und im System:

$$\text{mit } 0 \leq x \leq 1.$$

Es ist sogar gelungen, eine tetraedrische Phase der Art

also mit fünf Komponenten, herzustellen, und zwar zunächst einen Kristall der Zusammensetzung¹³

Dieses dürfte die tetraedrische Phase mit der bisher größten Komponentenzahl sein, doch scheint es nicht ausgeschlossen, diese Zahl noch dadurch zu erhöhen, daß auch eines oder mehrere Elemente der II., III. und IV. Gruppe teilweise durch ein anderes Element der jeweiligen Gruppe substituiert wird. Als in diesem Sinne reichhaltigstes Ergebnis ergäbe sich so ein Kristall mit acht Komponenten der Art:

$$\text{mit } 0 \leq \begin{Bmatrix} x \\ y \\ z \\ t \\ u \end{Bmatrix} \leq 1.$$

Schlußfolgerungen

Durch Anwendung der erweiterten GRIMM-SOMMERFELD-schen Regel in wiederholten Quer-Substitutions-Schritten gelangt man zu einer großen Zahl (über hundert) möglicher tetraedrischer Phasen³. Durch die Mischkristall-

bildung zwischen einzelnen dieser Phasen lassen sich die Realisationsmöglichkeiten für tetraedrische Strukturen noch weiter erhöhen.

Die durch die formale Anwendung der erweiterten GRIMM-SOMMERFELD-schen Regel sich ergebenden möglichen Phasen werden in ihrer realen Ausbreitung reduziert durch einige Kriterien:

1. Ein zu großer ionogener Anteil an der Bindung (also zu große Differenz der Elektronegativitäten der Komponenten), sowie ein zu großer Unterschied in den Atomgrößen macht ein tetraedrisches Gitter zu Gunsten anderer Strukturen (z. B. NaCl- oder CsCl-Gitter) instabil¹⁵.

2. Bei Beteiligung von schweren Elementen treten metallische Phasen konkurrierend auf, so daß diese u. U. energetisch günstiger liegen und deswegen die formal möglichen tetraedrischen Strukturen nicht existent sind. Diese Möglichkeit erhöht sich natürlich stark mit zunehmender Komponentenzahl. Dies ist möglicherweise der Grund dafür, daß zwar die $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ -Verbindungen mit Sb als B^{V} -Element darstellbar sind, während die Existenz der entsprechenden $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ -Verbindungen bisher nicht bekannt geworden ist.

3. Eine stärkere Verzerrung der Valenzelektronenstruktur in bezug auf ein normales sp^3 -Hybrid dürfte sich auf die Energiebilanz des Kristalls nachteilig auswirken. Aus diesem Grund scheinen viele lückenlose Mischkristallssysteme nicht zu existieren, obwohl sie nach der normalen Mischungsregel (lückenlose Mischung bei Gitterkonstantenunterschieden der Randkomponenten kleiner als etwa 10%) existieren sollten. Auch dürfte die Nichtexistenz von Anti-Chalkopyritstrukturen damit zusammenhängen.

¹⁴ E. F. APPLE, J. Electrochem. Soc. **105**, 251 [1958].

¹⁵ H. WELKER, Erg. Exakt. Naturwiss. **39**, 275 [1956].

Zum Einfluß der Magnetostriktion auf Energie und Dicke Blochscher Wände

VON GEORG RIEDER

Institut für Technische Mechanik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. **14 a**, 96–98 [1959]; eingegangen am 4. Dezember 1958)

Bekanntlich^{1,2} wird die Dicke und die Energie der Übergangsgebiete zwischen zwei WEISS-schen Bezirken in ferromagnetischen Kristallen durch die Austausch- und Kristallenergie, und auch durch die Magnetostriktion bestimmt, deren Beitrag sich jedoch in den meisten Fällen auf eine relativ kleine Korrektur beschränkt. Eine Ausnahme bilden Wände, die ohne Magnetostriktion in räumlich getrennte Teile zerfallen würden; das bekannteste Beispiel¹ ist die 180° -Wand in der (001)-Ebene des Eisens, kurz: die (001)- 180° -Wand. Die Berechnung des elastischen Energieanteils in diesen Fällen erfolgte bisher stets nach der Hypothese der konstanten Gesamtdehnung^{1–3}, welche zwar infolge der besonderen Symmetrie der Würfelebene im kubischen Kristall für

die (001)- 180° -Wände des Eisens^{1,2} zutrifft, bei den (110)- 180° -Wänden des Nickels² aber schon nicht mehr korrekt ist und bei den (001)- $109,47^\circ$ -Wänden des Nickels², die ohne Magnetostriktion in zwei $70,53^\circ$ -Wände zerfallen würden, ganz offensichtlich versagt, da die Dehnungszustände beiderseits der Wand verschieden sind. In der bisher umfassendsten Veröffentlichung über BLOCH-sche Wände, nämlich der LILLEY-schen Arbeit², ist deshalb von vornherein kein Versuch zur Bestimmung der Dicke dieses Wandtyps gemacht worden und ebenso wenig in einer neueren Arbeit von BALTZER³.

Über die Grundformeln zur Bestimmung von Eigenspannungen in unendlich ausgedehnten Medien wurde vom Verfasser in dieser Zeitschrift berichtet⁴; im Son-

¹ R. BECKER u. W. DÖRING, Ferromagnetismus, Springer-Verlag, Berlin 1939; C. KITTEL, Rev. Mod. Phys. **21**, 541 [1949].

² B. A. LILLEY, Phil. Mag. (VII) **41**, 792 [1950].

³ P. K. BALTZER, Phys. Rev. **108**, 580 [1957].

⁴ G. RIEDER, Z. Naturforsch. **11 a**, 171 [1956]. Die Gln. (17) und (18) enthalten Vorzeichenfehler; sie lauten korrekt

$$W_{\text{ink}} = -\frac{1}{2} \int \sigma_g \cdot \varepsilon_g \, d\tau = \frac{1}{2} \int \chi \cdot \eta_g \, d\tau, \quad (17)$$

$$W_{\text{komp}} = -\frac{1}{2} \int \sigma_g \cdot \varepsilon_g \, d\tau = \frac{1}{2} \int (q_g \cdot v - \sigma_g \cdot \varepsilon_g) \, d\tau. \quad (18)$$

derfall plattenförmiger WEISSscher Bezirke, wie er in Arbeiten zur Magnetisierungskurve meist zugrunde gelegt wird, führt die „Spannungstheorie“⁴ auf besonders einfache Rechnungen, da dann die Auflösung gekoppelter Differentialgleichungssysteme durch räumliche Mittelbildungen ersetzt werden kann⁵. Im anisotropen Kristall benutzt man dabei zweckmäßigerweise an Stelle der Tensorkomponenten σ_{ik} , ε_{ik} , c_{iklm} , s_{iklm} nach dem Vorgang von VOIGT (vgl. z. B. Anm.⁶) Matrizenelemente σ_a , ε_a , c_{ab} , s_{ab} , wobei die Tensoren der Elastizitätskonstanten bzw. -koeffizienten auf ein Achsensystem mit der Wandnormalen als z-Achse zu transformieren sind. Natürlich geht bei solchen Transformationen ein Teil der Symmetrieeigenschaften des Tensors verloren; auf diese Verringerung der Symmetrie sind die Abweichungen von der Hypothese konstanter Gesamtdehnung zurückzuführen, welche die magneto-elastische Energie gegenüber den in der Literatur angegebenen Werten im allgemeinen erniedrigen.

Die Rechnung, über die an anderer Stelle⁷ ausführlich berichtet werden soll, liefert als wesentliche, aber im allgemeinen nicht einzige Komponenten der elastischen Dehnung

$$e_1^E = e_1^G - e_1^M; \quad e_2^E = e_2^G - e_2^M; \quad e_6^E = e_6^G - e_6^M, \quad (1)$$

wobei $e_a^M = e_a^M(z)$ die veränderliche magnetostriktive Extradehnung ist und $\overline{e_a^G} = \overline{e_a^M}$ der räumliche Mittelwert der Gesamtdehnung, welcher für relativ zu den WEISSschen Bezirken sehr dünne BLOCHsche Wände aus der Extradehnung der WEISSschen Bezirke allein berechnet werden kann. Die magnetostriktive Extradehnung wiederum erhält man in Abhängigkeit von der Magnetisierungsrichtung bis zur 2. Ordnung in den Richtungs-cosinus α , β , γ , wenn man die bekannten Formeln für die Magnetostraktion in einer vorgegebenen Richtung in Tensorform⁸ oder in — im allgemeinen allerdings bezüglich der Indizes a und b unsymmetrische⁸ — „VOIGTsche Matrizen“ λ_{ab} umschreibt. Die magnetostriktive Extradehnung folgt dann aus der Matrizengleichung

$$(e_a^M)_{[1,6]} = (\lambda_{ab})_{[6,6]} \begin{pmatrix} \alpha^2 \\ \beta^2 \\ \gamma^2 \\ \beta\gamma \\ \gamma\alpha \\ \alpha\beta \end{pmatrix}_{[6,1]}, \quad (2)$$

in der sich die λ_{ab} wie die VOIGTschen s_{ab} transformieren. Die resultierende Gesamtspannung in der BLOCHschen Wand — und bei den meisten 90°-Wandtypen auch in den WEISSschen Bezirken — hat die Komponenten

$$\begin{aligned} \sigma_a^G &= c_{a1}^* e_1^E + c_{a2}^* e_2^E + c_{a6}^* e_6^E, \quad (a=1, 2, 6) \\ \sigma_3^G &= \sigma_4^G = \sigma_5^G = 0, \end{aligned} \quad (3)$$

wobei die nur für eine spezielle Wandebene gültigen c_{ab}^* nach der Formel

$$c_{ab}^* = c_{ba}^* = \begin{vmatrix} c_{ab} & c_{3b} & c_{4b} & c_{5b} \\ c_{a3} & c_{33} & c_{34} & c_{35} \\ c_{a4} & c_{34} & c_{44} & c_{45} \\ c_{a5} & c_{35} & c_{45} & c_{55} \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} c_{33} & c_{34} & c_{35} \\ c_{34} & c_{44} & c_{45} \\ c_{35} & c_{45} & c_{55} \end{vmatrix} \quad (4)$$

aus den nach obiger Vorschrift transformierten Elastizitätskonstanten berechnet werden⁹. Die allein durch magnetostriktive Eigenspannungen verursachte („inkompatible“) Energiedichte erhält man aus (3) durch Multiplikation mit den entsprechenden Dehnungskomponenten aus (1), Summation und Halbierung.

Ist z. B. Φ' der von der zweiten, in der Wandebene gelegenen Winkelhalbierenden der Magnetisierungsrichtungen aus gerechnete Azimut des magnetischen Vektors, so ergibt sich im Sonderfall der (001)-109,47°-Wand in Nickel

$$w_{\text{ink}} = \sin^2 \Phi' \{ 2 c_{44} \lambda_{111}^2 + [(c_{11} - c_{12}) \lambda_{100}^2 - 2 c_{44} \lambda_{111}^2] \cos^2 \Phi' \}. \quad (5)$$

Setzt man dies in die entsprechenden Formeln von LILLEY² ein, so folgt mit den dort benutzten Materialkonstanten und Bezeichnungen die relative Wandenergie

$$\gamma/\gamma_0 = 1,28 \quad (6)$$

gegenüber 1,0887 ohne Magnetostraktion². Die relative Wanddicke, auf deren Berechnung LILLEY von vornherein verzichtet hat, ergibt sich zu

$$b/b_0 = 8,54. \quad (9)$$

Bei den anderen Wandtypen mit Ausnahme der elastizitätstheoretisch richtig behandelten (001)-180°-Wände liefert die exakte Berechnung der Eigenspannungen Korrekturen an den Werten von LILLEY², die bei Nickel und erst recht bei Eisen von Zimmertemperatur nicht ins Gewicht fallen. Das ändert sich aber bei Nickel höherer Temperatur und nach BALTZER³ auch bei gewissen Ferriten. Eine Veröffentlichung dieser Ergebnisse ist daher geplant⁷.

Wichtig sind Wanddicke und Gesamtspannung u. a. für die Berechnung der Wechselwirkung BLOCHscher Wände mit anderen Eigenspannungsquellen^{10, 11}, insbesondere Versetzungen, wie sie vom Verfasser in isotroper Näherung bereits diskutiert wurde⁵. An der Erweiterung auf anisotrope Fälle wird zur Zeit gearbeitet.

Herrn Dr. E. KNELLER vom Max-Planck-Institut für Metallkunde in Stuttgart danke ich für die Anregung zu dieser Untersuchung.

⁵ G. RIEDER, Z. angew. Phys. **9**, 187 [1957].

⁶ A. SOMMERFELD, Vorlesungen über Theoretische Physik, Bd. II, Mechanik der deformierbaren Medien, 4. Aufl., bearb. u. ergänzt von E. FUES, Geest & Portig, Leipzig 1957.

⁷ G. RIEDER, Abh. Braunschwg. Wiss. Ges., in Vorbereitung.

⁸ W. P. MASON, Phys. Rev. **96**, 309 [1954]; Phys. Rev. **82**, 715 [1951].

⁹ Eine zur Berechnung aus den Elastizitätskoeffizienten s_{ab} geeignete Formel gibt VOIGT in Gl. (337) auf S. 681 mit $c_{ab}^* = \gamma_{ab}$ (W. VOIGT, Lehrbuch der Kristallphysik, B. G. Teubner, Leipzig u. Berlin 1910).

¹⁰ E. KRÖNER, Kontinuumstheorie der Versetzungen und Eigenspannungen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.

¹¹ G. RIEDER, Z. angew. Phys. **10**, 140 [1958].