Als Schutzgas wurde Argon der Reinheit 99,9993% verwendet. Die Messung mußte bei 1700 °K abgebrochen werden, da eine zwischen der Probe und der als Isolationsmaterial benutzten Oxidkeramik Al₂O₃ auftretende Reaktion die Meßergebnisse verfälschte. Weiterhin sind in Abb. 1 die von HULTGREN, ORR, ANDERSON und KELLEY⁶ angegebene

Autoren	$\Delta h_{\alpha-\beta}$ in J/g-Atom	
	Titan bei	Zirkon bei
Eigene Meßergebnisse	$T_0 = 1167$ °K: 4150 \pm 40	$T_0 = 1155$ °K: 3975 \pm 40
HULTGREN und Mitarbeiter ⁶	$T = 1155$ °K: 4225	$T = 1143$ °K: 4350

Tab. 1 Die Umwandlungswärmen und Umwandlungstemperaturen von Titan und Zirkon.

¹ M. BRAUN u. R. KOHLHAAS, Z. Naturforschg. **19 a**, 663 [1964].

² M. BRAUN u. R. KOHLHAAS, Phys. Status Solidi **12**, 429 [1965].

³ O. VOLLMER, R. KOHLHAAS u. M. BRAUN, Z. Naturforschg. **21 a**, 181 [1966].

⁴ R. KOHLHAAS, M. BRAUN u. O. VOLLMER, Z. Naturforschg. **20 a**, 1077 [1965].

⁵ M. BRAUN, R. KOHLHAAS u. O. VOLLMER, Z. Angew. Phys., demnächst; siehe auch: M. BRAUN, Dissertation, Universität Köln, 1964 oder O. VOLLMER, Diplomarbeit, Universität Köln, 1966.

⁶ R. HULTGREN, R. L. ORR, PH. D. ANDERSON u. K. K. KELLEY, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley & Sons, Inc., New York, London 1963.