

Einbaurate der Fremdatome und damit der spezifische Widerstand dieser kleinen Kristallscheiben, so daß mit Gl. (5) ein Maß für die Breite der im Kristallängsschnitt sichtbar gemachten Wachstumsstreifen gewonnen ist. Sind neben den Streifenbreiten die mittlere Kristallwachstumsgeschwindigkeit ebenso bekannt wie deren Abweichungen, so kann aus Gl. (5) die Frequenz der Schwankung von Schmelzentemperatur und Wachstumsrate ermittelt werden. Dies geschah mit Hilfe von Gl. (5a) für die zur Verfügung stehenden, unter den gleichen Bedingungen gezüchteten Si-Kristalle, bei denen Streifenbreiten von $10-50 \mu\text{m}$ gemessen wurden sind, und für die auch die erforderlichen Geschwindigkeiten bekannt waren. Daneben sind für diese Kristalle die Amplituden der Temperaturfluktuationen, die mit den Schwankungen der Wachstumsgeschwindigkeit korrespondieren, bestimmt worden. Sowohl diese Schwankungsamplituden als auch die Frequenz der Schwankungen von Temperatur und Wachstumsgeschwindigkeit, stimmen gut überein mit den Werten, die von WILCOX und FULLMER¹⁴ beim Züchten von Calciumfluorid-Kristallen aus dem Tiegel gemessen wurden sind.

¹⁴ W. R. WILCOX u. L. D. FULLMER, *J. Appl. Phys.* **36**, 2201 [1965].

Kollektivparamagnetismus bei der Hochtemperaturrentmischung Heuslerscher Legierungen der Reihe $\text{Cu}_2\text{MnAl} - \text{Cu}_3\text{Al}$

A. KNAPPWOST, H. PAPADIMITRAKI und F. THIEME

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg
(Z. Naturforsch. **21 a**, 493-495 [1966]; eingegangen am 4. März 1966)

Das magnetische Verhalten im Dreistoffsysteem Cu-Mn-Al in der Umgebung der Zusammensetzung Cu_2MnAl ist gekennzeichnet durch das Auftreten von Ferromagnetismus oder von Kollektivparamagnetismus. Letzterer wurde durch die starke Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität (CURIESches Gesetz des Kollektivparamagnetismus¹) erkannt². Der Ferromagnetismus ist dabei an die Überstruktur Cu_2MnAl gebunden, die sich vom Cu_3Al durch Substitution eines Cu-Atoms durch ein Mn-Atom herleitet.

Das Gitter entspricht dem des Fe_3Al (B 32-Typ), wobei Mn und Al ein NaCl-Gitter bilden, in dem kubisch-raumzentriert die Cu-Atome sitzen³. Auch die den Kollektivparamagnetismus verursachenden spontan magnetisierten Bereiche von 20 bis 30 Å Ausdehnung müssen als aus der Überstruktur Cu_2MnAl bestehend angenommen werden².

In einer vorangegangenen Arbeit³ haben wir die Kinetik der sogenannten Alterung der HEUSLERSchen Legierung bei Temperaturen $< 120^\circ\text{C}$ in der Reihe $\text{Cu}_2\text{MnAl} - \text{Cu}_3\text{Al}$ untersucht, die vorher bei Temperaturen $> 800^\circ\text{C}$ getempert und abgeschreckt wurden. Wir fanden dabei in der Mitte dieser Reihe einen Kollektivparamagnetismus von Bereichen um 20 Å Ausdehnung, die keine Phasengrenze mit dem Basisgitter bilden und daher als Produkte einer einphasigen Ausscheidung erkannt wurden. Andererseits hatten wir aber früher² in einer Legierungsreihe $\text{Cu}_2\text{MnAl} - \text{Cu}_2\text{MnAl}_x$ mit $x < 1$ kollektivparamagnetische Bereiche von 22 Å mit Phasengrenze bei der Hochtemperaturrentmischung gefunden.

¹ A. KNAPPWOST, *Naturwissenschaften* **46**, 65 [1959].

² A. KNAPPWOST u. H. PAPADIMITRAKI, *Z. Phys. Chem. Frankfurt* **32**, 51 [1962].

³ A. KNAPPWOST, H. PAPADIMITRAKI u. F. THIEME, *Z. Naturforschg.* **19 a**, 143 [1964].

Dieses Auftreten von Kollektivparamagnetismus, herührend von extrem kleinen Cu_2MnAl -Bereichen, die röntgenographisch wegen der starken Verbreiterung der Interferenzen bei praktisch gleichem Streuvermögen der Atome des Basisgitters kaum erfaßt werden konnten, liefert neue Gesichtspunkte für das Problem der strukturellen Veränderungen bei der Wärmebehandlung HEUSLERScher Legierungen dieses Systems.

Die Verhältnisse sind schon bei Legierungen der Idealzusammensetzung Cu_2MnAl kompliziert. Nach übereinstimmenden Angaben mehrerer Autoren^{4, 5} und auch nach unseren Befunden sind bei Temperaturen $> 800^\circ\text{C}$ getemperte Legierungen nach dem Abschrecken auf Raumtemperatur stark ferromagnetisch. Nach BRADLEY und RODGERS⁶ sollten von 500°C langsam auf Raumtemperatur abgekühlte Legierungen unmagnetisch sein. Sie fanden in diesem Temperaturgebiet statt der vorher beschriebenen Überstruktur vom B 32-Typ eine dem γ -Messing ähnliche Struktur. Bei orientierenden Vorversuchen entdeckten wir nun gerade in diesem Existenzgebiet der von BRADLEY und RODGERS gefundenen Phase einen starken Kollektivparamagnetismus, der unterhalb $+314^\circ\text{C}$ zeitlich stärker wurde. Trotz mehrerer wichtiger Arbeiten über die HEUSLERSchen Legierungen des Systems Cu-Mn-Al, von denen wir besonders diejenigen von O. HEUSLER⁷ als grundlegend ansehen, scheinen daher weder die strukturellen noch die magnetischen Verhältnisse der HEUSLERSchen Legierungen hinreichend geklärt zu sein.

Wir berichten im folgenden über die Ergebnisse magnetischer Untersuchungen an Legierungen der Reihe $\text{Cu}_2\text{MnAl} - \text{Cu}_3\text{Al}$, die bei Temperaturen zwischen 500°C und 900°C getempert wurden. Die Methoden zur Herstellung der Legierungen und zur magnetischen Messung entsprachen den in unseren früheren Mitteilungen^{2, 3} angewandten. Die Temperung erfolgte unter Argon in einer Graphitkammer, die wegen der guten thermischen Leitfähigkeit des Graphits und ihrer Lage in der Mitte eines 500 mm langen

⁴ E. PERSSON, *Z. Phys.* **57**, 115 [1929].

⁵ H. H. POTTER, *Proc. Phys. Soc. London* **41**, 135 [1929].

⁶ A. J. BRADLEY u. J. W. RODGERS, *Proc. Roy. Soc. London A* **144**, 340 [1934].

⁷ O. HEUSLER, *Ann. Physik* **19**, 155 [1934].



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.

Drahtofens von 17 mm Durchmesser eine konstante Temperatur über die Probenlänge gewährleistete. Das bei den vorgegebenen Temperaturen sich einstellende Gleichgewicht wurde eingefroren, indem die Kammer aus dem Ofen geschleudert und erst unmittelbar über dem Spiegel einer Kühlflüssigkeit — in unserem Falle mit 1,5 m/sec strömende 38-proz. CaCl_2 -Lösung von -25°C — abgefangen wurde, in die die Probe hineinfiel.

Ergebnisse

Die $\chi - 1/T$ -Kurven (für $H_{\max} = 2000$ Oe) sind für die eingefrorenen Zustände der Legierungen bei 900°C und 500°C in den Abb. 1 a bis 1 e wiedergegeben. Dabei sind die Suszeptibilitäten χ die Gesamtsuszeptibilitäten der Proben. Auf die wesentlich größere kollektivparamagnetische Massensuszeptibilität der kollektivparamagnetischen Bereiche selbst konnte nicht umgerechnet werden, da die Masse dieser Bereiche m_{Ber} bzw. ihr Massenanteil m_{Ber}/m nicht bestimmt wurde. Zur Berechnung der Suszeptibilitäten χ wurde die Gesamtmasse m der Probe in die Gleichung für die Zylindermethode⁸

$$\chi = 2 K l / (m H_{\max}^2)$$

(K : auf die Probe ausgeübte Kraft, l : Länge der Probe, H_{\max} : magnetische Feldstärke an einem Ende der Probe) eingesetzt. Dies ist zulässig, da man die im Verhältnis

zur Suszeptibilität der kollektivparamagnetischen Bereiche sehr kleine Suszeptibilität des nicht kollektivparamagnetischen Grundmaterials vernachlässigen darf.

Die meisten Meßpunkte wurden unterhalb Raumtemperatur, die beim Abszissenwert $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ der Abb. 1 liegt, aufgenommen, um die Aufhebung der eingefrorenen Gleichgewichtszustände zu vermeiden. Erst nach Durchführung der Messungen bei tiefen Temperaturen wurden die Messungen auf solche oberhalb Raumtemperatur bis etwa 400°C ausgedehnt.

Statt der Geraden, die nach der Theorie (CURIE-Gesetz für kollektivparamagnetische Momente) wie nach der experimentellen Erfahrung² zu erwarten wären, wenn man hinreichend weit von der CURIE-Temperatur der spontanmagnetisierten Bereiche entfernt bleibt, treten durchweg Kurven von charakteristischem Verlauf auf. Die abnehmende Steigung im oberen Teil ist trivial: Hier wird zunehmend der lineare Bereich der LANGEVIN-Funktion überschritten. Bei Argumenten

$$\mu H / (k T) = 1,29$$

(μ : magnetisches Moment, k : BOLTZMANN-Konstante) beträgt die Abweichung von der Anfangsgeraden schon 10%.

Der gekrümmte Verlauf im unteren Teil der Kurven hat aber andere Ursachen: Wir haben ein völlig analoges Verhalten früher bei den Bereichen beobachtet, die als Produkte einer einphasigen Entmischung bei

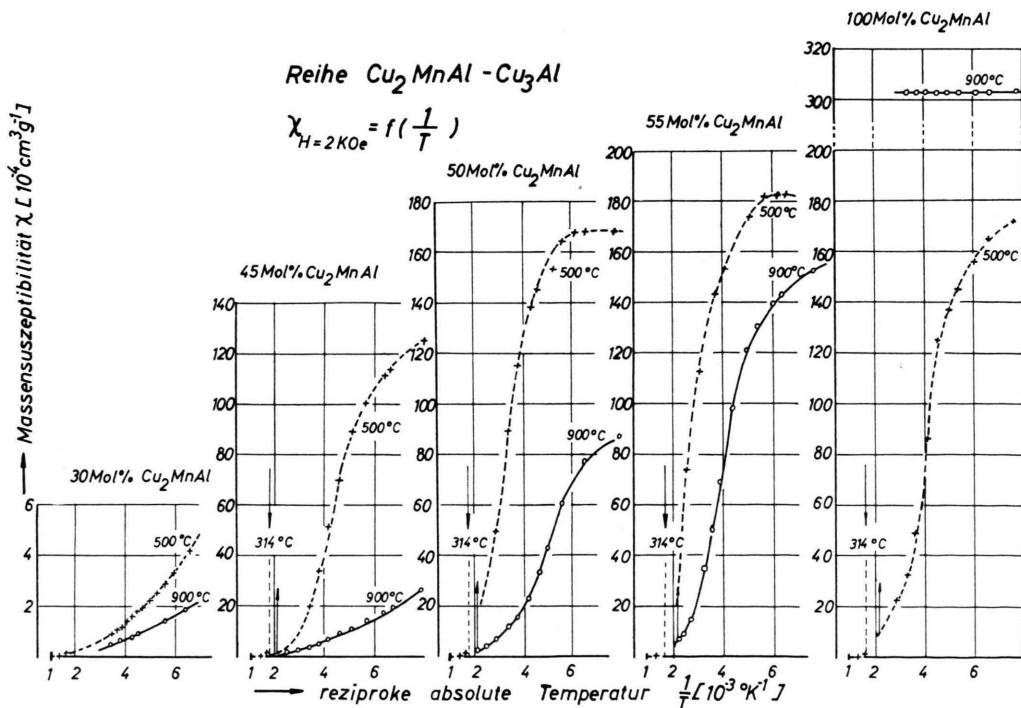


Abb. 1 a—1 e. $\chi - 1/T$ -Diagramme von 900°C - und 500°C -Abschreckzuständen in der Reihe $\text{Cu}_2\text{MnAl} - \text{Cu}_3\text{Al}$.

⁸ A. KNAPPWOST, Z. Elektrochem. 63, 278 [1959].

der sogen. Alterung der HEUSLERSchen Legierungen bei tieferen Temperaturen auftreten³. Auch hier schließen wir, daß der Kollektivparamagnetismus von Bereichen herröhrt, 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 Bereichs 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 getempert und abgeschreckt 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 Temperatur 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 Elements Tellur zu klären. Indirekte Methoden zur Bestim-

mung der Anisotropie der effektiven Masse der Defekt-elektronen – 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.

¹ R. V. PARFEN'EV, A. M. POGARSKII, I. I. FARBSHTEIN u. S. S. SHALYT, Soviet Phys.–Solid State 4, 2630 [1963].

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

* Braunschweig.

³ H. ROTH, J. Phys. Chem. Solids 8, 525 [1959].

⁴ J. H. MENDUM u. R. N. DEXTER, Bull. Am. Phys. Soc. 9, 632 [1964].

⁵ C. RIGAUX, J. Phys. Chem. Solids 23, 805 [1962].