

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В МАГНЕТИТЕ
("ЗАГАДКИ МАГНЕТИТА")

К.Л. Белов

(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)

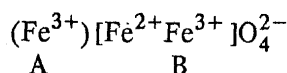
(Статья поступила 28.01.93 г.)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение. Некоторые предварительные сведения (53).
2. Низкотемпературное фазовое превращение. Модель Вервея "структурно-электронного" перехода (54).
3. Результаты исследования электро- и магнитосопротивления (55).
4. Экспериментальные факты, не укладывающиеся в модель Вервея. Новая модель низкотемпературного превращения в магнетите — модель "магнитно-электронного" перехода (57).
5. Аномалии одноионной магнитной анизотропии и магнито-стрикции, обусловленные "перескоковыми" электронами (61).
6. Заключение (64).
Список литературы (65).

1. Введение. Некоторые предварительные сведения. Магнетит, или магнитный железняк (минерал), представляет собой оксид железа Fe₃O₄ и является основной составляющей железной руды, так как содержит более 70% железа. О сильном магнетизме магнетита знали еще в глубокой древности.

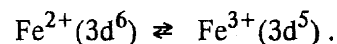
Магнитные свойства магнетита изучаются более 100 лет [1]. Одними из первых были работы П. Вейсса [1,2]. Неель в 1948 г. в своей знаменитой работе [3] показал, что магнетит не ферромагнетик, как долгое время считали, а ферримагнетик, т.е. магнитное упорядочение в нем обусловлено отрицательными обменными взаимодействиями. Магнетит принадлежит к семейству ферритов-шпинелей (феррит железа Fe²⁺Fe³⁺O₄). Его магнитные катионы Fe²⁺ и Fe³⁺ размещаются в кристаллических многогранниках — тетра- и октаэдрах (А- и В-позициях) кубической решетки шпинели:



Элементарная ячейка магнетита содержит 8 таких молекул. Катионы А и В образуют две магнитные подрешетки со спонтанными намагниченностями $(\vec{\sigma}_s)_B$ и $(\vec{\sigma}_s)_A$, ориентированными антипараллельно (рис. 1). Такая ферримагнитная структура, называемая неелевской, была подтверждена нейтронографическими исследованиями [4,5]. Магнетит облада-

ет высокой температурой Кюри ~850 К, что свидетельствует о том, что в нем А—В-межподрешеточное обменное взаимодействие велико по сравнению с внутримодрешеточными А—А- и В—В-обменными взаимодействиями, а это является условием существования неелевской магнитной структуры.

Между катионами Fe²⁺ и Fe³⁺, находящимися в октаэдрических позициях, происходит перемещение электронов ("перескоки", или "прыжки"):



Трудностью изучения магнетита (как и других ферритов) является то, что в зависимости от температуры и парциального давления в окружающей среде в нем происходят различные физико-химические изменения, связанные с изменением валентных состояний катионов, с нарушением стехиометрии соединения по кислороду и с появлением или исчезновением дефектов [6], которые особенно сильное влияние оказывают на его электрические и гальваномагнитные свойства.

Изучение магнитных свойств магнетита представляет интерес для физики магнетизма, минералогии и особенно для раздела геофизики — палеомагнетизма [7].

Несмотря на громадное число работ, посвященных исследованию магнитных свойств магнетита, особенности поведения спонтанной намагниченности и сопутствующих ей физических явлений в обла-

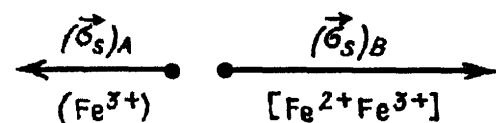


Рис. 1. Магнитная структура магнетита

сти низких температур (ниже комнатных) во многом остаются нераскрытыми и даже загадочными.

В настоящей обзорной статье систематизированы и проанализированы литературные данные по изучению свойств магнетита в области низкотемпературного превращения (100—120 К) и подведены итоги исследований температурных и полевых зависимостей: намагниченности, электро- и магнитосопротивления, эффекта Холла, магнитокалорического эффекта, магнитострикции, магнитной анизотропии и характеристик технического намагничивания, проведенных в Московском университете.

На основе этого анализа предлагается новая концепция низкотемпературного превращения в магнетите, согласующаяся с экспериментальными фактами.

2. Низкотемпературное фазовое превращение. Модель Вервея "структурно-электронного" перехода. В работах 30-х годов настоящего столетия [8—13] на основе измерения температурных зависимостей: теплоемкости, электро- и магнитосопротивления и некоторых других свойств — в магнетите было открыто низкотемпературное превращение, которое в зависимости от примеси и нарушения стехиометрии образцов (измерения проводились как на синтетических, так и на природных кристаллах) происходило при температурах, лежащих в интервале 100—120 К.

Вервей и Хайман в 1941 г. [15] выдвинули гипотезу, вызвавшую большой интерес, о том, что это превращение представляет особый, "структурно-электронный" фазовый переход. (См. комментарии С. В. Вонсовского к книге Я. Сноека "Исследования в области новых магнитных материалов" (М.: Мир, 1949), а также книгу С. В. Вонсовского "Современное учение о магнетизме" (М.: Наука, 1952).) При температуре превращения возникает упорядоченное (чередующееся) расположение катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических позициях шпинельной решетки магнетита, при этом данное упорядочение происходит не перемещением катионов, а путем изменения их валентностей, осуществляемой "перескоком" электронов между катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Гипотеза Вервея и Хаймана (впоследствии в литературе получившая название модели Вервея) вызвала целый поток исследований, в том числе с применением мёссбауэровской спектроскопии [16—18] и ЯМР [19, 20], который не прекращается и в наше время.

В качестве экспериментального доказательства справедливости модели Вервея при переходе T_1 (такое обозначение было введено в работе Доменикали

[21] — от англ. слова transition) использован тот факт, что при этой температуре резко, почти скачком, изменяется электропроводность σ . На рис. 2 приведены по данным [22] зависимости $\sigma(1/T)$ стехиометрического магнетита и для сравнения двух образцов магнетита, в которых концентрация катионов Fe^{2+} была уменьшена введением катионов Ni^{2+} и Zn^{2+} . Видно, что при температурах ниже T_1 электропроводность снизилась почти в 100 раз, так как по концепции Вервея и Хаймана в области ниже T_1 вследствие возникновения упорядочения катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} сильно возрастает энергия активации, требующаяся для перескоков электронов, что приводит к резкому снижению σ .

В качестве подтверждения "структурного" происхождения низкотемпературного превращения в магнетите приводился тот довод, что при T_1 наблюдаются максимумы теплоемкости [8, 13, 23] и изменения симметрии кубической решетки (очень небольшие) [9, 12—14]. Однако эти факты не являются убедительными, так как они наблюдаются при любом фазовом переходе, в том числе магнитном.

Применение методов мёссбауэровской спектроскопии и ЯМР позволили определить величины $H_{\text{сверхтон}}$ — сверхтонких полей на ядрах катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} (см. обзор: Любутин И. С., Дмитриев Т. В. // Итоги науки. Сер. "Кристаллохимия", 1977. Т.

12. С. 5). При температурах $T > T_1$ было найдено для катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , находящихся в октаэдрах, одно и то же значение $H_{\text{сверхтон}}$ (отличное от $H_{\text{сверхтон}}$ для катиона Fe^{3+} , находящегося в тетраэдре). Это означает, что Fe^{3+} и Fe^{2+} по своей электронной структуре в области $T > T_1$ неразличимы. Такая ситуация может возникнуть в том случае, если между ними существуют быстрые перескоки электронов, т.е. их валентности как бы "уравниваются". При температурах же $T < T_1$ в мёссбауэровских и ЯМР спектрах для катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрах появляются две группы резонансных линий, т.е. для них существуют два разных значения $H_{\text{сверхтон}}$. Это в свою очередь означает, что катионы Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрах сохраняют свои валентности, так как по модели Вервея перескоки электронов замедляются, что приводит к резкому уменьшению электропроводности (см. рис. 2).

В ряде экспериментальных и теоретических работ [24—26] модель Вервея подверглась критике.

Следует, однако, отметить, что важным, рациональным моментом в модели Вервея является то, что в ней большая роль в механизме низкотемпературного превращения отводится перескокам электронов между катионами железа, т.е. участию электронов проводимости в этом фазовом переходе. Это подтверждается описанными выше опытами по определению

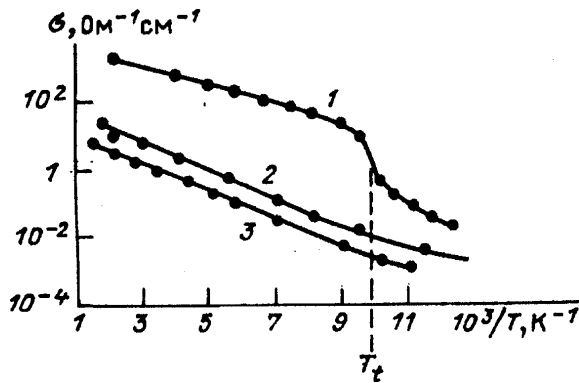


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности.
 1 – Fe_3O_4 , 2 – $\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}^{2+}\text{Fe}_3\text{O}_4$, 3 – $\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}^{2+}\text{Fe}_3\text{O}_4$

сверхтонких полей в магнетите методами мёссбауэрографии и ЯМР.

3. Результаты исследования электро- и магнито-сопротивления. Так как в механизме низкотемпературного превращения существенную роль играют электроны проводимости, то очень важным является рассмотрение результатов изучения электрических и особенно гальваномагнитных свойств магнетита с целью получения сведений о характере электронных процессов в этом веществе.

В 1937 г. де Буром и Вервеем [28] был предложен "перескоковый" механизм электропроводности для магнитных оксидов, в том числе и магнетита. Это вызвало большое число экспериментальных и теоретических работ по исследованию электропроводности указанных веществ с целью установления соответствия данного механизма опытным фактам. Альтернативой здесь являлась применимость зонной теории электропроводности к магнетиту и другим ферритам. В [29] на основе результатов измерений эффекта Холла было показано, что эта теория может быть использована для интерпретации электропроводности магнетита и ферритов в представлении узкой зоны проводимости. Здесь, однако, оставалось весьма загадочным существование в этих веществах необычайно низкой подвижности электронов проводимости. Анализ применимости перескокового и зонного механизмов электропроводности к магнетиту и другим ферритам дан в [22].

В большинстве работ по исследованию электрических свойств магнетита отдается предпочтение перескоковому механизму электропроводности. Концентрацию N таких электронов в магнетите можно оценить из следующих соображений. На каждую молекулу Fe_3O_4 (или, что тоже, на каждую пару октаэдрических катионов Fe_B^{2+} и Fe_B^{3+}) приходится один перескоковый электрон; следовательно, в элемен-

тарной ячейке их 8. Принимая во внимание, что параметр ячейки магнетита $a = 8,39 \cdot 10^{-8}$ см, имеем

$$N = \frac{1 \text{ см}^3}{a^3} 8 \approx 1,35 \cdot 10^{22}.$$

Это значение N сравнимо с тем, которое существует в металлах и значительно больше величины N для обычных полупроводников. Электрические свойства магнетита в основном определяются именно этими перескоковыми электронами. Электроны, привносимые примесями и другими дефектами в магнетит, дают малый вклад в электрические свойства магнетита.

Перескоковый (или прыжковый) механизм электропроводности в настоящее время широко используется для интерпретации электрических свойств в неупорядоченных полупроводниковых системах, к которым принадлежат сильнолегированные полупроводники. Магнетит в известной мере можно причислить к последним (при температурах $T > T_t$), поскольку катионы Fe_B^{2+} и Fe_B^{3+} распределяются хаотически по В-позициям.

Согласно теории [27] для неупорядоченных систем характерно возникновение локализованных состояний электронов проводимости (последние имеют так называемый порог подвижности).

Причину низкой подвижности электронов в магнетите авторы [22, 30, 31] видели в том, что они испытывают сильное электростатическое взаимодействие с катионами с возможным образованием электрических поляронных состояний.

В магнитных полупроводниках имеется еще дополнительная причина, вызывающая возникновение локализованных состояний электронов проводимости. Это влияние s—d-обменного взаимодействия Вонсовского [34]. Здесь имеются две возможности.

1) Учет положительного s—d-обмена. В ферромагнитных полупроводниках это взаимодействие приводит к возникновению магнитополяронных (ферронных) состояний [33].

2) Учет отрицательного (антиферромагнитного) s—d-обмена. В работах Абрикосова [35] показана возможность образования магнитосвязанных (локализованных) состояний электронов проводимости на примере рассмотрения эффекта Кондо в примесных магнитных системах. В отличие от влияния положительного s—d-обмена отрицательный s—d-обмен приводит не только к локализации электронов проводимости, но и к эффекту частичного экранирования (занижению) магнитных моментов атомов, так как спины электронов проводимости ориентируются антипараллельно этим моментам.

На основании анализа результатов измерения

электро- и магнитосопротивления магнетита (а также некоторых ферритов) можно утверждать, что s—d-обменное взаимодействие (за s-электроны здесь принимаются 3d-электроны, перескакивающие между Fe_B^{2+} и Fe_B^{3+}) должно приводить к возрастанию эффективной массы электронов [32], а следовательно, их локализации на катионах, при этом не только в области точки Кюри [32], но и при низких температурах (вдали от точки Кюри). Более того, для этой локализации существуют здесь более благоприятные условия, чем в металлических сплавах, так как перескоковые электроны обладают низкой подвижностью.

В пользу того, что отрицательное s—d-обменное взаимодействие приводит к локализованным (магнитосвязанным) состояниям перескоковых электронов в магнетите (и некоторых других ферритах; при этом в области температур ниже комнатных), свидетельствуют экспериментальные данные по эффекту

магнитосопротивления в этих веществах.

Рассмотрим результаты измерения магнитосопротивления в магнетите. Давно было установлено [21, 36], что зависимость магнитосопротивления от поля H в магнетите носит аномальный характер.

Нормальным проявлением эффекта магнитосопротивления считается такое, когда продольное $(\Delta\rho/\rho)_{||}$ и поперечное $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ магнитосопротивления, сопутствующие техническому намагничиванию, имеют разные величины и знаки (анизотропные четные эффекты). В области выше технического насыщения, т.е. в области парапроцесса при температуре 300 К, наблюдаются небольшие, равные по величине отрицательные эффекты $(\Delta\rho/\rho)_{||}$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ (изотропные четные эффекты). Типичным примером "нормального" поведения магнитосопротивлений являются кривые $(\Delta\rho/\rho)_{||}$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ для никеля (рис. 3,а). При понижении температуры от 300 К наклон ветвей кривых, соответствующих изотропным эффектам, уменьшается, так как уменьшается парапроцесс.

В магнетите же (и некоторых других ферритах) наблюдаются зависимости $(\Delta\rho/\rho)_{||}$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ от H по своему виду существенно отличающиеся от таковых для никеля. На рис. 3,б по данным [37] приведены изотермы $(\Delta\rho/\rho)_{||}(H)$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}(H)$ для оси [100], снятые при 300 К для кристалла магнетита. Анизотропные эффекты $(\Delta\rho/\rho)_{||}$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$, т.е. сопутствующие техническому намагничиванию, могут быть здесь определены путем экстраполяции на ось ординат линейных ветвей кривых в сильных полях, т.е. изотропных магнитосопротивлений. Видно, они много меньше по величине изотропных эффектов $(\Delta\rho/\rho)_{||}$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$, имеющих один и тот же (отрицательный) знак. При переходе к низким температурам они полностью "маскируются" изотропными ветвями магнитосопротивлений. На рис. 4 приведены в качестве примера изотермы $(\Delta\rho/\rho)_{||}(H)$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}(H)$ магнетита для температуры 130 К. Видно, что изотропные магнитосопротивления $(\Delta\rho/\rho)_{||}$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$, измеренные в поле 10 кЭ, по сравнению с соответствующими величинами при 300 К (см. рис. 3) возросли в 15—17 раз [38].

Возникает вопрос: какой механизм обеспечивает такое сильное возрастание изотропных отрицательных магнитосопротивлений при понижении температуры? Очевидно, что обычный механизм — уменьшение рассеяния электронов на магнитном беспорядке вследствие парапроцесса здесь "не работает", так как парапроцесс в магнетите при комнатных температурах очень мал и при понижении температуры его интенсивность еще больше уменьшается.

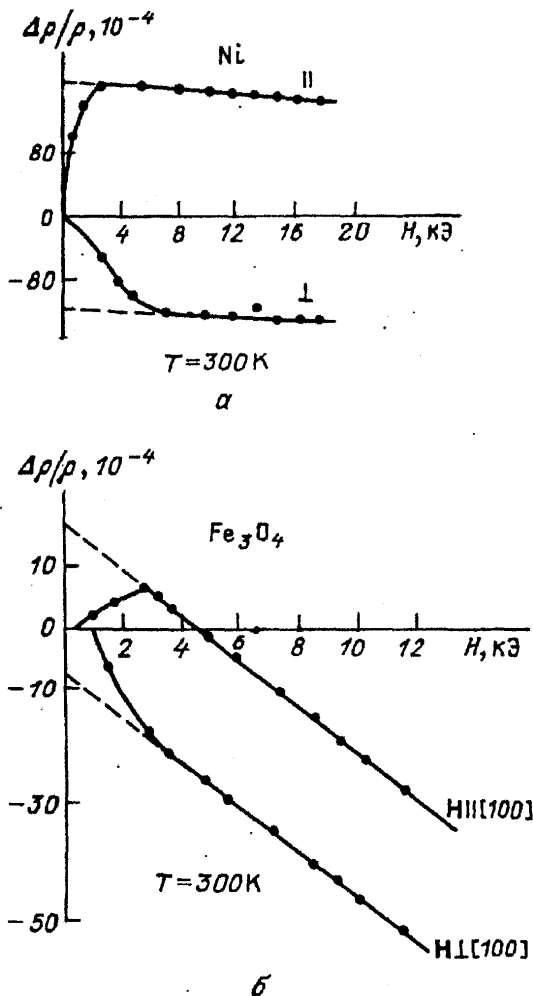


Рис. 3. Зависимость магнитосопротивлений $(\Delta\rho/\rho)_{||}$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ от магнитного поля, а — в никеле, б — в кристалле магнетита в направлении [100]

Сильное возрастание изотропных магнитосопротивлений при понижении температуры в магнетите обязано процессу делокализации электронов проводимости магнитным полем. Последнее, поляризуя спины этих электронов, увеличивает их кинетическую энергию и тем самым делокализует их, внося существенный вклад в изотропные отрицательные магнитосопротивления.

Так как число локализованных электронов проводимости при низких температурах велико, то и число делокализованных полем H электронов также будет велико, что вызывает возникновение очень больших величин изотропных магнитосопротивлений $(\Delta\rho/\rho)_{\parallel}$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$. При этом здесь процесс делокализации происходит очень интенсивно, что приводит к быстрому "истощению" локализованных электронов. В результате на изотермах $(\Delta\rho/\rho)_{\parallel}$ и $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ возникает тенденция к насыщению (см. рис. 4).

Отметим, что данная делокализация не оказывает существенного влияния на другой четный эффект в магнетите — магнотриктицию. Как следует из рис. 4, при переходе к низким температурам она сохраняет анизотропные свойства; λ_{\parallel} и λ_{\perp} сохра-

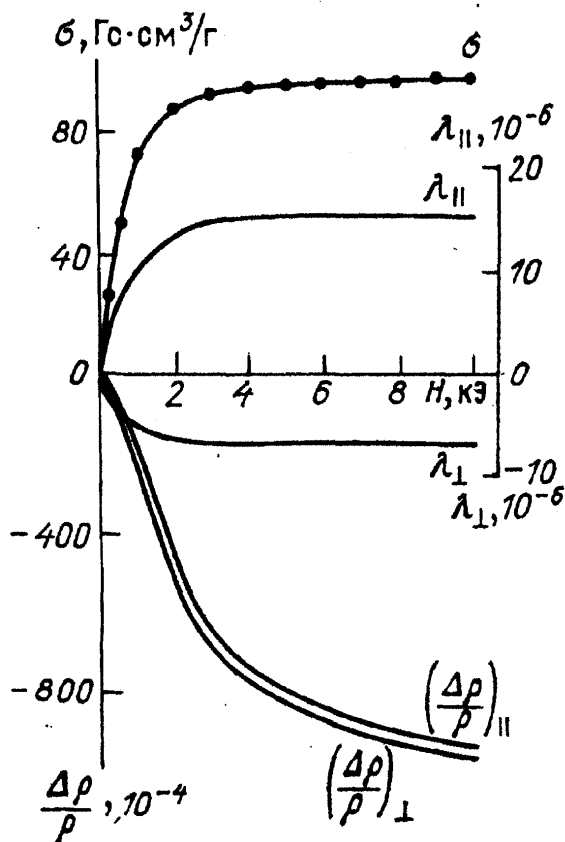


Рис. 4. Изотермы удельной намагниченности σ , продольного и поперечного магнитосопротивлений $(\Delta\rho/\rho)_{\parallel}$, $(\Delta\rho/\rho)_{\perp}$ и магнотриктиций $(\lambda)_{\parallel}$, λ_{\perp} магнетита, снятые при 130 К

няют разные знаки, и хорошо выполняется "правило двойки". Это связано с тем, что данный эффект, в основном, определяется характером взаимодействия катионов и вклад электронов проводимости в магнотриктицию ничтожно мал.

Делокализация электронов может происходить и при нагреве образца в отсутствие магнитного поля. В этом случае она возникает вследствие уменьшения обменной энергии, создаваемой катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . Это объясняет чрезвычайно резкий спад удельного сопротивления магнетита с ростом температуры. На рис. 5,а приведена кривая температурной зависимости удельного сопротивления [22] для магнетита. Видно, что эта зависимость, начиная от температуры T_1 вплоть до комнатных температур, характеризуется резким (почти "вертикальным") падением удельного сопротивления ρ , что объясняется интенсивной делокализацией электронов проводимости вследствие уменьшения обменной энергии поля, создаваемой катионами Fe_B^{2+} и Fe_B^{3+} . В рассматриваемой области температур подвижность электронов вносит незначительный вклад в проводимость. В районе комнатных температур число локализованных электронов "истощается" и кривая $\rho(T)$ приобретает пологий минимум (при 300—500 К). После этого происходит небольшое возрастание ρ вплоть до T_c . В этой области температур причиной изменения ρ является небольшое уменьшение подвижности электронов, так как делокализации электронов здесь практически не происходит. Это подтверждается измерениями нормальной постоянной Холла R_0 . На рис. 5,б приведены кривые $\ln R_0(1/T)$ магнетита и для сравнения — некоторых ферритов [29]. Видно, что в соответствии со сказанным, в интервале температур 350 К— T_c концентрация электронов проводимости $N(R_0 \sim 1/N)$ остается постоянной.

Отметим, наконец, что чрезвычайно низкая подвижность электронов проводимости магнетита и других ферритов (меньше $1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) объясняется не только сильным электростатическим взаимодействием их с катионами, но также их магнитным (спиновым) взаимодействием с этими катионами.

Изложенные в данном разделе обзора соображения о процессах магнитной локализации и делокализации электронов проводимости в магнетите являются ключом к пониманию механизма низкотемпературного превращения в этом веществе, его новой концепции (см. раздел 4).

4. Экспериментальные факты, не укладывающиеся в модель Вервея. Новая модель низкотемпературного превращения в магнетите — модель "магнитно-электронного" перехода. В настоящем разделе

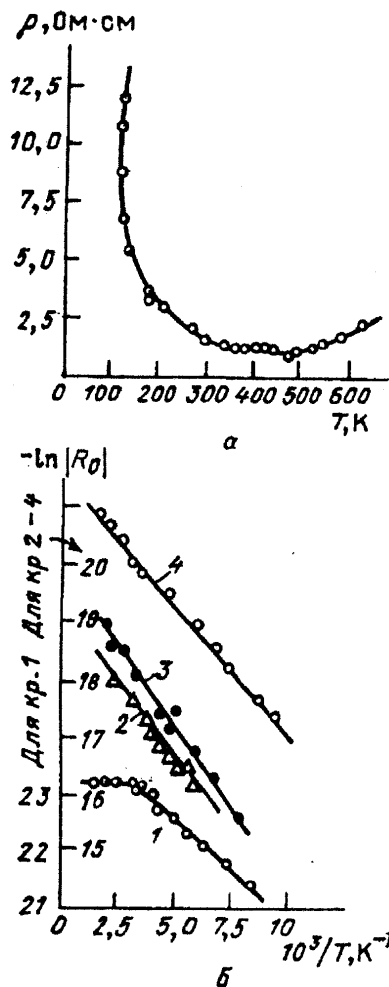


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления ρ (а) и логарифма нормальной константы Холла R_0 (б).
1 - Fe_3O_4 , 2 - NiFe_2O_4 , 3 - $\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{2,3}\text{O}_4$, 4 - $\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$

ле обзора будут приведены экспериментальные факты, неукладывающиеся в модель Вервея, более того, они выглядят загадочными для этой модели.

1) В работе [39] было показано, что при подходе к T_1 со стороны высоких температур удельная спонтанная намагниченность σ_s уменьшается и в самой T_1 зависимость σ_s от T приобретает характер отрицательного скачка (рис. 6, а). Кроме того, в [39] было установлено, что при приближении к T_1 сильно возрастает восприимчивость парапроцесса χ_p (рис. 6, б). Величина σ_s определялась путем экстраполяции ветвей изотерм намагниченности, соответствующих полям выше технического насыщения, к $H = 0$, а χ_p — по наклону изотерм $\sigma(H)$ в этих полях. Изотермы $\sigma(H)$ магнетита, измеренные при гелиевой температуре [56], при 80 К и 300 К [39] в сильных полях не имеют наклона (в полях $H \sim 2$ кЭ наступает магнитное насыщение). Однако в области T_1 магнитное насыщение отсутствует и в поле 10 кЭ, так как здесь возникает парапроцесс. Эти экспериментальные факты, как увидим далее, имеют принципиальное значение для трактовки механизма низкотемпера-

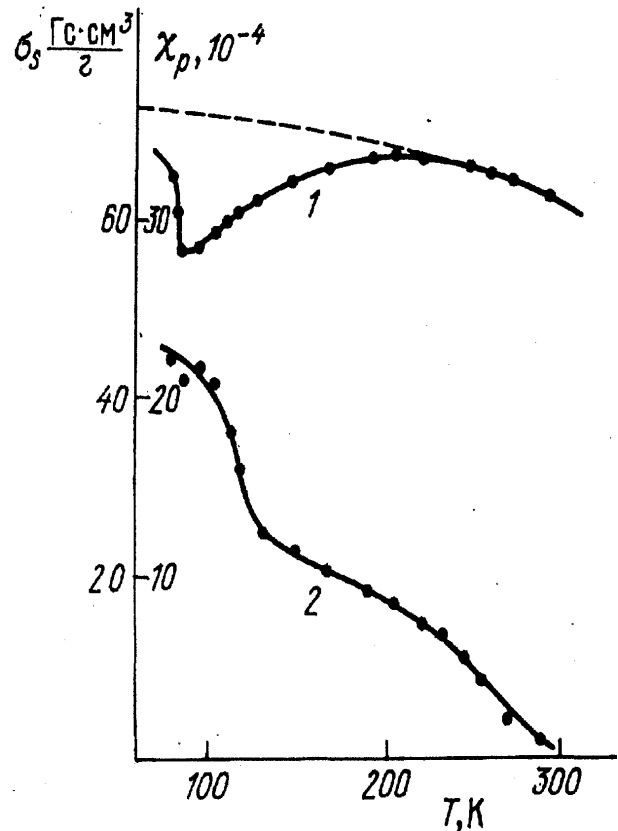


Рис. 6. Температурные зависимости вблизи низкотемпературного перехода T_1 удельной спонтанной намагниченности σ_s (1) и восприимчивости парапроцесса χ_p (2)

турного превращения T_1 в магнетите.

2) В 1960 г. Красовским и Факидовым [41] был обнаружен при T_1 острый максимум магнитокалорического эффекта аномального (отрицательного) знака при включении магнитного поля H . Этот результат был подтвержден в работе [42] (рис. 7). На рис. 7 видно, что вдали от T_1 в сторону высоких температур магнетит имеет нормальный (положительный) знак ΔT -эффекта.

Возникновение аномального знака ΔT -эффекта в области T_1 в течение 30 лет остается загадкой. Попытки объяснить его в работе [42] влиянием перехода спиновой переориентации, который реализуется при 130 К, т.е. вблизи T_1 являются слишком гипотетичными, "натянутыми" и поэтому сомнительными.

3) В литературе имеется несколько публикаций [11, 43—45], посвященных исследованию магнитосопротивления в магнетите в области превращения T_1 . На рис. 7, по данным [42], приведена зависимость $(\Delta\rho/\rho)_{||}$, измеренная в поле 104 кЭ. Видно, что переходу $T_1 = 120$ К соответствует максимум отрицательного магнитосопротивления, кроме того, имеется некоторая аномалия в температурном ходе магнитосопротивления при температуре несколько выше T_1 (при $T \sim 145$ К).

При измерениях $\Delta\rho/\rho$ и ΔT -эффекта наблюдаются релаксационные эффекты (см. рис. 7), заключающиеся в том, что первое включение поля H и последующие дают несколько отличные значения указанных эффектов (см. подробнее об этом в разделе 5).

Все перечисленные экспериментальные факты, природа которых связана с магнитным упорядочением, не поддаются объяснению с помощью модели "структурно-электронного" перехода Вервея. Однако их можно интерпретировать с помощью следующей магнитной модели.

Для интерпретации магнитных и электрических свойств магнетита в области температур ниже комнатных его можно представить состоящим из двух подсистем — подсистемы октаэдрических катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} и подсистемы электронов проводимости, роль которых выполняют $3d$ -электроны, перескакивающие между катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} .

По мере понижения температуры от комнатной до T_1 эти электроны под влиянием обменного поля, создаваемого катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , находящимися в октаэдрах, во все большем числе локализируются на этих катионах и одновременно упомянутое обменное поле ориентирует спины электронов антипараллельно магнитным моментам катионов железа, создавая в электронной подсистеме сначала ближний порядок (возможно, с образованием магнитополяронов), а при достижении T_1 — дальний магнитный порядок. Таким образом, в T_1 возникает магнитный фазовый переход индуцированного типа.

Магнитную структуру магнетита в области T_1 можно представить в виде трех магнитных подрешеток (рис. 8, а), похожую на магнитную структуру ферритов-гранатов редкоземельных элементов. Роль редкоземельной подрешетки выполняет электронная подсистема с намагниченностью $(\sigma_s)_e$.

1) Подрешетка $(\sigma_s)_e$ резко снижает намагниченность σ_s магнетита при T_1 а также при температурах $T < T_1$ включая намагниченность насыщения σ_0 при 0 К. Намагниченность σ_s при приближении к 0 К несколько возрастает, но это возрастание (согласно функции Бриллюэна) незначительно (рис. 8, б).

При численной оценке отрицательного максимума σ_s при T_1 необходимо принять во внимание, что катион Fe^{2+} , кроме спинового ($4\mu_B$), имеет незамороженную часть орбитального момента $\Delta M_L \approx 1\mu_B$ (поскольку в октаэдрах он находится в триплетном орбитальном состоянии $l = 1$), т.е. этот катион имеет момент $\approx 5\mu_B$. При достижении T_1 (а также при $T < T_1$) намагниченность вследствие отрицательного s-d-обмена снижается на $1\mu_B$, т.е. на 20%. Как следует из рис. 6 (кривая 1), опыт дает снижение σ_s на $\sim 22\%$.

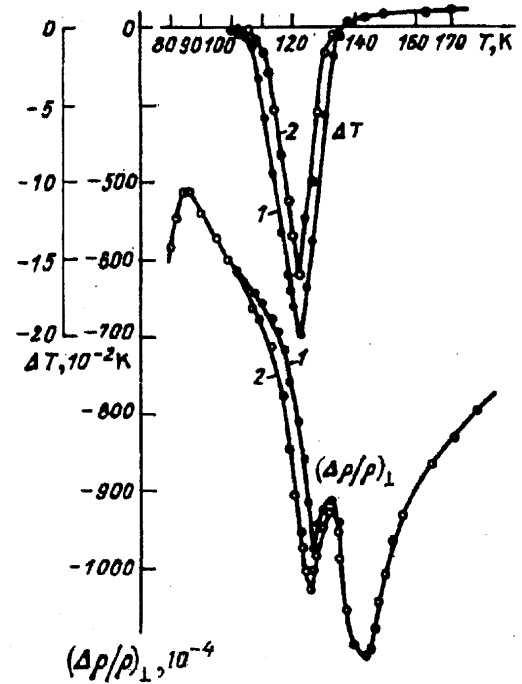


Рис. 7. Температурные зависимости магнитокалорического эффекта ΔT и магнитосопротивления $(\Delta\rho/\rho)_\perp$ магнетита в области низкотемпературного превращения по данным авторов [42]. Обе кривые сняты в поле 10 кЭ. 1 — первое измерение, 2 — повторное измерение

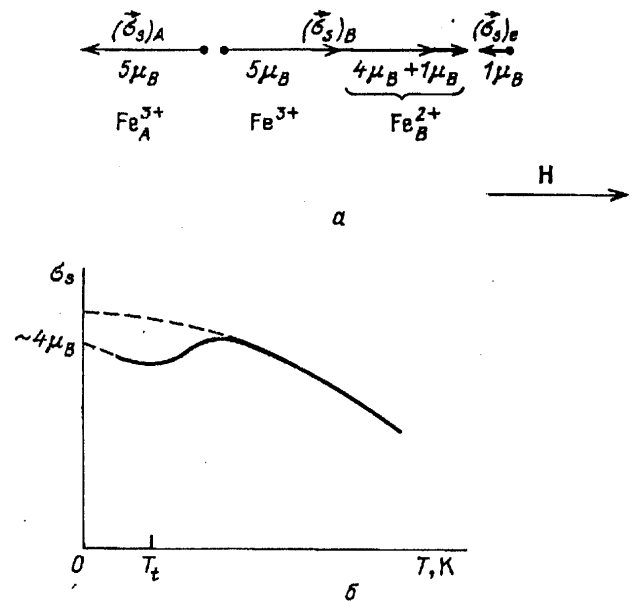


Рис. 8. Магнитная структура магнетита в области T_1 (к объяснению новой модели низкотемпературного превращения в магнетите)

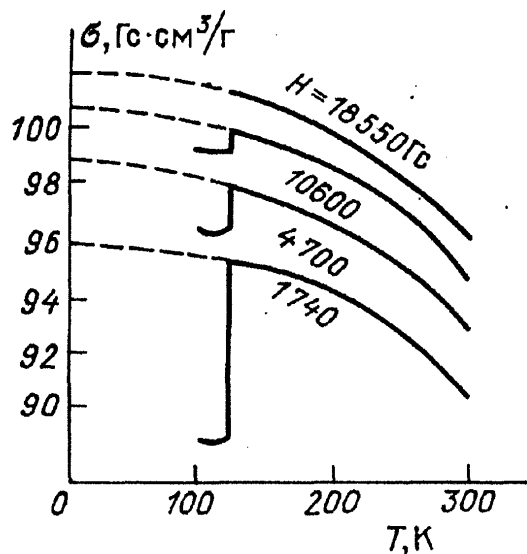


Рис. 9. Кривые $\sigma(T)$ магнетита, снятые в различных магнитных полях по данным Весса и Форрера

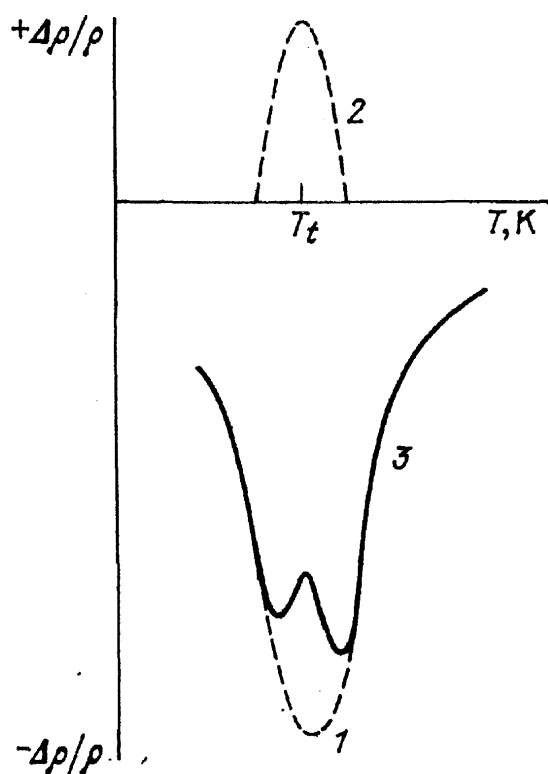


Рис. 10. К объяснению аномалий в температурной зависимости изотропного магнитосопротивления в области T_c . 1 — максимум отрицательного магнитосопротивления за счет делокализации перескоковых электронов полем H , 2 — максимум положительного магнитосопротивления за счет парапроцесса антиферромагнитного типа, 3 — результирующая кривая изотропного магнитосопротивления

По данным многочисленных исследователей (см. в [4]) измеренные значения σ_s для магнетита лежат в пределах $(4,08—4,2) \mu_B$, т.е. оцененная выше величина $\sigma_0 \sim 4 \mu_B$ также близка к опытным значениям.

Существенным является то, что электронная подсистема $(\sigma_s)_e$, как и редкоземельная подрешетка в ферритах-гранатах, индуцируется не слишком большим обменным полем катионов железа подрешетки В. По оценкам теории молекулярного поля оно в несколько раз меньше А—В-обменного поля, которое определяет температуру Кюри магнетита. Как показали опыты, во внешнем поле $H \sim 10^4 \text{ Э}$ в электронной подрешетке возникает интенсивный парапроцесс, при этом антиферромагнитного типа, поскольку $(\sigma_s)_e$ и H противоположны по направлению (рис. 8, а).

2) Возникновение парапроцесса антиферромагнитного типа в T_c позволяет объяснить аномальный знак магнитокалорического эффекта при температуре T_c (см. рис. 7). Появление его объясняется тем, что при приложении H , при наличии парапроцесса антиферромагнитного типа магнитная энтропия образца магнетита увеличивается, тогда как при парапроцессе ферромагнитного типа эта энтропия уменьшается, что имеет место в области точки Кюри, где ΔT имеет нормальный (положительный) знак.

В связи с обнаружением в [39] резкого уменьшения спонтанной намагниченности в области T_c , следует упомянуть работы [2, 40], в которых наблюдались в области T_c резкие изменения в температурном ходе намагниченности насыщения магнетита. Эти изменения были приписаны влиянию магнитной анизотропии. Однако анализ работ [2, 40] показывает, что такой вывод не является правомерным, так как в этих работах магнитные поля были заведомо больше полей насыщения.

На рис. 9 приведены результаты измерения кривых $\sigma(T)$ в различных полях H для природного кристалла магнетита по данным Вейсса и Форрера [2]. Видно, что по мере увеличения поля H резкие отрицательные скачки намагниченности при $T_c = 120 \text{ К}$ сокращаются по величине. Это обусловлено тем, что здесь возникает парапроцесс антиферромагнитного типа, который по мере увеличения H становится все более интенсивным.

3) Новая модель перехода в T_c дает возможность также интерпретировать сложное поведение магнитосопротивления в области T_c и несколько выше этой температуры (рис. 7).

Максимум отрицательного магнитосопротивления в T_c формируется двумя вкладами изотропных магнитосопротивлений:

а) очень большим вкладом за счет механизма де-

локализации электронов проводимости магнитным полем (на схематическом рис. 10 — кривая 1);

б) изотропным, меньшим по величине, положительным вкладом (кривая 2), возникающим непосредственно в самой точке T_i за счет "разрушения" намагниченности $(\sigma_s)_e$ магнитным полем и возникающим при этом парапроцессом антиферромагнитного типа. Последний создает магнитный беспорядок (магнитная энтропия в электронной подрешетке возрастает), и, следовательно, рассеяние электронов проводимости увеличивается. Кривая 3 представляет результирующую кривую магнитосопротивления, полученную путем вычитания соответствующих ординат. Она очень похожа на экспериментальную (см. рис. 7),

4) Резкое снижение электропроводности в области температуры $T < T_i$ (см. рис. 2), объясняемое в модели Вервея влиянием катионного упорядочения, в новой модели обусловлено усилением локализации электронов проводимости вследствие возрастания обменного поля, создаваемого магнитными катионами.

Из всего сказанного выше следует, что низкотемпературное превращение в магнетите является не "структурно-электронным" фазовым переходом, как это постулируется моделью Вервея, а "магнитно-электронным" переходом. (Однако это не отменяет возможности упорядочения катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} по Вервею [15] в области $T < T_i$ [19, 20].)

5. Аномалии одноионной магнитной анизотропии и магнитострикции, обусловленные "перескоковыми" электронами. Как и в других ферритах, в магнетите магнитная анизотропия и магнитострикция имеют одноионную природу, т.е. они обусловлены взаимодействием незамерзшей части орбитального момента атома переходного элемента с кристаллическим полем.

Основной вклад в анизотропию и магнитострикцию магнетита дает катион Fe^{2+} ($3d^6$). На рис. 11 показана (схематически) диаграмма расщепления орбитального уровня катиона Fe^{2+} в октаэдрическом поле. Видно, что пятикратно вырожденный уровень этого катиона расщепляется на верхний двукратно вырожденный (дублет e_g) и нижний трехкратно вырожденный уровень (триплет t_{2g}), т.е. катион Fe^{2+} имеет не полностью замороженный кристаллическим полем орбитальный магнитный момент и, следовательно, он должен давать значительные по величине константы магнитной анизотропии K_1 и анизотропной магнитострикции λ_{100} и λ_{111} .

На рис. 11 также приведена диаграмма расщепления орбитального уровня катиона Co^{2+} в октаэдрическом

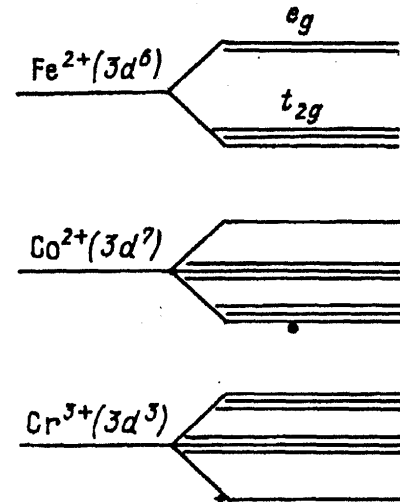


Рис. 11. Расщепление орбитальных уровней катионов: Fe^{2+} , Co^{2+} и Cr^{3+} в кристаллическом октаэдрическом поле (схематически)

ском поле. Видно, что этот катион также находится в триплетном орбитальном состоянии и, следовательно, феррит кобальта $CoFe_2O_4$ должен иметь большие величины K_1 , λ_{100} и λ_{111} .

На опыте для кобальтового феррита данный вывод оправдывается, но для магнетита не оправдывается и в этом отношении он ведет себя аномальным образом. Так, для монокристалла феррита $Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$ по данным [46] при 300 К $K_1 = 2,7 \cdot 10^6$ эрг/см³, $\lambda_{100} = -590 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_{111} = 120 \cdot 10^{-6}$. Для магнетита согласно [47] при той же температуре получены на порядок меньшие величины: $K_1 = -1,1 \cdot 10^5$ эрг/см³, $\lambda_{100} = -20 \cdot 10^{-6}$ и $\lambda_{111} = -78 \cdot 10^{-6}$. Для поликристаллических образцов $CoFe_2O_4$ и Fe_3O_4 для магнитострикции насыщения λ_s при 300 К были получены величины соответственно $110 \cdot 10^{-6}$ и $40 \cdot 10^{-6}$.

Слончевским [48] была высказана догадка о том, что расхождение величин магнитострикции ферритов-шпинелей от созданной им одноионной теории магнитострикции может быть обусловлена частичной компенсацией магнитострикционных напряжений в результате обмена валентностями между катионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , если последние имеются в феррите.

В работе [49] для объяснения заниженных значений магнитострикции магнетита было выдвинуто предположение о том, что в нем, благодаря существованию переходов электронов между разновалентными катионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , находящимися в октаэдрических позициях, катион Fe^{2+} понижает незамерзшую часть орбитального момента, что и приводит в магнетите к заниженным значениям λ_s и K_1 .

С целью проверки этого предположения были проведены измерения магнитострикции, коэрцитивной силы и электросопротивления магнетита и шпинели Fe_2CrO_4 . В магнетите $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_2\text{O}_4$ в В-позициях в равном числе присутствуют катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , но в шпинели $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Cr}^{3+}]_2\text{O}_4$ в В-узлах вместо Fe^{3+} присутствует $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$.

На рис. 11 приведена диаграмма расщепления орбитального уровня в октаэдрическом поле катиона $\text{Cr}^{3+}(3d^3)$. Видно, что этот катион в В-позициях находится в синглетном орбитальном состоянии, и поэтому обладает полностью замороженным орбитальным моментом.

В магнетите в В-позициях происходят интенсивные перескоки электронов между катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , но в соединении Fe_2CrO_4 между Fe^{2+} и Cr^{3+} в В-позициях таковые отсутствуют. Об этом свидетельствуют измерения удельного электросопротив-

ления. Оказалось, что при 120 К для него значение ρ имеет величину $\sim 3,39 \cdot 10^4$ Ом·см, тогда как для магнетита $\rho \sim 1,45 \cdot 10$ Ом·см.

На рис. 12, а, б приведены изотермы магнитострикции для обоих образцов. Видно, что магнитострикция образца Fe_2CrO_4 почти на порядок превышает магнитострикцию магнетита. При этом следует учесть, что у магнетита уже в сравнительно малых полях (~ 3 кЭ) анизотропные магнитострикции λ_{\parallel} и λ_{\perp} достигают насыщения, тогда как у образца Fe_2CrO_4 таковое не наступает даже в полях 104 Э. Это свидетельствует о том, что образец Fe_2CrO_4 обладает большой магнитной анизотропией.

Таким образом, полученные результаты подтверждают предположение о влиянии перескокового механизма $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ на величину вклада в магнитострикцию от октаэдрических ионов Fe^{2+} в магнетите.

В подтверждение сказанного отметим и такой факт. В работе [50] было обнаружено, что при замещении в магнетите некоторого количества железа четырехвалентными катионами титана $\text{Ti}^{4+}(3d^0)$, хотя намагниченность уменьшается, так как катион Ti^{4+} не обладает магнитным моментом, тем не менее магнитострикция резко возрастает. Для кристалла феррита-шпинели $\text{Ti}_{0,56}\text{Fe}_{2,44}\text{O}_4$ при 80 К магнитострикция достигает гигантских значений $\lambda_{100} = 990 \cdot 10^{-6}$, $\lambda_{111} = 330 \cdot 10^{-6}$. По мере возрастания числа катионов Ti^{4+} в октаэдрах уменьшается число катионов Fe^{3+} и, следовательно, уменьшается число перескоков электронов между катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , т.е. здесь катионы Fe^{2+} в октаэдрах "работают" на магнитострикцию (и анизотропию) как катионы, обладающие частично незамороженным орбитальным моментом. Предполагается [50], что в магнетите, когда содержание Ti^{4+} превышает 0,5, то в тетраэдрах часть катионов Fe^{3+} переходит в Fe^{2+} , что также увеличивает значения λ_{100} и λ_{111} .

Опытным данным, приведенным выше, можно дать и такую интерпретацию. Благодаря перескокам электронов с Fe^{2+} на Fe^{3+} и обратно катионы железа приобретают промежуточную валентность между 2 и 3, а подобные катионы не будут находиться в синглетном орбитальном состоянии (в случае Fe^{3+}) и в триплетном орбитальном состоянии (в случае Fe^{2+}). Так как в магнетите в октаэдрах имеется равное число катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , то катионы железа будут иметь валентность 2,5, а этот катион, очевидно, в кристаллическом поле будет иметь меньший по величине незамороженный орбитальный момент (он будет ближе по свойствам к "синглетному" катиону Fe^{3+}).

Обычно явление промежуточной валентности катионов рассматривается в редкоземельных соедине-

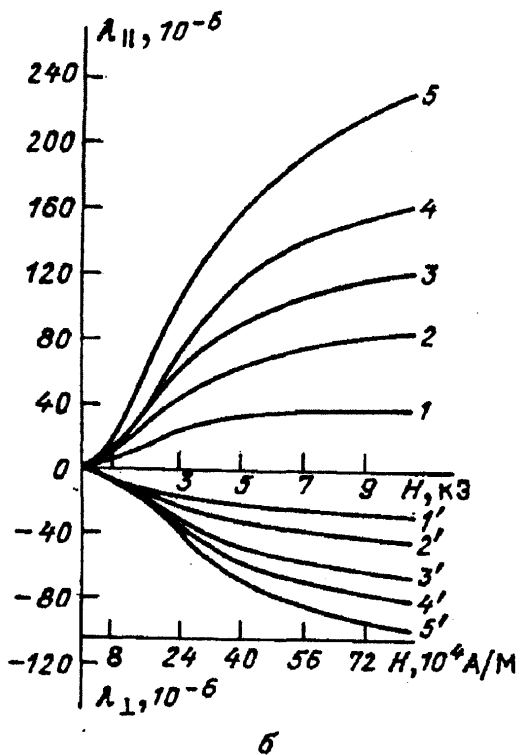
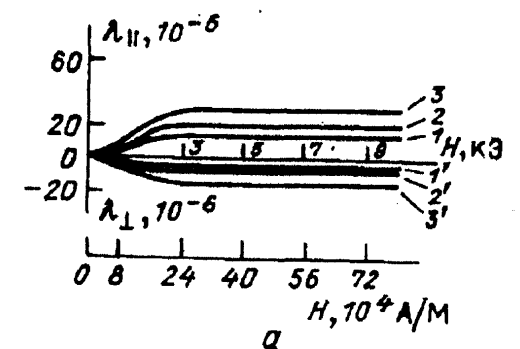


Рис. 12. а — Изотермы продольной λ_{\parallel} и поперечной λ_{\perp} магнитострикции поликристаллического образца магнетита. 1, 1' — 125 К, 2, 2' — 185 К, 3, 3' — 292 К. б — Изотермы магнитострикции поликристаллического образца Fe_2CrO_4 , 1, 1' — 295 К, 2, 2' — 250 К, 3, 3' — 220 К, 4, 4' — 180 К, 5, 5' — 80 К

ниях с Ce, Sm и Yb, в которых 4f-электронная оболочка теряет свою стабильность, так как состояния $4f^n$ и $4f^{n-1}$ становятся близкими по энергии [51]. Аналогичная ситуация, по-видимому, существует в магнетите для катионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , находящихся в октаэдрах.

Отметим такой интересный факт. Большинство хороших катализаторов — это вещества, имеющие в своем составе катионы с промежуточной валентностью. Магнетит, как раз, является таковым [6].

Для магнетита в области низких температур были наблюдаемы аномалии в температурной зависимости констант магнитной анизотропии K_1 и K_2 [47, 52, 53]. На рис. 13 приведены зависимости $K_1(T)$ и $K_2(T)$ поданным [47]. Видно, что при температурах 130—135 К константы K_1 и K_2 изменяют знак. Согласно [55], температура $T_{ор}$, при которой происходит изменение знака K_1 , является температурой магнитного фазового перехода магнитоориентационного типа. В магнетите, согласно теории магнитоориентационных переходов [55], этот переход 2-го рода, так как константы K_1 и K_2 одного знака.

В области $T_{ор}$ магнитная восприимчивость χ , измеренная в слабом поле, имеет максимум [52]. Все другие характеристики, связанные с процессами технического намагничивания при $T_{ор}$, также приобретают экстремальные значения.

Некоторые авторы [52,60] факт изменения знака K_1 приписали влиянию превращения T_c , что является необоснованным и неправомерным. Хотя переходы T_c и $T_{ор}$ близко примыкают друг к другу на тем-

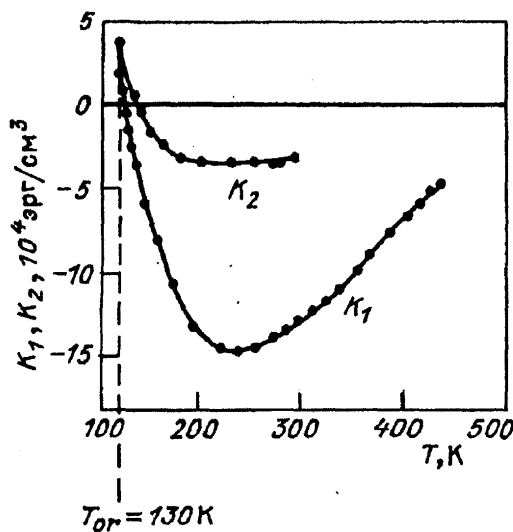


Рис. 13. Температурная зависимость констант магнитной анизотропии K_1 и K_2 магнетита [47]

пературной шкале, анализ экспериментальных результатов многочисленных авторов показывает, что это разные фазовые переходы.

Разброс значений T_c и $T_{ор}$ определяется наличием примесей и нарушением стехиометрии состава образцов магнетита (многие авторы исследовали природные кристаллы магнетита). Опыты показали, что при наличии дефектов в кристалле температура перехода T_c смещается к низким температурам, тогда как температура $T_{ор}$ — к высоким. Это было подтверждено и в экспериментах по влиянию ядерных облучений магнетита [57]. Отметим, что изменение знака K_1 довольно часто наблюдается в ферро- и ферри-магнетиках; оно обусловлено двумя причинами:

1) вкладом магнитоупругой компоненты в энергию магнитной анизотропии [59];

2) различием вкладов в энергию анизотропии подрешеток ферримангнетика.

В работах Тикадзуми с сотр. [60, 61] было показано, что при приближении к переходу T_c константа K_1 скачком увеличивается и при этом происходит изменение ее знака (рис. 14).

Это объясняет обнаруженное в [39] резкое снижение магнитной восприимчивости (измеренной в слабом поле) и сильное возрастание коэрцитивной силы (рис. 15), а также увеличение потерь на гистерезис во вращающихся полях [53, 62] и изменение некоторых других характеристик технического намагничивания [65].

Природа этих явлений также обязана влиянию электронных процессов (перескоков электронов) на

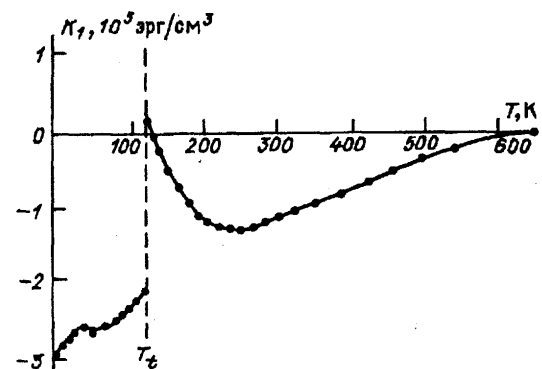


Рис. 14. Температурная зависимость константы K_1 магнетита по Тикадзуми с сотр. [60, 61] в области низкотемпературного перехода

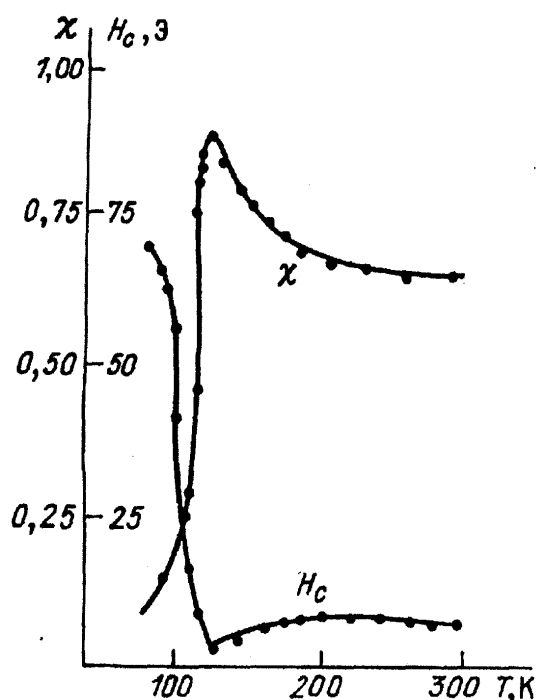


Рис. 15. Температурные зависимости магнитной восприимчивости χ (измеренной в поле 20 Э) и коэрцитивной силы H_c в области низкотемпературного превращения магнетита [39]

одноионную анизотропию катиона Fe^{2+} . Как уже упоминалось выше, микроскопический механизм одноионной анизотропии связан с взаимодействием незамерзшей части орбитального момента катиона переходного элемента с анизотропным кристаллическим полем и определяется энергией спин-орбитальной связи [54]:

$$E_{SL} = \lambda(LS),$$

где λ — константа спин-орбитального взаимодействия.

Исходя из сказанного выше о влиянии перескоков электронов между катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} на магнитную анизотропию, мы можем утверждать, что скачкообразное возрастание K_1 в области T_i обусловлено возникновением "скачкообразной" локализации перескоковых электронов под влиянием отрицательного обменного поля со стороны катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , или, что то же, со скачкообразным торможением перескоков электронов. Последнее приводит к увеличению незамерзшей части орбитального момента катиона Fe^{2+} , а следовательно, к возрастанию спин-орбитального взаимодействия.

Одновременно с возрастанием одноионной анизотропии возникает в области T_i анизотропная спонтанная магнитострикция одноионной природы. Последняя приводит к изменению знака K_1 в области T_i (влияние вклада магнитоупругой компоненты в магнитную анизотропию [59]).

Ситуация с возникновением спонтанной магнитострикции при переходе T_i противоположна той, которая существует в точке Кюри T_c кубических магнетиков. В последних в их T_c в основном возникает изотропная спонтанная магнитострикция, как следствие изменения обменной энергии, а анизотропная спонтанная магнитострикция ничтожно мала, поскольку константа K_1 здесь практически обращается в нуль, но при T_i , наоборот, изотропная (обменная) спонтанная магнитострикция мала, а анизотропная спонтанная магнитострикция здесь необычайно высока, так как K_1 увеличивается скачком. Анизотропный характер последней подтверждается изменениями теплового расширения в области T_i [64].

Мы полагаем, что анизотропная спонтанная магнитострикция "повинна" в искажении кубической симметрии кристалла магнетита в области T_i . Рентгеновские исследования показали [9, 12—14], что эти искажения малы и существует неоднозначность в определении их характера. Вначале считалось, что данные искажения носят тетрагональный характер, затем в литературе появились утверждения о том, что эти искажения орторомбические, ромбические, моноклинные и другие. Очевидно, в области T_i кубическая решетка магнетита приобретает неустойчивость [63]. Возможно, причиной этого является магниторелаксационные явления, которые, как показали исследования, особенно интенсивны в области перехода T_i . Они выражаются в том, что в магнетите возникают явления магнитного последствия и "отжиг" в магнитном поле [66]. Эти явления в области T_i определяются электронной диффузией, т.е. процесс перескока электронов между Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрах происходит во времени (т.е. является инерционным).

Исследования показали, что измеряемые величины анизотропной магнитострикции [66], анизотропного теплового расширения [64], магнитосопротивления [43] и других магнитных характеристик в области перехода T_i зависят от того, было ли приложено к образцу какое-либо поле H перед измерениями, или нет (эффекты "первого" изменения), а также от того, был ли образец магнетита предварительно охлажден ниже T_i в присутствии поля H (эффект магнитного отжига или термомагнитной обработки).

6. Заключение. В течение длительного времени, несмотря на огромное число предпринятых исследований, свойства магнетита оставались не ясными и даже загадочными, особенно в области низкотемпературного превращения $T_i = 100—120$ К.

В настоящей обзорной статье, на основе рассмот-

рения особенностей температурных и полевых зависимостей спонтанной намагниченности, магнито-сопротивления, магнитокалорического эффекта, а также аномалий магнитной анизотропии и магнито-стрикции, обусловленных электронными процессами, и сопутствующих ему аномалий характеристик технического намагничивания в области T_i дана новая модель низкотемпературного превращения в магнетите — модель "магнитно-электронного" перехода. Главным в этой модели является то, что было учтено влияние отрицательного s-d-обменного взаимодействия на "перескоковые" электроны. Данная модель согласуется с экспериментальными фактами, которые не укладывались в известную модель Вервея "структурно-электронного" перехода.

К этим экспериментальным фактам относятся:

1. Отрицательный скачок спонтанной намагниченности и максимум восприимчивости парапроцесса при подходе к T_i со стороны высоких температур.
2. Аномальный (отрицательный) знак магнитокалорического эффекта при T_i .
3. Меньший по величине максимум отрицательного изотропного магнитосопротивления в T_i по сравнению с тем, который имеет место при температуре $T > T_i$.
4. Скачок константы анизотропии K_1 при подходе к T_i и сопутствующие ему сильное возрастание магнитной восприимчивости, коэрцитивной силы и потерь на магнитный гистерезис.
5. Высказано предположение также о том, что изменение симметрии кубической решетки магнетита в области T_i вызвано возникновением анизотропной спонтанной магнито-стрикции.

Дальнейшей актуальной задачей является исследование в магнетите спонтанной намагниченности и физических эффектов в области температур ниже превращения T_v , в частности, более подробное изучение природы магнитоэлектрического эффекта, открытого в работах Радо (см. [68]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Du Bois E.J. //Phil. Mag. Ser. 5. 1890. V. 29. P. 293.
2. Weiss P. //J. de Phys. Ser. 3. 1896. T. 5. P. 435.
3. Weiss P., Forrer R. //Ann. de Phys. 1929. T. 12. P. 279.
4. Neel L //Ann. de Phys. 1948. T. 3. P. 137.
5. Gorter E. W. //Philips Res. Rept. 1954. V. 9, No. 4. P. 295; УФН, 1955. Т. 47. С. 279.
6. Shull C., Wollan E., Koehler W. //Phys. Rev., 1951. V. 84. P. 912.
7. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. Л.: Химия, 1967.
8. Трухин В.И. Введение в магнетизм горных пород. М.: МГУ, 1973.
9. Millar R. //J. Am. Chem. Soc. 1929. V. 51. P. 215.
10. Ching Hsien Li //Phys. Rev. 1932. V. 40. P. 1002.
11. Okamura T. //Sci. Rep. Tohoku Univ. 1932. V. 21. P. 1932.
12. Халилжеев П.А. //Sov. Phys. 1935. V. 7. P. 108.
13. Barth T., Posnjak E. //Zs. Kristallogr. 1932. Bd. 82. S. 325.
14. Ellefson B.S., Taylor N.W. //J. Chem. Phys. 1934. V. 2. P. 58.
15. Abrahams S.C., Calhoun B.N. //Acta Cryst. 1955. V. 7. P. 257.
16. Verwey E.J.W., Haaijman P.W. //Physica. 1941. V. 8. P. 979.
17. Bauminger R., Cohen S.G. //Phys. Rev. 1961. V. 122. P. 1447.
18. Ito A. Onok, Ishikam Y. //J. Phys. Soc. Japan. 1963. V. 18. P. 1465.
19. Romanov V.P., Checherskii V., Eremenko V.D. //Phys. Stat. Sol. 1969. V. 31. P. 153.
20. Ковтун Н.М., Соловьев Е.Е., Шемяков А.А. //ФТТ. 1972. Т. 14. С. 2799.
21. Ковтун Н.М., Шемяков А.А. //ФТТ. 1973. Т. 15. С. 1625.
22. Domenicali C. //Phys. Rev. 1950. V. 78. P. 458.
23. Самохвалов А.А. Некоторые вопросы магнетизма и прочности твердых тел. Свердловск, 1968. Вып. 27. С. 142; Исследование обменного взаимодействия и электронной проводимости некоторых магнитных окислов. Автореф. докт. дисс. 1970.
24. Камбаров И.К., Шахмуев Г.М. //Письма ЖЭТФ. 1972. Т. 15. С. 480.
25. Chikadumi S. //AIP Conf. Rev. 1975. V. 29. P. 382.
26. Buchenau U. //Phys. Stat. Sol. b. 1975. V. 70. P. 181.
27. Cullen J.R., Callen E. //Sol. State Commun. 1977. V. 9, N 13. P. 1041.
28. Шкловский Б., Эфрос А. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
29. De Boer J.N., Verwey E.W. //Proc. Phys. Soc., London. 1937. V. 49. P. 59.
30. Свирина Е.П. //Исследование гальвано-терромагнитных эффектов и электропроводности ферритов. Автореф. докт. дисс. М.: МГУ, 1979.
31. Белов К.П., Свирина Е.П. //УФН. 1968. Т. 96. С. 21.
32. Клингер М.И. //Rep. Progr. Phys. 1968. V. 21. P. 225; ДАН СССР. 1968. Т. 183. С. 311.
33. Krupicka S., Zaveta K. //Phys. Rev. 1968, V. 39. P. 930.
34. Туров Е.А., Ирхин Ю.П. //ФММ. 1960. Т. 9. С. 488.
35. Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979.
36. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971.
37. Абрикосов А.А. //ЖЭТФ. 1967. Т. 53, вып. 3 (9). С. 1078; Т. 53, вып. 6(12). С. 2109.
38. Грабовский М.А. //Изв. АН СССР. Сер. геофиз. 1951. Т. 4. С. 63.
39. Самохвалов А.А., Факидов И.Г. //ФММ. 1957. Т. 4, вып. 2. С. 249.
40. Залесский А.В. //Кристаллография. 1961. Т. 6, вып. 2. С. 231.
41. Белов К.П., Горяга А.Н. и др. //Письма ЖЭТФ. 1983. Т. 37, вып. 8. С. 392.
42. Скипетрова Л.А. Влияние катион-катионного обмена на магнитные свойства ферритов со структурой шпинели. Канд. дисс. М.: МГУ, 1978.
43. Umetura S., Iida S. //J. Phys. Soc. Japan. 1976. V. 40. No. 3. P. 679.
44. Красовский В.П., Факидов И.Г. //ЖЭТФ. 1960. Т. 39, вып. 2. С. 2356.
45. Белов К.П., Горяга А.Н. и др. //Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 36, вып. 4. С. 118.
46. Зотов Т.Д. //ФММ. 1959. Т. 8, № 4. С. 639.
47. Белов К.П., Никитин С.А. //Кристаллография. 1960. Т. 5, вып. 5. С. 726.
48. Balbergl. //Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25, No. 18. P. 1294.
49. Bozorth R.M., Tilden E.F., Williams A.J. //Phys. Rev. 1955. V. 99. P. 1788.
50. Bickford L.R., Pappis J., Stull J.L. //Phys. Rev. 1955. V. 99. P. 1210.
51. Slohczewski J.C. //J. Phys. and Chem. Sol. 1960. V. 15. P. 335.
52. Белов К.П., Горяга А.Н., Шереметьев В.Н., Наумова О.А. Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 52, вып. 3. С. 97.
53. Суоно Ю. //Japan. J. Geophys. 1965. No. 4. P. 71.
54. Хамский Д.И. //УФН. 1979. Т. 129, вып. 3. С. 443.
55. Bickford L.R. //Phys. Rev. 1950. V. 78. P. 1950.
56. Наровская Н.П. //Изв. АН СССР. Сер. физ. 1958. Т. 22, № 10. С. 1200.
57. Ирхин Ю.П. //УФН. 1988. Т. 154. С. 321.
58. Белов К.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З.

- Ориентационные переходы в редкоземельных металлах. М.: Наука, 1979.
56. Волкештейн Н.В., Зотов Т.Д. //Изв.АН СССР. Сер.физ. 1966. Т. 30. С. 979.
57. Райтман Э.А. //Влияние ядерных излучений на электрические свойства ферритов-шпинелей. Реф.канд.дисс. Рига, 1975.
58. Белов К.П., Звездин А.К., Левитин Р.З., Маркосян А.С. //ЖЭТФ. 1975. Т. 68, вып. 3. С. 1189.
59. Пузей И.М. //Изв.АН СССР. Сер.физ. 1961. Т. 25, № 12. С. 1495.
60. Abe K., Miyamoto Y., Chikazumi S.J. Phys.Soc.Japan. 1976. V. 41. P. 1894.
61. Shirane G., Chikazumi S. //I Phys. Soc. Japan. 1975. V. 39. P. 947.
62. Брюхатов Н.Л. // Изв.АН СССР. Сер.физ. 1957. Т.21, №9. С. 1268.
63. Тропинин Ю.Д., Лепишев Д.Д. //ФТТ. 1972. Т. 14, вып. 10. С. 3097.
64. Белов К.П., Горяга А.Н. и др. //Письма ЖЭТФ. 1984. Т. 40, вып. 1. С. 15.
65. Павлов В.Ф., Рябинкин Л.Н., Смолин Р.П. //Изв.АН СССР. Сер.физ., 1970. Т. 34, № 5. С. 1119.
66. Белов К.П., Горяга А.Н. и др. //ФТТ. 1985. Т. 27, вып. 6. С. 1837.
67. Белов К.П., Горяга А.Н., Пронин В.И. //ФТТ. 1983. Т. 25, вып. 8. С. 2513.
68. Rado G.T. //Phys.Rev.Lett. 1964. V. 13. P. 335.
Rado G.T., Ferrari J.M. //Phys.Rev. 1975. V.B12. P. 5166.