

Ferromagnetische Halbleiter mit Austauschwechselwirkung über die Leitungselektronen

Autor(en): **Vonsovskii, S.V. / Samokhvalov, A.A. / Berdyshev, A.A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **43 (1970)**

Heft 1

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-114153>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ferromagnetische Halbleiter mit Austauschwechselwirkung über die Leitungselektronen¹⁾

von **S. V. Vonsovskii**, **A. A. Samokhvalov** und **A. A. Berdyshev**

Institut für Metallphysik, Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Sverdlovsk

(6. I. 69)

1. In den letzten Jahren wurden ferromagnetische Halbleiter entdeckt und untersucht, in denen indirekte Austauschwechselwirkung über die Leitungselektronen eine bedeutende, vielleicht sogar ausschlaggebende Rolle spielt. Derartige Materialien gehören der Klasse der dotierten Halbleiter an. Im Grunde genommen kann man eigenleitende (reine) magnetische Halbleiterverbindungen als Isolatoren mit niedriger Curie- oder Néel-Temperatur ansehen, in denen indirekte Austauschwechselwirkungen über die freien Ladungsträger, wenn auch auftreten, so jedenfalls keine bedeutende Rolle spielen. Legieren mit bestimmten Fremdatomen bewirkt das Aufkommen freier Ladungsträger und eine bedeutende Verstärkung der ferromagnetischen Kopplung über diese Ladungsträger. Dieses äussert sich vor allem in einer Erhöhung der Curie-Temperatur und einem Übergang der antiferromagnetischen Ordnung (charakteristisch vor allem für eigenleitende Halbleiter mit indirekten Austauschwechselwirkungen vom Kramersschen Typ) zur ferromagnetischen. Gleichzeitig ändert sich auch die spezifische elektrische Leitfähigkeit stark. Es muss darauf hingewiesen werden, dass in vielen Fällen das magnetische Verhalten solcher Verbindungen sehr kompliziert ist und mit Hilfe eines einfachen Schemas nicht beschrieben werden kann. Es werden Beispiele von drei Klassen solcher Verbindungen gegeben.

a) Perowskite. Als typische Verbindung betrachten wir z. B. $(1 - x) \text{LaMn}^{3+}\text{O}_3 \cdot x\text{CaMn}^{4+}\text{O}_3$ [1, 2]. An den Endpunkten des Zustandsdiagramms dieser Verbindung, $x = 0$ und $x = 1$, haben wir es mit einem Isolator und Antiferromagnetismus zu tun, bei Zwischenwerten von x beobachtet man ein Anwachsen der elektrischen Leitfähigkeit um einige Grössenordnungen und das Auftreten von Ferromagnetismus. Das gleiche kann man auch bei der Verbindung $(1 - x) \text{LaMnO}_3 \cdot x \text{LaCoO}_3$ [3] beobachten. Im Gegensatz hierzu wechselt bei der Verbindung $(1 - x) \text{LaMnO}_3 \cdot x \text{LaSrO}_3$ [1] mit zunehmender Temperatur und beim Überschreiten der Curie-Temperatur die metallische Leitfähigkeit in halbleitende (vgl. auch CuCr_2Se_4 [4]).

¹⁾ Anmerkung des Redaktors: Diese Arbeit war ursprünglich als Beitrag zur Festschrift G. Busch (Helv. phys. Acta 41, Fasc. 6/7, 1968) gedacht. Aus zeitlichen Gründen wird sie erst jetzt veröffentlicht.

b) Dotierte Halbleiter der Übergangsmetalle, z. B. $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ [5]. Neben dem Auftreten einer ferromagnetischen Kopplung und dem Wachsen ihrer Intensität mit zunehmendem x tritt bei $x = 0,1$ und Überschreiten der Temperatur 78°K ein Wechsel von Antiferromagnetismus und halbleitender Leitfähigkeit zu Ferromagnetismus und metallischer Leitfähigkeit auf.

c) Mischverbindungen der Chalkogenide der seltenen Erden. So bewirkt z. B. die Substitution des zweiwertigen Europiums durch dreiwertige Ionen der seltenen Erden in den Verbindungen $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{Se}$ und $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Te}$ [6] das Auftreten von Ferromagnetismus; dabei ist der Effekt am schärfsten ausgeprägt bei kleinem x [6]. Beim Legieren mit Gadolinium wächst die Curie-Temperatur folgendermassen mit der Zusammensetzung:

x	0,01	0,15	0,50
θ_f [$^\circ\text{K}$]	~ 8	~ 27	20
θ_p [$^\circ\text{K}$]	~ 24	46	20

Ein ähnliches Verhalten beobachtet man beim System $\text{Eu}_x\text{Nd}_{1-x}\text{S}$ [7]. Reines NdS ist antiferromagnetisch mit einer Néel-Temperatur von 11°K , reines EuS hingegen ferromagnetisch mit einer Curie-Temperatur von 20°K . Bei der Mischverbindung wächst die Curie-Temperatur; so ist z. B. bei $x = 0,1$ $\theta = 41^\circ\text{K}$. Ähnlich verhalten sich auch die Verbindungen $(\text{EuO})_x(\text{RES})_{1-x}$, wo $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{La}$ [8].

2. Bei der theoretischen Beschreibung magnetischer und elektrischer Eigenschaften ferromagnetischer Halbleiter trifft man auf zwei grundlegende Konzeptionen: a) Austausch durch Hüpfen (hopping) von Elektronen [9–13] und b) Austausch durch Leitungselektronen des Halbleiters [14–17]. Historisch gesehen wurde die erste Auffassung von Zener [9] vorgeschlagen, um die experimentellen Resultate von Jonker und van Santen an Perowskit zu erklären. Dabei wurde angenommen, dass in diesen Verbindungen die Manganionen sich in verschiedenen Valenz-Zuständen befinden müssen. Der Übergang von Elektronen durch Hüpfen zwischen diesen Gitterplätzen erklärt die hohe Leitfähigkeit und bewirkt zugleich die ferromagnetische Kopplung. Anderson und Hasegawa [10] berechneten an Hand eines mikroskopischen Modells die Austauschwechselwirkung über hüpfende Elektronen für den Fall des Spins $1/2$. Dieser Austausch erwies sich in seinen Eigenschaften etwas ungewöhnlich. Ferner verwendeten de Gennes [11] und Smit [12] die Ergebnisse dieser Arbeit [10] zur Analyse der Eigenschaften von Perowskiten. Endlich hat Honig [13] eine qualitative Analyse der Leitfähigkeit und anderer kinetischer Eigenschaften von Verbindungen mit veränderlicher Valenz und hüpfenden Elektronen durchgeführt.

Anderson und Hasegawa [10] behandelten den Fall des Spins $1/2$ am Kation und den quasiklassischen Fall eines grossen Spins. Die Berechnungen des indirekten Austauschs für Kationenspins $S = 3/2$ bis $S = 7/2$ zeigten, dass die Austauschwechselwirkung über hüpfende Elektronen sich von der üblichen Austauschwechselwirkung besonders dadurch unterscheidet, dass sie von der Coulomb-Energie der uns interessierenden Konfiguration abhängt. Die Lösung der Aufgabe der Austauschwechselwirkung zwischen Kationen beim Überspringen der Elektronen entlang der Anionen für den Fall von Kationenspins $1/2$ und $3/2$ zeigte, dass, analog dem Zener-schen Fall des Wanderns von Elektronen über Kationen [9, 10], eine Austausch-

wechselwirkung zwischen magnetischen Atomen entsteht. Von dieser Konzeption ausgehend, muss in Verbindungen mit veränderbaren Valenzzuständen der Anionen ($\text{MA}_x^{(1)}\text{A}_{1-x}^{(2)}$) vom gleichen Typ, wie im 1. Paragraphen beschrieben, ein Anwachsen der ferromagnetischen Kopplung bei $0 < x < 1$ im Vergleich zu den Grenzwerten des Zustandsdiagramms beobachtet werden. Bisher hat aber diese Annahme keine direkte experimentelle Bestätigung gefunden: es gibt nur einige indirekte Beweise, die die Richtigkeit der theoretischen Schlussfolgerungen bestätigen. So wurde, z. B., in der Mischverbindung $\text{MnO}_x\text{S}_{1-x}$ [18] ein Ansteigen der elektrischen Leitfähigkeit mit Veränderung von x beobachtet. Ferner wurde in der schon oben erwähnten Arbeit von Shafer und McGuire [8] ein Anwachsen der ferromagnetischen Austauschwechselwirkung in Verbindungen vom Typ $(\text{EuO})_x(\text{RES})_{1-x}$, wo $\text{RE} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{La}$, festgestellt. Es wäre sehr interessant, die Eigenschaften der Verbindungen $\text{EuO}_x\text{S}_{1-x}$ zu untersuchen.

Die zweite Auffassung, gemäss welcher die Ursache einer magnetischen Ordnung im indirekten Austausch über Leitungselektronen zu suchen ist, besteht in einer Übertragung des Mechanismus der Austauschwechselwirkung über Leitungselektronen in Metallen [19] auf Halbleiter. Vom formalen mathematischen Standpunkt aus gesehen kommt es beim Übergang vom Metall zum nichtentarteten Halbleiter auf das Ersetzen der Fermi-Verteilung durch die Maxwell-Verteilung der Elektronen und Löcher im Halbleiter hinaus. Als Resultat erhalten wir ein effektives Austauschintegral [14], welches von der Temperatur hauptsächlich über die Konzentration der Ladungsträger abhängt

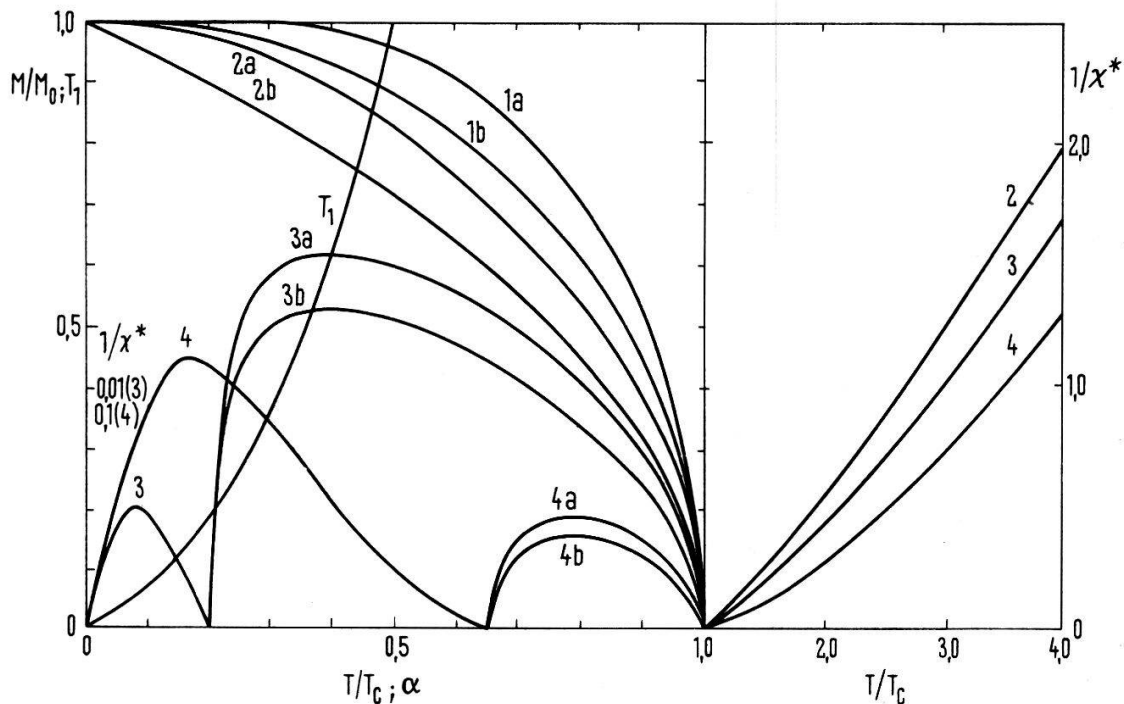
$$I_{\text{eff.}} = A \frac{n(T)}{R} e^{-\alpha R^2} \quad (1)$$

Andererseits aber, als Funktion des Abstandes R zwischen magnetischen Ionen, ist es eine monoton abnehmende Funktion, im Gegensatz zum oszillierenden «Integral» im Falle indirekten Austausches über Leitungselektronen in Metallen. Ausgehend von dieser Schlussfolgerung wurde die Vermutung ausgesprochen, dass der magnetische Übergang in $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ [14] sich erklären lässt, wenn man ein schroffes Anwachsen des ferromagnetischen Austausches mit zunehmender Temperatur bei konstanter indirekter antiferromagnetischer Kopplung vom Kramersschen Typ bei der Matrize voraussetzt.

Ferner [14, 15] wurde die Möglichkeit der Existenz eines spezifischen photoferromagnetischen Effektes angenommen, welcher darin besteht, dass in den hier betrachteten Verbindungen eine ferromagnetische Ordnung durch Lichteinstrahlung hervorgerufen werden kann (oder durch andere experimentelle Einflüsse, die Ladungsträger erzeugen können). Als Resultat eines inneren Photoeffektes können Leitungselektronen entstehen, die einen Mechanismus der ferromagnetischen Kopplung «einschalten» und so bei schwacher (oder überhaupt nicht vorhandener) antiferromagnetischer Kopplung eine ferromagnetische Ordnung eintreten lassen.

Die Abschätzung der Grösse dieses Effektes zeigt, dass seine Beobachtung technisch sehr erschwert, obgleich im Prinzip möglich ist. Ferner wurde in der Arbeit [15] das Verhalten eines halbleitenden ferromagnetischen Stoffes untersucht, in dem nur eine Austauschwechselwirkung vom Typ (1) wirkend ist. Mit Hilfe der Molekularfeld-Methode wurde gezeigt, dass in solch einem ferromagnetischen Stoff zwei Curie-

Temperaturen beobachtet werden müssen – eine untere, bei welcher der Ferromagnetismus wegen einer für die Existenz ferromagnetischer Kopplung zu kleinen Anzahl von Ladungsträgern verschwindet und eine obere, übliche Curie-Temperatur. Ein analoges Benehmen wurde für den «Exziton»-Mechanismus des Ferromagnetismus in Halbleitern in der Arbeit [26] vorausgesagt. Die Magnetisierung im ferromagnetischen Bereich hat natürlich einen etwas ungewöhnlichen Temperaturverlauf, bedingt durch die Temperaturabhängigkeit des Austauschintegrals. Dieser Verlauf wurde durch numerische Lösung der Molekularfeld-Gleichung für Spins $1/2$ und $7/2$ gefunden (siehe Figur). Wie aus der Figur zu ersehen ist, weist auch die Suszeptibilität bei einem solchen Mechanismus eine spezifische Temperaturabhängigkeit auf.



Die Lösung der Molekularfeld-Gleichung mit einer Austauschwechselwirkung vom Typ (1):

$$M/M_0 \equiv \sigma = B_j [(3j/j+1) (\sigma/T^{1/2}) \exp \alpha (1-1/T)]$$

B_j Brillouin-Funktion, α der Quotient aus dem Austauschparameter und der Breite der verbotenen Zone, T eine reduzierte Temperatur. 1a ($j = 1/2$) und 1b ($j = 7/2$) die Magnetisierung des Heisenberg-Modells; 2a ($j = 1/2$) und 2b ($j = 7/2$) die Magnetisierung für $\alpha = 0$; 3 die reziproke Suszeptibilität $1/\chi^*$ in dem unteren und oberen paramagnetischen Bereichen für $\alpha = 0,2$; 3a ($j = 1/2$) und 3b ($j = 7/2$) die Magnetisierung für $\alpha = 0,2$; 4 dasselbe für $\alpha = 0,4$; T_1 die Abhängigkeit der unteren Curie-Temperatur von α . Für die Kurven 3 und 4 ist der Maßstab um den Faktor 10 verändert.

Die Eigenschaften ferromagnetischer Halbleiter mit Austausch über Leitungselektronen wurden auch mit Hilfe der Methode von Greenschen Funktionen untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Spinwellen beim Abfallen der Temperatur in den Bereich der unteren Curie-Temperatur verschwinden. Es wurde auch eine Gleichung für die Magnetisierung im ferromagnetischen Bereich abgeleitet.

Wir möchten noch die Arbeit von Janak [16] erwähnen, der den Beitrag des Austausches über Elektronen in Donator-Niveaux zur Austauschwechselwirkung behandelt, und ferner die Arbeit von Cullen, Callen und Luther [17], in der die

Theorie des indirekten Austausches über Leitungselektronen auf den Fall von Mehr-täler-Halbleiter verallgemeinert wird.

3. Bei legierten Chalkogenid-Verbindungen des Europiums wurde ein aussergewöhnlich hoher Wert des elektrischen Widerstandes am Curie-Punkt entdeckt (Änderung um 9 Zehnerpotenzen) [20]. Neben anderen Resultaten führte diese Entdeckung zur Ausarbeitung einer neuen Konzeption über magnetische «Cluster» oder magnetische Polaronen (Yanase, Kasuya [27]). In diesem Zusammenhang bedürfen die in [20] durchgeführten Experimente einer grundlegenden Präzisierung und Erweiterung. Insbesondere wäre es wünschenswert, den Hall-Effekt in der Umgebung der Curie-Temperatur, sowohl unterhalb als auch oberhalb, zu messen. In diesem Falle steht es bevor, eine Antwort auf die wichtige Frage zu bekommen, ob die Zahl der Ladungsträger oder ihre Beweglichkeit sich ändern.

4. Wenden wir uns jetzt der Betrachtung einiger neuer experimenteller Resultate bezüglich der indirekten Austauschwechselwirkung über Leitungselektronen in mit Gadolinium legiertem EuO zu.

Die früher durchgeführten Untersuchungen von Oxidverbindungen des zweiwertigen Europiums haben gezeigt, dass sich die Energie der Austauschwechselwirkung merkbar in Abhängigkeit vom Typ der Kristallstruktur, dem Abstand zwischen den Eu^{2+} -Ionen, der Verdünnung durch diamagnetische Ionen und von anderen Faktoren ändern kann [20–23]. Ausserdem scheint es von einigem Interesse zu sein, die Möglichkeiten einer zusätzlichen Änderung der Energie der Austauschwechselwirkung durch Ladungsträger in diesen Verbindungen zu untersuchen. Hierfür wurde nach einer früher beschriebenen Methode [24] ein Einkristall $\text{Eu}_{0.96}\text{Gd}_{0.04}\text{O}$ hergestellt. Die Vollkommenheit des Einkristalls wurde anhand eines Laue-Diagramms geprüft. Die Gitterkonstante der NaCl-Struktur wurde aus dem Pulverdiagramm zu 5,129 Å bestimmt; sie ist also etwas kleiner als für EuO (5,144 ).

Die Magnetisierung in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke (bis zu 16 kOe) und der Temperatur (177–300 °K) wurde mit Hilfe eines Vibrationsmagnetometers gemessen. Eine Verschiebung der Curie-Temperatur unter hydrostatischem Druck (bis zu 11 kbar) wurde nach einer in [23] beschriebenen Methode ausgeführt. Paramagnetische und ferromagnetische Resonanzen wurden bei $9,5 \cdot 10^9$ Hz an einer scheibenförmigen Probe gemessen. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, des Hall-Effektes und des magnetischen Widerstandes wurden mit Hilfe einer Kompensationsmethode mit Gleichstrom und eines photoelektrischen Verstärkers durchgeführt. Die wichtigsten magnetischen Eigenschaften des Einkristalls $\text{Eu}_{0.96}\text{Gd}_{0.04}\text{O}$ sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

	$\text{Eu}_{0.96}\text{Gd}_{0.04}\text{O}$	EuO
Curie-Temperatur θ_f [°K]	128 ± 1	71,5
Paramagnetische Curie-Temperatur θ_p [°K]	128 ± 2	76
Effektives magnetisches Moment pro Eu^{2+} -Ion ^{a)} [μ_B]	8	7,6
Spontane Magnetisierung bei 0 °K, $4 \pi M_S$ [kGs]	~ 24	24,1
Spontane Magnetisierung bei 85 °K, $4 \pi M_S$ [kGs]	15	0

^{a)} Aus Messungen im paramagnetischen Bereich (siehe auch [8]).

Aus der Tabelle kann man ersehen, dass die Substitution von Eu^{2+} in EuO durch 4 at% Gd^{3+} bei gleichbleibender hoher spontaner Magnetisierung zu einer Erhöhung der Curie-Temperatur um fast 60° führt. Die bei 85°K gemessene Magnetisierungskurve hat eine für weichmagnetische Stoffe typische Form.

Die Absorptionskurven der para- und ferromagnetischen Resonanz weisen eine asymmetrische Form auf, die anscheinend auf den Einfluss eines Skin-Effektes wegen hoher elektrischer Leitfähigkeit des Kristalls zurückzuführen ist. Die Lage des Resonanzfeldes im paramagnetischen Bereich entspricht $g = 2$. Die Breite ΔH der ferromagnetischen Resonanzlinie, die sich aus dem Abstand zwischen den Extrema der differentiellen Absorptionskurve ergibt, beträgt 510 Oe; sie ist wesentlich kleiner als bei EuO (800 Oe).

Diese zusätzliche Verschärfung der EPR-Linie spricht für eine Erhöhung der Austauschwechselwirkung in $\text{Eu}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{O}$ im Vergleich zu EuO .

Die Verringerung des Gitterabstandes kann solch eine wesentliche Verstärkung der ferromagnetischen Austauschwechselwirkung in EuO durch Dotierung mit Gd nicht erklären. Aus den Werten [23] für die Verschiebung der Curie-Temperatur bei hydrostatischer Kompression folgt, dass die Verringerung des Gitterabstandes um 0,2% die Curie-Temperatur nur um einige Grad erhöhen kann. Die Ergebnisse von Untersuchungen der Verschiebung der Curie-Temperatur von $\text{Eu}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{O}$ in Abhängigkeit vom Druck bis zu 11 kbar zeigen einen linearen Anstieg an, mit einem Druckkoeffizienten $d\theta/dp = (4 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ Grad \cdot bar $^{-1}$. Eine Gegenüberstellung mit unserem Resultat an EuO [23] zeigt, dass, obgleich die Curie-Temperatur von $\text{Eu}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{O}$ fast zweimal grösser ist als bei EuO , ihre Druckabhängigkeit qualitativ und quantitativ mit der von EuO übereinstimmt.

Wenn man voraussetzt, dass in $\text{Eu}_{0,96}\text{Gd}_{0,04}\text{O}$ eine Superposition ferromagnetischer Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten magnetischen Momenten der Eu^{2+} - Ionen, die mit den Leitungselektronen nicht zusammenhängt, und einer indirekten Austauschwechselwirkung über Leitungselektronen stattfindet, so kann man daraus folgern, dass bei hydrostatischem Druck nur die Energie der Austauschwechselwirkung vom ersten Typ sich merkbar ändert.

Aus der Theorie folgt, dass die Abhängigkeit der indirekten Austauschwechselwirkung über Leitungselektronen vom Atomabstand viel schwächer sein muss, als für eine Austauschwechselwirkung zwischen lokalisierten Zuständen.

Die Resultate der elektrischen Messungen bei 293°K sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Elektrische Leitfähigkeit [$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	$\sim 10^2$
Koeffizient der Thermospannung bei 303°K [$\mu\text{V} \cdot \text{Grad}^{-1}$]	-124
Hall-Konstante [$\text{cm}^3 \cdot \text{Coulomb}^{-1}$]	$-1,8 \cdot 10^{-2}$
Hall-Beweglichkeit [$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \text{V}^{-1}$]	1,8

Das negative Vorzeichen des Koeffizienten der Thermospannung entspricht einer Leitfähigkeit des Oxids vom n -Typ. Die aus der Hall-Konstanten berechnete Konzentration der Leitungselektronen ist mit $3,4 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ kleiner als die Konzentration der Gd^{3+} -Ionen ($12,7 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$). Wahrscheinlich hängt dies mit dem Effekt einer teil-

weisen Kompensation der Ladungsträger wegen unkontrollierbaren Abweichungen von der Stöchiometrie oder anderer Störstellen zusammen. Bemerkenswert ist die niedrige Hall-Beweglichkeit der Leitungselektronen. Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und des Thermospannungskoeffizienten von $\text{Eu}_{0.96}\text{Gd}_{0.04}\text{O}$ entspricht einem halbmetallischen Charakter der Leitfähigkeit. Bei der Curie-Temperatur beobachtet man ein Maximum des elektrischen Widerstandes ($\rho_{\text{max}}/\rho_{293^\circ\text{K}} = 1,5$) und unterhalb der Curie-Temperatur bis zu 20°K ein verhältnismässig starkes Abfallen des elektrischen Widerstandes. Der Thermospannungskoeffizient wächst linear mit wachsender Temperatur und hat eine merkliche Unregelmässigkeit beim Curie-Punkt. Im ferromagnetischen Bereich und in der Nähe der Curie-Temperatur beobachtet man einen grossen Effekt negativen magnetischen Widerstandes ($\Delta\rho/\rho \gtrsim -2$). So verschwindet z. B. das oben erwähnte Maximum des elektrischen Widerstandes vollkommen bei $H = 20 \text{ kOe}$.

Diese Untersuchungen zeugen von einer im Oxid zusätzlich vorhandenen ferromagnetischen Austauschwechselwirkung über Leitungselektronen. Eine Gegenüberstellung der von uns erhaltenen experimentellen Ergebnisse mit vorhandenen Theorien für Metalle und Halbleiter [14, 19] ist sehr schwierig wegen der spezifischen elektrischen Eigenschaften des Oxides. Der durch die hohe Konzentration der Ladungsträger bedingte halbmetallische Charakter der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und des Thermospannungskoeffizienten weist auf eine Entartung der Leitungselektronen im untersuchten Oxid hin. Eine Abschätzung der effektiven Masse nach einer Formel für den Thermospannungskoeffizienten eines entarteten Halbleiters mit einem gewöhnlichen breiten Leitungsband ergibt den Wert $m^* = 3,5 m_0$. Dabei erweist sich aber, dass bei einer Hall-Beweglichkeit von $1,8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ und dem erhaltenen Wert der effektiven Masse die freie Weglänge kleiner ist als der Gitterabstand. Dieser Umstand stellt die Möglichkeit einer Anwendung des gewöhnlichen Bändermodells zur Interpretierung der elektrischen Eigenschaften des Oxids in Zweifel. Wahrscheinlich haben wir es hier mit einem entarteten Halbleiter zu tun, dessen Ladungsträger eine Beweglichkeit haben, die einem Bereich zwischen Breit- und Schmalband-Leitfähigkeit mit einer spezifisch kleinen Beweglichkeit entspricht. Dieser Zwischenbereich von 1 bis $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ist theoretisch weder in Bezug auf Transporterscheinungen, noch auf Austauschwechselwirkungen über Ladungsträger untersucht worden. Die entdeckten Effekte einer starken Kopplung zwischen den Ladungsträgern und dem magnetischen Zustand des Oxids (anomale elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft bei der Curie-Temperatur) sind offensichtlich durch Austauschwechselwirkungen zwischen Leitungselektronen und magnetischen Elektronen der $4f$ -Schale bedingt [27].

5. Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften halbleitender Ferromagnetika vom oben genannten Typ weisen auf die Existenz von Austauschwechselwirkungen lokalisierter magnetischer Momente über Leitungselektronen in diesen Stoffen hin. Theoretische Untersuchungen dieses Mechanismus wurden erst vor kurzem begonnen und erfordern die Kenntnis der Feinstruktur der Energiebänder konkreter Halbleiter. Insbesondere scheint uns die Frage von Interesse zu sein, in welchem Zusammenhang die oben untersuchte Austauschwechselwirkung über Leitungselektronen mit dem Mechanismus von Bloembergen und Rowland steht.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. H. JONKER, J. H. VAN SANTEN, *Physica* 16, 337, 599 (1950); 19, 120 (1953).
- [2] E. O. WOLLAN, W. C. KOCHLER, *Phys. Rev.* 100, 545 (1955).
- [3] G. H. JONKER, *J. appl. Phys.* 37(3), 1424 (1966).
- [4] F. K. LOTGERING, *Solid State Commun.* 2, 55 (1964).
- [5] R. R. HEIKES, T. R. MCGUIRE, R. J. HAPPEL, *Phys. Rev.* 121, 703 (1961); *J. appl. Phys.* 37 (Suppl.), 276 (1960).
- [6] F. HOLTZBERG, T. R. MCGUIRE, S. METHFESSEL, J. C. SUITS, *Phys. Rev. Lett.* 13(1), 18 (1964); *J. appl. Phys.* 37(3), 976 (1966).
- [7] M. J. FREISER, F. HOLTZBERG, T. R. MCGUIRE, S. METHFESSEL, *Bull. amer. Phys. Soc.* 10(1), 32 (1965).
- [8] M. W. SHAFER, T. R. MCGUIRE, *J. appl. Phys.* 39(2), 588 (1968).
- [9] C. ZENER, *Phys. Rev.* 82, 403 (1951); 83, 299 (1951); *J. Phys. Chem. Solids* 8, 26 (1959).
- [10] P. W. ANDERSON, H. HASEGAWA, *Phys. Rev.* 100, 675 (1955).
- [11] P. G. DE GENNES, *Phys. Rev.* 118, 141 (1960).
- [12] J. SMIT, *J. appl. Phys.* 37(3), 1445 (1966).
- [13] J. M. HONIG, *J. Chem. Educat.* 43(2), 76 (1966).
- [14] B. V. KARPENKO, A. A. BERDYSHEV, *FTT* 5, 3397 (1963).
- [15] A. A. BERDYSHEV, *FTT* 8(5), 1382 (1966).
- [16] J. F. JANAK, *J. Phys. Chem. Solids* 27, 1571 (1966).
- [17] J. R. CULLEN, E. CALLEN, A. H. LUTHER, *Phys. Rev.* 170, 733 (1968).
- [18] V. N. CONEV, *Der Mechanismus der Metall-Gas-Wechselwirkung* (Akad. Wissen. UdSSR 1964).
- [19] R. A. RUDERMAN, C. KITTEL, *Phys. Rev.* 96, 99 (1954); T. KASUYA, *Progr. theor. Phys.* 16, 45 (1956); K. YOSIDA, *Phys. Rev.* 106, 893 (1957); A. A. BERDYSHEV, B. V. KARPENKO, *FMM* 8, 330 (1959).
- [20] J. C. SUITS, *Bull. amer. Phys. Soc.* 8, 381 (1963); R. R. HEIKES, W. C. CHEN, *Physics* 1, 159 (1964); S. VON MOLNAR, S. METHFESSEL, *J. appl. Phys.* 38(3), 959 (1967).
- [20a] M. W. SHAFER, *J. appl. Phys.* 36, 1145 (1965).
- [21] G. BUSCH, P. JUNOD, O. VOGT, *Colloque Internat. Centre nat. rech. scient.*, No. 157, 325 (1967).
- [22] A. A. SAMOKHVALOV et al., *FTT* 9, 560, 706 (1967).
- [23] G. K. SOKOLOVA, K. M. DEMCHUK, K. P. RODIONOV, A. A. SAMOKHVALOV, *JETF* 49, 452 (1965).
- [24] C. F. GUERCHI, M. W. SHAFER, *J. appl. Phys.* 37, 1406 (1966).
- [25] N. BLOEMBERGEN, T. J. ROWLAND, *Phys. Rev.* 97, 1679 (1955).
- [26] S. V. VONSOVSKII, E. I. AGAFONOVA, *Jahrbuch, gewidmet dem 70jährigen Jubiläum von A. F. JOFFE*, *Akad. Wissensch. UdSSR* 92 (1951).
- [27] A. YANASE, T. KASUYA, *J. appl. Phys.* 39(2), 430 (1968).