

Hall- und Nernst-Effekt in Ni- und Ni-Cu-Legierungen

O. WEISER* und K. M. KOCH

(Z. Naturforsch. 25 a, 1993—1994 [1970]; eingeg. am 8. Oktober 1970)

DANNHÄUSER und KOCH¹ haben den Nernst-Effekt von Ni—Cu-Legierungen bei Raumtemperatur gemessen und gezeigt, daß er bis zu rund 30% Kupfer zunimmt, bei höheren Cu-Konzentrationen aber wieder abnimmt. Für den Hall-Effekt konnte NENTWICH² den gleichen Verlauf mit der Cu-Konzentration nachweisen, nur war hier der Abfall schon oberhalb 20% zu beobachten. Wir haben Hall- und Nernst-Effekt bei Temperaturen bis rund 350 °C gemessen und festgestellt, daß beide Effekte sowohl im reinen Nickel als auch bei den Ni—Cu-Legierungen anfangs mit der Temperatur zunehmen, bei einer reduzierten Temperatur $T/T_C=0,8$ bis 0,9 (T_C =Curie-Punkt) ein Maximum erreichen und dann rasch abnehmen.

1. Die Messungen wurden an Proben von den Dimensionen $26 \times 6 \times 0,2$ mm³ bei einem durch die Maße der Meßanordnung bedingten Polabstand von 27 mm (Poldurchmesser 30 mm) ausgeführt. Unter diesen Bedingungen ist die Rückwirkung der Magnetisierung auf das Spaltfeld wohl zu vernachlässigen und der Magnetisierungszustand der Proben durch das „innere“ Feld

$$H_i = H_{Sp} - NM \quad (1)$$

bestimmt, wobei der Entmagnetisierungsfaktor N nur wenig unter dem für eine senkrecht zum Feld unendlich ausgedehnte Platte geltenden Wert von 4π liegen wird.

In Abb. 1 ist die auf eine Stromdichte von 1 A cm^{-2} und eine Streifenbreite von 1 cm bezogene Hall-Spannung u_H und die auf eine Temperaturdifferenz von 1 Grad cm^{-1} (Streifenbreite 1 cm) reduzierte Nernst-Spannung u_N von Nickel (99,97%) als Funktion des äußeren Magnetfeldes dargestellt, wobei die jeweilige Meßtemperatur als Parameter angegeben ist. Daß der (extrapolierte) Knick der Kurven der Sättigung der Magnetisierung entspricht, läßt sich leicht aus der Tatsache ableiten, daß der dem Knick zugeordnete Wert des Magnetfeldes nur wenig von dem Betrag NM_s (M_s =Sättigungsmagnetisierung) abweicht. Nimmt man für N den Betrag von 12, 13 an, der sich aus dem Ersatz des Probenplättchens durch ein Ellipsoid ergibt, und vernachlässigt die „innere“ Feldstärke, so erhält man aus Abb. 1 z. B. für M_s bei Raumtemperatur den Wert von 410 G an Stelle des in der Literatur angegebenen Wertes von 484 G.

Wenn man den oberhalb der Sättigung liegenden Teil der $u_H(H)$ - bzw. $u_N(H)$ -Kurven als „ordentlichen“ Hall-(Nernst-)Effekt bezeichnet, so nimmt man dabei an, daß in diesem Bereich eine nach der elementaren Elektronentheorie zu berechnende Hall- bzw. Nernst-Konstante gemäß dem zweiten Glied der Gleichung

$$u_H = 4\pi R_1 M + R_0 H; \\ (\text{analog für } u_N \text{ mit } Q_1 \text{ und } Q_0)$$

den Effekt beschreibt, während der erste Summand ab $M=M_s$ konstant bleibt. Aus den Kurven der Abb. 1 ergibt sich aber, zumindest für höhere Temperaturen, ein Wert, der ungefähr 10-mal so hoch ist wie bei nicht-ferromagnetischen Metallen. Das heißt aber, daß

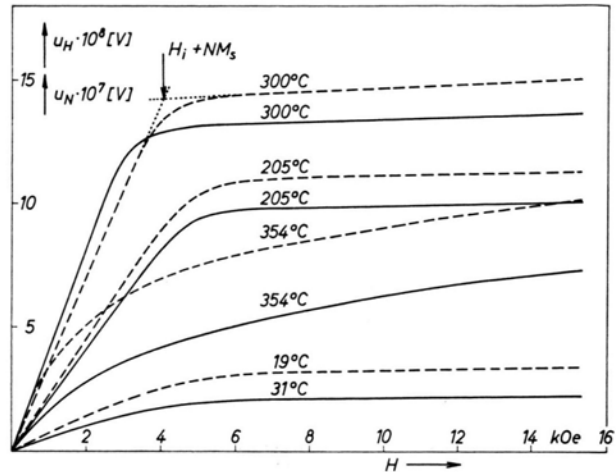


Abb. 1. Hall-Spannung (strichlierte Kurven) und Nernst-Spannung (volle Kurven) von Nickel in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen.

auch in dem Bereich oberhalb der Sättigung noch mit einem anderen Mechanismus als dem der elementaren Theorie gerechnet werden muß. Um hier weitere Aussagen zu machen, müssen die Messungen mit erhöhter Genauigkeit wiederholt werden. Offensichtlich als Begleiterscheinung der hier auftretenden thermischen Effekte wird die Messung durch bedeutende Instabilitäten erschwert.

2. In dem gleichen Temperaturbereich bis rund 350 °C wurden die Effekte an Ni—Cu-Legierungen mit 12, 20 und 27 At.-Proz. Kupfer gemessen. Es zeigt sich die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur wie bei reinem Nickel, nur erfolgt die Umkehr vom Anwachsen des Effektes zur Abnahme mit zunehmendem Kupfergehalt bei immer niedrigeren Temperaturen. Das wird am besten durch die Abb. 2 illustriert, in der die Werte der Nernst-Spannung bei Sättigung als Funktion der reduzierten Temperatur aufgetragen sind. Man sieht, daß die Maxima von u_N bei allen untersuchten Konzentrationen in dem Bereich $T/T_C=0,8-0,9$ liegen, daß also Erhöhung der Temperatur oder der Kupferkonzentration den gleichen Einfluß haben. Das hängt, worauf schon an anderer Stelle³ hingewiesen wurde, damit zusammen, daß der Curie-Punkt der Legierungen linear mit der Cu-Konzentration abnimmt. Völlig analoge Zusammenhänge erhält man auch für den Hall-Effekt.

In Abb. 2 wurden mit Pfeilen die Meßpunkte gekennzeichnet, die der Raumtemperatur entsprechen. Die

* Die Meßergebnisse sind der an der Universität Wien eingereichten Dissertation entnommen.

¹ F. DANNHÄUSER u. K. M. KOCH, Z. Naturforsch. 16 a, 215 [1961].

² G. NENTWICH, Z. Naturforsch. 19 a, 1138 [1964].

³ R. BURGER, H. DITTRICH u. K. M. KOCH, Z. Naturforsch. 23 a, 861 [1968].

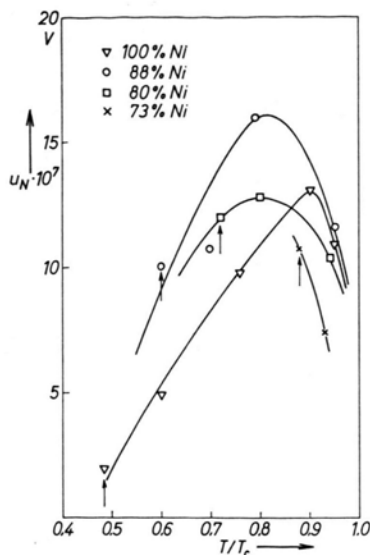


Abb. 2. Werte des außerordentlichen Nernst-Effektes bei Sättigung der Magnetisierung in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur. Die Pfeile bezeichnen die Meßwerte für die Raumtemperatur.

Ordinaten nehmen bis zu einer Cu-Konzentration von 20% zu, darauf folgt eine Abnahme.

3. Die Versuche zu einer theoretischen Deutung der „außerordentlichen“ galvano- und thermomagnetischen Effekte stellen einen Zusammenhang zwischen den Konstanten R_1 (bzw. Q_1) und dem spezifischen Widerstand her, der durch die Meßergebnisse verschiedener Autoren gut bestätigt wird. R_1 und Q_1 wachsen demnach mit der Temperatur ebenso wie der spezifische Widerstand. Die von uns festgestellte Abnahme der Effekte oberhalb $T/T_C > 0,8$ paßt dann natürlich nicht in den Rahmen dieser Theorien. Man könnte aber annehmen, daß diese Erscheinung mit der Ausbildung einer Mikrostruktur zusammenhängt, bei der Bereiche mit höherem Curie-Punkt in einer Matrix mit niedrigerem T_C eingebettet sind. In diesem Fall würde es zu einer Kurzschließung der Spannungen in der Matrix kommen, die für die Abnahme der Effekte verantwortlich ist. Die Frage der Existenz solcher Mikrostrukturen wird zur Zeit auch an anderen Stellen und mit anderen Methoden untersucht.

Für die Möglichkeit, diese Untersuchung im Einvernehmen mit dem Vorstand des II. Physikalischen Instituts der Universität Wien, Prof. Dr. K. LINTNER, am Institut für Festkörperphysik der Ludwig-Boltzmann-Gesellschaft ausführen zu können, sei hier Dank gesagt.

Exakte Dämpfungskennwerte bei linearen Schwingungen

A. TROOST und J. BETTEN

Institut für Werkstoffkunde, RWTH Aachen

(Z. Naturforsch. 25 a, 1994—1996 [1970]; eingeg. am 13. August 1970)

In der vorliegenden Untersuchung werden Dämpfungskennwerte allgemein formuliert. Als Beispiele sind Kennwerte freier und erzwungener gedämpfter Schwingungen aufgeführt. Die erörterten Abweichungen der meistens benutzten Umrechnungsbeziehungen von den strengen Gleichungen erklären zwanglos einander widersprechende Angaben im Schrifttum.

Zur Beurteilung eines Schwingungsvorganges ist die Kenntnis von Dämpfungskennwerten von Bedeutung. So ist man bemüht, beispielsweise durch Ausschwingversuche das natürliche Dämpfungsmaß D eines Schwingers zu ermitteln, während man durch Aufnahme von Hysteresisschleifen unmittelbar die dissipative Energie je Belastungszyklus feststellt und somit über eine Bezugsenergie einen spezifischen Dämpfungskennwert ϑ erhält. Zwischen beiden Kennwerten besteht ein funktionaler Zusammenhang $\vartheta = \vartheta(D)$, der im folgenden sowohl für freie als auch für erzwungene gedämpfte Schwingungen am Beispiel eines Dehnschwingers (Werkstoffdämpfung ϑ) hergeleitet werden soll. Die erhaltenen Beziehungen gelten für jedes lineare Schwingungssystem.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr.-Ing. A. TROOST, Institut für Werkstoffkunde, Technische Hochschule Aachen, D-5100 Aachen.

Formulierung des Zusammenhangs $\vartheta = \vartheta(D)$

Die spezifische Dämpfung ist definiert als

$$\vartheta = A_d / A. \quad (1)$$

Darin bedeutet A_d die Dämpfungsarbeit, die je Periode zugeführt werden muß, um die Schwingung aufrechtzuerhalten, und A die in der äußersten Schwinglage aufgespeicherte maximale potentielle Energie als Bezugswert. Mit den Bezeichnungen nach Abb. 1 gilt

$$A_d = \oint \sigma(\epsilon) d\epsilon \quad (2)$$

und

$$A = \frac{1}{2} \sigma_a \epsilon_a. \quad (3)$$

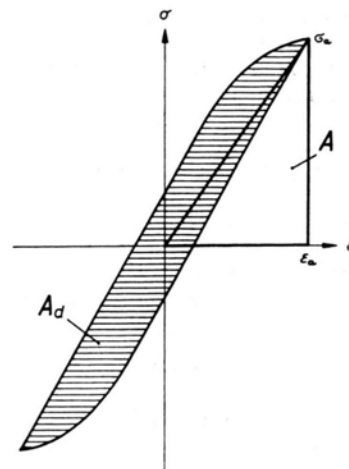


Abb. 1. Zur Definition der spezifischen Dämpfung.

Die in Abb. 1 aufgenommene Hysteresisschleife eines Dehnschwingers genügt der Gleichung

$$\sigma(\varepsilon) = E \varepsilon + \sigma_d(\varepsilon). \quad (4)$$

Darin ist σ_d eine „dissipative Spannung“, die allein die Form der Hysterese bestimmt. Bei geschwindigkeitsproportionaler Dämpfung gilt

$$\sigma_d = k^* \dot{\varepsilon}. \quad (5)$$

Unter der Voraussetzung (5) wird die Differentialgleichung für die Bewegung $\varepsilon = \varepsilon(t)$ linear. Diese Vereinfachung ist um so mehr gerechtfertigt, je weniger die experimentell aufgenommene Hysteresisschleife von einer Ellipse abweicht, wie man leicht zeigen kann.

Für einen Dehnschwinger ist der Proportionalitätsfaktor k^* in Gl. (5)

$$k^* = k l / F \quad (6)$$

(k Dämpfungsfaktor; l Stablänge; F Querschnittsfläche).

Das natürliche Dämpfungsmaß D ist dem Dämpfungsfaktor k proportional gemäß der Beziehung

$$D = \frac{1}{2} \frac{\omega}{c} k; \quad 0 \leq D \leq 1. \quad (7)$$

In Gl. (7) ist ω die Eigenfrequenz des ungedämpften Systems und c die Steifigkeit gemäß

$$c = E F / l \quad (8)$$

(E Elastizitätsmodul).

Mit den Beziehungen (6), (7) und (8) geht Gl. (5) über in

$$\sigma_d = 2 D \frac{\dot{\varepsilon}}{\omega} E, \quad (9)$$

so daß sich damit die spezifische Dämpfung gemäß Definition (1) unter Berücksichtigung der Ausdrücke (2) bis (4) zu

$$\vartheta = \frac{4 D}{\omega \varepsilon_a^2} \oint \dot{\varepsilon} d\varepsilon \quad (10 a)$$

bzw. wegen $d\varepsilon = \dot{\varepsilon} dt$ zu

$$\vartheta = \frac{4 D}{\omega \varepsilon_a^2} \int_0^T \dot{\varepsilon}^2 dt \quad (10 b)$$

berechnet (T Schwingungsdauer).

Allgemein hat die Bewegungsgleichung des Dehnschwingers die Form

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon(\omega^* t + \alpha) = \varepsilon(\Phi), \\ \Phi &= \omega^* t + \alpha \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

mit

$$\omega^* = \begin{cases} \omega & \text{für freie ungedämpfte Schwingung,} \\ \omega_d = \omega \sqrt{1 - D^2} & \text{für freie gedämpfte Schwingung,} \\ \Omega & \text{für erzwungene Schwingung} \end{cases}$$

(α Phasenwinkel).

Aus (11) erhält man

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon}{d\Phi} \frac{d\Phi}{dt}$$

bzw.

$$\dot{\varepsilon}^2 = \left(\frac{d\varepsilon}{d\Phi} \right)^2 \frac{d\Phi}{dt} \frac{d\Phi}{dt} = \omega^* \left(\frac{d\varepsilon}{d\Phi} \right)^2 \frac{d\Phi}{dt},$$

so daß Gl. (10 b) übergeht in die Beziehung:

$$\vartheta = \vartheta(D) = \frac{4 D}{\varepsilon_a^2} \frac{\omega^*}{\omega} \int_0^{2\pi} \left(\frac{d\varepsilon}{d\Phi} \right)^2 d\Phi. \quad (12)$$

Damit ist ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der spezifischen Dämpfung ϑ und dem natürlichen Dämpfungsmaß D bei einer vorgegebenen Schwingungsform $\varepsilon = \varepsilon(\Phi)$ gegeben.

Kennwerte bei freier gedämpfter Schwingung

Die freie gedämpfte Schwingung ist dadurch gekennzeichnet, daß keine Erregerkraft vorhanden ist und die Frequenz ω^* den Wert

$$\omega^* = \omega_d = \omega \sqrt{1 - D^2} \quad (13)$$

annimmt. Die Schwingungsform ist gegeben durch

$$\varepsilon = C e^{-\omega_d t} \cos(\omega_d t + \alpha) \quad (14 a)$$

bzw. durch

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon &= C e^{\kappa \Phi} e^{-\kappa \Phi} \cos \Phi \\ \Phi &= \omega_d t + \alpha \quad \text{und} \quad \kappa = \frac{D}{\sqrt{1 - D^2}} \end{aligned} \right\} \quad (14 b)$$

Um den Einfluß der Schwingungszahl K auszudrücken, ist Φ durch $\Phi^*(K) = \Phi + 2\pi K$ zu ersetzen, so daß damit Gl. (14 b) in der allgemeinen Form

$$\varepsilon = C e^{\kappa \Phi - 2\pi K \kappa} e^{-\kappa \Phi} \cos \Phi; \quad K = 0, 1, 2, \dots \quad (15 a)$$

geschrieben werden kann.

In Gl. (15 a) ist Φ innerhalb einer Periode zu zählen ($0 \leq \Phi \leq 2\pi$) entsprechend (12). Die K -te Amplitude ergibt sich für $\Phi = 0$ aus Gl. (15 a) zu

$$\varepsilon_a(K) = C e^{\kappa \Phi - 2\pi K \kappa},$$

so daß Gl. (15 a) in

$$\varepsilon = \varepsilon_a e^{-\kappa \Phi} \cos \Phi \quad (15 b)$$

übergeht. Mit den Gln. (12) und (15 b) ergibt sich die spezifische Dämpfung unabhängig von der Zahl K zu

$$\left. \begin{aligned} \vartheta &= \vartheta(D) = (1 + D^2) [1 - e^{-4\pi \kappa(D)}], \\ \kappa(D) &= \frac{D}{\sqrt{1 - D^2}} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

im Gegensatz zu der oft angegebenen Beziehung

$$\tilde{\vartheta} = 1 - e^{-4\pi \kappa}. \quad (17)$$

Nur für sehr geringe Energiedissipationen gilt:

$$D \ll 1 \quad \vartheta \approx \tilde{\vartheta} \approx 4\pi D, \quad (18)$$

eine ebenfalls oft benutzte „Umrechnungsbeziehung“.

Die Dämpfungen ϑ und $\tilde{\vartheta}$ sind in Abb. 2 abhängig von D dargestellt und mit $4\pi D$ verglichen.

Kennwerte bei erzwungener gedämpfter Schwingung

Für die erzwungene gedämpfte Schwingung mit der Erregerkraft $P(t) = P_0 \cos \Omega t$ und der Erregerfrequenz $\omega^* = \Omega$ erhält man mit dem Partikularanteil der Schwingungsform

$$\varepsilon = \varepsilon_a \cos \Phi; \quad \Phi = \Omega t + \alpha \quad (19)$$

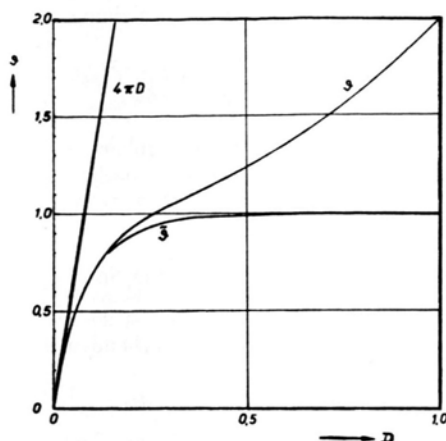


Abb. 2. Kennwerte bei freier gedämpfter Schwingung.

Stoichiometric FeO as Metastable Intermediate of the Decomposition of Wustite at 225 °C

BERNHARD HENTSCHEL

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster
Münster (Westfalen), West Germany

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1996—1997 [1970]; received 16 October 1970)

If a wustite sample prepared above 1000 °C is annealed at 225 °C stoichiometric FeO occurs as a metastable decomposition intermediate, as has been demonstrated röntgenographically and by means of the Mössbauer-effect.

In 1954 HALLA¹ and coworkers suggested that in the decomposition of wustite below 570 °C the system passes through a metastable wustite phase which is richer in iron than the starting specimen. HOFFMAN and FISCHER² were able to corroborate this suggestion by demonstrating that during the annealing of wustite specimens below 570 °C the lattice constant increases, such that the final value attained depends not upon the initial composition Fe_{1-y}O , but only upon the value of the annealing temperature. From the linear relationship between the lattice constant (a) and the iron deficiency (y) according to the values of MARION³ (which have been confirmed by ENGELL⁴) HOFFMANN was able to determine the iron content of the metastable wustite formed during decomposition; in the case of some specimens with particularly high iron contents the relationship was extrapolated to the iron-rich side.

Reprints request to Dipl.-Chem. B. HENTSCHEL, Institut für Physikalische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität, D-4400 Münster (Westfalen), Schloßplatz 4.

¹ L. CASTELLIZ, W. DE SUTTER, and F. HALLA, *Mh. Chem.* **85**, 487 [1954].

² W. A. FISCHER and A. HOFFMANN, *Arch. Eisenhüttenwesen* **29** (No. 2), 107 [1958]. — A. HOFFMANN, *Z. Elektrochem.* **33** (No. 2), 207 [1959].

aus Gl. (12)

$$\vartheta = \vartheta(D) = 4\pi D \lambda. \quad (20)$$

Darin ist $\lambda = \Omega/\omega$ die Abstimmung des Systems. Die spezifische Dämpfung ϑ gemäß Gl. (20) ist somit bei erzwungenen Schwingungen abhängig von der Abstimmung λ des Systems; demgegenüber lautet die meistens im Schrifttum wiedergegebene Umrechnungsbeziehung stark abweichend

$$\tilde{\vartheta} = 4\pi D. \quad (21)$$

Bestimmt man bei der Auswertung erzwungener Schwingungen das Dämpfungsmaß D und berechnet die spezifische Dämpfung nach Gl. (21), so weicht das Ergebnis um so mehr vom tatsächlichen Wert (20) ab, je weiter man von der Abstimmung $\lambda = 1$, der Resonanzlage, entfernt ist.

For the present investigations the initial wustite specimens of definite composition were prepared by oxidation of vacuum-melted sheets of pure iron, 30 μm thick. The oxidation was carried out at 1100 °C in a vertical furnace with CO—CO₂ mixtures. During the preparation the sample was hung by means of a platinum wire from a hollow iron cylinder which was suspended in a magnetic field within the gas-inlet tube above the furnace. By rapid dropping of the electromagnet the sample could be transferred in less than half a second from the furnace to a water-cooled section of the reaction tube. The composition of the samples was determined gravimetrically; the values were very reproducible. Neither magnetite nor α -iron, which could have been produced by decomposition during quenching, could be observed by x-ray diffraction or by means of the Mössbauer-effect.

Mössbauer spectra were recorded for a number of wustite samples, the composition of which varied throughout the range of phase stability at 1100 °C. These spectra do not agree with the interpretation of COX and SHIRANE⁵ for Mössbauer spectra of wustite; their form corresponds far better to that published by ELIAS and LINNETT⁶. The lattice constants were measured on the [400] reflex of wustite (between 63 and 65°) by means of a goniometer calibrated against silver. The values thus determined agree well with those of MARION (compare Fig. 1, range $y > 0.05$).

For the investigation of the subeutectic wustite decomposition, samples of the composition $\text{Fe}_{0.940}\text{O}$ were

³ F. MARION, *Doc. Metallurg.* **24**, 87—136 [1955].

⁴ H.-J. ENGELL, *Arch. Eisenhüttenwesen* **28**, 109 [1957].

⁵ G. SHIRANE and D. F. COX, *Phys. Rev.* **125** (No. 4) [1962].

⁶ D. J. ELIAS and J. W. LINNETT, *Trans. Faraday Soc.* **65** (No. 562), 2673 [1969].

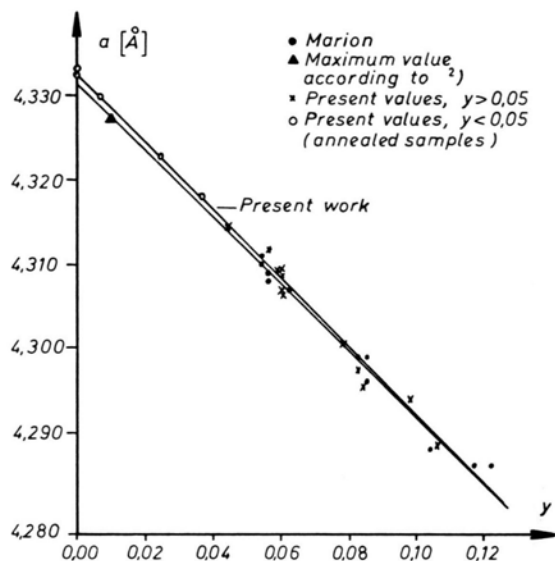
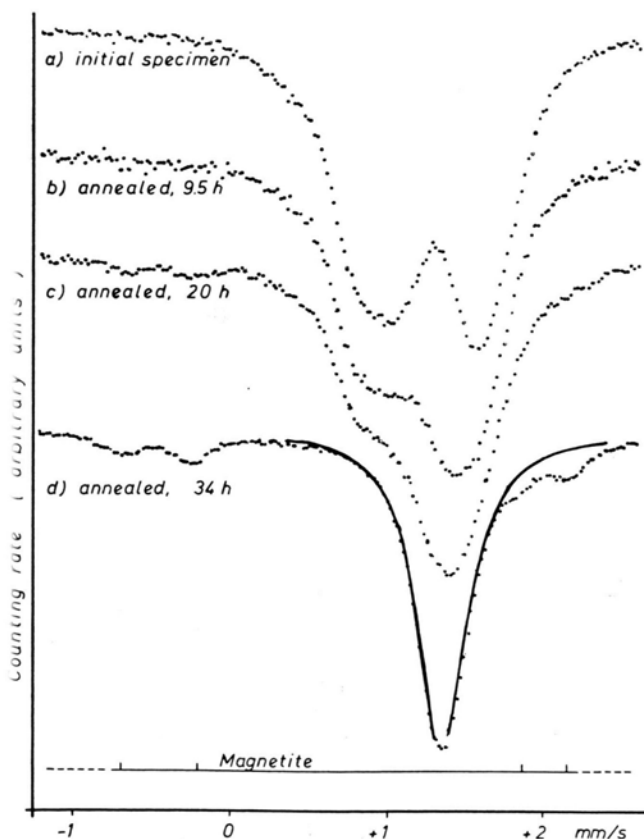


Fig. 1. Dependence of the lattice constant a upon iron deficiency y .



placed in an aluminum furnace at 225°C (constant within $\pm 0.05^{\circ}$) for times ranging between 20 minutes and 72 hours. These annealed specimens yielded lattice constants exceeding 4.310 \AA , the limit of the stable iron-rich wustite; the deficiency of iron is correspondingly less than $y = 0.05$ (see Fig. 1). The presence of magnetite, which must thus occur as an oxygen-rich product, could be demonstrated, both by x-ray diffraction and by means of the Mössbauer-effect, for specimens which had been annealed for a long period.

A few typical Mössbauer spectra are compared in Fig. 2. Curve a reproduces the spectrum of the initial wustite; the splitting into two nonequal peaks indicates that not all iron ions have the same electron density at the nucleus. A specimen which was annealed for 9.5 hours yields spectrum b, wherein the splitting is less noticeable. After 20 hours of annealing the lines of the decomposition product magnetite may already be recognized (curve c). With further annealing the splitting completely disappears; the specimens now yield a single line. Curve d in Fig. 2 exhibits this peak, obtained for a sample annealed for 34 hours, in comparison with an individual theoretical Lorentzian-line with which it agrees well. The line width amounts to 0.34 mm/s . From the disappearance of the splitting it may be concluded that all iron ions of the lattice possess the same electron density and exhibit no electric field gradient at the nucleus. The lattice constants of the corresponding specimens attain values which, according to Fig. 1, correspond to stoichiometric FeO . After an annealing period of more than 50 hours the lines of α -iron appear beside those of magnetite. Thus the decomposition of wustite under the conditions applied here appears to occur in two steps: in the first one magnetite and stoichiometric FeO are formed; subsequently the stoichiometric FeO decomposes into α -iron and more magnetite.

The author wishes to thank Prof. Dr. E. WICKE for suggesting this research project and for his steady interest in the progress thereof.

Fig. 2. Mössbauer spectra of wustite and FeO . Velocity with respect to sodium nitroprusside.