der sogen. Alterung der HEUSLERSchen Legierungen bei tieferen Temperaturen auftreten³. Auch hier schließen wir, daß der Kollektivparamagnetismus von Bereichen herrührt, deren Mn-Konzentration vom Idealwert entsprechend Cu_2MnAl in der Mitte des Bereiches nach außen abfällt und daß deshalb die CURIE-Temperatur eines Bereiches nicht einheitlich ist. Mit abnehmender Temperatur wird das spontanmagnetisierte Volumen eines Bereiches größer, weil zunehmend die niedrigere CURIE-Temperatur der Umgebung des Cu_2MnAl -Kerns unterschritten wird. Eine Abweichung von der Geraden des CURIESchen Gesetzes im $\chi-1/T$ -Diagramm kann auch durch starke magnetische Wechselwirkung bei hoher Konzentration der spontan magnetisierten Bereiche auftreten. Sie ist am ehesten bei Bereichen mit hoher spontaner Magnetisierung zu erwarten. Daß ein solcher Effekt nicht die alleinige Ursache der Abweichung in den von uns untersuchten Fällen sein kann, geht daraus hervor, daß die Abweichungen vom CURIE-Gesetz auch bei kleinen Konzentrationen der Bereiche (vgl. Abb. 1 a und 1 b) nicht verschwinden.

Demnach haben wir hier — im Gegensatz zur Ausscheidung in der Reihe $\text{Cu}_2\text{MnAl}-\text{Cu}_2\text{MnAl}_{x<1}$, wo wir Cu_2MnAl -Ausscheidungen mit Phasengrenze gegenüber dem Basisgitter fanden — Bereiche vor uns, die denen der einphasigen Entmischung entsprechen. Diese Erscheinung erklärt sich aus der nahen Verwandtschaft der Gitter des Cu_3Al und der Überstruktur Cu_2MnAl .

Diskussion der Diagramme

Nach Abb. 1 e ist die Überstruktur bei 900 °C noch stabil. Sie läßt sich einfrieren und gibt Anlaß zu dem starken Ferromagnetismus. Die Suszeptibilität ist in dem Temperaturgebiet wegen des geringen Ganges der spontanen Magnetisierung mit der Temperatur für $H=2000$ Oe praktisch unabhängig von der Temperatur. Wird diese bei 900 °C getemperte und abgeschreckte Legierung bei 500 °C weiter getempert, so sollte sich nach BRADLEY und RODGERS eine nichtmagnetische, dem γ -Messing ähnliche Struktur ausbilden. Die bei 500 °C bis zur Konstanz des magnetischen Verhaltens getemperte und abgeschreckte Legierung ist jedoch keineswegs unmagnetisch, sondern stark kollektivparamagnetisch. Als wir versuchten, die $\chi-1/T$ -Funktion dieses 500 °C-Zustandes auch für Temperaturen ober-

halb Raumtemperatur aufzunehmen, stieg die Suszeptibilität von etwa 200 °C an so schnell an, daß sie durch die Messung nicht mehr verfolgt werden konnte. Bei 314 °C fiel sie jedoch wieder stark ab. Nach BRADLEY und RODGERS dagegen sollten von 500 °C langsam abgekühlte Legierungen dieser Zusammensetzung unmagnetisch sein, was wir also nicht bestätigen können.

Wesentlich anders verhalten sich Legierungen in der Mitte der Reihe $\text{Cu}_2\text{MnAl}-\text{Cu}_3\text{Al}$. Bei der 50 Prozent Cu_2MnAl enthaltenden Legierung ist nach Abb. 1 c der abgeschreckte 900 °C-Zustand kollektivparamagnetisch. Die spontane Magnetisierung findet sich nur noch in Bereichen, nämlich jenen, welche wegen ihres Cu_2MnAl -Kerns den Kollektivparamagnetismus verursachen. Der abgeschreckte 500 °C-Zustand zeigt nun überraschenderweise einen wesentlich stärkeren Kollektivparamagnetismus.

Bei allen untersuchten Legierungen dieser Reihe, abgesehen von der Cu_2MnAl -Seite, ist demnach der 500 °C-Zustand stärker magnetisch — und zwar kollektivparamagnetisch — als der 900 °C-Zustand. Nach Abb. 1 c und 1 d fließen die spontanmagnetisierten Bereiche bei tiefen Temperaturen sogar zusammen:

Die Suszeptibilität wird dann wie bei einem ferromagnetischen Stoff praktisch unabhängig von der Temperatur. Während die Legierungen gemäß der Zusammensetzung Cu_2MnAl bei einer Temperung um 900 °C nur die spontan magnetisierte Überstruktur ausbilden können, spiegeln die Diagramme 1 a–1 d die einphasige Entmischung in kollektivparamagnetische Bereiche mit Cu_2MnAl -Kern und einen manganärmeren Rest wieder.

Soweit die experimentell ermittelten Befunde. Über eine mögliche Deutung der komplizierten magnetischen Verhältnisse haben wir früher vorgetragen. Wir verzichten hier auf die Wiedergabe und begnügen uns mit der Mitteilung der Tatsache, daß im System Cu–Mn–Al nicht nur bei der Entmischung bei tiefen Temperaturen (bei der sogenannten Alterung) kollektivparamagnetische Bereiche ohne Phasengrenze zum Basisgitter auftreten, sondern auch bei der Entmischung bei hohen Temperaturen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen, die die Anfertigung dieser Arbeit ermöglichten.

Schubnikow–De Haas-Effekt an Tellur

E. BRAUN und G. LANDWEHR *

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt
(Z. Naturforsch. 21 a, 495–497 [1966]; eingegangen am 10. März 1966)

Trotz intensiver Bemühungen ist es bisher noch nicht gelungen, die Bandstruktur des halbleitenden Elementes Tellur zu klären. Indirekte Methoden zur Bestim-

mung der Anisotropie der effektiven Masse der Defektelekttronen — wie die magnetische Widerstandsänderung in schwachen Feldern — führten zu unterschiedlichen Schlußfolgerungen^{1–4}. Selbst neuere Zyklotronresonanzexperimente⁵ vermochten nicht, die Widersprüche aufzulösen. Wir haben deshalb versucht, durch Messungen der oszillatorischen magnetischen Widerstandsänderung (SCHUBNIKOW–DE HAAS-Effekt) Einsicht in die Bandstruktur des Tellurs zu gewinnen.

* Braunschweig.

¹ H. ROTH, J. Phys. Chem. Solids 8, 525 [1959].

² A. NUSSBAUM u. R. J. HAGER, Phys. Rev. 123, 1958 [1961].

³ C. RIGAUX, J. Phys. Chem. Solids 23, 805 [1962].

⁴ R. V. PARFEN'EV, A. M. POGARSKII, I. I. FARBSHTEIN u. S. S. SHALYT, Soviet Phys.—Solid State 4, 2630 [1963].

⁵ J. H. MENDUM u. R. N. DEXTER, Bull. Am. Phys. Soc. 9, 632 [1964].

In einem statistisch entarteten Halbleiter, bei dem das FERMI-Niveau ζ innerhalb eines Bandes liegt, können unter bestimmten Voraussetzungen in starken Magnetfeldern H bei tiefen Temperaturen Oszillationen des elektrischen Widerstandes als Funktion von H auftreten mit einer Periode, die H^{-1} proportional ist. Ursache der Erscheinung ist im wesentlichen eine Quantisierung des Quasi-Impulses von Ladungsträgern, die mehrere Umläufe um die Richtung des Magnetfeldes ausführen, ehe sie gestreut werden. Es entstehen diskrete Energieniveaus (LANDAU-Niveaus) sowie scharfe Maxima in der Zustandsdichte.

Ist $A_{\text{extr.}}$ ein Extremalquerschnitt der (dotierungsabhängigen) FERMI-Fläche senkrecht zum Magnetfeld, so gilt für die Periode der Oszillationen

$$\Delta(1/H) = [2\pi e/(\hbar c)] \cdot 1/A_{\text{extr.}} \quad (1)$$

Auf Grund dieser Beziehung ist der SCHUBNIKOW-DE HAAS-Effekt ein wichtiges Hilfsmittel bei der Erforschung der Bandstruktur von Halbleitern und Halbmetallen. Hat die FERMI-Fläche eine unkomplizierte, z. B. ellipsoidförmige Struktur, so besteht ein einfacher

Zusammenhang zwischen den Extremalquerschnitten und den Komponenten des Massentensors.

Die bei unseren Untersuchungen benutzten, orientierten Tellureinkristalle waren mit Wismut oder Antimon dotiert und hatten Löcherkonzentrationen zwischen 10^{17} und $6 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$. Die Dotierung wurde aus Messungen des HALL-Koeffizienten in schwachen und starken Magnetfeldern bestimmt. Die Proben hatten einen Querschnitt von etwa 1 mm^2 und waren $5 - 10 \text{ mm}$ lang. Um die Voraussetzungen für das Auftreten des SCHUBNIKOW-DE HAAS-Effektes zu schaffen, war es erforderlich, die Messungen bei Helium-Temperaturen und Magnetfeldern der Größenordnung 100 kOe auszuführen. Die Impulsapparatur, mit der sich Felder bis zu 220 kOe erzeugen lassen, sowie die Versuchsanordnung sind an anderer Stelle beschrieben⁶. Der elektrische Widerstand wurde oszillographisch als Funktion eines transversalen oder longitudinalen Magnetfeldes gemessen, wie üblich mit getrennten Strom- und Potentialsonden. Der konstante Strom durch die Meßprobe war nur während des Anstiegs des Magnetfeldes eingeschaltet. Zwei Oszillogramme, die für einen Kristall mit der Löcherdichte $p = 1,2 \cdot 10^{17}/\text{cm}^3$ typisch sind, zeigt Abb. 1. Im oberen Teil des Bildes ist das Magnetfeld parallel zur trigonalen c -Achse orientiert, im unteren Teil senkrecht dazu in Richtung einer binären Achse. Im Fall $H \perp c$ sind zwei ziemlich breite SCHUBNIKOW-DE HAAS-Oszillationen erkennbar, der horizontale Rücklauf zeigt, daß unerwünschte Induktionsspannungen gut auskompensiert sind. Für $H \parallel c$ zeigen sich zwei flache Minima erst bei erhöhter Verstärkung (s. Ausschnitt), oberhalb 30 kOe steigt der Widerstand monoton an, die Quantengrenze ist erreicht, bei der nur das tiefste LANDAU-Niveau mit der Quantenzahl $n=0$ besetzt ist. Analoge Oszillogramme mit unterdrücktem Nullpunkt, die an einem stärker dotierten Kristall ($p = 1,45 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$) aufgenommen wurden, sind in Abb. 2 wiedergegeben. Im oberen Teil ist wiederum $H \parallel c$, im unteren $H \perp c$. Die Dotierungsabhängigkeit der Oszillationen ist offensichtlich, ebenso die Anisotropie. Zeigt H parallel zu einer binären Achse, tritt nur eine H^{-1} proportionale Periode auf. Das Bild ändert sich nicht innerhalb der Meßunsicherheit von ca. 2%, wenn man das Magnetfeld um 90° in kleinen Schritten von ca. 3° um die trigonale Achse dreht. Das bedeutet, daß die FERMI-Fläche bezüglich der c -Achse rotationssymmetrisch ist. Im Fall $H \parallel c$ ist der Effekt komplizierter, bei ca. 60 kOe ist die bei kleineren Feldstärken vorhandene Periodizität in H^{-1} unterbrochen. Die Ursache der Abweichung kennen wir noch nicht, es ist jedoch unwahrscheinlich, daß es sich um eine Spinaufspaltung handelt. Die Zahl der auftretenden Oszillationen ist so klein, daß es nicht möglich erscheint, etwa eine zweite Periode zu bestimmen, die bei einer hantelartig eingeschnürten FERMI-Fläche auftreten würde. Vorläufige Messungen der Anisotropie des SCHUBNIKOW-DE HAAS-Effektes, bei denen das Magnetfeld von der trigonalen zur binären Achse gedreht wurde, stützen die Folgerung, daß die unter-

Abb. 1. Elektrischer Widerstand eines Tellureinkristalls mit $p = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ als Funktion eines Magnetfeldes; oberer Teil: $H \parallel c$, $T = 4,2^\circ \text{K}$ (Ausschnitt $1,9^\circ \text{K}$); unterer Teil: $H \perp c$, $T = 1,9^\circ \text{K}$.

⁶ G. LANDWEHR u. P. DRATH, Z. Angew. Physik **20**, Aprilheft 1966.

Abb. 2. Elektrischer Widerstand eines Tellureinkristalls mit $p = 1,45 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ als Funktion eines Magnetfeldes bei $4,2^\circ \text{K}$; oberer Teil: $H \parallel c$; unterer Teil: $H \perp c$.

suchte FERMI-Fläche kein Ellipsoid ist. Bei Messungen mit $H \parallel c$ an schwächer dotierten Kristallen trat vermutlich wegen mangelnden Auflösungsvermögens keine „Interferenz“ zutage. Die Perioden aller gemessenen

Kristalle folgen sowohl für $H \parallel c$ als auch für $H \perp c$ einer Beziehung: $\Delta(1/H) \sim p^{-1/2}$. Die Meßunsicherheit ist jedoch so groß (vor allem bei den Kristallen mit $p < 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, wenn nur wenige Oszillationen beobachtbar sind), daß man daraus nicht auf das Vorhandensein eines parabolischen Bandes schließen darf. Für das Verhältnis der Extremalquerschnitte

$$A(H \perp c)/A(H \parallel c)$$

ergibt sich ein Mittelwert von 2,2 mit einer geschätzten Unsicherheit von rund 10%. Unsere Messungen sind also mit früher vorgeschlagenen Ellipsoidmodellen für die Energieflächen des Tellurs nicht verträglich. Ob hierbei die starke Dotierung unserer Proben eine Rolle spielt, kann noch nicht beurteilt werden. Es ist jedoch interessant zu bemerken, daß neuere magnetooptische Untersuchungen⁷ darauf hindeuten, daß die Flächen konstanter Energie beim Tellur deformiert sind.

Gegenwärtig sind wir bemüht, aus der Temperaturabhängigkeit der Dämpfung der Oszillationen den Absolutwert der Zyklotronmasse zu messen. Auch die Anisotropiemessungen werden fortgesetzt.

Dem Philips-Zentrallaboratorium in Aachen, vor allem Herrn Dr. J. BURMEISTER, danken wir sehr für die Überlassung der Kristalle und die Erfüllung unserer speziellen Wünsche. — Herrn Prof. KERSTEN gebührt unser Dank für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn H. J. ENGELMANN für die Probenpräparation.

⁷ C. RIGAUX, private Mitteilung.

Epitaktisches Wachstum von Gold auf im Ultrahochvakuum hergestellten KCl-, KJ- und KBr-Spaltflächen

R. W. ADAM

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. 21 a, 497—499 [1966]; eingegangen am 17. März 1966)

In der vorliegenden Arbeit wird die Orientierung von Goldaufdampfschichten auf im Ultrahochvakuum gespaltenen Alkalihalogenidkristallen untersucht. Bei den Trägerkristallen KCl, KBr und KJ erhält man bei genügend hoher Unterlagentemperatur epitaktisch aufgewachsene Goldfolien. An Hand der Kombination Gold/Steinsalz wird der Einfluß von Wasserdampf-Adsorptionsschichten auf die Orientierung der Aufdampfschicht nachgewiesen.

Bei Bedampfung von Alkalihalogenidspaltflächen im Hochvakuum beobachtet man bei hinreichend hoher Unterlagentemperatur Epitaxie von beispielsweise Gold auf NaCl, KCl, KBr und KJ¹. Neuere Untersuchungen ergaben, daß offenbar an der Spaltfläche des Wirtskristalls adsorbiertes Wasser für die orientierte Verwachsung von Bedeutung ist^{2,3}. Untersuchungen von

INO, WATANABE und OGAWA⁴ sowie MATTHEWS und GRÜNBAUM⁵ zeigten, daß im Ultrahochvakuum für die Kombination Au/NaCl unter normalen Aufdampfbedingungen keine Epitaxie gefunden wird. Dieses Ergebnis konnte durch eigene Untersuchungen bestätigt werden (vgl. Abb. 1, obere Zeile).

Es war daher von Interesse zu versuchen, durch Änderung der Unterlage auch im Ultrahochvakuum Epitaxie zu erreichen. GÖRTSCHE hat gezeigt, daß bei Experimenten im Hochvakuum die Orientierungstemperatur mit wachsender Polarisierbarkeit der Spaltflächenionen abnimmt¹. Wenn diese Deutung allgemein auch bei adsorptionsschichtfreien Spaltflächen gilt, müßte man bei Verwendung einer Unterlage mit höherer Polarisierbarkeit der Spaltflächenionen als beim NaCl auch im Ultrahochvakuum Epitaxie erhalten, allerdings bei gegenüber den Hochvakuum-Experimenten geänderten Temperaturen.

Abb. 1 zeigt das Orientierungsverhalten von Gold auf NaCl-, KCl-, KBr- und KJ-Kristallen, die im Ultrahochvakuum gespalten wurden. Zum Vergleich sind die Orientierungstemperaturen bei Bedampfung von im Hochvakuum gespaltenen Kristallen angegeben. Man

¹ H. GÖRTSCHE, Z. Naturforsch. 11 a, 55 [1956], dort weitere Literatur.

² M. HARSZDORFF, Solid State Commun. 2, 133 [1964].

³ M. HARSZDORFF, Fortschr. Mineral. 42, 2, 250 [1966].

⁴ S. INO, D. WATANABE u. S. OGAWA, J. Phys. Soc. Japan 19, 881 [1964].

⁵ J. W. MATTHEWS u. E. GRÜNBAUM, Appl. Phys. Letters 5, 106 [1964].