

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ИХАБ АБДЕЛЬ-ЛАТИФ АБДЕЛЬ-ЛАТИФ

**МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ФЕРРИМАНГАНИТОВ Nd И Sm СО
СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА**

01.04.07-физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань-2003

Работа выполнена в Казанском государственном университете

Научные руководители:	Доктор физико-математических наук, профессор Башкиров Ш.Ш. Кандидат физико-математических наук, доцент Парфенов В.В.
Научный консультант:	Кандидат физико-математических наук, Валиуллин А.А.
Официальные оппоненты	Доктор физико-математических наук, профессор Царевский С.Л. (КГУ). Кандидат физико-математических наук, доцент Губайдуллин Р.К. (КГТУ).
Ведущая организация	Казанский физико-технический институт КНЦ РАН (г. Казань).

Защита состоится «18» сентября 2003г. в 14³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д212.081.15 физического факультета в Казанском государственном университете: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская. 18.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Лобачевского Казанского государственного университета

Автореферат разослан « » 2003г

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
проф.

Еремин М.В.

Актуальность темы. Манганиты редкоземельных элементов состава $R_{1-x}D_xMnO_3$ (D – двухвалентный катион Sr, Ca, Pb, Ba) со структурой перовскита привлекают к себе в последние годы пристальное внимание исследователей по причине их необычных гальваномагнитных свойств – гигантского магнитосопротивления, перехода металл-изолятор при определенной температуре и др. [1] Диамагнитно-замещенные манганиты РЗЭ являются также перспективными материалами для электродов высокотемпературных устройств на твердых электролитах, таких как топливные элементы, электролизеры кислород-содержащих газов и датчики кислорода [2]. Все это делает **актуальным** изучение структурных, магнитных и электрических свойств диамагнитно-замещенных манганитов РЗЭ и родственных им перовскитоподобных магнитных полупроводников. Большинство имеющихся к настоящему времени экспериментальных работ посвящено изучению составов с варьированием структурообразующих катионов в РЗЭ-подрешетке манганитов. В то же время, экспериментальные исследования подобных объектов с изовалентным или неизовалентным замещением иона марганца в 3d – подрешетке на магнитные (Fe, Ni, Cu) или немагнитные (Mo) катионы немногочисленны. В то же время, известно, что магнитные свойства РЗЭ манганитов, а также ортоферритов, кобальтитов и т.д. в первую очередь обусловлены 3d-катионами. Очевидно, что и гальваномагнитные эффекты в данных соединениях прямо связаны с магнитной микро- и макроструктурой.

Цель работы. В рамках настоящего исследования нами выполнен синтез и изучены структурные, магнитные (микро- и макроскопические) и электрические свойства магнитных окислов со структурой перовскита с химической формулой $NdFe_xMn_{1-x}O_3$ и $Nd_{0,65}Sr_{0,35}Fe_xMn_{1-x}O_3$. Аналогичные исследования выполнены нами и для ферриманганитов самария $SmFe_xMn_{1-x}O_3$, синтезированных в МГУ. Выбор в качестве структурообразующего заместителя катиона Fe^{3+} обусловлено прежде всего тем, что в подобных соединениях ранее наблюдалось аномально высокое магнитосопротивление, имеющее «биполярный» характер: отрицательное при низких температурах и

положительное – при высоких. Вторым основанием для выбора железо-замещенных манганитов в качестве объекта исследования послужило то, что это дает возможность выполнить исследования магнитной микроструктуры методом ядерной гамма-резонансной спектроскопии на изотопе ^{57}Fe .

Научная новизна. Впервые проведены комплексные исследования кристаллической структуры, магнитной микроструктуры, макроскопических магнитных и электрических свойств ферриманганитов неодима и самария. При исследовании применялся комплекс ядерно-физических методов, включающих нейтронографию и ядерную гамма-резонансную спектроскопию. Установлено, что при структурной однофазности исследованные нами ферриманганиты магнитно-неоднородны. В широком температурном диапазоне (22 –980К) прослежено изменение магнитной микроструктуры образцов. Обнаружена связь магнитной микроструктуры и кристаллической структуры объектов с их макроскопическими электрическими и магнитными свойствами. Предложена модель образования магнитной неоднородности в исследованных ферриманганитах.

Практическая значимость. Информация о связи макроскопических и микроскопических свойств оксидных магнитных полупроводников: ферриманганитов самария и неодима может быть использована при разработке электронных приборов на их основе.

На защиту выносятся основные положения:

-детальные исследования кристаллической структуры твердых растворов $\text{NdFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{Nd}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ методами рентгеноструктурного анализа и дифракции нейтронов, позволившие получить информацию о межатомных расстояниях, объеме элементарной ячейки, углах химических связей во всей области составов ($0 \leq x \leq 1$). Обнаружена немонотонная зависимость степени искажения кристаллической решетки от состава. Наибольшее значение угла химической связи наблюдается для составов с $x = 0,4$.

-обнаружено нестатистическое распределение катионов железа и марганца в 3d-подрешетках ферриманганитов самария и неодима.

-обнаружено, что в мессбауэровских спектрах ферриманганитов неодима с $x < 0,8$ наблюдаются одновременно как магнитоупорядоченная фаза, так и неупорядоченная фаза, т.е. при структурной однофазности данные образцы являются магнитно неоднородными.

-по своим электрофизическим свойствам: электропроводности и термоэдс ферриманганиты неодима $\text{NdFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{Nd}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ при концентрации железа $x < 0,8$ ведут себя как полупроводники с зонным механизмом проводимости. Обнаружена корреляция между структурными параметрами и макроскопическими электрическими и магнитными свойствами.

Личный вклад автора. Синтез образцов ферриманганитов неодима $\text{NdFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{Nd}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$. Проведение нейтронографических и мессбауэровских исследований. Участие в рентгеноструктурных исследованиях, измерении электрических и гальваномагнитных свойств. Анализ данных структурных, мессбауэровских, магнитных и электрических измерений.

Апробация работы

Результаты работы представлялись на следующих конференциях: International Conference on the Applications of Mossbauer Effect, ICAME, (Oxford, 2001); VIII Международной конференции « Мессбауэровская спектроскопия и ее применения» (Санкт-Петербург, 2002); II Международной конференции «Магнитные материалы и их применение» (Минск, 2002); Международной конференции «Физика электронных материалов», (Калуга, 2002); International Conference on the Applications of Mossbauer Effect, ICAME, (Muscat, 2003).

Публикация результатов исследования

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в центральной печати, 1 принята в печать, опубликовано 6 тезисов международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы. Объем диссертации 110 страниц, включая 33 рисунка.

В первой главе приведен обзор современного состояния исследований в области структурных, магнитных и электрических свойств редкоземельных

перовскитов $R_{1-x}D_xMeO_3$, где Me – катион металла группы железа. Рассмотрено влияние на вышеперечисленные свойства изовалентных и неизовалентных замещений в подрешетках редкоземельного и переходного элемента. Отдельный раздел посвящен мессбауэровской спектроскопии ортоферритов РЗЭ и их твердых растворов с другими перовскитами. Также кратко описываются различные модели, призванные объяснить природу аномально больших гальваномагнитных эффектов, наблюдаемых в диамагнитно-замещенных манганитах РЗЭ и некоторых других родственных им соединениях. На основании анализа литературных данных формулируются цели и задачи исследования.

Вторая глава является методической. В ней рассматриваются вопросы синтеза образцов феррриманганитов неодима, в том числе и стронций-замещенных. Также описаны методики проведения рентгеноструктурных, нейтронографических, мессбауэровских исследований, измерения магнитных и электрических параметров образцов. Образцы феррриманганитов $Nd_{1-y}Sr_yMn_{1-x}Fe_xO_3$ ($y = 0; 0,35$) были приготовлены по стандартной керамической технологии из смеси оксидов Nd_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 и SrO . Окись железа была обогащена изотопом ^{57}Fe до 25%. Синтез выполнялся в три этапа с промежуточными помолами и прессованием шихты. Температура окончательного синтеза 1573 К. Общее время синтеза 30 часов, охлаждение после каждого спекания медленное, вместе с печью. Из сравнения рентгеновской плотности с дилатометрической плотностью определялась пористость, которая составляла от 5% до 12% для разных образцов.

Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре ДРОН-3 при комнатной температуре. Мессбауэровские спектры получены на спектрометре ЯГРС-4 также в основном при комнатной температуре. Статистика составляла $\approx 10^6$ имп/канал. Для образца $Nd_{0,65}Sr_{0,35}Mn_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ проведены измерения мессбауэровских спектров также при 22К и 55К, а для образца $Nd_{0,65}Sr_{0,35}Mn_{0,4}Fe_{0,6}O_3$ при температурах 405К и 530К. Нейтронографические исследования структуры выполнены на дифрактометре “Мини Сфинкс”. Магнитная

микроструктура изучалась с помощью многодетекторного дифрактометра. Мессбауэровские спектры обработаны с помощью стандартной программы UNIVEM, результаты нейтронографических исследований – с помощью программ MR1A (структурные) и FULLPROF (магнитные). Измерения температурных зависимостей электрического сопротивления и термоэдс выполнены в диапазоне температур от 295К до 520К. Для обеспечения хорошего электрического контакта при двухзондовом методе измерения сопротивления на противоположные грани образца наносились контакты из индий-галлиевого сплава. При измерении термоэдс вторым контактом термоконтура являлся свинец. Градиент температуры по образцу не превышал 30°C. Измерения намагниченности выполнены методом Фарадея в диапазоне температур 95-973 К.

В третьей главе представлены результаты исследования кристаллической структуры и сверхтонкой структуры (СТС) мессбауэровских спектров ферриманганитов самария и неодима, в т.ч. стронций-замещенных: $\text{SmFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, $\text{NdFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$. Согласно данным рентгеноструктурного анализа все изученные твердые растворы ортоферритов и манганитов РЗЭ обладают орторомбической кристаллической решеткой [1].

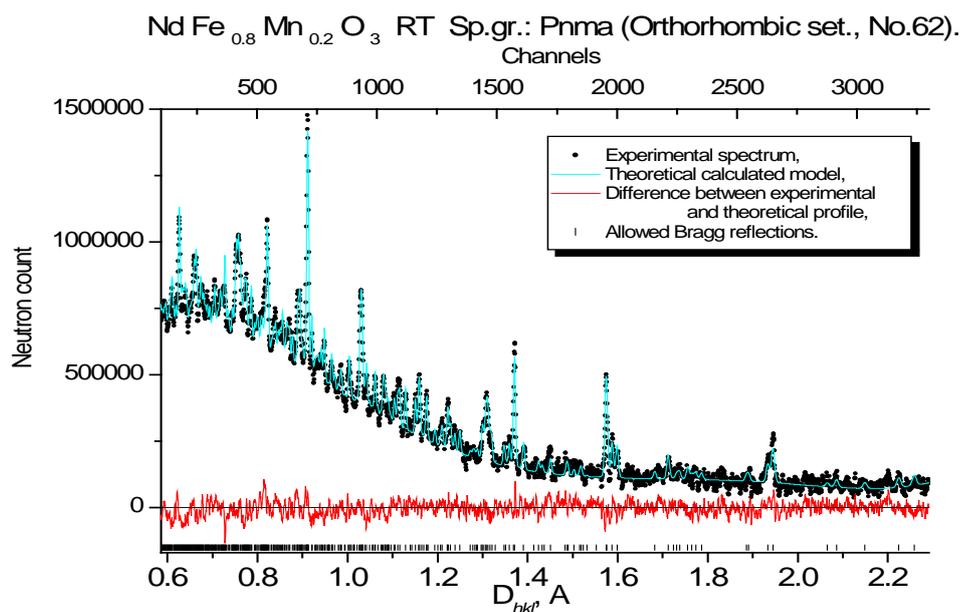


Рис.1 Нейтронограмма образца $\text{NdMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$.

Поворот октаэдров FeO_6 (MnO_6) является основной причиной искажения структуры идеального перовскита. Этот поворот определялся нами из экспериментов по дифракции нейтронов, выполненных на дифрактометре «Мини-сфинкс» при $T=300$ К (рис.1). Межатомные расстояния и углы химических связей для составов $\text{NdFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ и $\text{NdFe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_3$ представлены в Табл.1, 2. Символом Fe в обеих таблицах обозначен катион 3d –подрешетки, т.е. это может быть и железо, и марганец.

Таблица 1. Межатомные расстояния в некоторых ферриманганитах.

Атом 1	Атом 2	Расстояние, Å для $x = 0,8$	Расстояние, Å для $x = 0,6$
Nd	O1	2,422(2)	2,405(5)
Nd	O2	2,597(3)	2,167(3)
Nd	O2	2,727(2)	2,596(2)
Nd	Fe	3,181(3)	3,442(4)
Fe	O1	1,991(4)	1,994(3)
Fe	O2	2,010(3)	2,019(3)
O2	Fe	2,004(3)	1,991(4)

Таблица 2. Углы химических связей в некоторых ферриманганитах.

Химическая связь	Угол, град. для $x = 0,8$	Угол, град. для $x = 0,6$
Fe – O1 - Fe	151,7(5)	151,43(3)
Fe – O2 - Fe	151,01(1)	151,73(1)
Fe – O2 - Fe	151, 01(1)	151, 73(1)

Стандартная процедура обработки мессбауэровских спектров многокомпонентных магнитных оксидов обычно сводится к разложению экспериментального спектра на набор зеемановских секстетов, отвечающих эффективным полям на ядрах катионов железа в различных окружениях из магнитных и немагнитных катионов. Полученный в результате такой обработки набор секстетов обычно имеет закономерно убывающие $H_{\text{эфф}}$, соответствующие замене катиона железа в ближайшем окружении на 1, 2 и т.д. катион с меньшим спином или диамагнитный катион. Рассчитанные величины эффективных полей, интенсивности зеемановских секстетов и некоторые другие

Таблица 3. Мессбауэровские параметры $\text{NdFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$.

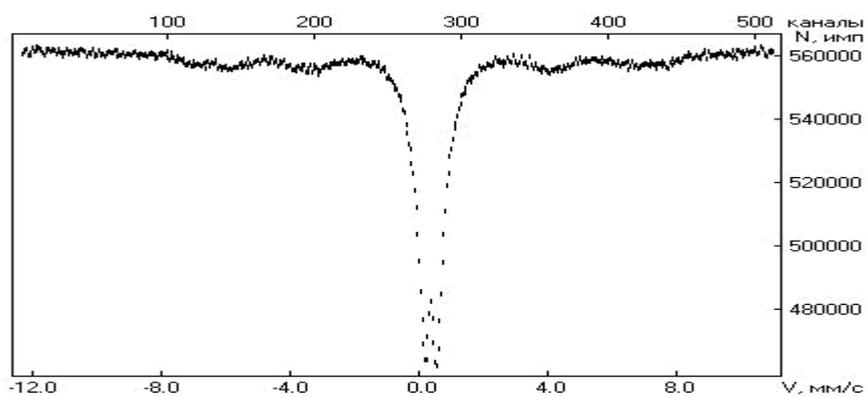
Compound	C_i	δ , mm/s	ΔE , mm/s	H, kOe	S, %	S_{cal} , %	n(Fe)
$\text{NdFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_3$	C_1	0,34	0,07	390	11	0,4	–
	C_2	0,36	0,56	–	58	–	–
	C_3	0,34	0,35	–	31	–	–
$\text{NdFe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_3$	C_1	0,37	-0,03	466	12	4,7	6
	C_2	0,36	-0,01	431	14	17,6	5
	C_3	0,36	-0,02	394	20	29,2	4
	C_4	0,37	-0,03	351	18	26,0	3
	C_5	0,32	-0,11	289	21	13,0	2
	C_6	0,39	0,88	–	10	–	–
	C_7	0,31	0,73	–	4	–	–
$\text{NdFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	C_1	0,38	-0,01	497	31	26,2	6
	C_2	0,38	0,00	475	33	39,3	5
	C_3	0,38	-0,01	451	24	24,6	4
	C_4	0,38	-0,02	423	12	8,1	3

Примечание: δ – изомерный сдвиг относительно металлического железа, ΔE – квадрупольное расщепление, H – локальное магнитное поле, S – относительная интенсивность компоненты, S_{cal} – расчетная относительная интенсивность компоненты; погрешность измерения параметров (P=0,95): δ – 0,02 мм/с, ΔE – 0,04 мм/с, H – 2 кЭ, S – 2 %.

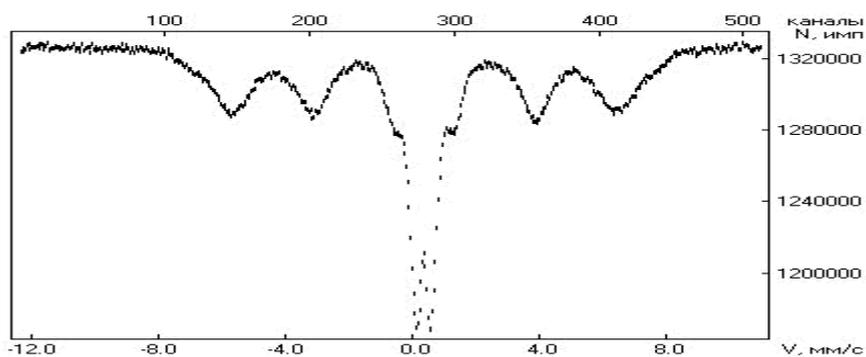
мессбауэровские параметры ферриманганитов неодима представлены в Таблице 3. По полученным величинам изомерных сдвигов все компоненты спектра соответствуют катионам Fe^{3+} в октаэдрическом окружении. Также видно, что только набором секстетов нельзя описать мессбауэровские спектры образцов с малым содержанием железа. Так, мессбауэровский спектр образца с $x=0,4$ содержит два дублета C_2 , C_3 и один секстет C_1 . Это означает, что образец, являясь структурно-однофазным, в то же время содержит разные магнитные фазы. Доля магнитноупорядоченной фазы составляет около 11%.

Спектр образца с $x=0,6$, напротив, содержит в основном магнитноупорядоченные компоненты $C_1 - C_5$. Суммарная интенсивность парамагнитных дублетов C_6 и C_7 не превышает 14%. При этом компоненты $C_1 - C_4$ можно объединить в систему, в которой сдвиг и квадрупольное расщепление имеют близкие значения, а локальное поле уменьшается с шагом примерно 35-40 кЭ. Это говорит о том, что эти компоненты соответствуют однотипным узлам, в ближайшем окружении которых имеется различное количество ионов железа. Такую же систему образуют все четыре компоненты в спектре образца с $x=0,8$. Поскольку других компонент в этом спектре не обнаружено, то можно предположить магнитную однофазность данного образца.

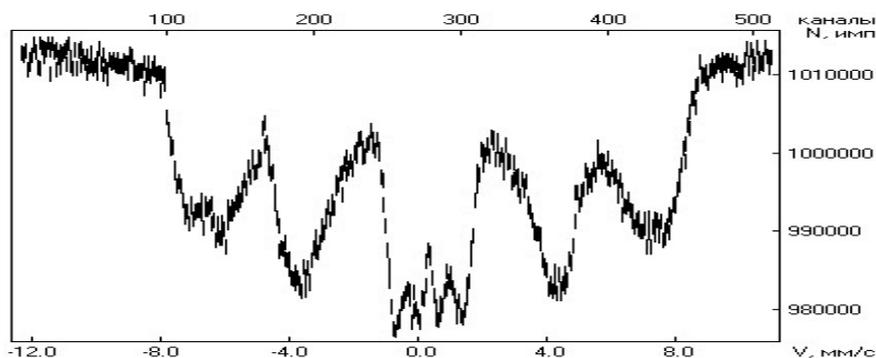
Нами был проведен сопоставительный анализ (последние три колонки в табл.4) вероятностей комбинации катионов во второй координационной сфере выбранного октаузла (S_{cal}) и интенсивностей соответствующих компонент экспериментального спектра (S). Значения вероятностей S_{cal} вычислялись для различного количества ионов железа во второй координационной сфере $n(Fe)$ в предположении статистического распределения ионов железа в структуре ферриманганита. Сравнение значений S_{cal} и S показывает, что в исследованных образцах распределение ионов железа отличается от статистического. Причем если для образца с $x=0,8$ такое отличие сравнительно невелико, то для образца с $x=0,6$ оно существенно и указывает на явное предпочтение ионов железа к группированию в процессе синтеза, в результате чего создается концентрационная неоднородность по железу. Аналогичные отклонения от статистического распределения $3d$ –катионов по второй координационной сфере наблюдалось нами и для ферриманганитов самария. Таким образом, по результатам мессбауэровских исследований ферриманганитов неодима и самария можно сделать вывод о том, что в них при уменьшении концентрации железа существует несколько магнитноупорядоченных (или парамагнитных) фаз одновременно. Такая неоднородность может являться следствием нестатистического распределения ионов железа в структуре ферриманганитов.



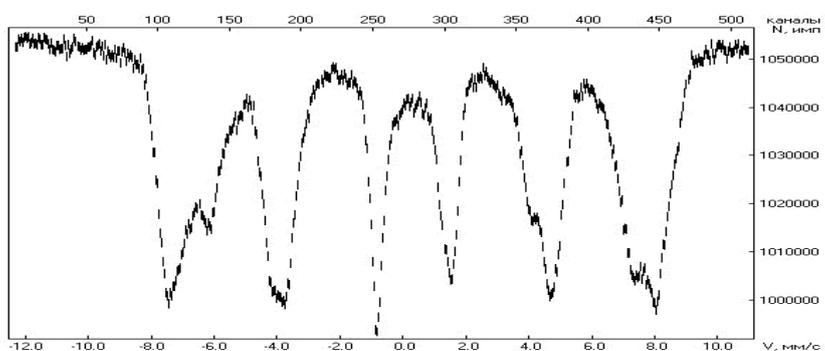
$X = 0,2$



$X=0.4$



$X=0.6$



$X=0.8$

Рис.1. Мессбауэровские спектры $\text{Nd}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ при комнатной температуре.

В случае стронций-замещенных ферриманганитов неодима $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ магнитно-однофазным является только образец с максимальной концентрацией железа $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$, мессбауэровский спектр которого (рис.1) хорошо описывается набором из пяти секстетов с разницей $\Delta H_{\text{эфф}} \approx 30$ кЭ между соседними подспектрами. При этом также, как и для твердых растворов $\text{NdFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ и $\text{SmFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$, интенсивности отдельных подспектров не следуют биномиальному распределению. В целом наблюдается сдвиг распределения в сторону большей вероятности окружения катиона железа катионами марганца. Для секстетов с наименьшими полями характерна бóльшая величина квадрупольного расщепления, что говорит о бóльшей деформации кислородных октаэдров в том случае, когда ближайшее магнитное окружение ионов Fe^{3+} сформировано из катионов марганца. Для образцов с меньшим содержанием железа сверхтонкая структура мессбауэровских спектров выглядит совершенно иначе. Мессбауэровские спектры образцов $\text{NdFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ с $x=0,2; 0,4; 0,6$ представляют суперпозицию зеемановских секстетов и квадрупольных дублетов (рис.1), что является свидетельством магнитной неоднородности объектов. Относительная интенсивность квадрупольных дублетов уменьшается с ростом содержания железа в системе $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ от 66 % для $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ до 16% для $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$. «Магнитная» составляющая мессбауэровского спектра образца $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ удовлетворительно описывается суперпозицией 5 секстетов, отличающихся на $\Delta H_{\text{эфф}} \approx 25$ кЭ друг от друга. Доля парамагнитной фазы для этого образца составляет ≈ 40 %. При 55 К квадрупольный дублет превращается в секстет с малым $H_{\text{эфф}} \approx 100$ кЭ, а при 22К СТС мессбауэровского спектра этого образца отвечает полностью магнитоупорядоченному состоянию. Здесь отметим, что подобная эволюция мессбауэровских спектров наблюдалась ранее [3] в стехиометрическом ортоферрите лантана LaFeO_3 при высоких давлениях. В диапазоне давлений 31-45 ГПа в этом образце совместно сосуществовали магнитно-упорядоченная и немагнитная фазы, а при более высоких давлениях в спектрах присутствовал

только квадрупольный дублет, отвечающий парамагнитной фазе, которая начинала упорядочиваться при понижении температуры. Магнитная неоднородность связывалась с совместным сосуществованием при указанных давлениях ионов железа в высокоспиновом и низкоспиновом состояниях. Но в наших образцах величины изомерного сдвига при комнатной температуре одинаковы как для магнитной, так и немагнитной компоненты спектров и соответствуют высокоспиновому состоянию ионов Fe^{3+} . Следовательно, магнитная неоднородность в нашей системе связана не с изменением спинового состояния катионов, а, по-видимому, с образованием кластеров, отличных по типу магнитного упорядочения от упорядочения матрицы [1]. Для образца $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ СТС мессбауэровского спектра при комнатной температуре аналогична вышеописанной, но суммарная площадь под «магнитными» подспектрами меньше, чем для ферриманганита $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$, поэтому при достигнутой точности измерений и обработки спектра магнитную его часть удастся уверенно разложить только на два секстета. При этом $H_{\text{эфф}}$ для первого из них составляет такую же величину, что и для $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$.

Для уточнения характера магнитного упорядочения в кластерах и матрице были выполнены, как отмечено выше, измерения температурной зависимости намагниченности образцов от температур, близких к температуре жидкого азота, до $\approx 1000\text{K}$, а также измерения электрических и гальваномагнитных свойств. Результаты этих исследований представлены в **четвертой главе**. На кривых дифференциального термомагнитного анализа для $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ и $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ кроме высокотемпературного пика, соответствующего окончательному исчезновению магнитного порядка, отчетливо проявляются пики при меньших температурах, что также говорит о магнитной неоднородности образцов [4]. Оценка величины магнитного момента при $T = 95\text{K}$ выполнена с использованием в качестве эталона монокристалла магнетита. Относительно небольшая величина магнитного момента в пересчете на формульную единицу не позволяет предполагать

ферромагнитный тип упорядочения матрицы, как это наблюдается в соединениях $R_{1-y}A_yMnO_3$, не содержащих железа. Кроме того, при ферромагнитном упорядочении подобных кристаллов их удельное электрическое сопротивление составляет обычно 10^{-2} - 10^{-1} Ом•см. Такой порядок величины имеет при комнатной температуре удельное сопротивление приготовленного нами образца $Nd_{0,65}Sr_{0,35}MnO_3$, в то время как $\rho_{комн}$ для железо-содержащих образцов на несколько порядков выше. Мы полагаем, что тип магнитного упорядочения основной части (матрицы) образцов с $x = 0,2$ и $x = 0,4$ – неколлинеарное антиферромагнитное. По-видимому, такой тип магнитной микроструктуры характерен и для магнитно-однофазного образца $Nd_{0,65}Sr_{0,35}Mn_{0,2}Fe_{0,8}O_3$. Что касается фазы, проявляющейся в мессбауэровских спектрах при $T = 298$ К как квадрупольный дублет и магнитно-упорядоченной только при низких температурах, то эта фаза может представлять из себя набор кластеров малого размера с ферромагнитным упорядочением (суперпарамагнитные частицы). Магнитный фазовый переход при температуре меньшей, чем температура Кюри, наблюдался для $Nd_{0,65}Sr_{0,35}Mn_{0,4}Fe_{0,6}O_3$ методом магнитной нейтронографии: при температурах 120К и 295К в образце наблюдался ферромагнитный тип упорядочения, а при 520К – неколлинеарная магнитная структура с углом между магнитными моментами в соседних подрешетках $\beta \approx 73^\circ$. Здесь все же отметим, что высокое удельное сопротивление образца и небольшая величина магнитного момента находятся в некотором противоречии с данными о ферромагнитном упорядочении. Поэтому вопрос о типе магнитного упорядочения в основной фазе и кластерах нельзя считать до конца решенным. По нашему мнению, в этом случае были бы полезны дополнительные измерения, например – нейтронографические измерения в сильных внешних магнитных полях.

При описании электропроводности диамагнитно-замещенных манганитов редкоземельных элементов $R_{1-x}A_xMnO_3$ обычно предполагается, что замещение трехвалентного лантаноида на двухвалентный А-катион приводит к появлению в кристалле такого же количества ионов Mn^{4+} . Обмен электронами между

катионами трех- и четырехвалентного марганца является причиной ферромагнитного упорядочения и квазиметаллической проводимости этих объектов [5]. В образцах $\text{NdFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{SmFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ отсутствуют неизовалентные замещения и поэтому нет оснований для появления катионов четырехвалентного марганца. Образцы незамещенных ферриманганитов имеют в основном проводимость **p**-типа (за исключением $\text{SmFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$) и достаточно высокое для оксидных полупроводников значение электропроводности при $x \leq 0,5$ (табл.4).

Таблица 4. Электрические параметры ферриманганитов.

№	x	ρ , Ом·см	E_A , эВ	Θ , мКВ/К	$E_{A\theta}$, эВ
1	$\text{SmFe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_3$	$8,2 \cdot 10^3$	0.22	41	0.022
2	$\text{SmFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	$9,3 \cdot 10^3$	0.25	153	0.097
3	$\text{SmFe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$	$1,2 \cdot 10^4$	0.23	-24	0.001
4	NdMnO_3	65	0,17	183	0.07
5	$\text{NdFe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_3$	110	0.19	317	
6	$\text{NdFe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_3$	167	0.19	186	0.04
7	$\text{NdFe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_3$	$1.1 \cdot 10^4$	0.28	276	0.12
8	$\text{NdFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	$22 \cdot 10^4$	0.37	379	0.17
9	$\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$	0,25	0,05*	12 (p→n)	0,035
10	$\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Fe}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{O}_3$	8,9	0,06	+64	0,05
11	$\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Fe}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_3$	18,5	0,10	50 (p→n)	0,08
12	$\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_3$	$3.5 \cdot 10^2$	0.12	+20	0.03
13	$\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	$3 \cdot 10^4$	0,34	-80	0.0

Все ферриманганиты имеют типичную для полупроводников активационную температурную зависимость удельного сопротивления, а для NdMnO_3 и $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ при повышении температуры активационная зависимость переходит в металлическую - сопротивление начинает расти с

ростом температуры. Термоэдс большинства изученных ферриманганитов неодима уменьшается с ростом температуры и содержания марганца. Для некоторых составов стронций-замещенных ферриманганитов наблюдалась инверсия знака термоэдс с ростом температуры. Энергии активации, определенные из экспериментов по электропроводности и термоэдс близки друг к другу и составляют величину 0,1 – 0,2 эВ. Эти особенности поведения электрофизических параметров можно непротиворечиво объяснить, если предположить, что для ферриманганитов неодима, как замещенных, так и не замещенных, при значениях концентрации ионов железа $x < 0,8$ справедлива зонная модель переноса носителей заряда. Расчеты зонной структуры, появившиеся в последнее время, дают для манганитов РЗЭ величину ширины запрещенной зоны $\approx 0,2$ эВ, что хорошо согласуется с нашими экспериментальными данными [6]. В образцах с концентрацией железа $x = 0,8$ наблюдается существенно большая локализация носителей заряда. Например, для образца $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Fe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$ температурные зависимости электрических параметров больше характерны для прыжковой проводимости. В ферриманганитах самария, имеющих в составе большую концентрацию железа $x = 0,7 - 0,9$, зависимости электропроводности и термоэдс от температуры также характерны для переноса электронов путем прыжков между разновалентными ионами железа или марганца.

Основные выводы

1. Исследования структуры твердых растворов $\text{NdFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ показали, что во всей области составов ($0 \leq x \leq 1$) для них характерна орторомбическая кристаллическая решетка. Межатомные расстояния и объем элементарной ячейки растут с ростом содержания железа. Нейтронографические исследования позволили получить информацию о межатомных расстояниях и углах химических связей. Угол связи Fe-O-Fe немонотонно зависит от состава. Наибольшее значение угла химической связи наблюдается для значения $x = 0,4$.

2. По данным мессбауэровской спектроскопии, катионное распределение в 3d-подрешетках ферриманганитов самария и неодима, в т.ч. и стронций-замещенных, не может быть описано простым биномиальным распределением.
3. В мессбауэровских спектрах ферриманганитов неодима с $x < 0,8$ наблюдаются одновременно как неупорядоченная фаза (дублеты), так и упорядоченная фаза (секстеты), что свидетельствует о магнитной неоднородности таких ферриманганитов. Природа такой неоднородности, по нашему мнению, может быть связана конкуренцией ферро- и антиферромагнитного взаимодействия в этих образцах, а центрами образования кластеров с другим типом магнитного упорядочения могут служить локальные неоднородности концентрации 3d-ионов.
4. Исследование электрофизических свойств: электропроводности и термоэдс ферриманганитов неодима $\text{NdFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{Nd}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ показало, что в диапазоне температур 300-500К при концентрации железа $x < 0,8$ эти оксидные соединения ведут себя как полупроводники с зонным механизмом проводимости. Энергия активации электропроводности и термоэдс имеют небольшую величину $\approx 0,1 - 0,2$ эВ, что хорошо согласуется с теоретическими расчетами зонной структуры манганитов РЗЭ.
5. Обнаружена корреляция между структурными параметрами и макроскопическими электрическими и магнитными свойствами: объем элементарной ячейки коррелирует с энергией активации электропроводности; угол химической связи коррелирует с величиной магнитной восприимчивости.

Список публикации по теме диссертации

1. R. M. A. Maayouf, I. A. Abdel-Latif, A.S. El-Kady, A.S. El-Shafey, M. I. Khalil and Y. H. El-Shaer, CFDF- A new diffractometer for stress and powder diffraction investigations, J. Neutron Research, Vol. 6, pp. 233-248, 1998.

2. Sh.Sh. Bashkirov, L. D. Zaripova, V. V. Parfenov, A. A. Valiullin, I. A. Abdel-Latif, Nonrandom Cation distribution and conductive properties of orthoferrites, Abstract book, ICAME 2001, Oxford, UK, P.39.
3. Башкиров Ш. Ш., Парфенов В.В., Валиуллин А.А., Храмов А.С., Трунов В.А., Смирнов О.П., Ихаб Абдель-Латиф, Кристаллическая структура электрические и магнитный свойства ферриманганитов $\text{NdFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, Тезисы межд. конф. «Мессбаэуровская спектроскопия и ее применения», Санкт-Петербург, 2002, С. 65.
4. В.В. Парфенов, Ш.Ш. Башкиров И А Абдель-Латиф Синтез, структура и свойства Sr-замещенных ферриманганитов неодима Материалы межд. конф. «Физика электронных материалов», Калуга , 2002, С.224.
5. Башкиров Ш. Ш., Ихаб Абдель-Латиф, Парфенов В. В., Марасинская А. В., Явления переноса и модель зонной структуры ферриманганитов $\text{NdFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, Тезисы межд. конф. «магнитные материалы и их применение», Минск, 2002, С.62-63.
6. Башкиров Ш. Ш., Парфенов В.В., Валиуллин А.А., Храмов А.С., Трунов В.А., Смирнов О.П., Ихаб Абдель-Латиф, Кристаллическая структура электрические и магнитный свойства ферриманганитов $\text{NdFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, Известия РАН, Физическая серия, том 67, № 7, С. 1072-1076, 2003.
7. Парфенов В.В., Башкиров Ш.Ш., Абдель-Латиф И.А., Марасинская А.В. Явления переноса в ферриманганитах $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, Известия ВУЗов, Физика, № 9, 2003, С. 15-21.
8. I. A. Abdel-Latif, A.S. Khramov, V.A. Trounov, O.P. Smirnov, Sh. Sh. Bashkirov, V. V. Parfenov, E. A. Tserkovnaya, G. G. Gumarov, Sh. I. Zaripov, Electrical and magnetic properties – structure correlation on $\text{Nd}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ (Принята в печать в Crystallography Reports (Kristallografiya)).

9. I. A. Abdel-Latif, Sh. Bashkirov, V. V. Parfenov, L. D. Zaripova, A. A. Valiullin, K. Bouziane, A. Yousif, Mossbauer effect and electrical conductivity studies of $\text{SmFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.7, 0.8$ and 0.9), ICAME 2003, Masskat, 2003.
10. Sh. Sh. Bashkirov, I. A. Abdel-Latif, A. Yousif, V.V. Parfenov, A.V. Pyataev, Sh.I.Zaripov, Mossbauer spectroscopy studies of $\text{Nd}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, ICAME 2003, Masskat, 2003.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением. // Успехи физических наук, 1996, т.166, № 8, с.833-857
2. Tikhonovich V.N., Kharton V.V., Naumovich E.N. Oxygen Transport in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ Perovskite-like Oxides // Inorganic Materials, 1997, V.33, No.6, pp. 718-723.
3. Hearne G. R., Pasternak M. P., Taylor R. D., Lacorre P., Electrical structure properties of LaFeO_3 at high pressure // Phys. Rev. B, Vol. 51, № 17, 1995, pp 11494-11500.
4. Coey J. M. D., Noncollinear spin structures // Can. J. Phys., Vol. 65, 1987, pp. 1210-1232.
5. Jonker G.H., van Santen J.H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure // Physica. –1950. -V.XVI. - No.3. - P.337-349.
6. Pickett W.E., Singh D.J. Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system // Phys. Rev. (B). –1996.-V.53. - No.3. -P.1146-1159.