УДК 546.736.442.6+537.621.4+666.265

И. Н. Кандидатова, младший научный сотрудник (БГТУ);

Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ);

Л. С. Лобановский, кандидат физико-математических наук,

старший научный сотрудник (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению);

С. В. Труханов, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

(НПЦ НАН Беларуси по материаловедению);

П. П. Першукевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник (Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси)

СИНТЕЗ, МАГНИТНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (0,7 $\leq x \leq 1,0$)

Керамическим методом получены твердые растворы Nd_{1-x}La_xGaO₃ (0,7 \le x \le 1,0), изучена их кристаллическая структура, магнитные и люминесцентные свойства. Установлено, что синтезированные твердые растворы в интервале температур 5–300 К являются парамагнетиками. Рассчитанные значения эффективного магнитного момента ионов Nd³⁺ в исследованных твердых растворах ниже теоретического. Сделано предположение о наличии в твердых растворах Nd_{1-x}La_xGaO₃ с 0,7 \le x \le 0,9 «частичного замораживания» орбитального магнитного момента ионов Nd³⁺ кристаллическим полем орторомбически искаженной структуры перовскита. Показано, что твердый раствор Nd_{0,1}La_{0,9}GaO₃ является эффективным фотолюминофором, излучающим в ИК-области, и перспективен для использования в ИК-светодиодах.

 $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (0,7 $\le x \le 1,0$) solid solutions were synthesized by the ceramic method, their crystal structure, magnetic and luminescent properties were investigated. The solid solutions investigated behave as paramagnetics in temperature region of 5–300 K. Calculated values of Nd³⁺ ion effective magnetic moment in solid solutions investigated are lower than theoretical. There probably exists "partial freezing" of orbital moment of Nd³⁺ ions by the crystal field of the orthorhombically distorted perovskite structure of Nd_{1-x}La_xGaO₃ gallates. It is shown that Nd_{0,1}La_{0,9}GaO₃ is an efficient phosphor with IR-emission, so it is prospective for use in IR-LEDs.

Введение. Особое место среди современных перспективных материалов занимают соединения оксидов редкоземельных и других металлов со структурой перовскита, которые широко применяются в электронной и химической промышленности [1–3]. Твердые растворы алюминатов, галлатов, индатов лантана со структурой перовскита, легированные парамагнитными ионами редкоземельных элементов, являются перспективными материалами для изготовления активных элементов лазерной техники [4–6], а также хорошими фото- и катодолюминофорами [7, 8], которые могут быть использованы при создании светодиодов белого света.

При частичном изовалентном замещении парамагнитных ионов редкоземельных элементов в LnAlO₃, LnGaO₃, LnInO₃ (Ln – редкоземельный элемент) диамагнитными ионами лантана La³⁺ наблюдается магнитное разбавление ионов редкоземельных элементов, приводящее к уменьшению их взаимодействия между собой и усилению влияния кристаллического поля на спин-орбитальное взаимодействие, что приводит к «частичному замораживанию» орбитального момента ионов редкоземельных элементов кристаллическим полем. В литературе подобные исследования практически отсутствуют, несмотря на их большую научную и практическую значимость. Цель настоящей работы – синтез керамическим методом твердых растворов $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ с высокой степенью магнитного разбавления *x* парамагнитных ионов Nd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} путем их изовалентного замещения в галлате $NdGaO_3$ и исследование магнитных и люминесцентных свойств синтезированных твердых растворов.

Методика эксперимента. Поликристаллические образцы твердых растворов Nd_{1-x}La_xGaO₃ (x = 0, 7-1, 0), являющиеся предметом исследования, получали твердофазным методом из оксидов неодима Nd₂O₃ (99,99% REO), лантана La₂O₃ (ЛаО-Д), галлия Ga₂O₃. Гигроскопичные оксиды La₂O₃, Nd₂O₃ перед взятием навесок были предварительно прокалены при 1273 К в течение 1 ч. Оксид Ga₂O₃ получали путем термического разложения пятиводного нитрата $Ga(NO_3)_3 \cdot 5H_2O(x.y.)$ по методике, приведенной в [9]. По результатам рентгенофазового анализа (рис. 1) полученный оксид галлия был однофазным и имел моноклинную кристаллическую структуру β-Ga₂O₃ [10]. Порошки исходных соединений, взятые в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице Pulverizette 6 с добавлением этанола. Полученную шихту прессовали под давлением 50-75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5-7 мм, которые обжигали на воздухе в электропечи при температуре 1473 К в течение 4 ч. После первого обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5×5 мм², которые обжигали на воздухе в электропечи при температуре 1523 К в течение 2 ч.



Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма полученного оксида галлия (линиями показаны рефлексы β-Ga₂O₃ [10])

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием CuK_{α}-излучения в диапазоне углов 2 Θ 20–80°. Параметры кристаллической структуры определяли с использованием рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS) [11, 12].

Удельная намагниченность (σ_{ya}) в полях до 14 Тл и удельная магнитная восприимчивость (χ_{ya}) в интервале температур 6–300 К в поле 0,8 Тл однофазных образцов Nd_{1-x}La_xGaO₃ измерялась вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 4IS) ГО «Научнопрактический центр НАН Беларуси по материаловедению». Измерения спектров люминесценции и возбуждения люминесценции проводились в Институте физики им Б. И. Степанова НАН Беларуси на автоматизированном спектрофлуориметре СДЛ-2, состоящем из светосильного монохроматора возбуждения МДР-12 и монохроматора регистрации МДР-23.

Основная часть. Анализ рентгеновских дифрактограмм образцов $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (0,7 $\le x \le 1,0$) показал, что образцы были однофазными и имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита.

При увеличении степени замещения x ионов Nd³⁺ ионами La³⁺, ионный радиус которых на 0,005 нм больше ионного радиуса Nd³⁺ [13], наблюдается незначительный рост параметров a и c элементарной ячейки твердых растворов Nd_{1-x}La_xGaO₃ (табл. 1). Параметр b остается практически неизменным (табл. 1). Объем элементарной ячейки (V) при увеличении степени замещения x также увеличивается (табл. 1). Параметры элементарной ячейки для полученного галлата лантана LaGaO₃ (табл. 1) согласуются с литературными данными [12].

Рентгеноструктурная плотность керамических образцов твердых растворов Nd_{1-x}La_xGaO₃ рассчитана по формуле (1):

$$\rho_{\rm pehr} = 4M / (N_{\rm A} \cdot V), \tag{1}$$

где 4 – число формульных единиц в элементарной ячейке; M – молярная масса формульной единицы, г/моль; N_A – число Авогадро ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$); V – объем элементарной ячейки, см³.

Рентгеноструктурная плотность при увеличении степени замещения *x* ионов Nd³⁺ ионами La³⁺, имеющими больший ионный радиус и меньшую атомную массу, постепенно уменьшается (табл. 1). В настоящей работе и авторами [13] установлено, что для галлата лантана a > b, в то время как для галлата неодима b > a, что объясняет отрицательный знак степени орторомбического искажения ($\varepsilon = (b - a)/a$)) твердых растворов Nd_{1-x}La_xGaO₃ со степенью замещения x = 0,7-1,0 (табл. 1).

Таблица 1

Параметры *a*, *b*, *c* и объем *V* элементарной ячейки и степень орторомбического искажения є и рентгеноструктурная плотность р_{рент} для галлатов Nd_{1-x}La_xGaO₃ в зависимости от степени замещения *x*

Состав	Параметры элементарной ячейки					/3
	а, нм	<i>b</i> , нм	С, НМ	$V \cdot 10^3$, нм ³	$\epsilon \cdot 10^2$	$ρ_{\text{peht}}, Γ/CM$
NdGaO ₃ [11]	0,54276	0,54979	0,7708	230,00	1,30*	7,57*
Nd _{0,3} La _{0,7} GaO ₃	0,5501	0,5488	0,7757	234,16	-0,23	7,32
Nd _{0,2} La _{0,8} GaO ₃	0,5512	0,5484	0,7767	234,76	-0,52	7,29
Nd _{0,1} La _{0,9} GaO ₃	0,5518	0,5491	0,7760	235,10	-0,48	7,27
LaGaO ₃	0,5519	0,5493	0,7782	235,57	-0,47	7,24
LaGaO ₃ [12]	0,55243	0,54925	0,77745	235,9*	-0,58*	7,23*

Примечание. Значения, отмеченные *, рассчитаны в настоящей работе по литературным данным.



Рис. 2. Температурные зависимости обратных величин удельной магнитной восприимчивости галлата, содержащего 1 моль ионов Nd^{3+} , рассчитанные для образцов $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ при различных значениях x: $a - при x = 0,7; \ 6 - при x = 0,8; \ 6 - при x = 0,9$

Таблица 2

По температурным зависимостям молярной магнитной восприимчивости однофазных образцов $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (x = 0,7; 0,8; 0,9) с учетом полученной нами ранее температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости диамагнетика LaGaO₃ нами были получены расчетные температурные зависимости обратной величины удельной магнитной восприимчивости образца галлата, содержащего 1 моль ионов Nd^{3+} (рис. 2), которые совпадают между собой, подчиняются в интервале температур 20–170 К закону Кюри – Вейсса и показывают, что эффективный магнитный момент иона Nd^{3+} в исследованных твердых растворах $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (x = 0,7; 0,8; 0,9) практически не зависит от x.

Для интервалов температур, в которых удельная магнитная восприимчивость образцов изменяется по закону Кюри – Вейсса, методом наименьших квадратов определены уравнения линейной зависимости $1/\chi_{ya}$ от $T(1/\chi_{ya} = a + bT)$. По коэффициентам a и b этих уравнений рассчитаны удельные постоянные Кюри ($C_{ya} = 1/b$), постоянные Вейсса ($\Theta = -a/b$). Величины молярной постоянной Кюри (C_{ya}) определяли умножением C_{ya} на молярную массу соответствующего галлата.

Эффективный магнитный момент ионов $Nd^{3+}(\mu_{3\phi\phi Nd3+})$ вычисляли по формуле (2):

$$\mu_{\rm sph}_{\rm Nd^{3+}} = \sqrt{\frac{7,997\,C_{\rm M}}{1-x}},\tag{2}$$

где 7,997 = $3k / N_A \mu_B^2$, k – постоянная Больцмана; N_A – постоянная Авогадро; μ_B – магнетон Бора.

Полученные значения постоянных Вейсса (Θ), а также рассчитанные по формуле (2) значения эффективного магнитного момента ионов Nd³⁺ ($\mu_{pq\phi Nd3+}$) в Nd_{1-x}La_xGaO₃ приведены в табл. 2. Погрешность определения $\mu_{pq\phi Nd3+}$ и Θ составляла 1–3%.

Постоянные Вейсса (Θ) и эффективный магнитный момент ионов Nd³⁺ (μ_{эфφ Nd3+}) в интервале температур выполнения закона Кюри – Вейсса для Nd_{1-x}La_xGaO₃

$Nd_{1-x}La_xGaO_3, x$	$\mu_{9\varphi\phi Nd3^+}, \mu_B$	Θ, Κ
0,7	3,03	-41,4
0,8	2,94	-35,0
0,9	2,99	-39,0

Эффективный магнитный момент ионов Nd³⁺ ($\mu_{9\varphi\varphi Nd3+}$) в образцах Nd_{1-x}La_xGaO₃ при 0,7 \leq x \leq 0,9 изменяется незначительно в интервале значений (2,94–3,03) μ_B , что меньше теоретического значения эффективного спин-орбитального магнитного момента ионов неодима Nd³⁺, равного 3,62 μ_B . Таким образом, можно предположить наличие в твердых растворах Nd_{1-x}La_xGaO₃ с высокой степенью магнитного разбавления парамагнитных ионов Nd³⁺ диамагнитными ионами La³⁺ «частичного замораживания» орбитального магнитного момента ионов Nd³⁺ кристаллическим полем орторомбически искаженной структуры перовскита.

Анализ данных, приведенных в табл. 2, показывает, что постоянные Вейсса твердых растворов $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ имеют отрицательный знак. Это позволяет предположить, что в них при температурах ниже 1 K, как в NdInO₃ [14], происходит переход в антиферромагнитное состояние.

Зависимости намагниченности n, выраженной в магнетонах Бора для одной формульной единицы Nd_{1-x}La_xGaO₃ при температурах 5 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл, приведены на рис. 3 a, δ соответственно. На них видно, что при температуре 300 К увеличение магнитного поля до 14 Тл приводит к линейному увеличению намагниченности, а при температуре 5 К наблюдается тенденция к насыщению.



Рис. 3. Зависимость намагниченности nпри температуре 5 К (a) и 300 К (б) от напряженности магнитного поля Hдля Nd_{1-x}La_xGaO₃ при различных значениях xx = 0,7 (I); 0,8 (2); 0,9 (3)

Значения магнитного момента ионов Nd^{3+} (μ_{Nd3+}), выраженные в магнетонах Бора в галлатах $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ при 5 К в магнитном поле до 14 Тл, рассчитаны на 1 моль ионов Nd^{3+} по формуле (3) и приведены в табл. 3:

$$\mu_{\rm Nd3^+} = n / (1 - x), \tag{3}$$

где n – намагниченность, выраженная в магнетонах Бора для одной формульной единицы $Nd_{1-x}La_xGaO_3$.

В работе [14] нейтронографическим методом установлено, что при температурах ниже 1 К в NdInO₃ наблюдается антиферромагнитное межслоевое упорядочение магнитных моментов ионов Nd³⁺ по конфигурации типа g_3a_x и при температуре 0,280 К магнитный момент ионов Nd³⁺ в этом соединении равен ($2,9 \pm 0,2 \mu_B$). Анализ данных, приведенных в табл. 3, показывает, что магнитный момент ионов Nd³⁺ (μ_{Nd3+}) в твердых растворах $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ при температуре 5 К в магнитном поле 14 Тл имеет величину значительно меньшую величины, приведенной в работе [14], а также теоретической величины эффективного спин-орбитального магнитного момента $\mu_{эф\phi Nd3+} = 3,62 \ \mu_B.$

Таблица 3

Намагниченность (*n*) и магнитный момент ионов Nd³⁺ (µ_{Pr3+}) в Nd_{1-x}La_xGaO₃ при температуре 5 К в магнитном поле 14 Тл

$\mathrm{Nd}_{1-x}\mathrm{La}_x\mathrm{GaO}_3, x$	<i>n</i> , μ _B	$\mu_{Nd^{3+}}, \mu_B$
0,7	0,11	1,11
0,8	0,20	1,00
0,9	0,32	1,08

На рис. 4 *а* приведены спектры возбуждения люминесценции галлатов Nd_{1-x}La_xGaO₃ с x = 0.9; 0.8. Наибольшей интенсивностью возбуждения во всем исследованном диапазоне длин волн обладает твердый раствор с x = 0.9(содержание иона-активатора Nd³⁺ 10 мол. %). Для снятия спектров фотолюминесценции была выбрана длина волны возбуждающего излучения 585 нм (рис. 4, δ).

На спектре фотолюминесценции твердого раствора $Nd_{0,1}La_{0,9}GaO_3$ при $\lambda_{B035} = 585$ нм наблюдаются широкие полосы фотолюминесценции в области длин волн 870–930, 1040–1110, 1320–1380 нм, относящиеся к ИК-области спектра. Максимумы полос фотолюминесценции в области длин волн 870–930 нм для твердого раствора $Nd_{0,1}La_{0,9}GaO_3$ и исследованного нами ранее твердого раствора $Nd_{0,1}La_{0,9}InO_3$ [15] практически совпадают. Это можно объяснить тем, что влияние кристаллического поля симметрии C_S в LaInO₃ и LaGaO₃ на ион Nd^{3+} практически одинаково.



Рис. 4 . Спектры возбуждения люминесценции твердых растворов $Nd_{0,1}La_{0,9}GaO_3$ и $Nd_{0,2}La_{0,8}GaO_3$ при $\lambda_{per} = 910$ нм (*a*) и спектры фотолюминесценции твердых растворов $Nd_{0,1}La_{0,9}InO_3$ и $Nd_{0,1}La_{0,9}GaO_3$ при $\lambda_{воз6} = 585$ нм (*б*)

Ввиду того, что излучение иона Nd³⁺ в матрицах со структурой перовскита LaInO₃ и LaGaO₃, расположено в ближней ИК-области, подобные фотолюминофоры могут быть использованы в производстве ИК-светодиодов. К областям применения ИК-светодиодов относят оптические контрольно-измерительные приборы, устройства дистанционного управления, оптронные коммутационные устройства, беспроводные линии связи [16, 17].

Заключение. Керамическим методом получены твердые растворы $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ (0,7 $\le x \le 1,0$), изучена их кристаллическая структура, магнитные и люминесцентные свойства. Сделано предположение о наличии в твердых растворах $Nd_{1-x}La_xGaO_3$ со степенью замещения 0,7 $\le x \le 0,9$ «частичного замораживания» орбитального магнитного момента ионов неодима Nd^{3+} кристаллическим полем орторомбически искаженной структуры перовскита. Показано, что галлат $Nd_{0,1}La_{0,9}GaO_3$ является эффективным фотолюминофором, излучающим в ИК-области, и перспективен для использования в ИК-светодиодах.

Литература

1. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами I–III групп / П. А. Арсеньев [и др.]. М.: Наука, 1983. 280 с.

2. Федоров П. И. Химия галлия, индия, таллия. Новосибирск: Наука, 1977. 222 с.

3. Портной К. И., Тимофеева Н. И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.

4. Арсеньев П. А., Фенин В. В., Потемкин А. В. Кристаллохимия твердых растворов окисных соединений со структурой перовскита // Межвузовский сборник / Уральск. политехн. ин-т, 1979. Вып. 3: Химия твердого тела. С. 55–59.

5. Писаренко В. Ф. Скандобораты редких земель – новые лазерные материалы // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11. С. 111–116. 6. Boulon, G. Fifty years of advance in solidstate laser materials // Optical Materials. 2012. Vol. 34. P. 499–512.

7. New opportunities for lanthanide luminescence / J.-C.G. Bünzli [et al.] // Journal of rare earths. 2007. Vol. 25, Iss. 5. P. 257–274.

8. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on LaInO₃ for LED / An Tang [et al.] // Optoelectronics and advanced materials – rapid communications. 2011. Vol. 5, No. 10. P. 1031–1034.

9. Руководство по препаративной неорганической химии / Г. Брауэр [и др.]; под ред. Г. Брауэра. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1956. 896 с.

10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 00-041-1103.

11. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 01-081-2307.

12. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card № 01-089-7946.

13. Шаскольская, М. П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976. 391 с.

14. Vasylechko L., Senyshyn A., Bismayer U. Perovskite-type aluminates and gallates // Handbook on the physics and chemistry of rare earth Elsevier, 2009. Vol. 39, Ch. 242. P. 114–295.

15. Neutron diffraction study of the magnetic ordered Nd^{3+} in $NdCoO_3$ and $NdInO_3$ below 1 K / I. Plaza [et al.] // Physica B. 1997. P. 234–236.

16. Кандидатова И. Н. Спектры люминесценции твердых растворов $La_{1-x}Nd_xInO_3$, $(0,0 \le x \le 0,3)$ со структурой перовскита // Современные проблемы химии: сб. тезисов докладов 14-й междунар. конф. студентов и аспирантов, Киев, 15–17 мая 2013 г. / Киевский университет. Киев, 2013. С. 149.

17. Вилисов А. А. Светоизлучающие диоды // Вестник Том. гос. ун-та. 2005. № 285. С. 148–154.

18. Вилисов А. А. Светодиоды как альтернатива лазерам в медицине и связи // Laser-Market. 1994. № 5. С. 20–22.

Поступила 10.03.2014