

Formel (2) wird überprüft, indem man für verschiedene Materialien L und D verändert und anschließend die gemessenen Werte τ_D^* mit den theoretischen Werten τ_D vergleicht. Als Druckleitermaterial wurden Gerätglas und Messing MS 58 verwendet. Die in Tab. 1 angegebenen elastischen Eigenschaften dieser Stoffe wurden uns von den Herstellern angegeben. Zur Kontrolle wurden die Schallgeschwindigkeit (Reflexionsmessung), der E -Modul (KUNDT'sche Methode) und die Dichte (Wägen) überprüft. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle in Klammern gesetzt.

Man sieht, daß die gemessenen elastischen Daten von den theoretischen Werten um ca. 5% abweichen. Nimmt man noch einen Fehler von 5% des Proportionalitätsfaktors in Gl. (2) an, so ergibt sich aus dieser Gleichung ein maximaler Fehler von 18% für τ_D . Die Meßgenauigkeit von τ_D^* beträgt etwa 10%. Die Kurven $\tau_D = \tau_D(L, D, \nu, c_l)$ sind mit den theoretischen Werten der Schallgeschwindigkeit und der Poisson-Zahl berechnet worden. Die gemessenen Anstiegszeiten sind mit ihrem Meßfehler in die Abb. 5 eingezeichnet. Innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

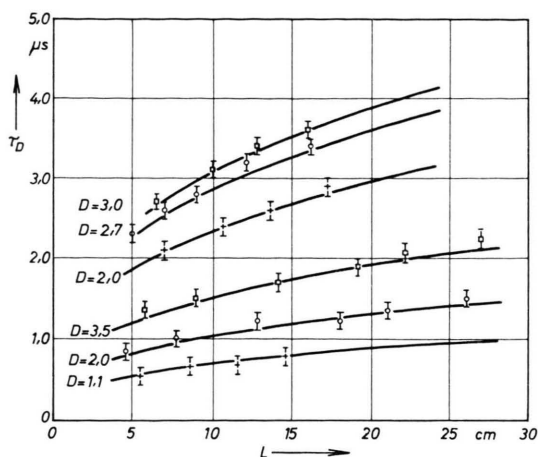


Abb. 5. Graphische Darstellung der Anstiegszeit $\tau_D = \tau_D(L, D)$. Obere Kurvenschar: Messing MS 58, untere Kurvenschar: Gerätglas AR.

Wir möchten Herrn Professor Fucks für die Unterstützung dieser Arbeit besonders danken.

Zum Einfluß kathodischer Wasserstoffbeladung auf die ferromagnetische Widerstandsanomalie von Nickel Kupfer-Legierungen

H. J. BAUER

Sektion Physik der Universität München,
Lehrstuhl Prof. FAESSLER

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1468—1469 [1967]; eingegangen am 15. Juli 1967)

Die *ferromagnetische Widerstandsanomalie* (FWA) beruht auf einer Erniedrigung des elektrischen Widerstandes ferromagnetischer Metalle infolge des Auftretens spontaner Magnetisierung¹. Sie kann durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes $R(T)$ ermittelt werden und erlaubt auf diese Weise die Lage des CURIE-Gebietes bzw. der CURIE-Temperatur (CT) zu bestimmen, deren Wert etwa dem aus magnetischen Messungen gewonnenen entspricht^{2, 3}. In der vorliegenden Arbeit soll der Einfluß einer elektrolitischen Wasserstoffbeladung auf die FWA von Legierungen des Nickels mit Kupfer untersucht werden.

Es ist bekannt, daß die spontane Magnetisierung des Nickels durch kathodische Beladung mit Wasserstoff

aufgehoben werden kann⁴⁻⁶, und es erschien von Interesse, die entsprechende Auswirkung auf die FWA zu verfolgen. Wegen der relativ hohen CT des Nickels (ca. 360 °C) und der andererseits unterhalb 0 °C einsetzenden Instabilität des Hydrids⁷ ist der Einfluß der Wasserstoffeinlagerung lediglich im Anfangsteil der Anomalie einer Messung zugänglich⁸⁻¹⁰. Die durch unsere Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung¹¹ nahegelegte Frage nach einer möglichen Verschiebung der CT in den ersten Desorptionsstadien des Systems Ni—H war durch Widerstandsmessungen nicht zu beantworten. Zu beobachten war sowohl ein erheblicher Rückgang des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes (α)⁸⁻¹⁰, bedingt durch die Auffüllung des d-Bandes mit Wasserstoffelektronen¹², als auch eine leichte Entkrümmung der $R(T)$ -Kurve^{8, 10}, welche wohl der Aufhebung der spontanen Magnetisierung zuzuschreiben ist.

Inzwischen konnten wir durch magnetische und röntgenographische Untersuchungen¹³ direkt nachweisen, daß sich bei Anwendung des für reines Nickel bekannten Beladungsverfahrens⁷ Wasserstoff auch in Legierungen des Nickels mit Kupfer einlagern läßt. Bei vollständiger Beladung (Aufhebung der spontanen Magne-

¹ W. GERLACH, H. BITTEL u. S. VELAYOS, Ber. bayer. Akad. Wiss., Math.-naturwiss. Abt. 1936. — N. F. MOTT, Proc. Roy. Soc. London **A 153**, 699 [1936].

² W. GERLACH, Z. Elektrochem. **45**, 151 [1939].

³ K. P. BELOV, Magnetic Transitions, Consultants Bureau, New York 1959.

⁴ H. J. BAUER u. E. SCHMIDBAUER, Naturwiss. **48**, 425 [1961]; Z. Phys. **164**, 367 [1961].

⁵ W. ANDRÄ, Phys. Status Solidi **I**, K 135 [1961]; J. Phys. Soc. Japan **17**, Suppl. B-I, 585 [1961].

⁶ L. KOZŁOWSKI u. S. KUBIAK, Phys. Status Solidi **3**, K 117 [1963].

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

⁸ H. J. BAUER, Z. Phys. **177**, 1 [1964].

⁹ B. BARANOWSKI, Acta Met. **12**, 322 [1964].

¹⁰ H. J. BAUER u. U. THOMAS, Z. Naturforsch. **21 a**, 2106 [1966].

¹¹ H. J. BAUER u. O. RUCZKA, Z. Angew. Phys. **21**, 18 [1966].

¹² A. FAESSLER u. R. SCHMID, Phys. Verh. **4/5**, 149 [1963]; Z. Phys. **190**, 10 [1966]. — A. N. NIGAM, Curr. Sci. **33**, 76 [1964].



tisierung) stellt sich ein Atomzahlverhältnis $H/NiCu$ ein, das näherungsweise der Anzahl der jeweils restlichen Lücken im 3d-Band entspricht. Dieses Ergebnis ließ es sinnvoll erscheinen, den Verlauf der FWA zu untersuchen, denn durch Zulegieren von Kupfer läßt sich die CT des Nickels nach niedrigeren Werten verschieben^{14,15}, und zwar ab ca. 30% Cu so weit, daß die gesamte FWA in einem Temperaturbereich liegt, in welchem der Wasserstoff noch nicht oder für eine Widerstandsmessung hinreichend langsam desorbiert.

Abb. 1 zeigt am Beispiel von Nickellegierungen^{15a} mit einem Gehalt von 20% und 30% Kupfer sowie vergleichsweise an reinem Nickel¹⁰ den Einfluß einer Wasserstoffeinlagerung hoher Konzentration auf den $R(T)$ -Verlauf bzw. auf die FWA. Die Kurven 0 entsprechen dem unbeladenen, die Kurven 1 dem optimal – d. h. bis zum Verschwinden der spontanen Magnetisierung¹³ – beladenen Zustand; die hierzu nötige Wasserstoffmenge wurde aus Desorptions-Volumenmessungen ermittelt und ist als Index in der Abbildung vermerkt. Die weiteren $R(T)$ -Kurven entsprechen geringer (3) und nahezu vollständiger (4) Desorption. (Volumenmessungen verweisen auf ein Anwachsen der Desorptionsgeschwindigkeit mit steigendem Cu-Gehalt¹³.) Wie im Falle des Systems $Ni-H$ ⁸ durchläuft der Restwiderstand ϱ_z während der Entgasung ein Maximum.

Der Anfang des CURIE-Gebietes ist etwa gekennzeichnet durch den Höchstwert von α . Er liegt im Falle der Probe NiCu 30, Kurve 0 und 3, bei 0 °C; in Kurve 2 ist das Maximum von α bereits bei –20 °C überschritten (vgl. Abb. 1, Pfeile). Dies bedeutet eine Verschiebung (bzw. Verbreiterung) des CURIE-Gebietes nach tieferen Temperaturen und entspricht unserer am System $Ni-H$ entwickelten Vorstellung^{11,16} einer anfänglichen Ausbildung kleiner ferromagnetischer Teilchen in einer nichtferromagnetischen Matrix. Die Teilchen wachsen während der weiteren Desorption des Wasserstoffs zu kohärentem NiCu zusammen: Kurve 3. Inwiefern der Wendepunkt der Kurve 1 bei NiCu 20– $H_{0,55}$ und NiCu 30– $H_{0,4}$ Ausdruck einer schwachen FWA ist, hervorgerufen etwa durch erste Desorptionseffekte, kann nicht entschieden werden. Ebenso ist ein gewisser Einfluß unvermeidbarer Inhomogenitäten der Legierungen¹⁷ nicht mit Sicherheit auszuschließen. Vergleichende Messungen der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung am vorliegenden und an noch höher legiertem Material sind in Vorbereitung.

Insgesamt läßt die Darstellung in Abb. 1 erkennen, daß die FWA der Legierungen durch die Beladung mit Wasserstoff aufgehoben wird, was sich besonders deutlich bei NiCu 30– $H_{0,4}$ durch die Entkrümmung des $R(T)$ -Verlaufs unterhalb der CT und das Verschwinden des „CURIE-Knickes“ äußert. Als Folge davon nähert sich die mittlere Steigung der Kurve 1 der Stei-

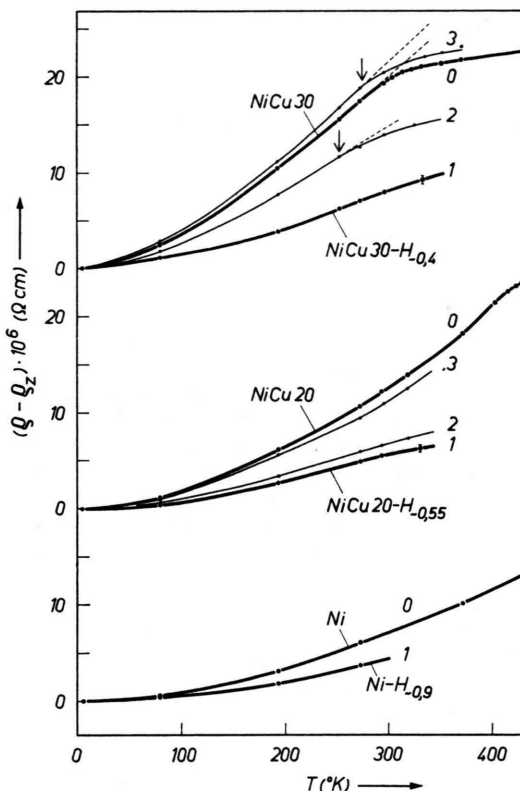


Abb. 1. Temperaturabhängiger Anteil des spezifischen elektrischen Widerstandes von Nickel-Kupfer-Legierungen (mit 20 und 30% Cu) sowie von reinem Nickel in Abhängigkeit von der Temperatur und in verschiedenen Desorptionszuständen nach vorausgegangener kathodischer Beladung mit Wasserstoff. — ϱ , ϱ_z spezifischer Widerstand und Restwiderstand, 0 unbeladen, 1 optimal beladen (Probe unmagnetisch), 2, 3 teilentgast. Indizes: Atomzahlverhältnis $H/NiCu$. Pfeile: Beginn des CURIE-Gebietes (der etwas steilere Anstieg der Kurve 3 bei NiCu 30 beruht evtl. auf durch Desorption erzwungenen Inhomogenitäten der Cu-Konzentration¹³).

gung der Kurve 0 oberhalb der CT. Eine Übereinstimmung kann nicht erwartet werden, da nur im Fall des Hydrids das d-Band aufgefüllt ist. In Analogie zum System $Pd-H$ ^{18,19} wäre an eine geringe Verflachung der Kurven 1 gegenüber dem paramagnetischen Ast der Kurven 0 zu denken. Die Verhältnisse werden jedoch kompliziert durch einen vermutlich unterschiedlichen Widerstandsbeitrag der Protonenschwingungen (vgl. Anm. ^{18,19}) und die gegenüber dem System $Ni-H$ ²⁰ verringerte Aufweitung des Gitters der Legierungen durch den Wasserstoff¹³.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft habe ich für finanzielle Unterstützung zu danken.

¹³ H. J. BAUER, G. BERNINGER u. G. ZIMMERMANN, in Vorbereitung.

¹⁴ A. KRUPKOWSKI u. W. J. DE HAAS, Comm. Kamerlingh Onnes Lab. Nr. 194 a [1928].

¹⁵ H. J. BAUER, Z. Phys. 153, 484 [1959].

^{15a} 16–22 μ dicke kaltgewalzte Folien (Heraeus).

¹⁶ H. J. BAUER, E. PFRENGER u. K. STIERSTADT, Z. Naturforschg. 22 a, 546 [1967].

¹⁷ J. KRANZ u. C. BODEWIG, Z. Phys. 142, 396 [1955].

¹⁸ G. FISCHER, Dissertation München 1964.

¹⁹ J. P. BURGER, Ann. Phys. Paris 9, 345 [1964].

²⁰ A. JANKO, Naturwiss. 10, 225 [1960].