

## Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit von ferromagnetischen Nickel-Kupfer-Legierungen im Magnetfeld

R. BURGER \*, H. DITTRICH \*\* und K. M. KOCH

Ludwig Boltzmann-Institut für Festkörperphysik, Wien

(Z. Naturforsch. 23 a, 861—866 [1968]; eingegangen am 21. März 1968)

Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  von Ni und Ni—Cu-Legierungen im Magnetfeld verläuft unterhalb der magnetischen Sättigung völlig parallel zur Änderung der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$ . Oberhalb der Sättigung nimmt  $\lambda$  sowohl bei  $H$  parallel als auch bei  $H$  senkrecht zum Wärmestrom mit zunehmendem  $H$  ab, wogegen  $\sigma$  zunimmt. Dieser Effekt wird mit dem experimentell beobachteten Anstieg von  $\lambda$  oberhalb des Curie-Punkts und mit der magnetischen Beeinflussbarkeit der spez. Wärme in Zusammenhang gebracht.

1. ENGLERT<sup>1</sup> hat 1932 am Beispiel des Nickel gezeigt, daß das Verhalten des elektrischen Widerstandes eines Ferromagnetikums im Magnetfeld sich von dem nicht magnetischen Stoffe in recht auffallender Weise unterscheidet. Abb. 1 läßt erkennen, daß dabei ein ausgeprägter Unterschied im Verlauf von  $(\Delta\sigma/\sigma)_H$  unterhalb und oberhalb der magnetischen Sättigung auftritt. Unterhalb der Sättigung beobachtet man einen sehr steilen Anstieg des Widerstandes im longitudinalen und eine vergleichsweise ebenso steile Abnahme im transversalen Magnetfeld. Oberhalb der Sättigung nimmt der Widerstand sowohl im longitudinalen als auch im transversalen Feld in nahezu gleichem Maße ab. Es läßt sich vermuten — und eine eingehende Analyse<sup>2</sup> bestätigt das —, daß der erste Teil des Kurvenverlaufes als Folge der Ausrichtung der Weißschen Bezirke („Ausrichtungseffekt“), also als Folge einer Anisotropie des Leitungsmechanismus im einzelnen Weißschen Bezirk aufzufassen ist. Der zweite Teil des Verlaufs der  $(\Delta\sigma/\sigma)_H$ -Kurven hängt — das läßt sich zumindest größtenteils nachweisen —, mit der Beeinflussung der „spontanen“ Magnetisierung (korrekter ausgedrückt: der „Magnetisierung im Weißschen Bezirk“) durch das äußere Feld zusammen. Nach einem Vorschlag von SCHMIDT und KOCH<sup>3</sup> wäre dieser Teil des Effektes abkürzend als  $dM/dH$ -Effekt zu bezeichnen.

Mit dieser Deutung der beiden Anteile der Widerstandsänderung im Magnetfeld stimmt es gut überein, daß der „Ausrichtungseffekt“ mit Annäherung

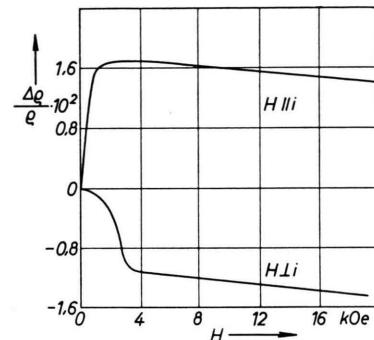


Abb. 1. Änderung des elektrischen Widerstandes von Nickel im Magnetfeld nach ENGLERT<sup>1</sup>.

an den Curie-Punkt abnimmt, wogegen der  $dM/dH$ -Effekt eine auffallende Zunahme zeigt.

Messungen der magnetischen Widerstandsänderung an Ni—Cu-Legierungen sind von MASUMOTO und SHIRAKAWA<sup>4</sup> ausgeführt worden. Sie bestätigen in großen Zügen das in den folgenden Abschnitten entwickelte Bild, demzufolge der Cu-Zusatz in der gleichen Richtung wirkt wie Temperaturerhöhung.

2. Auch bei der Beeinflussung der *Thermokraft* durch ein Magnetfeld ist nach SCHMIDT und KOCH<sup>3</sup> die Unterteilung in einen Ausrichtungs- und einen  $dM/dH$ -Effekt feststellbar. Leider wurden hier die Messungen an Reinnickel nur bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Einfluß des Cu-Zusatzes ist dagegen durchaus analog dem bei der magnetischen Widerstandsänderung festgestellten, also: Abnahme des Ausrichtungs-, Zunahme des  $dM/dH$ -Effektes mit

<sup>1</sup> R. BECKER u. W. DÖRING, Ferromagnetismus, Springer-Verlag, Berlin 1939, S. 317.

<sup>2</sup> A. J. SCHMIDT u. K. M. KOCH, Z. Naturforsch. 18 a, 31 [1963].

<sup>3</sup> H. MASUMOTO u. Y. SHIRAKAWA, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. 25, 104 [1935].

\* Zur Zeit Inst. f. Angewandte Physik, T.H. Wien.

\*\* Auszug aus der am II. Phys. Inst. d. Univ. Wien eingereichten Dissertation.

<sup>1</sup> H. ENGLERT, Ann. Phys. Leipzig 14, 589 [1932].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

wachsender Cu-Konzentration. Für Reinnickel konnten die beiden Autoren halbquantitativ den Zusammenhang zwischen dem Ausrichtungseffekt und der Kristallanisotropie nachweisen. Daß der Verlauf der  $d\epsilon/dH$ -Kurven oberhalb der Sättigung eindeutig mit der Beeinflussung der „spontanen“ Magnetisierung durch das Magnetfeld zusammenhängt, hatte Koch gemeinsam mit EIDINGER schon früher zeigen können<sup>5</sup>.

3. Im Anhang zu Messungen des Righi-Leduc-Effektes (auf die wir zum Schluß dieses Artikels noch zurückkommen werden) hat NENTWICH<sup>6</sup> auch die Änderung der Wärmeleitfähigkeit von Ni und Ni-Cu-Legierungen im *transversalen* Magnetfeld gemessen und dabei festgestellt, daß die Wärmeleitfähigkeit oberhalb der Sättigung mit zunehmendem Magnetfeld abnimmt, ganz im Gegensatz zum Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit.

### I. Die Meßmethode

Aufgabe der Untersuchung, über die hier berichtet werden soll, war erstens die Messung der magnetischen Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit im *transversalen und longitudinalen* Magnetfeld, tunlichst an den gleichen Proben, zweitens die Prüfung der Frage, ob der Einfluß des Cu-Zusatzes und der Temperatur in einen quantitativen Zusammenhang gebracht werden können und drittens der Versuch, das gegensätzliche Verhalten von elektrischer und thermischer Leitfähigkeit oberhalb der Sättigung aus der Natur des Leitungsmechanismus aufzuklären.

Um die Messung von  $\Delta\lambda/\lambda$  im longitudinalen und transversalen Feld an der gleichen Probe ausführen zu können, wurde eine Meßanordnung entwickelt,

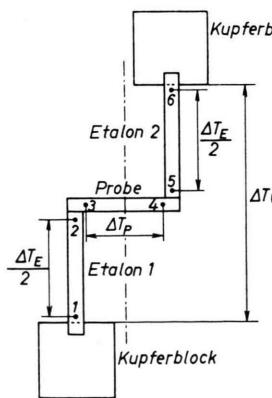


Abb. 2. Schematische Darstellung der Anordnung zur Messung der Wärmeleitfähigkeit.

die sich an eine schon in KOHLRAUSCH [Praktische Physik, Bd. I, S. 273 (18. Auflage)] angegebene Methode der Relativmessungen anlehnt. Die zu messende Probe P ist, wie Abb. 2 in skizzierter Form zeigt, mit zwei Kupferstreifen  $E_1$  und  $E_2$  gleichen Querschnitts hart verlötet. Die Kupferstreifen sind an ihren Enden in Kupferblöcke eingespannt, in denen Heizwicklungen eingebaut sind. An den Punkten 1, 2, 3, 4, 5 und 6 sind Thermoelemente gegen die Probe und gegen die Etalons gepreßt; ihre heißen Enden sind durch eine bis 600 °C temperaturbeständige Folie (H-Folie der Fa. D u p o n t) vom Metall isoliert. Durch Drehung um die strichpunktiierte Achse kann die Probenhalterung um 90° gedreht werden, so daß ohne weitere Änderung die Messung wahlweise bei  $H$  parallel und  $H$  senkrecht zum Wärmestrom durchgeführt werden kann. Die Wärmekapazität der beiden Kupferblöcke ist hinreichend groß um die gesamte Temperaturdifferenz  $\Delta T$  an der Streifenkombination konstant halten zu können. Diese Temperaturdifferenz setzt sich aus der Temperaturdifferenz  $\Delta T_P$  an den Enden der Probe und der Summe der Temperaturdifferenzen an den beiden Vergleichsstreifen  $\Delta T_E$  zusammen, wobei der Einfluß der kleinen Zwischenstrecken in den Wärmewiderstand der Vergleichsstreifen  $W_E$  einbezogen wird. Somit gilt, wenn  $W_P$  der Wärmewiderstand der Probe,  $\Phi$  und  $\Phi'$  der Wärmestrom vor und nach dem Einschalten des Magnetfeldes ist:

$$\Delta T = \Delta T_P + \Delta T_E = (W_P + W_E) \Phi \quad \text{für } H \neq 0,$$

$$\Delta T = \Delta T_P' + \Delta T_E' = (W_P + \Delta W_P + W_E) \Phi' \quad \text{für } H = 0.$$

Daraus leitet man nach elementaren Umformungen und Vereinfachungen

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta T_P' - \Delta T_P}{\Delta T_P} \left( 1 + \frac{\Delta T_E}{\Delta T_P} \right)$$

ab. Die relative Änderung der Wärmeleitfähigkeit ergibt sich demnach aus der Messung von drei Temperaturdifferenzen.

Die Methode erlaubt aber bei Verwendung einer Vergleichsprobe mit bekannter Wärmeleitfähigkeit, unter Verzicht auf allzu große Genauigkeit, auch die Messung von Absolutwerten von  $\lambda$ . Wir zeigen das Ergebnis solcher Messungen für eine Reihe von Ni-Cu-Legierungen in Abb. 3. In der Abbildung sind die Werte für die elektrische Leitfähigkeit in

<sup>5</sup> K. M. KOCH, Österr. Ing. Arch. 5, 278 [1951].

<sup>6</sup> G. NENTWICH, Z. Naturforsch. 19 a, 1137 [1964].

einem reduzierten Maßstab aufgetragen. Es scheint demnach, daß im mittleren Teil des ferromagnetischen und ebenso des paramagnetischen Bereiches starke Abweichungen vom Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetz auftreten.

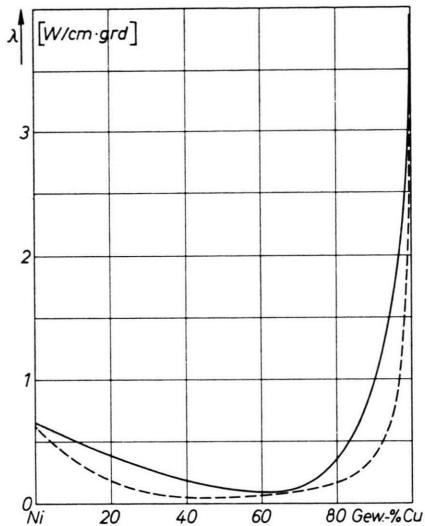


Abb. 3. Die Wärmeleitfähigkeit von Nickel-Kupfer-Legierungen bei  $T=43^{\circ}\text{C}$ . Die strichlierte Kurve gibt den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in einem Maßstab wieder, der so reduziert ist, daß  $\lambda_{\text{Cu}}=\sigma_{\text{Cu}}$  wird.

## II. Die Meßergebnisse

Abb. 4 zeigt den Verlauf der relativen Änderung der Wärmeleitfähigkeit von reinem Nickel (99,98%) im transversalen (obere Hälfte der Abbildung) und im longitudinalen Magnetfeld (untere Hälfte) bei Temperaturen von 316 bis 573  $^{\circ}\text{K}$ . In dem steilen Bereich unterhalb der magnetischen Sättigung ist die Analogie zum Verhalten des elektrischen Widerstandes deutlich erkennbar: entgegengesetztes Vorzeichen im transversalen und im longitudinalen Feld, wobei dieser „Ausrichtungseffekt“ mit Annäherung an den Curie-Punkt abnimmt. Der Kurvenverlauf nach Erreichen der Sättigung bestätigt das schon von NENTWICH<sup>6</sup> erhaltene Resultat: auch im longitudinalen Feld nimmt die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmendem Feld ab, und zwar annähernd im gleichen Maße wie im transversalen Feld. Der Gegensatz zum Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit in diesem Bereich zeigt sich aber auch darin, daß der Effekt mit Annäherung an den Curie-Punkt abnimmt.

Die Kurven für  $H \perp w$  müssen unter Beachtung des Entmagnetisierungsfaktors korrigiert werden

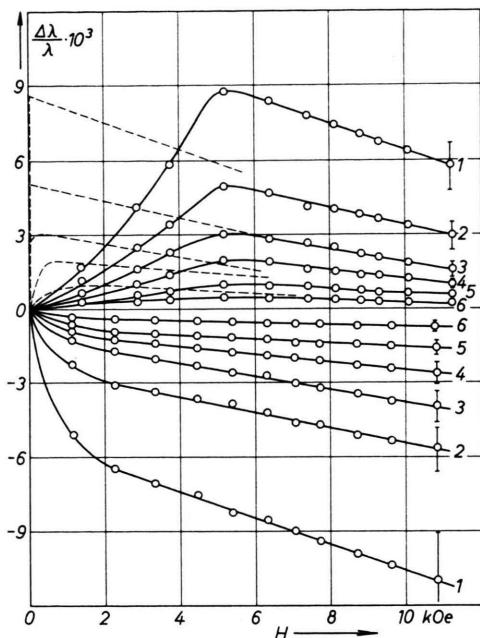


Abb. 4. Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit von Nickel im Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen (1 ... 43  $^{\circ}\text{C}$ , 2 ... 107  $^{\circ}\text{C}$ , 3 ... 155  $^{\circ}\text{C}$ , 4 ... 210  $^{\circ}\text{C}$ , 5 ... 250  $^{\circ}\text{C}$ , 6 ... 300  $^{\circ}\text{C}$ ).

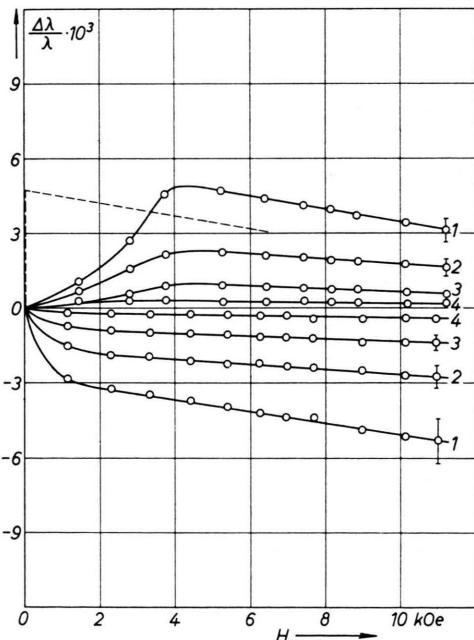


Abb. 5. Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit einer Nickel-Kupfer-Legierung mit 10 Gewichts-Proz. Kupfer bei verschiedenen Temperaturen (1 ... 43  $^{\circ}\text{C}$ , 2 ... 107  $^{\circ}\text{C}$ , 3 ... 155  $^{\circ}\text{C}$ , 4 ... 210  $^{\circ}\text{C}$ ).

(strichlierte Kurven in Abb. 4 und 5). Die Krümmung der Kurven, die bei  $H \parallel w$  besonders auffallend wird, dürfte zumindest zum Teil mit dem Umstand zusammenhängen, daß der magnetische Zustand einer Probe, an der ein Temperaturgradient liegt, nicht mehr homogen ist.

Abb. 5 zeigt die Verhältnisse bei einer Legierung mit 10 Gewichts-Proz. Kupfer. Sie sind den am reinen Nickel beobachteten völlig analog, nur ist der Betrag der Effekte sowohl unterhalb als auch oberhalb der Sättigung merklich reduziert. Um den schrittweisen Einfluß der Kupferkonzentration zu illustrieren, genügt es, den Kurvenverlauf für Legierungen verschiedener Zusammensetzung bei einer Temperatur gegenüberzustellen. Das ist in Abb. 6 geschehen.

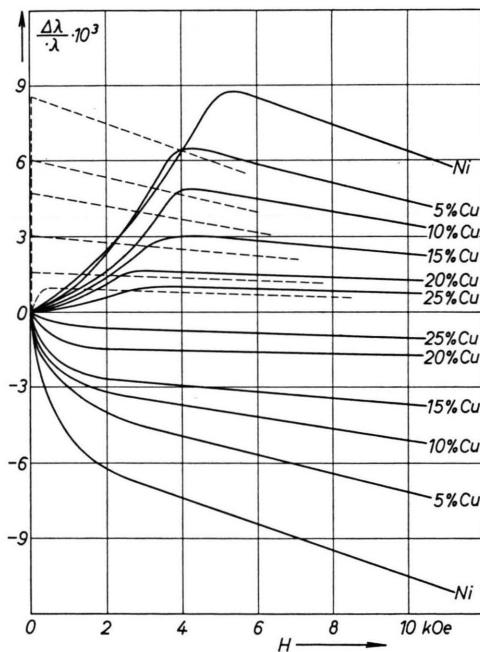


Abb. 6. Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit von Nickel-Kupfer-Legierungen verschiedener Zusammensetzung bei  $T = 43$  °C.

Aus dem Vergleich der Abb. 4, 5 und 6 ist zu entnehmen, daß ein eindeutiger Parallelismus zwischen Temperaturerhöhung und Kupferzusatz besteht. Um zu prüfen, ob dieser Parallelismus zumindest für den Ausrichtungseffekt auch quantitativ ausgedrückt werden kann, haben wir in Abb. 7 den Unterschied der maximalen Leitfähigkeitsänderung für  $H$  senkrecht und  $H$  parallel zum Wärmestrom als Funktion von  $T/T_C$  dargestellt. Die Curie-Punkte der verwendeten Ni-Cu-Legierungen liegen zwischen 316 und

630 °K. Die Werte liegen recht befriedigend auf einer gemeinsamen Kurve. Man kann demnach feststellen, daß die Beeinflussung des Ausrichtungseffektes durch den Cu-Zusatz auf die Senkung des Curie-Punktes zurückgeführt werden kann. Um den analogen Zusammenhang auch für den Effekt oberhalb der Sättigung nachweisen zu können, müßte die Meßgenauigkeit erhöht werden.

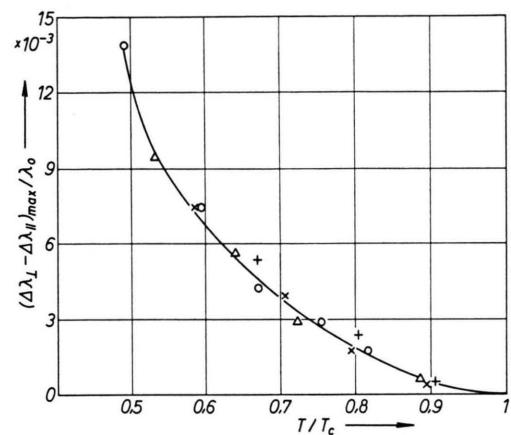


Abb. 7. Der „Ausrichtungseffekt“ für verschiedene Nickel-Kupfer-Legierungen als Funktion von  $T/T_{\text{Curie}}$ .  
 ○ Probe A, 100% Ni; △ Probe B, 95% Ni;  
 × Probe C, 90% Ni; + Probe D, 85% Ni.

### III. Diskussion der Meßergebnisse

Wir konnten im vorhergehenden Abschnitt auf die Analogie des Verlaufes der  $\Delta\lambda(H)$ -Kurven in dem steilen Bereich unterhalb der Sättigung zu dem der  $\Delta\varrho(H)$ -Kurven hinweisen und daraus den Schluß ziehen, daß es sich auch im Falle der Wärmeleitfähigkeit um einen Ausrichtungseffekt handeln müsse. Dieser Schluß findet eine Stütze in der Tatsache, daß die von uns gemessenen  $\Delta\lambda$ -Werte, verglichen mit den entsprechenden  $\Delta\varrho$ -Werten, annähernd das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz erfüllen. Daraus kann gefolgert werden, daß die Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit innerhalb der Weißschen Bezirke größtenteils mit der der elektrischen Leitfähigkeit übereinstimmt.

Im Gegensatz zu dem Verhalten unterhalb der Sättigung bereitet die Deutung des Verhaltens oberhalb der Sättigung einige Schwierigkeiten. Betrachtet man den Verlauf der Wärmeleitfähigkeit ohne Magnetfeld als Funktion der Temperatur, wie ihn Abb. 8 nach den Messungen von POWELL, TYE und

HICKMAN<sup>7</sup> zeigt, so ist die Abnahme von  $\lambda$  mit zunehmender Temperatur unterhalb des Curie-Punktes noch qualitativ in Übereinstimmung mit der Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit im gleichen Bereich, nur fällt die nahezu strenge Linearität des

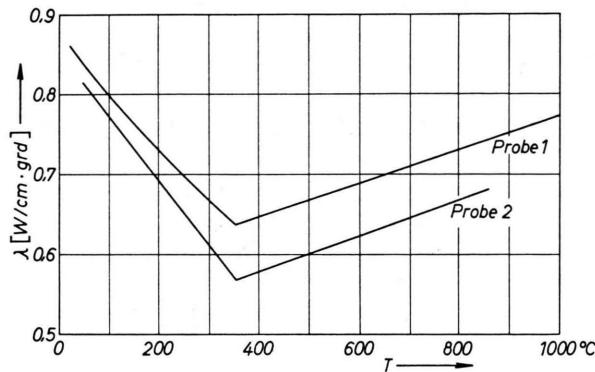


Abb. 8. Die Wärmeleitfähigkeit zweier Nickel-Proben verschiedener Reinheit in Abhängigkeit von der Temperatur nach POWELL, TYE und HICKMAN<sup>7</sup>.

Kurvenverlaufes auf. Dementsprechend nimmt die Lorenz-Zahl im Bereich von Raumtemperatur bis zum Curie-Punkt um rund 50% zu. Man könnte daraus die Vermutung ableiten, daß es neben der

Gitterleitfähigkeit und dem elektronischen Anteil, die beide mit  $T$  abnehmen sollten, eine dritte Komponente von  $\lambda$  gibt, die mit  $T$  zunimmt. Oberhalb des Curie-Punktes dominiert diese Komponente offensichtlich, denn die Messungen von POWELL und Mitarbeitern zeigen hier einen Anstieg von  $\lambda$  mit zunehmendem  $T$ , der im Gegensatz zu den geltenden Vorstellungen über die Temperaturabhängigkeit der elektronischen und der Gitterleitfähigkeit steht. Nimmt man an, daß diese neue Komponente der Wärmeleitung mit der vom Magnetfeld abhängigen Magnetisierung innerhalb der Weißschen Bezirke zusammenhängt, so wäre die Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmendem Magnetfeld durchaus verständlich. Die hypothetische Komponente von  $\lambda$  nimmt mit abnehmendem  $M$  zu, mit zunehmendem  $M$  ab, sie muß daher abnehmen, wenn das Magnetfeld die Magnetisierung erhöht.

Natürlich müssen die vorstehenden Überlegungen noch durch eingehendere Untersuchungen auf experimenteller und auf theoretischer Ebene geprüft werden. Eine gewisse Stützung erhalten sie aber schon jetzt durch folgende Zusammenhänge. Vor kurzem haben HIRSCHLER und ROCKER<sup>8</sup> nachgewiesen, daß die spezifische Wärme eines Ferromagneti-

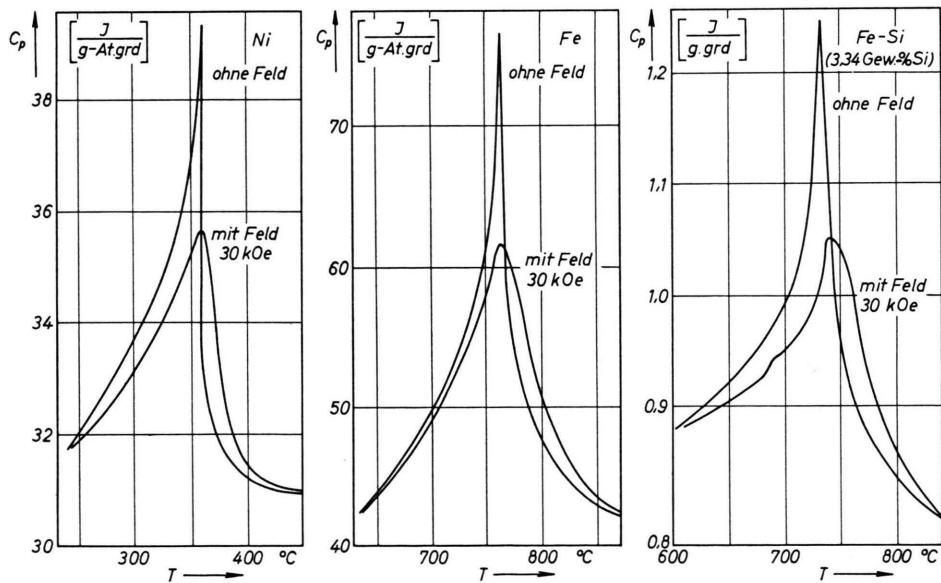


Abb. 9. Die spezifische Wärme von Nickel, Eisen und einer Eisen-Silicium-Legierung mit und ohne Magnetfeld nach HIRSCHLER und ROCKER<sup>8</sup>.

<sup>7</sup> R. W. POWELL, R. P. TYE u. M. J. HICKMAN, Int. J. Heat Mass Transfer 8, 679 [1965].

<sup>8</sup> W. HIRSCHLER u. W. ROCKER, Z. Angew. Phys. 21, 368 [1966].

kums durch ein Magnetfeld unterhalb des Curie-Punktes sehr merklich reduziert, oberhalb von  $T_C$  gegenüber dem feldfreien Zustand etwas erhöht wird (Abb. 9). Nun hängt aber die Wärmeleitfähigkeit eines Festkörpers nach der elementaren Beziehung

$$\lambda \sim C v l$$

( $C$  spezifische Wärme,  $v$  Schallgeschwindigkeit,  $l$  mittlere „freie Weglänge“ der Phononen) mit der spezifischen Wärme zusammen. Obzwar ein Einfluß des Magnetfeldes auf die Schallgeschwindigkeit und die „freie Weglänge“ nicht auszuschließen ist, so ist kaum anzunehmen, daß er in Richtung parallel und senkrecht zu  $H$  der gleiche sein sollte. Es ist also doch zumindest sehr wahrscheinlich, daß der isotrope Einfluß des Magnetfeldes auf die Wärmeleitung auf den gleichen Mechanismus zurückgeht wie der Einfluß auf die spezifische Wärme. Im letzten Fall ist aber auf Grund thermodynamischer Überlegungen der Zusammenhang mit der Magnetisierung eindeutig gegeben.

Wir haben oben darauf hingewiesen, daß die Wirkung des Magnetfeldes auf die spezifische Wärme in der Umgebung des Curie-Punktes ihr Vorzeichen wechselt. Das könnte die Ursache der Abnahme des  $dM/dH$ -Effektes der Wärmeleitung mit Annäherung an den Curie-Punkt sein. Um diese Zusammenhänge eindeutig zu klären, müßte es fürs erste genügen, den  $dM/dH$ -Effekt der Wärmeleitfähigkeit bei höheren Temperaturen zu verfolgen und festzustellen, ob er dann nicht auch einen Vorzeichenwechsel zeigt. Das soll in der nächsten Zeit untersucht werden.

Die vorliegenden Untersuchungen haben aber auf alle Fälle eine weitere Bestätigung dafür erbracht, daß der Wärmeleitungsmechanismus in ferromagnetischen Stoffen ein komplexer ist. Die seinerzeit beobachtete Vorzeichenumkehr des Righi-Leduc-Effektes, die für NENTWICH<sup>6</sup> der Anlaß zu einer Untersuchung der magnetischen Beeinflussung der Wärmeleitfähigkeit war, kann jetzt mit ziemlicher Sicherheit auf das Verhalten der Wärmeleitfähigkeit im Magnetfeld zurückgeführt werden.