

## Anisotrope Knight-shift und Quadrupolkopplung in der intermetallischen Verbindung $V_2Ga_5$

H. LÜTGEMEIER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforsch. **21 a**, 541—546 [1966]; eingegangen am 1. März 1966)

*Herrn Prof. Dr. TRENDLENBURG zum 70. Geburtstag gewidmet*

In der intermetallischen Verbindung  $V_2Ga_5$  wurde die KNIGHT-shift und Quadrupolkopplung untersucht. Durch Verwendung eines Bündels parallel angeordneter Einkristallnadeln war es dabei möglich, die Satellitenaufspaltung und die Verschiebung der Zentrallinie zu beobachten. Die Analyse der Spektren bei verschiedenen Orientierungen des Bündels im Magnetfeld und verschiedenen Frequenzen zeigt, daß die KNIGHT-shift zwar stark anisotrop, aber bezüglich der Nadelrichtung axial-symmetrisch ist. Dagegen ist die Quadrupolkopplung auch in der Ebene senkrecht zur Nadelachse stark asymmetrisch.

Die Spektren der kernmagnetischen Resonanz, die bei Metallen und intermetallischen Verbindungen entstehen, wenn Quadrupolkopplung<sup>1</sup> und asymmetrische KNIGHT-shift<sup>2</sup> zusammen auftreten, sind schon mehrfach untersucht worden<sup>3–5</sup>. Dabei wurde an feinen Pulvern gemessen, deren Korngröße kleiner als die Eindringtiefe des Hochfrequenzfeldes ist, da sonst infolge des Skineffektes Absorptions- und Dispersionssignal vermischt werden. Man erhält dann Pulverspektren, in denen sich die Linien für alle Orientierungen der Elementarzelle relativ zu dem äußeren Magnetfeld überlagern. Da die KNIGHT-shift und die Quadrupolkopplung in verschiedener Weise von der Meßfrequenz abhängen, kann man beide aus diesen Pulverspektren ableiten<sup>3</sup>. Diese Methode läßt sich anwenden, wenn aus der Kristallstruktur folgt, daß die Quadrupolkopplung und die KNIGHT-shift axialsymmetrisch sind.

Diese Voraussetzung ist zwar für die reinen Metalle normalerweise erfüllt, für die komplizierter gebauten intermetallischen Verbindungen trifft sie aber sicher nicht immer zu. Wenn es gelingt, die einzelnen Kristalle einer Probe so zu ordnen, daß sie bezüglich einer Kristallachse parallel liegen, so kann man wie bei einem Einkristall die Probe im Magnetfeld drehen und damit weitere Aussagen über das anisotrope Verhalten gewinnen. Eine solche Probe verhält sich wie ein Einkristall, wenn die Kristalle in der Ebene senkrecht zu der gemeinsamen Achse

isotrop bezüglich der KNIGHT-shift und der Quadrupolkopplung sind. Abweichungen von diesem Verhalten lassen Schlüsse auf eine Asymmetrie um die gemeinsame Achse zu.

Wir haben diese Methode für die Untersuchung des Kernresonanz-Spektrums von  $^{51}V$  in der intermetallischen Verbindung  $V_2Ga_5$  angewandt.  $V_2Ga_5$  besitzt eine tetragonale Struktur<sup>6</sup> und kristallisiert in dünnen Nadeln, wobei die tetragonale Achse mit der Nadelachse zusammenfällt. Die Vanadiumatome bilden Ketten in Richtung der Nadelachse; sie besitzen jedoch keine Symmetrie um diese Achse, die darauf schließen läßt, daß die KNIGHT-shift oder die Quadrupolkopplung axialsymmetrisch ist.

Die Kristallnadeln von 10 bis 15 mm Länge und etwa 0,1 mm Dicke wurden in einem Glasrohr von 3 mm Durchmesser parallel angeordnet und mit Paraffin vergossen. Dabei ergab sich ein Füllfaktor von etwa 25%. Das Rohr wurde mit einer Diamantsäge in Probekörper von etwa 8 mm Länge zersägt. Die röntgenographische Untersuchung der Probekörper zeigte, daß die Unterschiede in der Orientierung der Kristallachse maximal  $10^\circ$  betragen und für die meisten Nadeln kleiner als  $5^\circ$  sind.

Mit der kernmagnetischen Resonanz beobachtet man die Übergänge zwischen den  $2I+1$  Einstellungsmöglichkeiten eines Atomkernes mit dem Spin  $I$  in dem Magnetfeld  $H$ . Wenn  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis für den betreffenden Atomkern bedeutet,

<sup>1</sup> M. H. COHEN u. F. REIF, Solid State Phys. **5**, 321 [1957].

<sup>2</sup> N. BLOEMBERGEN u. T. J. ROWLAND, Acta Met. **1**, 731 [1953].

<sup>3</sup> W. H. JONES, T. P. GRAHAM u. R. G. BARNES, Phys. Rev. **132**, 1898 [1963].

<sup>4</sup> R. R. HEWITT u. B. F. WILLIAMS, Phys. Rev. Letters **12**, 216 [1964].

<sup>5</sup> R. G. BARNES, F. BORSA, S. L. SEGEL u. D. R. TORGESON, Phys. Rev. **137**, A 1828 [1965].

<sup>6</sup> H. G. MEISSNER u. K. SCHUBERT, Z. Metallk. **56**, 475 [1965].  
— J. M. REDDY, A. R. STORM u. K. KNOX, Z. Krist. **121**, 441 [1965].



so beträgt die Frequenz im ungestörten Atom für alle erlaubten Übergänge  $\Delta m = 1$

$$\nu = (\gamma/2\pi) H. \quad (1)$$

In Metallen wird die Resonanzfrequenz hauptsächlich durch die magnetische Wechselwirkung zwischen dem Kerndipolmoment und den Leitungselektronen (KNIGHT-shift) sowie für Atomkerne mit einem Spin  $I > 1/2$  durch die elektrische Wechselwirkung des Kernquadrupolmomentes mit dem elektrischen Feld der umgebenden Elektronen und Ionen verändert. Diese Wechselwirkungen sind unabhängig voneinander, so daß auch bei Berücksichtigung der Störungsglieder 2. Ordnung die Interferenzterme identisch verschwinden<sup>3</sup>. Daher lassen sich die Verschiebungen und Aufspaltungen der Resonanzlinie, die durch die KNIGHT-shift und Quadrupolkopplung entstehen, einfach addieren.

### Anisotrope Knight-shift

Die KNIGHT-shift<sup>7</sup> beschreibt den Teil der Wechselwirkungsenergie zwischen dem Atomkern und den Leitungselektronen, der proportional zu dem von außen wirkenden Magnetfeld ist. In diesem Feld werden die Elektronen polarisiert, so daß ein Zusatzfeld entsteht, das sich dem äußeren Magnetfeld überlagert und nach Gl. (1) eine Verschiebung der Resonanzlinie hervorruft. Die Verschiebung ist in den dia- und paramagnetischen Metallen proportional zu dem äußeren Magnetfeld. Ist  $\nu$  die Resonanzfrequenz für das Metall und  $\nu_0$  diejenige für den gleichen Atomkern in einem diamagnetischen Ion, so bezeichnet man als KNIGHT-shift die relative Verschiebung

$$K = (\nu - \nu_0)/\nu_0. \quad (2)$$

$K$  liegt für die meisten Metalle im Bereich von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$ .

In anisotropen Kristallen wird die Linienverschiebung von der Orientierung des Kristalls relativ zu dem Magnetfeld beeinflusst. Hier ist die KNIGHT-shift durch einen symmetrischen Tensor zu beschreiben, der im allgemeinen drei verschiedene Eigenwerte besitzt<sup>2</sup>. Spaltet man jedoch den isotropen Anteil  $K_{iso}$  ab, so daß die Spur für den übrig bleibenden Tensor verschwindet, so lassen sich die drei Eigenwerte dieses Tensors darstellen als

$$K_{ax}, \quad -\frac{1}{2} K_{ax}(1 - \eta_K), \quad -\frac{1}{2} K_{ax}(1 + \eta_K). \quad (3)$$

<sup>7</sup> W. D. KNIGHT, Phys. Rev. 76, 1259 [1949].

Der Kristallstruktur von  $V_2Ga_5$  ist zu entnehmen, daß eine Hauptachse des  $K$ -Tensors mit der Nadelachse zusammenfällt. Wir bezeichnen den zugehörigen Eigenwert mit  $K_{ax}$ ; der Asymmetrieparameter  $\eta_K$  bedeutet dann den Unterschied der beiden Eigenwerte in der Ebene senkrecht zur Nadelachse. Der Winkel zwischen der Nadelachse und dem Magnetfeld sei  $\Theta$ , der Drehwinkel um die Achse  $\varphi$ ; dann gilt für eine beliebige Orientierung der Kristallnadel im Magnetfeld

$$K(\Theta, \varphi) = K_{iso} + \frac{1}{2} K_{ax} (3 \cos^2 \Theta - 1 - \eta_K \sin^2 \Theta \cos 2\varphi). \quad (4)$$

Die Resonanzfrequenz ergibt sich damit nach Gl. (2) zu

$$\nu = \nu_0 (1 + K(\Theta, \varphi)). \quad (5)$$

In dem Kristallbündel treten alle Winkel  $\varphi$  mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf, so daß sich die Spektren für alle Werte von  $\varphi$  überlagern. Das führt zu einer Intensitätsverteilung, die proportional ist zu

$$g(\nu) = |d\varphi/d\nu|. \quad (6)$$

Gegenüber der scharfen Linie für  $\eta_K = 0$  wird die Intensität also symmetrisch über den Bereich zwischen den Frequenzen  $\pm \Delta\nu/2$  verteilt mit

$$\Delta\nu = \nu_0 K_{ax} \eta_K \sin^2 \Theta. \quad (7)$$

Dabei liegen die Intensitätsmaxima bei den äußeren Frequenzwerten. Wenn der Abstand  $\Delta\nu$  dieser Maxima kleiner ist als die Linienbreite für eine feste Kristallorientierung, so erhält man eine Verbreiterung der Linie. Im andern Fall ergibt sich eine Aufspaltung verbunden mit einer Verbreiterung, die so groß werden kann, daß die Linie nicht mehr vom Rauschen zu trennen ist.

### Quadrupolkopplung

Für Atomkerne mit einem Spin  $I > 1/2$  ist die Ladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch; diese Kerne besitzen ein Kernquadrupolmoment  $Q$ . Daher erfahren sie eine Wechselwirkung mit dem inhomogenen elektrischen Feld in anisotropen Kristallen, die durch den Feldgradiententensor

$$V_{ik} = \partial^2 V / \partial x_i \partial x_k \quad (8)$$

bestimmt ist. Dabei bedeutet  $V$  das elektrostatische Potential am Kernort; die Wirkung der eigenen Elektronenhülle des betrachteten Atoms, die durch

den Antishielding-Faktor<sup>1</sup> beschrieben wird, ist in  $V_{ik}$  also schon enthalten. Wegen der LAPLACE-Gleichung sind nur zwei der drei Eigenwerte des Tensors  $V_{ik}$  unabhängig; sie lassen sich darstellen als

$$e q, \quad -\frac{1}{2} e q (1 - \eta_Q), \quad -\frac{1}{2} e q (1 + \eta_Q). \quad (9)$$

Dabei sei  $e q$  wieder der Eigenwert, der zu der tetragonalen Achse gehört, und  $\eta_Q$  der Asymmetrieparameter für die Ebene senkrecht zu der Nadelachse.

Als Maß für die Stärke der Quadrupolkopplung dient die Quadrupolfrequenz

$$\nu_Q = \frac{3 e^2 q Q}{2 I (2 I - 1) h}. \quad (10)$$

Hier interessiert nur der Fall, daß die Quadrupolkopplung eine kleine Störung der Kopplung zwischen dem Kernspin und dem Magnetfeld liefert. Die Quadrupolfrequenz  $\nu_Q$  ist dann klein gegen die Resonanzfrequenz  $\nu_0$ . Die Störungsrechnung ergibt, daß alle Terme, die den  $2I+1$  Einstellungen des

Atomkernes im Magnetfeld entsprechen, verändert werden. Die Übergangsfrequenz  $\nu_m$  zwischen den Termen  $m-1$  und  $m$  läßt sich durch Störungsglieder darstellen als

$$\nu_m = \nu_0 + \nu_m^{(1)} + \nu_m^{(2)} + \dots \quad (11)$$

Das Störungsglied 1. Ordnung wird in Abhängigkeit von der Kristallorientierung relativ zum Magnetfeld<sup>1</sup>

$$\nu_m^{(1)} = (m - \frac{1}{2}) \cdot \frac{1}{2} \nu_Q \cdot (3 \cos^2 \Theta - 1 - \eta_Q \sin^2 \Theta \cos 2\varphi). \quad (12)$$

Für halbzahligen Spin ergibt sich damit eine Aufspaltung der Linie in den unveränderten Zentralübergang zwischen den Niveaus  $\pm 1/2$  und  $I-1/2$  Satellitenpaare, die symmetrisch zu dem Zentralübergang liegen.

Das Störungsglied 2. Ordnung beeinflusst auch den Zentralübergang. Für diesen ergibt sich aus den komplizierten allgemeinen Formeln<sup>8</sup>

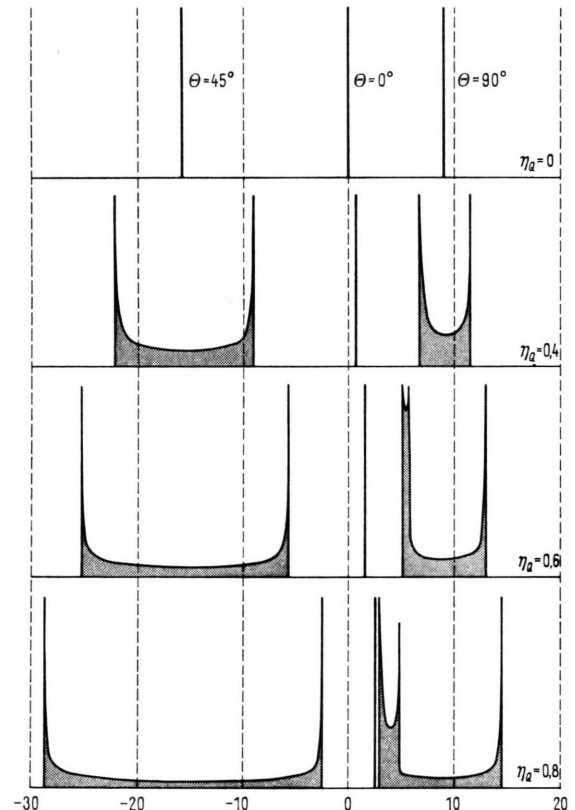
$$\nu_{1/2}^{(2)} = \frac{1}{16 \cdot 9} (I + \frac{3}{2}) (I - \frac{1}{2}) \frac{\nu_Q^2}{\nu_0} \cdot (9(1 - \cos^2 \Theta)(1 - 9 \cos^2 \Theta) + 4 \eta_Q^2 (3 \cos^2 \Theta - 2) - 6 \eta_Q \cos 2\varphi (1 + 9 \cos^2 \Theta)(1 - \cos^2 \Theta) + 9 \eta_Q^2 \cos^2 2\varphi (1 - \cos^2 \Theta)^2). \quad (13)$$

Das Störungsglied 1. Ordnung zeigt die gleiche Orientierungsabhängigkeit wie die KNIGHT-SHIFT-Anisotropie; die Mittelwertbildung ergibt daher auch hier eine Aufspaltung, die für  $\Theta = 90^\circ$  maximal wird. Das Störungsglied 2. Ordnung liefert eine kompliziertere Intensitätsverteilung. Abb. 1 zeigt die aus Gl. (6) und (13) berechnete Intensitätsverteilung für verschiedene Werte von  $\Theta$  und  $\eta_Q$  als Funktion der Frequenzabweichung  $\nu - \nu_0$  von der ungestörten Resonanzfrequenz  $\nu_0$ . Die maximale Aufspaltung ergibt sich hier für  $\Theta \approx 45^\circ$ . Für  $\Theta = 90^\circ$  tritt bei  $\eta_Q > 1/3$  eine stark unsymmetrische dreifache Aufspaltung auf. Wenn diese so klein ist, daß sie nicht aufgelöst wird, so wird das Intensitätsmaximum gegenüber dem Fall  $\eta_Q = 0$  zu kleineren Frequenzen verschoben. Für  $\Theta = 0^\circ$  wird die Linie nicht verbreitert, da hier alle Kristalle die gleiche Orientierung relativ zum Magnetfeld besitzen. Die ganze Linie

Abb. 1. Berechnete Intensitätsverteilung der Zentrallinie für ein Kristallbündel bei asymmetrischer Quadrupolkopplung. Die Abszisse ist die Frequenzabweichung  $\nu - \nu_0$  gegenüber der ungestörten Linie  $\nu_0$  in Einheiten

$$\frac{1}{16 \cdot 9} (\nu_Q^2 / \nu_0) (I + \frac{3}{2}) (I - \frac{1}{2}).$$

$\eta_Q$  ist der Asymmetrieparameter,  $\Theta$  der Winkel zwischen der Bündelachse und dem Magnetfeld.



<sup>8</sup> G. M. VOLKOFF, Can. J. Phys. 31, 820 [1953].

wird aber mit wachsendem  $\eta_Q$  zu höheren Frequenzen verschoben, so daß sich die Linien für  $0^\circ$  und  $90^\circ$  mit wachsendem  $\eta_Q$  annähern.

### Messungen

Die Messungen wurden mit einem Breitlinienspektrometer der Firma *V a r i a n* bei Magnetfeldern zwischen 2 und 14 kG durchgeführt. Die Probe konnte in einem DEWAR-Einsatz auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgekühlt werden. Bei den tiefen Temperaturen trat jedoch im Gegensatz zu den Messungen bei Raumtemperatur eine Vermischung von Absorptions- und Dispersionssignal auf. Das ist darauf zurückzuführen, daß bei den tiefen Temperaturen die Leitfähigkeit von  $V_2Ga_5$  erheblich zunimmt und dadurch der Skineffekt schon merklich wird.

Für die Messung der Aufspaltung und Linienverschiebung wurde das differenzierte Absorptionssignal bei fester Frequenz als Funktion des Magnetfeldes registriert. Als Standard wurde das Ion  $VO_3^-$  in einer Lösung von  $NaVO_3$  benutzt. Abb. 2 zeigt als Beispiel das vollständige Spektrum für die Stellung, in der die Nadelachse parallel zum Magnetfeld liegt. Es enthält den Zentralübergang und die drei Satellitenpaare, die wegen des Kernspins  $I=7/2$  von  $^{51}V$  zu erwarten sind. Das Signal von  $^{27}Al$  stammt von dem Metall des Meßkopfes.

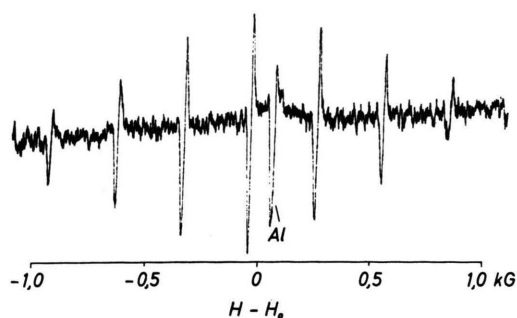


Abb. 2. Spektrum von  $^{51}V$  in  $V_2Ga_5$  bei 13,8 MHz,  $T=300^\circ K$  und  $\Theta=90^\circ$ .

Der Abstand der Satelliten ergibt mit Gl. (1) und (12) direkt die Quadrupolfrequenz  $\nu_Q$ . Aus Messungen bei verschiedenen Frequenzen zwischen 4 und 13,8 MHz erhält man einheitlich für Raumtemperatur  $\nu_Q = (334 \pm 3)$  kHz. Damit läßt sich für den ganzen verwendeten Frequenzbereich  $\nu > 2$  MHz die Störungsrechnung anwenden. Das vollständige Spektrum

wie in Abb. 2 tritt nur bei  $\Theta=0^\circ$  auf. Schon bei kleinen Winkeln zwischen der Nadelachse und dem Magnetfeld werden die Satelliten stark verbreitert, bis sie bei  $\Theta > 10^\circ$  nicht mehr vom Rauschen zu trennen sind. Diese Verbreiterung zeigt, daß die Quadrupolkopplung stark unsymmetrisch sein muß, ein zuverlässiger Wert für  $\eta_Q$  läßt sich damit jedoch nicht bestimmen.

Im Gegensatz zu den Satelliten bleibt die Zentrallinie sichtbar, wenn die Nadeln nicht parallel zu dem Magnetfeld liegen. Die Verschiebung dieser Linie setzt sich zusammen aus den Beiträgen der Quadrupolkopplung und der KNIGHT-shift. Ist  $H$  die Resonanzfeldstärke für das Metall,  $H_0$  diejenige für den Standard, so gilt für die relative Verschiebung bei konstanter Frequenz  $\nu_0$

$$(H_0 - H)/H = K(\Theta, \varphi) + \nu_{1/2}^{(2)}/\nu_0. \quad (14)$$

Abb. 3 zeigt die bei 13,8 MHz und Raumtemperatur beobachtete relative Verschiebung. Wenn man den Einfluß der Asymmetrie zunächst nicht berück-

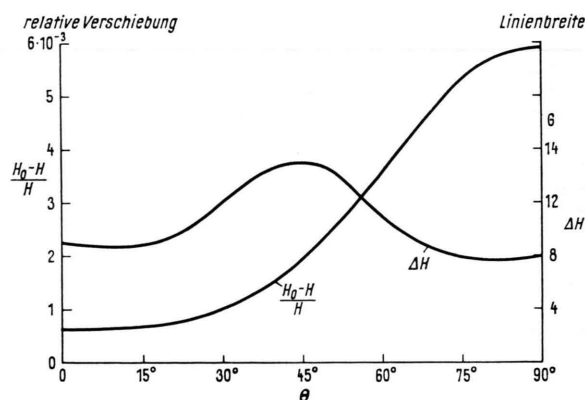


Abb. 3. Relative Verschiebung und Linienbreite der Zentrallinie in  $V_2Ga_5$  als Funktion des Winkels  $\Theta$  zwischen der Nadelachse und dem Magnetfeld,  $\nu_0=13,8$  MHz,  $T=300^\circ K$ .

sichtigt, so liefert die Quadrupolkopplung nach Gl. (14) bei  $0^\circ$  keinen Beitrag zu der Verschiebung und bei  $90^\circ$  eine Verschiebung von nur  $0,55 \cdot 10^{-3}$  gegenüber einer Gesamtverschiebung von  $5,9 \cdot 10^{-3}$ . Bei den hohen Frequenzen ist die Orientierungsabhängigkeit also im wesentlichen durch die anisotrope KNIGHT-shift bestimmt. Neben der Verschiebung enthält Abb. 3 auch den Abstand zwischen dem Maximum und Minimum des differenzierten Absorptionssignales. Die Linienbreite ist bei  $0^\circ$  und  $90^\circ$  etwa gleich. Das bedeutet nach Gl. (7), daß die KNIGHT-shift in der Ebene senkrecht zur Nadelachse



symmetrisch ist. Eine Zunahme der Linienbreite ließe sich noch sicher nachweisen, wenn sie mehr als 4 G betrüge. Damit ergibt sich mit einem Wert von etwa  $3 \cdot 10^{-3}$  für  $K_{ax}$  als obere Grenze für den Asymmetrieparameter der KNIGHT-shift  $\eta_K < 0,1$ .

Andererseits zeigt die Linie für  $45^\circ$  eine echte Verbreiterung, die bei abnehmender Frequenz größer wird und eine Aufspaltung erkennen läßt. Unterhalb 5 MHz wird diese Verbreiterung so stark, daß auch die Zentrallinie für andere Orientierungen als  $0^\circ$  und  $90^\circ$  im Rauschen verschwindet. Diese starke Zunahme der Linienbreite ist nach Abb. 1 auf die Asymmetrie der Quadrupolkopplung zurückzuführen. Besser als aus dieser Verbreiterung läßt sich die Asymmetrie jedoch aus der Verschiebung der Linien für  $0^\circ$  und  $90^\circ$  bestimmen. Abb. 4 zeigt die gemessene Verschiebung für diese beiden Stellungen in Abhängigkeit von der Frequenz. Beide Linien las-

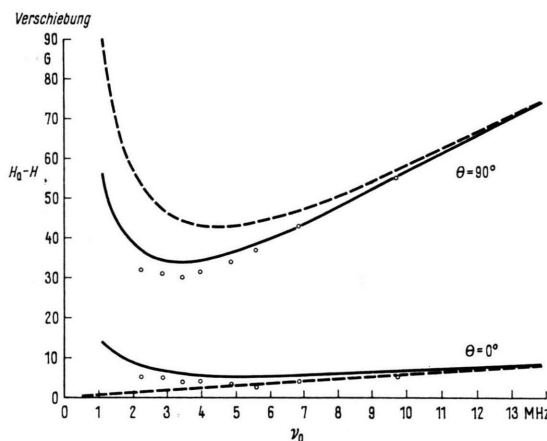


Abb. 4. Abhängigkeit der Verschiebung  $H_0 - H$  der Zentrallinie in  $V_2Ga_5$  gegenüber dem Ion  $VO_3^-$  von der Frequenz  $\nu_0$  für die Stellungen  $\Theta = 0^\circ$  und  $\Theta = 90^\circ$ .

- ○ ○ ○ ○ Meßwerte bei 300 °K.  
 - - - - - berechnete Kurven für  $\nu_Q = 334$  kHz,  $\eta_Q = 0$ ,  
 $K_{iso} = 3,80 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{ax} = -3,15 \cdot 10^{-3}$ .  
 ————— berechnete Kurven für  $\nu_Q = 334$  kHz,  $\eta_Q = 0,6$ ,  
 $K_{iso} = 3,90 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_{ax} = -3,35 \cdot 10^{-3}$ .

sen in dem ganzen Frequenzbereich keine deutliche Aufspaltung erkennen, ihre Breite nimmt jedoch bei kleinen Frequenzen zu. Neben den Meßwerten sind die nach Gl. (13) berechneten Kurven eingezeichnet für den Fall  $\eta_Q = 0$  und  $\eta_Q = 0,6$ ; dabei sind die Parameter  $K_{iso}$  und  $K_{ax}$  der KNIGHT-shift an die Meßwerte bei hohen Frequenzen angepaßt. Bei tiefen Frequenzen weichen die Meßwerte systematisch von den berechneten Kurven für  $\eta_Q = 0$  ab. Dagegen

läßt sich eine befriedigende Übereinstimmung erreichen, wenn man eine Asymmetrie der Quadrupolkopplung zuläßt. Für  $\Theta = 0^\circ$  erhält man dann nach Gl. (13) direkt einen Beitrag zu der Verschiebung, der proportional zu  $1/\nu_0$  ist. Für  $\Theta = 90^\circ$  folgt aus Abb. 1, daß der Nulldurchgang des differenzierten Absorptionssignales etwa mitten zwischen den beiden dicht beieinanderliegenden Maxima liegt. Innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 2 G ergibt sich mit  $\eta_Q = 0,6$  eine Übereinstimmung zwischen dem berechneten und dem gemessenen Abstand der Linien für  $0^\circ$  und  $90^\circ$ . Dagegen zeigt die Verschiebung gegenüber dem Standard  $VO_3^-$  in beiden Stellungen noch einen systematischen Fehler; die gemessene Verschiebung liegt bei tiefen Frequenzen unter den berechneten Werten. Dieser Fehler kann durch die nicht vollständige Parallelstellung der Kristallnadeln verursacht sein. Im Bereich tiefer Frequenzen, wo die Quadrupolkopplung in der Hauptsache die Orientierungsabhängigkeit verursacht, sind nach Gl. (13) die Stellungen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  scharfe Maxima für die Linienverschiebung. Daher führt eine Fehlorientierung für beide Linien zu einer Verbreiterung und Abnahme der Verschiebung ohne wesentliche Änderung ihres gegenseitigen Abstandes.

## Ergebnisse

Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Werte für 77 °K sind wegen der Vermischung von Absorptions- und Dispersionssignal erheblich ungenauer als diejenigen für Raumtemperatur. Von allen Parametern zeigt nur die isotrope KNIGHT-shift  $K_{iso}$  eine erhebliche Temperaturabhängigkeit. Die isotrope und axiale KNIGHT-shift sind dem Betrage nach etwa gleich; daher verschwindet die KNIGHT-shift nahezu vollständig in der Richtung der Nadelachse. Quer zur Nadelrichtung nimmt sie dagegen etwa den Wert vom reinen Vanadium an <sup>9</sup>.

	300 °K	77 °K
$10^3 \cdot K_{iso}$	$3,90 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,2$
$10^3 \cdot K_{ax}$	$-3,35 \pm 0,1$	$-3,3 \pm 0,2$
$\eta_K$	$< 0,1$	$< 0,1$
$\nu_Q$ [kHz]	$334 \pm 3$	$332 \pm 5$
$\eta_Q$	$0,6 \pm 0,05$	$0,6 \pm 0,1$

Tab. 1. KNIGHT-shift und Quadrupolkopplung für  $V_2Ga_5$ .

<sup>9</sup> L. E. DRAIN, Proc. Phys. Soc. London **83**, 755 [1964].

Der Tensor der KNIGHT-shift ist um die Nadelachse symmetrisch ( $\eta_K = 0$ ).

Dagegen ist der Feldgradienten-Tensor sehr stark unsymmetrisch ( $\eta_Q = 0,6$ ): Die Eigenwerte in der Ebene senkrecht zur Nadelachse verhalten sich nach Gl. (3) wie 1 : 4. Während also die Ladungsverteilung stark unsymmetrisch bezüglich der Nadelachse ist, verhalten sich die Elektronen an der FERMI-

Kante, die im wesentlichen die KNIGHT-shift bestimmen, axialsymmetrisch.

Ich danke Herrn Dr. R. G. MAIER für die Herstellung der  $V_2Ga_5$ -Kristalle, Herrn Dr. KANDLER für die röntgenographische Untersuchung der Proben und besonders Fr. K. DICK für wertvolle Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der Messungen.

## Der gerichtete Einbau von Schwermetallphasen in GaAs

B. REISS und TH. RENNER

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforschg. **21 a**, 546—548 [1966]; eingegangen am 2. Februar 1966)

*Herrn Prof. Dr. TRENDELENBURG zum 70. Geburtstag gewidmet*

Arsenide mehrerer Schwermetalle geben mit GaAs Legierungen, in denen die Schwermetallphase eutektischer Gefügebestandteil ist. Durch gerichtetes Erstarren der Schmelzen kann der Einbau dieser Phasen häufig in Form von parallel orientierten Nadeln erzwungen werden. Einige dieser Systeme werden beschrieben.

Vor kurzem berichteten MÜLLER und WILHELM über den gerichteten Einbau von Schwermetallphasen in InSb, GaSb und InAs<sup>1, 2</sup> (vgl. auch<sup>3</sup>). Die teils streng orientierte Ausrichtung der nadelförmigen Schwermetallphase in der Halbleitermatrix hat anisotrope elektrische<sup>3</sup>, optische<sup>4</sup> und thermoelektrische<sup>5</sup> Eigenschaften zur Folge. Vor allem die elektrischen Eigenschaften des InSb—NiSb-Eutektikums haben bereits zu bedeutenden praktischen Anwendungen geführt<sup>6</sup>.

Im Hinblick auf diese Ergebnisse war es nahelegend, die Untersuchungen auf andere Systeme auszudehnen. In der vorliegenden Arbeit wird über den gerichteten Einbau von Schwermetallphasen in GaAs berichtet.

### 1. Die Herstellung der eutektischen Legierungen

Die Herstellungsbedingungen unterscheiden sich praktisch nicht von denen des reinen Halbleiters GaAs. Eine 2-Kammer-Ampulle mit zerbrechlicher Zwischenwand, wie sie für die Synthese des reinen GaAs von Vorteil ist<sup>7</sup>, bringt hier keinen Nutzen.

Es wird deshalb eine einfache, abgeschmolzene Quarzampulle verwendet. Das Ga, zweckmäßig bereits mit dem einzubauenden Schwermetall legiert, befindet sich in einem mit  $SiO_2$  bestäubten Quarzschiffchen. Das Arsen wird in solcher Menge vorgegeben, daß außer dem stöchiometrischen Betrag für das Gallium und das Schwermetall ein Überschuß zur Aufrechterhaltung des As-Gleichgewichtsdrucks über der GaAs-Schmelze vorhanden ist. Die Schmelze wird gerichtet zum Erstarren gebracht.

Das Auffinden der eutektischen Zusammensetzung verlangte zunächst einige empirische Versuche, bevor an abgetrennten eutektischen Bereichen durch chemische und röntgenographische Analysen die genaue Zusammensetzung ermittelt werden konnte.

Die gegenüber InSb schwieriger zu beherrschenden Synthesebedingungen erschweren das Einstellen einer ebenen Erstarrungsfront und eines günstigen Temperaturgradienten. Man muß mit Unregelmäßigkeiten während des Erstarrungsprozesses rechnen<sup>8</sup>. Damit ist von vornherein eine weniger vollkommene Ausbildung des Eutektikums — insbesondere hinsichtlich der gleichmäßigen Verteilung und Ausrich-

<sup>1</sup> A. MÜLLER u. M. WILHELM, J. Phys. Chem. Solids **26**, 2021 [1965].

<sup>2</sup> A. MÜLLER u. M. WILHELM, J. Phys. Chem. Solids **26**, 2029 [1965].

<sup>3</sup> H. WEISS u. M. WILHELM, Z. Phys. **176**, 399 [1963].

<sup>4</sup> B. PAUL, H. WEISS u. M. WILHELM, Solid State Electron. **7**, 835 [1964].

<sup>5</sup> H. WAGINI u. H. WEISS, Solid State Electron. **8**, 241 [1965].

<sup>6</sup> H. WEISS, Elektrotech. Z. **17**, Heft 10, 209 [1965].

<sup>7</sup> L. R. WEISBERG, F. D. ROSI u. P. G. HERRKART, Materials Research on GaAs and InP in: Properties of Elemental and Compound Semiconductors, Interscience Publishers Inc., New York—London 1960, S. 25 ff.

<sup>8</sup> A. MÜLLER u. M. WILHELM, Z. Naturforschg. **20 a**, 1190 [1965].