

УДК 539.293 : 539.537

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МАНГАНИТАХ С УЗКОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНОЙ

Е. П. Свирина, Л. П. Шляхина

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Представлены новые, полученные авторами, результаты комплексного исследования магнитных и электрических свойств магнитных полупроводников на основе LaMnO_3 с замещением ионов Mn ионами 3d-металлов: Fe, Co, Ni. Обсуждаются также имеющиеся литературные данные для манганитов с различным замещением ионов La и Mn. Сделан вывод о том, что исследованные авторами манганиты являются магнитными полупроводниками с узкой запрещенной зоной, величина которой сравнима с величиной энергии обменного взаимодействия. Показано, что влияние обменной энергии на структуру энергетических зон носителей тока приводит к взаимосвязи магнитных и электрических свойств, аномальному поведению кинетических эффектов, переходу металл—полупроводник в ферромагнитной области при данной температуре с изменением состава и переходу металл—полупроводник в районе температуры Кюри.

1. Введение

Манганиты на основе LaMnO_3 с различным замещением ионов La ионами двухвалентных металлов, Ca, Ba, Pb, Sr и др. представляют собой обширный класс магнитоупорядоченных материалов, в которых обнаружена сильная взаимосвязь между электрическими и магнитными свойствами. Например, с увеличением концентрации двухвалентного металла растут температура Кюри и намагниченность, а полупроводниковый характер проводимости в LaMnO_3 меняется на металлический. При более высоких концентрациях замещающих ионов температура Кюри и намагниченность уменьшаются, манганиты переходят из ферро- в антиферромагнитное состояние и электропроводность снова становится полупроводниковой. Кроме этого, было обнаружено, что в районе точки Кюри при переходе из ферромагнитной области температур в парамагнитную металлический характер проводимости меняется на полупроводниковый, т. е. наблюдается переход металл—полупроводник [1—3].

Первые исследования физических свойств манганитов проводились в основном на поликристаллических образцах. Было установлено, что магнитные и электрические свойства зависят от состава, температуры и структуры. Для объяснения магнитных свойств были использованы теоретические представления о косвенном обменном взаимодействии и механизме двойного обмена Зинера [4]. При этом сделано предположение, что за магнитные и электрические свойства ответственна одна и та же группа электронов.

В последующих работах при использовании монокристаллических манганитов на основе $\text{La}_{0,60}\text{Pb}_{0,40}\text{MnO}_3$ с различным замещением ионов Mn ионами 3d-металлов (Fe, Co, Ni) был обнаружен не только переход металл—полупроводник с изменением температуры в районе точки Кюри, но и переход металл—полупроводник в ферромагнитной области температур в зависимости от состава [5—7].

Было показано, что эти манганиты относятся к магнитным полупроводникам с узкой запрещенной зоной, сравнимой по величине с энергией обменного взаимодействия [8]. Обнаруженные аномалии кинетических эффектов в манганитах были объяснены влиянием обменной энергии на структуру энергетических зон носителей тока.

Особый интерес имеют работы по комплексному исследованию магнитных свойств и кинетических эффектов на одних и тех же образцах монокристаллических манганитов как в ферро-, так и в парамагнитных областях температур. До сих пор нет полной ясности в том, в какой степени $3d$ -электроны ответственны за электропроводность и какова роль магнитного вида рассеяния в районе температуры Кюри и в области парапроцесса, неясно, выполняется ли закон Кюри—Вейса в парамагнитной области. Выяснение этих и других вопросов необходимо для дальнейшего развития физики магнитных полупроводников.

Практический интерес к манганитам с узкой запрещенной зоной связан с возможностью варьировать концентрацию носителей тока путем изменения магнитного поля, температуры и состава.

В данной работе ставилась задача выяснения физических причин, приводящих к взаимосвязи магнитных и электрических свойств манганитов. Основой настоящего обзора являются результаты, полученные авторами за последние десять лет.

2. Магнитные и электрические свойства манганитов при замещении ионов La ионами Ca, Sr, Pb и др.

Манганиты на основе LaMnO_3 имеют структуру перовскита (рис. 1) [9]. Идеальная структура перовскита является кубической с двумя простыми подрешетками катионов А и В. Катионы А (La^{3+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} и др.) большего радиуса расположены в центре куба, В-катионы (Mn^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} , Co^{3+} и др.) имеют меньший

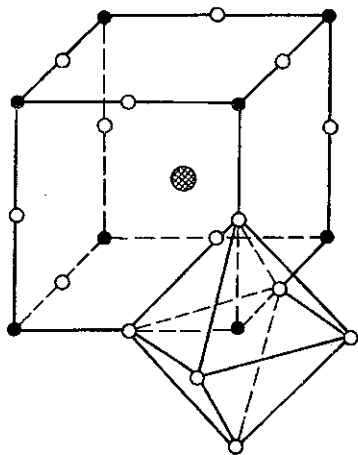


Рис. 1

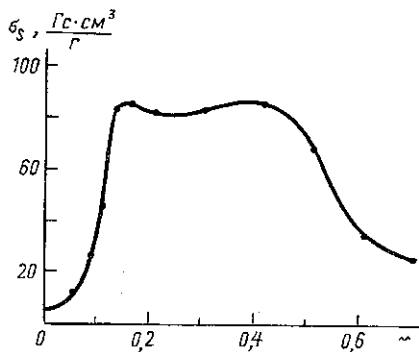


Рис. 2

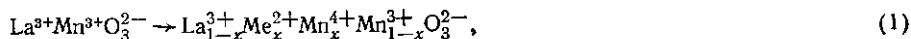
Рис. 1. Структура кристаллической решетки перовскита: заштрихованный кружок — А-катионы, черные кружки — В-катионы, светлые — анионы кислорода

Рис. 2. Зависимость намагниченности насыщения σ_s от x для системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

радиус и находятся в узлах куба. Ионы кислорода (анионы) размещены в серединах двенадцати ребер куба. Видно, что каждый В-катион окружен кубом из восьми А-катионов и октаэдром из шести анионов кислорода. В действительности кубическая симметрия реализуется крайне редко. В большинстве случаев имеют место ромбические или ромбоэдрические искажения, которые устраняются с помощью различных замещений А- или В-катионов, а также с помощью термообработки [10, 11].

При исследовании магнитных свойств было установлено, что LaMnO_3 является антиферромагнетиком со слабым магнитным моментом. Магнитные моменты ионов Mn^{3+} упорядочены ферромагнитно вдоль направления $[010]$ в плоскостях (110) . Взаимодействие между этими плоскостями антиферромагнитно. Вдоль направления $[001]$ обнаружен слабый ферромагнитный момент [12, 13].

При частичном замещении ионов La^{3+} ионами Me^{2+} в соответствии с электрической нейтральностью образуются соединения по следующей схеме:



где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ и др. Такое замещение приводит к существенным изменениям магнитных и электрических свойств манганитов. Известно, что незамещенные манганиты представляют собой полупроводники с электросопротивлением от 10 до 10^4 Ом·см при комнатной температуре [14, 15]. Твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ при малых x являются полупроводниками p -типа, в области значений x от 12% до 42% имеют металлический характер проводимости с электросопротивлением $\rho \sim 10^{-2}$ Ом·см. При более высоких значениях x манганиты, содержащие Sr, становятся полупроводниками n -типа. На рис. 2 представлена зависимость намагниченности насыщения σ_s от процентного содержания Sr^{2+} для манганитов с замещением ионов La^{3+} ионами Sr^{2+} при температуре $T = 20,4$ К. Аналогичным образом изменяются физические свойства соединений с замещением La другими двухвалентными ионами. На рис. 3 приведены за-

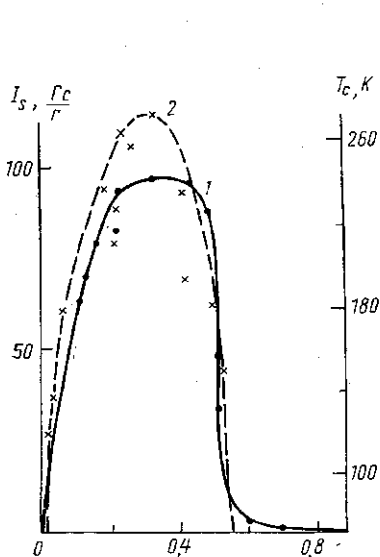


Рис. 3

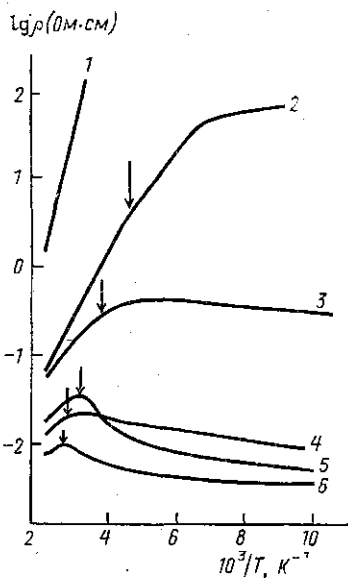


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость спонтанной намагниченности (1) и температуры Кюри (2) от состава при 90 К в соединении $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления различных составов системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: $x = 0$ (1); 0,1 (2); 0,5 (3); 0,4 (4); 0,2 (5) и 0,3 (6). Стрелками указаны температуры Кюри

висимости спонтанной намагниченности и температуры Кюри от состава соединений $\text{LaMnO}_3 - \text{CaMnO}_3$. Видно, что максимальные значения как σ_s , так и T_c , наблюдаются в интервале концентраций $0,25 < x < 0,4$, причем в этом интервале концентраций значения σ_s , рассчитанные в предположении только спинового магнетизма ионов Mn, совпадают с экспериментальными. Отсутствие орбитального вклада в магнитный момент подтверждается также экспериментальными значениями g -фактора. Для $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$ значение g -фактора лежит в интервале 1,99—2,05 [15].

На рис. 4 приведена температурная зависимость электросопротивления для различных составов системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Видно, что в районе температуры Кюри имеет место anomalous поведение кривых $\lg \rho(1/T)$: температурный коэффициент $\Delta \rho / \Delta T$ положителен в ферромагнитной области температур и отрицателен — в парамагнитной. Такое изменение знака температурного коэффициента электросопротивления было названо переходом металл—полупроводник [16].

На образцах системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ были проведены также измерения коэффициента термоэдс α . Для образцов с малым содержанием ионов Sr^{2+} коэффициент α

имеет положительный знак (проводимость p -типа), а для образцов с большим содержанием стронция — отрицательный (проводимость n -типа). В районе промежуточных концентраций коэффициент α меняет знак. Изменение знака α с ростом температуры указывает на наличие двух типов носителей тока в этих манганитах.

Впервые магнитные и электрические свойства монокристаллических манганитов были исследованы на системе $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ [17—19]. Измерения проводились в интервале температур от 4,2 до 800 К. Установлено, что для концентраций Pb $0,25 < x < 0,45$ образцы являются ферромагнитными и их температуры Кюри лежат в интервале от 315 до 350 К.

На рис. 5 представлены экспериментальные кривые температурной зависимости электросопротивления ρ для различных составов [2]. Отметим, что в работе [2] электросопротивление в парамагнитной области при температурах $T \gg T_c$ не исследовалось. В связи с этим механизм электропроводности и причина изменения характе-

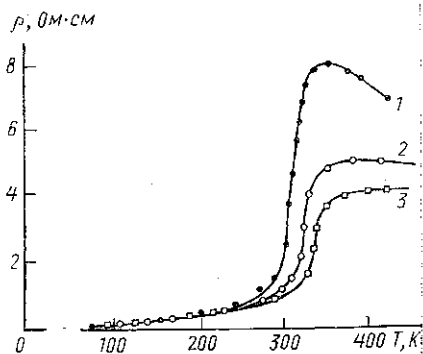


Рис. 5

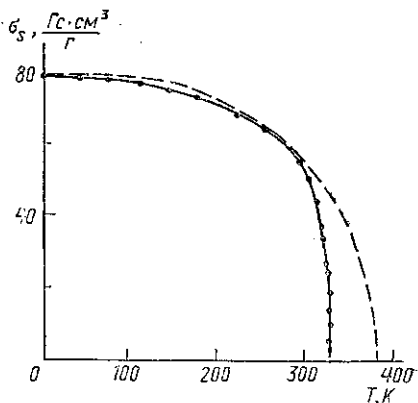
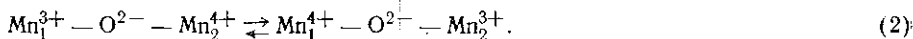


Рис. 6

Рис. 5. Температурная зависимость удельного электросопротивления для системы $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$: $x=0,26$ (1); $0,31$ (2) и $0,40$ (3)

Рис. 6. Температурная зависимость спонтанной намагниченности образца $\text{La}_{0,69}\text{Pb}_{0,31}\text{MnO}_3$: точки — эксперимент, штриховая кривая — функция Бриллюэна, сплошная — учет s - d -обменного взаимодействия

ра проводимости в районе температуры Кюри оставались невыясненными. Магнитные свойства манганитов, как и других магнитных оксидов, описываются с помощью механизмов косвенного обменного взаимодействия. В манганитах LaMnO_3 при замещении ионов La двухвалентными ионами появляется соответствующее количество ионов Mn^{4+} . Ионы Mn^{3+} и ионы Mn^{4+} занимают эквивалентные кристаллографические позиции. Для таких веществ разработан особый механизм косвенного обменного взаимодействия, названный двойным обменом Зинера [4]. В этом случае происходит непрерывное чередование конфигураций по схеме



Ориентация спина электрона при переходе от одного катиона Mn к другому не меняется, а наличие двойного обменного взаимодействия приводит к ферромагнитному упорядочению ионов Mn .

Взаимодействие ионов различных элементов в оксидных соединениях обычно объясняется механизмом Крамерса—Андерсена [20, 21]. В соединениях $\text{La}_x^{3+}\text{Me}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{4+}\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{O}_3$ учитываются в основном три вида косвенных обменных взаимодействий: $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$ и $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$. Наилучшее согласие теоретических и экспериментальных данных по намагниченности в работе [10] было получено при следующих величинах энергии косвенного обменного взаимодействия, выраженных в единицах температуры:

- 225 К для $\text{Mn}^{4+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$,
- +180 К для $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{3+}$,
- +760 К для $\text{Mn}^{3+} - \text{O} - \text{Mn}^{4+}$.

Из приведенных данных следует, что наличие достаточного количества пар Mn^{3+} и Mn^{4+} должно приводить к ферромагнитному типу упорядочения. Действительно, при замещении ионов Mn^{3+} ионами двухвалентного металла возрастает число пар Mn^{3+} и Mn^{4+} , растут температура T_c и намагниченность σ_s (рис. 2, 3). При дальнейшем росте концентрации ионов Mn^{4+} намагниченность резко падает, что обусловлено влиянием отрицательного косвенного обменного взаимодействия $Mn^{4+}-O-Mn^{4+}$.

Наличие в манганитах как отрицательного, так и положительного косвенных обменных взаимодействий могло бы приводить к неколлинеарности магнитных моментов ионов. Однако это не подтверждается экспериментально, поскольку рассчитанные значения спонтанной намагниченности σ_s при $T=0$ К, в предположении полной поляризации спинов электронов, совпадают с экспериментальными. В табл. 1 представлены значения температур Кюри и намагниченности монокристаллов $La_{1-x}Pb_xMnO_3$ $Mn_x^{2+}O_3$ [17].

Таблица 1

Температура Кюри и спонтанная намагниченность манганитов $La_{1-x}Pb_xMnO_3$

x	Значения намагниченности (в Гс·см ² /г) при T = 0 К		Температура Кюри (в К), определенная по методу Белова [22]
	теория	эксперимент	
0,23	80,5	80,4	318,5
0,31	78,5	78,8	330,5
0,38	75,6	77,6	340
0,40	74,6	77,2	348,5
0,44	73,2	74,8	350

На рис. 6 приведена зависимость спонтанной намагниченности образца $La_{0,69}Pb_{0,31}MnO_3$. Видно, что вблизи температуры Кюри ($0,9 < T/T_c < 1$) кривая $\sigma_s(T)$ не описывается функцией Бриллюэна в отличие от обычных ферромагнетиков. Следует отметить, что теоретическая кривая $\sigma_s(T)$, рассчитанная по теории молекулярного поля при учете наличия s-d-обменного взаимодействия (в случае, когда величина s-d-обменного взаимодействия больше энергии Ферми), удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 6) [17]. Отсюда следует, что исследованные манганиты относятся к материалам с достаточно сильным s-d-взаимодействием, что обуславливает взаимосвязь электрических и магнитных свойств [9, 23]. Поэтому для более детального изучения механизма электропроводности в манганитах необходимо проводить исследование электрических свойств не только в ферромагнитной, но и в парамагнитной области.

Известно, что в парамагнитной области температур основным видом рассеяния является рассеяние на магнитных неоднородностях, которое почти не зависит от температуры. В связи с этим температурная зависимость электропроводности в основном определяется изменением концентрации носителей тока.

В ферромагнитной области температур электропроводность магнитоупорядоченных материалов зависит не только от концентрации носителей тока, но и от их рассеяния на магнитных неоднородностях, существенным образом меняющегося с температурой (особенно в районе температуры Кюри).

Впервые исследование электрических свойств в ферро- и парамагнитной области в манганитах было проведено в работе [5]. (рис. 7). Видно, что максимумы $\Delta\rho/\rho$ и $\Delta\alpha$ соответствуют температуре Кюри (~290 К), определенной методом термодинамических коэффициентов [22]. С повышением температуры в парамагнитной области коэффициент α меняет знак и наблюдается аналогия в температурной зависимости коэффициента термоэдс α и электросопротивления ρ (см. кривую $\rho(T)$). Видно, что в районе температуры Кюри имеет место переход металл-полупроводник. В парамагнитной области сохраняется полупроводниковый характер электропроводности (с энергией активации $\Delta E_p \sim 0,05$ эВ) при всех исследованных температурах (до 800 К).

В настоящей работе результаты эксперимента обсуждаются на основе учета магнитного вида рассеяния носителей тока и достаточно сильного s-d-обменного взаимодействия. Сделан вывод, что исследованный манганит относится к вырожденным магнитным полупроводникам с узкой запрещенной зоной.

3. Магнитные и электрические свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ при замещении Mn ионами 3d-металлов (Fe, Ni, Co)

Замещение ионов Mn ионами других 3d-элементов должно приводить к изменению эффективного обменного взаимодействия в манганитах. В работах [6, 8, 24, 25] ставилась задача исследования влияния обменного взаимодействия на электрические и магнитные свойства манганитов.

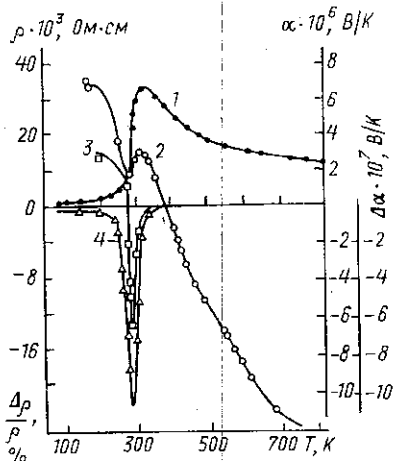


Рис. 7

Рис. 7. Температурная зависимость электросопротивления ρ (1), коэффициента термоздс α (2), термомагнитного эффекта $\Delta\alpha$ (3), магнетосопротивления $\Delta\rho/\rho$ (4) для монокристаллического манганита $\text{La}_{0,71}\text{Pb}_{0,29}\text{MnO}_3$

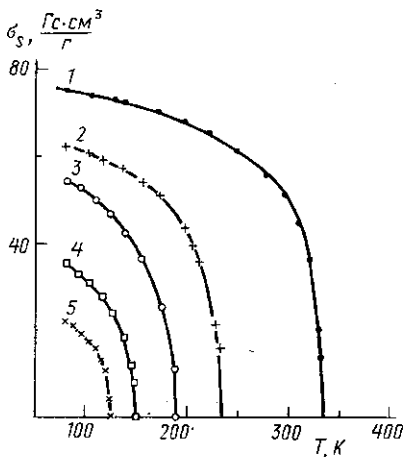


Рис. 8

Рис. 8. Температурная зависимость спонтанной намагниченности для системы $\text{La}_{0,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$: $y=0$ (1); 0,1 (2); 0,13 (3); 0,22 (4) и 0,24 (5)

Следует отметить, что замещение 3d-ионами проводилось в тех манганитах, концентрация ионов Pb в которых соответствует ферромагнитному упорядочению и металлическому характеру проводимости: $\text{La}_{0,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Mn}_{1-y}\text{Me}_y\text{O}_3$ (где $\text{Me}=\text{Fe, Ni, Co}$).

При замещении ионов Mn ионами 3d-металлов наряду с двойным обменным взаимодействием $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ появляются обменные взаимодействия $\text{Mn}-\text{O}-\text{Me}$, $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}$. В зависимости от их знаков и величин эти взаимодействия дают различный вклад в намагниченность. На рис. 8 приведены температурные зависимости спонтанной намагниченности для составов, в которых ионы Mn замещены ионами Fe. Спонтанная намагниченность определялась методом экстраполяции $\sigma(H)$ к значению магнитного поля $H=0$, а вблизи температуры Кюри — методом термодинамических коэффициентов [22].

Установлено, что с увеличением концентрации замещающих ионов Fe, Ni, Co температура Кюри и спонтанная намагниченность уменьшаются. При этом следует отметить, что замещение ионов Mn ионами Co и Ni в меньшей степени понижает температуру Кюри и намагниченность по сравнению с замещением ионами Fe.

При одном и том же значении y число пар ионов $\text{Mn}^{3+}-\text{Mn}^{4+}$ остается постоянным, поэтому разницу в значениях T_c для систем с замещением ионами Fe, с одной стороны, и ионами Co и Ni — с другой,

можно понять, учитывая, что обменные взаимодействия $Mn^{3+} - O - Fe^{3+}$ и $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$ имеют отрицательный знак, в то время как взаимодействия ионов Mn^{3+} с ионами Co и Ni положительны. Кроме того, наличие отрицательного обменного взаимодействия ионов Fe с ионами Mn приводит к антиферромагнитному упорядочению Fe по отношению к ионам Mn в манганитах [26]. Значения намагниченности при 0 К, рассчитанные в предположении чисто спинового магнетизма ионов

Таблица 2

Температура Кюри и спонтанная намагниченность манганитов $La_{0,56}Pb_{0,44}Mn_{1-y}Fe_yO_3$ [27]

y	T_c, K	$\sigma(0)$ (эксперимент), Гс·см ³ /г	$\sigma(0)$ (теория), Гс·см ³ /г
0	350	74,8	73,2
0,03	252	61,9	67,5
0,10	220	52,1	54,6
0,17	176	40,7	41,7

Fe и Mn и их антиферромагнитного упорядочения, удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами (табл. 2 [27]). Антиферромагнитным упорядочением ионов Fe по отношению к ионам Mn объясняется также более резкое уменьшение намагниченности в случае замещения ионами Fe по сравнению с замещением ионами Co и Ni .

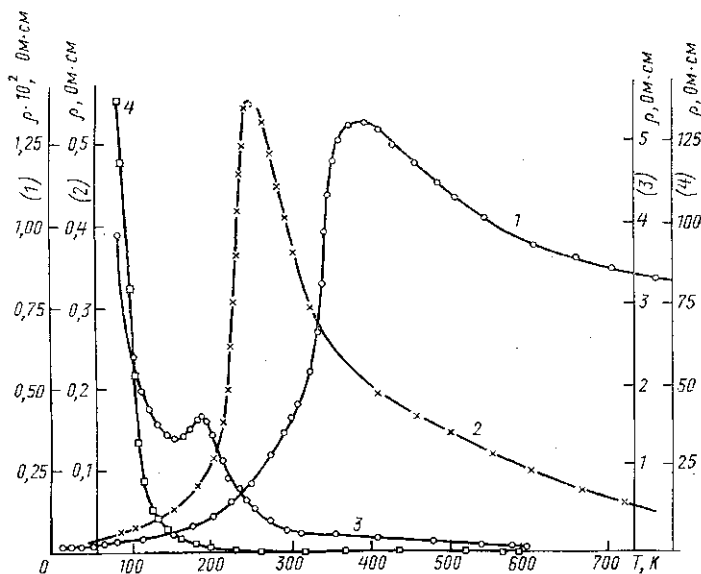


Рис. 9. Температурная зависимость электросопротивления ρ для системы $La_{0,56}Pb_{0,44}Mn_{1-y}Fe_yO_3$: $y=0$ (1); 0,10 (2); 0,13 (3) и 0,17 (4)

На рис. 9, 10 показана температурная зависимость электросопротивления для образцов с различным содержанием ионов Fe , Co . Видно, что в ферромагнитной области манганиты с малым значением y имеют металлический тип проводимости, так же как и состав с $y=0$. В парамагнитной области температур все исследованные составы обладают полупроводниковой проводимостью. При больших значениях y (напр.,

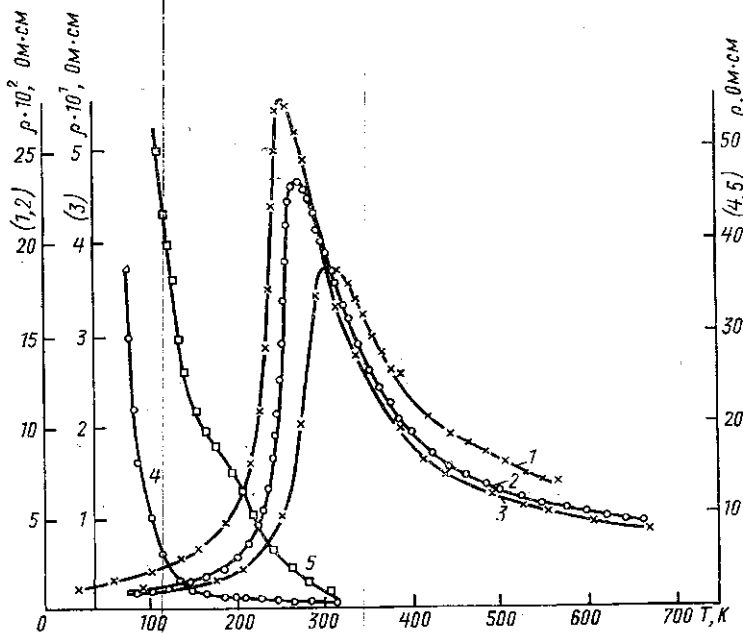


Рис. 10. Температурная зависимость электросопротивления ρ для системы $\text{La}_{0.60}\text{Pb}_{0.40}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$: $y = 0,03$ (1); $0,08$ (2); $0,12$ (3); $0,26$ (4) и $0,31$ (5)

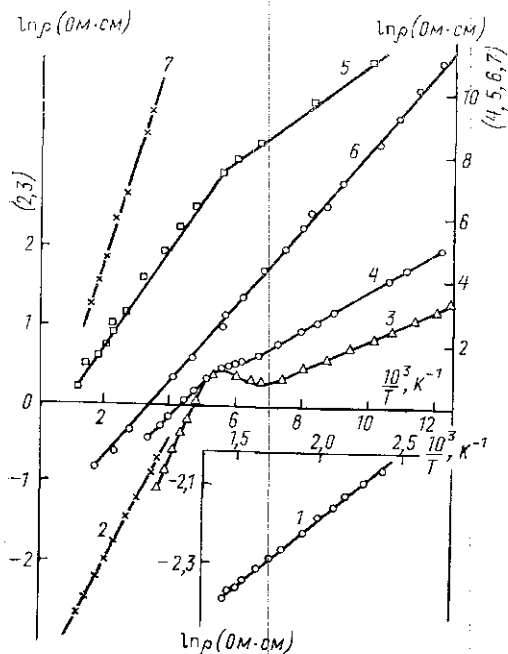


Рис. 11. Зависимость $\ln \rho$ от $1/T$ для системы $\text{La}_{0.60}\text{Pb}_{0.40}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$: $y = 0$ (1); $0,1$ (2); $0,13$ (3); $0,17$ (4); $0,22$ (5); $0,24$ (6) и $0,37$ (7)

составы с $\text{Fe}_{0.17}$, $\text{Co}_{0.26}$ и $\text{Ni}_{0.25}$) электропроводность имеет полупроводниковый характер не только в парамагнитной, но и в ферромагнитной области.

Из анализа экспериментальных данных следует, что замещение ионов Mn ионами 3d-металлов приводит к изменению характера электропроводности в ферромагнитной области.

Энергия активации процесса электропроводности определялась из прямых $\ln \rho (1/T)$ (см. рис. 11). Полупроводниковый характер проводимости в парамагнитной области подтверждается результатами измерения термоэдс. На рис. 12 представлена температурная зависимость коэффициента термоэдс α для соединений с замещением ионов Mn ионами Fe. В парамагнитной области отрицательная составляющая коэффициента α возрастает с увеличением темпера-

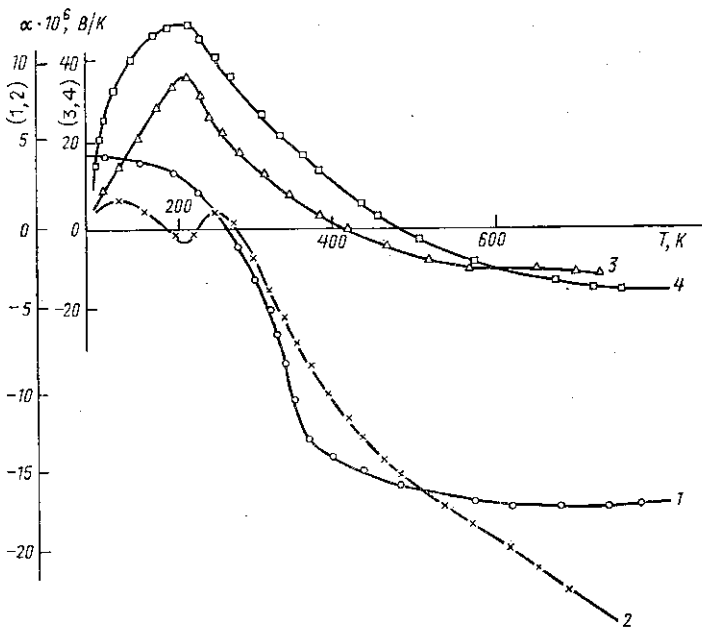


Рис. 12. Температурная зависимость коэффициента термоэдс α состава $\text{La}_{0,60}\text{Pb}_{0,40} \cdot \text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$: $y=0$ (1); 0,10 (2); 0,13 (3) и 0,17 (4)

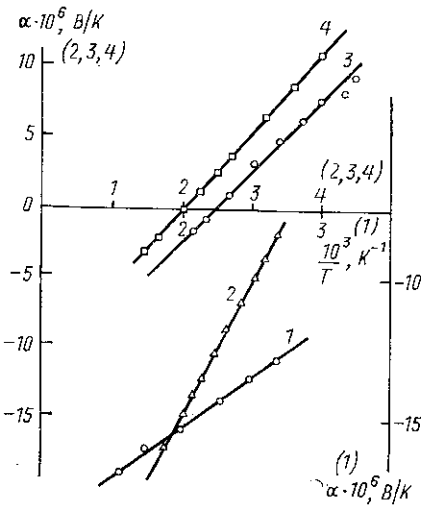


Рис. 13

Рис. 13. Зависимость коэффициента термоэдс α от $1/T$ для системы $\text{La}_{0,60}\text{Pb}_{0,40} \cdot \text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$: $y=0$ (1); 0,10 (2); 0,13 (3) и 0,17 (4)

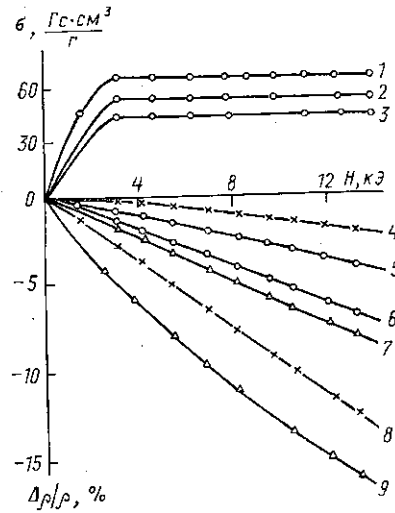


Рис. 14

Рис. 14. Изотермы намагниченности и гальваномагнитного эффекта для монокристаллического манганита $\text{La}_{0,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Mn}_{0,82}\text{Ni}_{0,18}\text{O}_3$: $T=78$ (1); 139 (2); 173 (3); 275 (4); 83 (5); 148 (6); 170 (7); 245 (8) и 224 К (9)

туры, при этом α , как и $\ln \rho$, линейно зависит от $1/T$ (рис. 13), что характерно для полупроводниковой проводимости.

Поскольку в парамагнитной области рассеяние на магнитных неоднородностях слабо зависит от температуры, можно считать, что температурные зависимости ρ и α в парамагнитной области обусловлены в основном изменением концентрации носителей тока, а не их подвижности. Значение энергии активации ΔE_α , рассчитанное из температурной зависимости $\alpha(1/T)$, по порядку величины совпадает со значением энергии активации, определенным из температурной зависимости электросопротивления ρ . Например, для состава с $\text{Fe}_{0,1}$ $\Delta E_\alpha = 0,01$ эВ и $\Delta E_\rho = 0,07$ эВ, для состава с $\text{Ni}_{0,19}$ $\Delta E_\alpha = 0,01$ эВ и $\Delta E_\rho = 0,08$ эВ.

С учетом того факта, что с увеличением температуры электросопротивление падает и отрицательная составляющая коэффициента термоэдс α растет, в работах [25, 28] сделан вывод, что за температурную зависимость ρ и α в парамагнитной области в исследованных материалах ответственно возрастание концентрации электронов проводимости.

Результаты исследования магнитных и электрических свойств манганитов $\text{La}_{0,60}\text{Pb}_{0,40}\text{MnO}_3$ при замещении ионов Mn ионами Fe, Co и Ni приведены в табл. 3—5.

Таблица 3
Магнитные и электрические свойства монокристаллических манганитов $\text{La}_{0,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$

y	T_c , К	σ_s , Гс·см ² /г	ΔE_ρ , эВ ($T > T_c$)	ΔE_ρ , эВ ($T < T_c$)	ρ , Ом·см при 78 К
0	335	80	0,04		$5 \cdot 10^{-4}$
0,10	235	55	0,07		$2 \cdot 10^{-2}$
0,13	185	50	0,08	0,02	7
0,17	175	40	0,10	0,05	$1,7 \cdot 10^2$
0,22	140	25	0,11	0,08	$8 \cdot 10^3$
0,24	125		0,11	0,11	10^5

Таблица 4
Магнитные и электрические свойства монокристаллических манганитов $\text{La}_{0,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_3$

y	T_c , К	σ_s , Гс·см ² /г	ΔE_ρ , эВ ($T > T_c$)	ΔE_ρ , эВ ($T < T_c$)	ρ , Ом·см при 78 К
0	335	80	0,04		$5 \cdot 10^{-4}$
0,14	242	63	0,08		$3 \cdot 10^{-2}$
0,19	215	66	0,08		$3 \cdot 10^{-1}$
0,25	205		0,08	0,04	70

В работе [29] результаты эксперимента обсуждаются с использованием теории, разработанной для магнитных полупроводников с учетом s — d -обменного взаимодействия [30]. Согласно этой теории электросопротивление ρ определяется соотношением

$$1/\rho = en_0\mu_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta E_0}{kT} \right\} \left(C_+ \exp \left\{ \frac{\gamma I}{kT} \right\} + C_- \exp \left\{ -\frac{\gamma I}{kT} \right\} \right). \quad (3)$$

Здесь n_0 — число состояний в полосе проводимости, μ_0 и ΔE_0 — подвижность и энергия активации без учета подмагничивания носителей.

Магнитные и электрические свойства монокристаллических манганитов
 $\text{La}_{0,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$

y	T_c , К	σ_s , Гс·см ² /г	ΔE_p , эВ ($T > T_c$)	ΔE_p , эВ ($T < T_c$)	ρ , Ом·см при 78 К
0	335	80	0,04		$0,5 \cdot 10^{-3}$
0,03	276		0,06		$1 \cdot 10^{-2}$
0,08	255	75	0,07		$1 \cdot 10^{-2}$
0,12	240	70	0,07		$1 \cdot 10^{-2}$
0,26	200	66	0,09	0,04	$2 \cdot 10^2$
0,31	195		0,10	0,04	$3 \cdot 10^2$
0,40	193		0,11	0,05	$6 \cdot 10^2$

C_+ и C_- — коэффициенты, учитывающие зависимость подвижности от намагниченности, $\gamma = \sigma_{st}/\sigma_{s0}$ — отношение спонтанных намагниченностей при температурах T и 0 К, I — константа обменного взаимодействия, k — постоянная Больцмана, e — заряд электрона.

При $\gamma I \gg kT$ соотношение (3) записывается в виде [25]

$$\frac{i}{\rho} = en_0 \mu_0 C_+ \exp \left\{ -\frac{\Delta E_p}{kT} \right\}, \quad (4)$$

где

$$\Delta E_p = \Delta E_0 - \gamma I, \quad (5)$$

ΔE_p — экспериментально определяемая энергия активации процесса электропроводности. Величина ΔE_p с точностью до температурной зависимости подвижности равна половине ширины запрещенной зоны.

В парамагнитной области, где $\sigma_s = 0$, $\gamma I = 0$ и $\Delta E_p = \Delta E_0$, значения ΔE_0 представлены в таблицах как ΔE_p при $T > T_c$. Вклад члена γI в ΔE_p в ферромагнитной области объясняет уменьшение энергии активации при переходе через точку Кюри, наблюдаемое экспериментально (см. табл. 3—5). Если величина обменной энергии γI сравнима с ΔE_0 , то ΔE_p может обращаться в нуль, и проводимость приобретает металлический характер при $T < T_c$, что имеет место для составов с $\text{Fe}_{0,10}$, $\text{Ni}_{0,19}$, $\text{Co}_{0,12}$ и др. В парамагнитной области величина ΔE_0 меньше или равна энергии обменного взаимодействия γI . С помощью соотношения (5) объясняется и переход металл—полупроводник в ферромагнитной области с изменением состава манганитов. Действительно, при введении большего количества ионов Fe, Co и Ni уменьшается константа обменного взаимодействия I , о чем свидетельствует понижение температуры Кюри (см. табл. 3—5). В этом случае произведение γI становится меньше величины ΔE_0 , и поэтому энергия активации процесса электропроводности в ферромагнитной области $\Delta E_0 \neq 0$ и полупроводниковый характер проводимости сохраняется при $T < T_c$. Однако в этих составах влияние обменной энергии γI приводит к увеличению ΔE_p при переходе через T_c , что также находится в соответствии с формулой (5). В работе [29] делается вывод о том, что манганиты относятся к магнитным полупроводникам с узкой запрещенной зоной, сравнимой по величине с энергией обменного взаимодействия, и что полупроводниковые свойства этих материалов усиливаются по мере замещения ионов Mn ионами Fe, Co и Ni. В этой работе впервые было рассмотрено влияние обменной энергии на структуру энергетических зон носителей тока.

4. Аномалии гальвано- и термомагнитных эффектов в манганитах

Экспериментально был обнаружен ряд аномалий в поведении кинетических эффектов и намагниченности манганитов в районе температуры Кюри, например переход металл—полупроводник с изменением температуры, наличие максимума в кривой $\rho(T)$ (см. рис. 9, 10), изменение энергии активации ΔE_a при переходе из парамагнитной в ферромагнитную область в случае полупроводниковой проводимости манганита (см. рис. 11), наличие резких максимумов $\Delta\rho/\rho$ - и $\Delta\alpha$ -эффектов (см. рис. 7), величины которых значительно превышают максимальные значения этих эффектов в металлических ферромагнетиках, а также более резкое падение спонтанной намагниченности σ_s при подходе к температуре Кюри по сравнению с изменением функции Бриллюэна (см. рис. 6). Отмеченные и другие особенности манганитов позволяют считать, что в этих материалах, которые являются магнитными полупроводниками с узкой запрещенной зоной, имеет место влияние обменной энергии на ширину запрещенной зоны и поэтому поведение кинетических эффектов существенно зависит от величины магнитного поля и температуры.

В работе [8] авторы обращают внимание на отсутствие насыщения в полевой зависимости гальваномагнитного эффекта (рис. 14). Такое поведение $\Delta\rho/\rho$ -эффекта объясняется тем, что рост истинной намагниченности с увеличением магнитного поля в области парапроцесса приводит к увеличению коэффициента γ в соотношении (5), т. е. к уменьшению ширины запрещенной зоны за счет возрастания обменной энергии γI .

Действительно, из формулы (4) следует, что в области парапроцесса, где $\sigma_{ST} = \sigma_{ST/H=0} + \chi \Delta H$ (χ — восприимчивость парапроцесса), изменение электросопротивления

$$\Delta\rho \sim \exp\left\{-\frac{\chi T}{\sigma_{s0} k T}\right\} \Delta H.$$

При малой величине показателя степени экспоненты можно считать, что

$$\Delta\rho \sim \frac{\chi T}{\sigma_{s0} k T} \Delta H. \quad (6)$$

Магнитная восприимчивость χ , рассчитанная из соотношения (6) с использованием экспериментальных результатов по $\Delta\rho/\rho(H)$, представленных на рис. 14, и независимо по кривым намагничивания $\sigma(H)$ в области парапроцесса, взятых при одной и той же температуре, имеет один и тот же порядок величины ($\chi \sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$). Таким образом, исследование полевой зависимости гальваномагнитного эффекта в области парапроцесса позволило авторам сделать вывод, что уменьшение электросопротивления в области парапроцесса происходит не только за счет изменения рассеяния, но и за счет изменения концентрации носителей тока.

В этих работах также установлено, что в манганитах продольный и поперечный гальваномагнитный эффекты имеют отрицательный знак и совпадают по величине. При этом для кривых $\Delta\rho/\rho(H)$ характерно отсутствие спонтанных составляющих, что, по-видимому, обусловлено относительно малой величиной спин-орбитального взаимодействия [23].

С изменением концентрации носителей тока также связаны аномально большие величины гальваномагнитного эффекта в районе тем-

пературы Кюри ($\Delta\rho/\rho$ достигает 40%) и максимум термомагнитного эффекта $\Delta\alpha$ в этой области температуры. Впервые измерение термомагнитного эффекта в манганитах было проведено в работе [5] на монокристалле $\text{La}_{0,71}\text{Pb}_{0,29}\text{MnO}_3$. Было показано, что кривые $\Delta\alpha(H)$ и $\Delta\alpha(T)$ аналогичны соответствующим зависимостям для гальваномагнитного эффекта. Позднее в работе [31] было проведено более детальное исследование гальвано- и термомагнитного эффектов и было установлено, что аномалии $\Delta\alpha$ в районе температуры Кюри определяются аномалиями $\Delta\rho/\rho$ -эффекта в этой области температур.

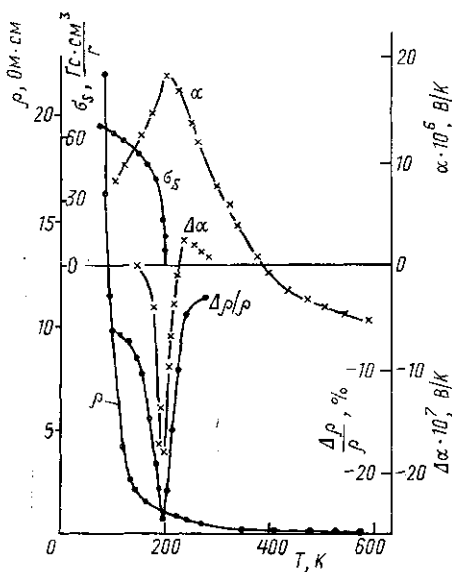


Рис. 15

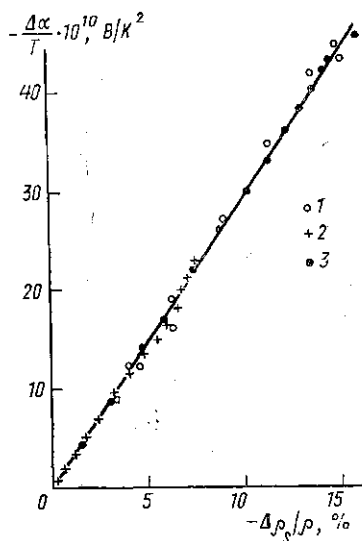


Рис. 16

Рис. 15. Температурные зависимости электросопротивления ρ , спонтанной намагниченности σ_s , коэффициента термоэдс α , гальвано- ($\Delta\rho/\rho$) и термомагнитного ($\Delta\alpha$) эффектов состава с $\text{Co}_{0,26}$

Рис. 16. Зависимость $\Delta\alpha/T$ от $\Delta\rho_s/\rho$ при различных температурах и постоянном поле 14 кЭ (1) и зависимости $\Delta\alpha/T(H)$ и $\Delta\rho_s/\rho(H)$ при $T=356,7$ К (2) и 340,3 К (3)

На рис. 15 представлены результаты комплексного исследования намагниченности и кинетических эффектов состава $\text{La}_{0,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Mn}_{0,74}\text{Co}_{0,26}\text{O}_3$. Из рис. 15 видно, что кривая $\Delta\alpha(T)$ аналогична кривой $\Delta\rho/\rho(T)$. Для объяснения результатов эксперимента использовалось теоретическое соотношение работы [32], согласно которому коэффициент термоэдс α в ферромагнитных металлах вблизи температуры Кюри равен

$$\alpha = \frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} \left(\frac{3}{2} + r_{ph} \frac{\rho_{ph}}{\rho} + r_s \frac{\rho_s}{\rho} + r'_s \frac{\rho_s}{\rho} \right). \quad (7)$$

Здесь E_F — энергия Ферми; k — постоянная Больцмана, ρ_{ph} и ρ_s — фононный и спиновый вклады в электросопротивление; ρ ; r_{ph} и r_s — параметры, характеризующие соответствующие механизмы рассеяния; r'_s — величина, зависящая от некоторой осциллирующей убывающей

функции $F(X_i)$, где $X_i=2k_F R_i$ (k_F — фермиевский волновой вектор, R_i — расстояние между ближайшими соседями).

Из этой формулы вытекает следующее выражение для термомагнитного эффекта в магнитоупорядоченных веществах:

$$\Delta\alpha = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e E_F} r_m \frac{\Delta\rho_s}{\rho}, \quad (8)$$

где $r_m = r_s + r_s'$.

Поскольку в магнитоупорядоченных материалах магнитный вид рассеяния является определяющим, то величина $\Delta\rho_s/\rho$ практически равна экспериментально определяемым значениям гальваномагнитного эффекта $\Delta\rho/\rho$. Формулу (8) можно переписать в виде

$$\frac{\Delta\alpha}{T} = \frac{\pi^2 k^2}{3e} \frac{r_m}{E_F} \frac{\Delta\rho}{\rho}. \quad (9)$$

Экспериментальное подтверждение этой зависимости было проведено для состава $\text{La}_{0,68}\text{Pb}_{0,30}\text{Sr}_{0,02}\text{MnO}_3$. Показано, что $\Delta\alpha/T$ линейно зависит от $\Delta\rho/\rho$ как при $H=\text{const}$ и изменении температуры, так и при $T=\text{const}$ и изменении магнитного поля (рис. 16) в соответствии с формулой (9), что позволило определить численное значение r_m/E_F . Таким образом, в настоящей работе впервые дается метод определения энергии Ферми, если известен параметр рассеяния r_m . На основе комплексного исследования $\Delta\alpha$ - и $\Delta\rho/\rho$ -эффектов делается вывод о том, что аномалии $\Delta\alpha$ в районе температуры Кюри определяются аномалиями $\Delta\rho_s/\rho$ -эффекта, а следовательно, доминирующим видом рассеяния в этой области температур является рассеяние на магнитных неоднородностях, что находится в соответствии с теорией.

5. Магнитострикция

Для выяснения физической природы аномалий кинетических эффектов в манганитах проводились исследования магнитострикции и теплового линейного расширения в этих материалах [33, 34], поскольку известно, что изменение магнитного порядка в магнитоупорядоченных веществах сопровождается магнитострикционными явлениями, которые могут оказывать существенное влияние на кинетические эффекты. Такие исследования проводились авторами работ

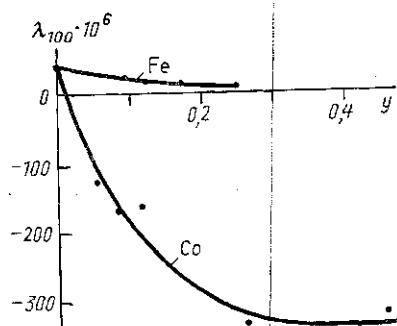


Рис. 17. Концентрационная зависимость константы магнитострикции λ_{100} при 80 К в системах $\text{La}_{0,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Me}_v\text{Mn}_{1-v}\text{O}_3$, где $\text{Me}=\text{Co}$ и Fe

[33, 34] впервые и представляли самостоятельный интерес с точки зрения выяснения физической природы магнитострикции. Измерения проводились на манганитах с замещением ионов Mn ионами Fe и Co [33, 34]. Из рис. 17 видно, что константа магнитострикции λ_{100} в системе с замещением ионами Fe монотонно уменьшается с увеличением концентрации замещающих ионов, а в системе с замещением ионами Co константа λ_{100} меняет знак и резко растет по абсолютной величине. Нели-

нейный характер концентрационной зависимости константы магнитострикции указывает на то, что одноионный механизм магнитострикции не является определяющим [35].

Сильное влияние ионов Co на величину магнитострикции манганитов находится в согласии с результатами исследования других оксидных соединений (гранатов и шпинелей), содержащих ионы Co . Как отмечают авторы [36], введение ионов Co резко изменяет величину магнитной анизотропии и магнитострикции вследствие локальных искажений, которые вносят ионы Co , находящиеся в октаэдрической позиции, где они проявляют себя как ян-теллеровские ионы. В связи с этим делается предположение, что в манганитах, имеющих структуру перовскита с ионами Mn и Co в октаэдрической позиции, отрицательный знак и резкое изменение величины магнитострикции при изменении состава также связаны с ян-теллеровскими искажениями, вводимыми ионами Co . В то же время нелинейность концентрационной зависимости магнитострикции, возможно, является следствием кооперативных ян-теллеровских искажений, вводимых ионами Co при достаточно больших концентрациях.

Результаты исследования полевой зависимости магнитострикции и намагниченности Co -замещенных манганитов [35] также показывают, что с увеличением концентрации ионов Co растут поля технического насыщения магнитострикции и намагниченности, а следовательно, увеличивается магнитная анизотропия. В то же время при исследовании Co -замещенных манганитов отмечается [36], что введение ионов Co (так же как и введение ионов Fe) практически не меняет характера полевой зависимости и величину гальваномагнитного эффекта. Изотермы продольной и поперечной магнитострикции для этих систем манганитов имеют разные знаки; причем правило четных эффектов выполняется, т. е. λ_{\parallel} по абсолютной величине примерно в два раза больше λ_{\perp} . В полевой зависимости λ_{\parallel} и λ_{\perp} наблюдается тенденция к насыщению в отличие от кривых $\Delta\rho/\rho(H)$ (см. рис. 14). Согласно феноменологической теории четных эффектов поведение $\lambda(H)$ и $\Delta\rho/\rho(H)$ должно быть аналогичным, однако для изученных составов наблюдается существенное различие и можно сделать вывод о том, что магнитострикция не определяет аномальное поведение кинетических эффектов.

По результатам исследований теплового линейного расширения авторами [33] делается также вывод о том, что аномалии кинетических эффектов в районе температуры Кюри не связаны со структурными изменениями, поскольку в районе T_c линейное расширение не имеет особенностей.

6. Парамагнитная восприимчивость и механизм электропроводности

Поскольку T_c в манганитах является точкой как магнитного фазового перехода, так и перехода металл—полупроводник, то особый интерес представляет исследование манганитов как в ферро-, так и в парамагнитной области. С этой целью было впервые проведено исследование парамагнитной восприимчивости манганитов [37]. На рис. 18 приведены температурные зависимости спонтанной намагниченности σ_s и обратной магнитной восприимчивости $1/\chi$ для манганитов $\text{La}_{0,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Видно, что в области высоких температур для всех исследованных образцов с замещением ионов Mn ионами Fe обратная восприимчивость линейно зависит от температуры. Парамагнитная температура Θ определялась экстраполяцией этой линейной зависимости на ось $1/\chi=0$.

Разность между T_c и Θ увеличивается от 50 до 100° с ростом y . Отклонение зависимости $1/\chi(T)$ от прямой (от закона Кюри—Вейса) в широкой области температур выше T_c можно рассматривать как изменение эффективного магнитного момента, что может быть связано с делокализацией носителей тока, дающих вклад в величину магнитного момента.

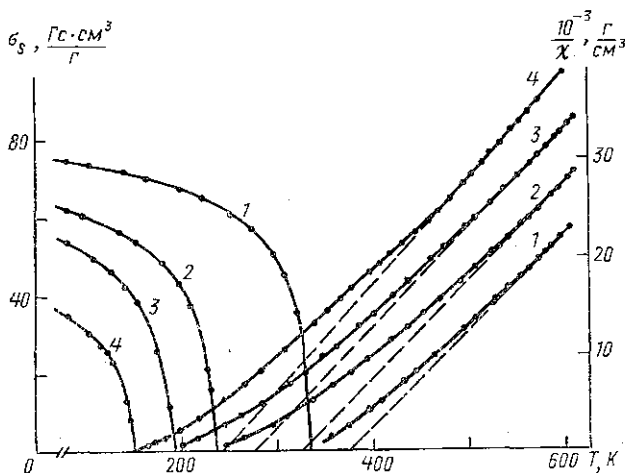


Рис. 18. Температурные зависимости спонтанной намагниченности и обратной магнитной восприимчивости для манганитов $\text{La}_{0,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$: $y=0$ (1); 0,1 (2); 0,13 (3) и 0,22 (4)

При исследовании манганитов с замещением ионов Mn ионами Fe, Ni, Co также установлено, что в парамагнитной области магнитная восприимчивость изменяется по активационному закону ($\chi \sim \exp\{W/kT\}$) аналогично изменению электросопротивления. При этом для манганитов с достаточно большим замещением, в которых имеет место полупроводниковая проводимость не только в пара-, но и в ферромагнитной области, значение показателя экспоненты W оказалось практически равным значению энергии активации процесса электропроводности ΔE_p .

Действительно, для состава с $\text{Fe}_{0,13}$ $W=0,09$ эВ, $\Delta E_p=0,08$ эВ. Для состава с $\text{Co}_{0,31}$ $W=\Delta E_p=0,10$ эВ.

Равенство значений энергии активации для процесса электропроводности ΔE_p и изменения χ с ростом температуры в парамагнитной области позволяет сделать вывод о том, что изменение электропроводности в парамагнитной области происходит за счет делокализации магнитных электронов (т. е. электронов, участвующих в образовании магнитных моментов).

Аналогичные результаты были получены в работах [38, 39] при исследовании поликристаллического манганита $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{MnO}_3$. Измерялись намагниченность, электросопротивление, термоэдс и парамагнитная восприимчивость до 900 К. Отмечено, что в парамагнитной области изменение магнитного момента и электросопротивления с ростом температуры происходит по активационному закону с близкими значениями энергии активации этих процессов. Установлено, что в широкой области температур (вплоть до 4Θ) закон Кюри—Вейса не выполняется. Для объяснения этого факта авторы предлагают модель, согласно которой вблизи T_c происходит образование магнитных спиновых молекул, состоящих из четырех ионов Mn^{3+} и локализованной дырки

(Mn⁴⁺). С ростом температуры магнитные молекулы разрушаются, с чем и связано отклонение от закона Кюри—Вейса. Такая модель не противоречит имеющимся представлениям о возможности образования в районе температуры Кюри микрообластей с различными обменными взаимодействиями (например, модели ферронов, предложенной в работе [23]).

Однако следует отметить, что при более высоких температурах зависимость $1/\chi(T)$ становится линейной (см. рис. 18), что позволяет считать величину эффективного магнитного момента из константы закона Кюри—Вейса. В работе [37] показано, что значения, рассчитанные из экспериментальных данных, оказываются близкими к теоретическим значениям магнитных моментов, полученным в соответствии с химической формулой. Например, для $\text{La}_{0,60}^{3+}\text{Pb}_{0,40}^{2+}\text{Mn}_{0,60}^{3+}\text{Mn}_{0,40}^{4+}\text{O}_3$ $\mu_{\text{эфф. теор}} = 4,52$, $\mu_{\text{эфф. эксп}} = 4,58$ μ_B . Для состава $\text{La}_{0,60}^{3+}\text{Pb}_{0,40}^{2+}\text{Mn}_{0,50}^{3+}\text{Mn}_{0,40}^{4+}\text{Fe}_{0,10}\text{O}_3$ $\mu_{\text{эфф. теор}} = 4,60$ μ_B , $\mu_{\text{эфф. эксп}} = 4,56$ μ_B .

Аналогичные результаты получены и для других составов с замещениями ионов Mn ионами Fe, Ni, Co. Из этих данных следует, что при достаточно высоких температурах происходит разрушение магнитных микрообластей и парамагнитное состояние является определяющим.

7. Заключение

Анализ результатов экспериментального исследования магнитных свойств и кинетических эффектов (ρ , α , $\Delta\rho/\rho$ и $\Delta\alpha$) в широком диапазоне температур, включающем точку Кюри, позволяет сделать следующие выводы.

1. Манганиты на основе LaMnO_3 с различным размещением ионов La и ионов Mn и упорядоченные ферромагнитно являются магнитными полупроводниками с узкой запрещенной зоной, величина которой сравнима с энергией результирующего обменного взаимодействия.

В этих материалах переход металл—полупроводник в районе температуры Кюри происходит за счет влияния обменной энергии на структуру энергетических зон носителей тока.

2. Замещение ионов Mn ионами 3d-металлов (Fe, Ni, Co) уменьшает температуру Кюри и спонтанную намагниченность. При этом с увеличением концентрации замещающих ионов усиливаются полупроводниковые свойства манганитов в парамагнитной области температур, т. е. растут удельное электросопротивление ρ и энергия активации процесса электропроводности ΔE_p . В ферромагнитной области при достаточно большой концентрации замещающих 3d-ионов металлический тип электропроводности меняется на полупроводниковый, т. е. имеет место переход металл—полупроводник при данной температуре $T < T_c$ с изменением состава. С дальнейшим повышением концентрации замещающих ионов растут энергия активации ΔE_p и электросопротивление ρ .

3. В районе температуры Кюри существует корреляция между величинами гальваномагнитного эффекта и восприимчивостью парапроцесса. Экспериментально показано, что в этой области температур за изменение термомагнитного эффекта ответственно в основном изменение магнитной части электросопротивления, что находится в соответствии с теорией.

4. В области температур выше T_c парамагнитная восприимчивость χ изменяется по активационному закону, т. е.

$$\chi \sim \exp \left\{ -\frac{W}{kT} \right\},$$

причем константа W оказалась равной энергии активации процесса электропроводности ΔE_p в этой области температур. Отсюда следует, что за температурную зависимость электропроводности и парамагнитной восприимчивости при $T > T_c$ ответственна одна и та же группа электронов.

5. Аномальное поведение кинетических эффектов в районе температуры Кюри и области парапроцесса, а также взаимосвязь магнитных и электрических свойств в манганитах обусловлены влиянием обменной энергии на структуру энергетических зон носителей тока.

Авторы выражают благодарность К. П. Белову за интерес к работе и М. М. Лукиной за изготовление исследованных монокристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Van Santen J. H., Jonker G. H.//*Physica*. 1950. 16, N 7/8: P. 599.
- [2] Searle C. W., Wang S. T.//*Can. J. Phys.* 1970. 48. P. 2023 [3] Alvarado S. F., Munz W. Eib. P., Siegmann H. C., Campagna M., Reméika J. P.//*Phys. Rev.* 1976. B13, N 11. P. 4918. [4] Zener C.//*Phys. Rev.* 1951. 82, N 3. P. 403. [5] Белов К. П., Свирина Е. П., Португал О. Е., Сотникова В. И.//*ФТТ*. 1978. 20, № 11. С. 3492. [6] Свирина Е. П., Шляхина Л. П., Лукина М. М.//*ФТТ*. 1982. 24, № 11. С. 3428. [7] Свирина Е. П., Шляхина Л. П., Лукина М. М., Нтахомвукийе В.//*Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 1983. 24, № 4. С. 64. [8] Белов К. П., Свирина Е. П., Шляхина Л. П.//*ФТТ*. 1984. 26, № 6. С. 1903. [9] Метфессель Э., Маттис Д. Магнитные полупроводники. М., 1972. [10] Jonker G. H.//*Physica*. 1956. 22, N 8. P. 707. [11] Лашкоу Л. С.//*Вестн. АН БССР, сер. физ.-мат. наук*. 1977. № 3. С. 106. [12] Morrish A. H., Evans B., Eaton J. A., Leung L. K.//*Can. J. Phys.* 1969. 47. P. 2691. [13] Matsumoto G.//*J. Phys. Soc. Japan*. 1970. 29, N 3. P. 606. [14] Jonker G. H., Van Santen J. H.//*Physica*. 1953. 19. P. 120. [15] Jonker G. H., Van Santen J. H.//*Physica*. 1954. 20. P. 118. [16] Volger J.//*Physica*. 1954. 20. P. 49. [17] Leung L. K., Morrish A. H., Searle C. W.//*Can. J. Phys.* 1969. 47. P. 2697. [18] Searle C. W., Wang S. T.//*Can. J. Phys.* 1969. 47. P. 2703. [19] Oretzki M. J., Gaunt P.//*Can. J. Phys.* 1970. 48. P. 346. [20] Kramerers H.//*Physica*. 1934. 1. P. 182. [21] Anderson R.//*Phys. Rev.* 1950. 79. P. 350. [22] Белов К. П. Магнитные превращения. М., 1959. [23] Нагаев Э. Л. Физика магнитных полупроводников. М., 1979. [24] Белов К. П., Свирина Е. П., Шляхина Л. П., Нтахомвукийе В.//*Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 1985. 26, № 2. С. 94. [25] Свирина Е. П., Шляхина Л. П., Лукина М. М., Нтахомвукийе В.//*ФТТ*. 1986. 28, № 6. С. 1898. [26] Rathenau G. W., Goedeпоugh J. V.//*J. Appl. Phys.* 1968. 39, N 2. P. 403; 4069. [27] Leung L. K., Morrish A. H., Evans B. J.//*Phys. Rev.* 1976. B13, N 9. P. 4068. [28] Белов К. П., Свирина Е. П., Шляхина Л. П.//*Магнитные фазовые переходы и критические явления: Мат. Всесоюз. семинара. Махачкала*, 1985. С. 99. [29] Свирина Е. П., Шляхина Л. П., Лукина М. М., Нтахомвукийе В.//*Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 1983. 24, № 4. С. 64. [30] Туров Е. Н., Ирхин Ю. П., Ферриты. Минск, 1960. [31] Белов К. П., Свирина Е. П., Шляхина Л. П., Шакирова Ф. Ф.//*ФТТ*. 1988. 30, № 1. С. 277. [32] Дик Е. Г., Абельский Ш. Ш.//*ФММ*. 1974. 37. С. 1305. [33] Свирина Е. П., Шляхина Л. П., Осмоналиева А. А., Лукина М. М.//*Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 1989. 30, № 3. С. 102. [34] Свирина Е. П., Шляхина Л. П., Шакирова Ф. Ф.//*ФТТ*. 1988. 30, № 12. С. 3705. [35] Вонсовский С. В. Магнетизм. М., 1971. [36] Бажанова Н. В., Илюшин А. С., Кадомцева А. М. и др.//*Кристаллография*. 1976. 21, № 2. С. 399. [37] Свирина Е. П., Шляхина Л. П., Шакирова Ф. Ф.//*ФТТ*. 1990. 32, № 3. С. 942. [38] Tanaka J., Nozaki H., Horiuchi S., Tsukioka M.//*J. de Physique Lett.* 1983. 44. P. L-129. [39] Tanaka J., Takahashi K., Jukino K., Horiuchi S.//*Phys. Stat. Solidi (a)*. 1983. 80, N 2. P. 621.