

УДК 536.42+537.31+546.73+54-165

И. Н. Кандидатова, аспирант (БГТУ);
Л. А. Башкиров, доктор химических наук, профессор (БГТУ);
Г. С. Петров, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Н. Н. Лубинский, кандидат химических наук, преподаватель (КИИ МЧС Республики Беларусь);
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)

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И ЭФФЕКТИВНЫЙ МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ ИОНОВ НЕОДИМА ИНДАТОВ $Nd_{1-x}La_xInO_3$

Керамическим методом синтезированы индаты неодима-лантана $Nd_{1-x}La_xInO_3$, исследованы их магнитные свойства. Показано, что закон Кюри – Вейсса выполняется не во всем исследованном интервале температур. Для температурных интервалов, для которых соблюдается закон Кюри – Вейсса, были рассчитаны эффективные магнитные моменты ионов Nd^{3+} ($\mu_{эф, Nd^{3+}}$). Установлено, что при замещении парамагнитных ионов Nd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} эффективный магнитный момент ионов Nd^{3+} ($\mu_{эф, Nd^{3+}}$) уменьшается, что, вероятно, может быть обусловлено уменьшением спин-орбитального взаимодействия.

Indates of neodymium, lanthanum $Nd_{1-x}La_xInO_3$ were prepared by ceramic method and their magnetic properties were investigated. It was observed that Curie – Weiss law was not obeyed for the whole temperature interval investigated. For the temperature intervals where the Curie – Weiss law was obeyed effective magnetic moments of Nd^{3+} ions ($\mu_{ef, Nd^{3+}}$) were evaluated. It was found that with substitution of paramagnetic Nd^{3+} ions by diamagnetic La^{3+} ions the effective magnetic moments of Nd^{3+} ions $\mu_{ef, Nd^{3+}}$ decreased that probably might be due to spin-orbital interaction decrease.

Введение. Аллюминаты, галлаты, индаты неодима и других редкоземельных элементов со структурой граната, перовскита являются хорошими материалами для изготовления активных элементов твердотельных лазеров. В работе [1] создание смешанных перовскитных структур, т.е. твердых растворов на основе аллюминатов, скандатов, галлатов лантана и других редкоземельных элементов, отмечено как весьма перспективное направление получения соединений, монокристаллы которых могут применяться в качестве матриц для активных элементов твердотельных оптических квантовых генераторов. В литературе опубликовано много работ, посвященных изучению фазовых диаграмм $Ln_2O_3 - Al_2O_3$, $Ln_2O_3 - Ga_2O_3$, $Ln_2O_3 - In_2O_3$, механизма и кинетики образования соединений оксидов редкоземельных металлов (Ln_2O_3) с оксидами Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 [2–7], однако их магнитные, электрические, оптические свойства изучены явно недостаточно. Недавно было обнаружено, что при гетеровалентном частичном замещении ионов La^{3+} , Ga^{3+} в галлате лантана $LaGaO_3$ ионами двухвалентных металлов наблюдается значительная кислород-ионная проводимость, и они являются перспективными материалами для изготовления керамических мембран. При комнатной температуре аллюминаты, галлаты, индаты редкоземельных элементов со структурой перовскита являются

диэлектриками. Однако в атмосфере водорода их электропроводность увеличивается на 7–8 порядков, что позволяет считать их перспективным материалом для изготовления химических сенсоров для определения содержания газа-восстановителя в воздухе. При частичном изовалентном замещении парамагнитных ионов редкоземельных элементов в $LnAlO_3$, $LnGaO_3$, $LnInO_3$ диамагнитными ионами La^{3+} наблюдается магнитное разбавление редкоземельных ионов, приводящее к уменьшению их взаимодействия между собой и усилению влияния кристаллического поля на спин-орбитальное взаимодействие, что приводит к «частичному замораживанию» орбитального момента редкоземельных ионов. В литературе подобные исследования практически отсутствуют, несмотря на их большую научную и практическую значимость.

Цель настоящей работы – исследовать влияние изовалентного замещения парамагнитных ионов неодима Nd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} на эффективный магнитный момент ионов неодима в индатах неодима-лантана $Nd_{1-x}La_xInO_3$.

Методика эксперимента. Индаты неодима-лантана $Nd_{1-x}La_xInO_3$ ($x = 0,0; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0$) получали керамическим методом из оксидов индия, неодима, лантана. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.». Предварительно прокаленные порошки исходных соединений, взятые в заданных молярных соотношениях,

смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем отжигали при 1523 К на воздухе в течение 5 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением 5×5 мм², которые отжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 5 ч.

Удельная намагниченность (σ) и рассчитанная по ней удельная магнитная восприимчивость полученных образцов твердых растворов индатов неодима-лантана Nd_{1-x}La_xInO₃, в которых происходит магнитное разбавление парамагнитных ионов Nd³⁺ диамагнитными ионами лантана La³⁺, измерялась вибрационным методом в интервале температур 6–300 К в магнитном поле $H = 0,79983$ Тл на универсальной высокополевой измерительной системе (Cryogenic Ltd, London 4IS) ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению». Получены также зависимости намагниченности от величины поля до 14 Тл при температурах 6 и 298 К.

Основная часть. Результаты рентгенофазового анализа показали, что все синтезированные образцы являлись однофазными и имели структуру орторомбически искаженного перовскита.

Температурные зависимости обратных величин удельной магнитной восприимчивости ($1/\chi_{уд}$) для индатов неодима-лантана Nd_{1-x}La_xInO₃ показаны на рис. 1, из которого видно, что закон Кюри – Вейсса (линейная зависимость $1/\chi_{уд}$ от T) выполняется не во всем исследованном интервале температур. Для интервалов температур, в которых удельная магнитная восприимчивость исследованных образцов изменяется по закону Кюри – Вейсса, методом наименьших квадратов определены уравнения линейной зависимости $1/\chi_{уд}$ от T ($1/\chi_{уд} = a + bT$). По коэффициентам a и b этих уравнений рассчитаны удельные постоянные Кюри ($C_{уд} = 1/b$); постоянные Вейсса ($\Theta = -a/b$) (табл. 1). Величины молярной постоянной Кюри (C_m) определяли путем умножения

$C_{уд}$ на молярную массу соответствующего индата Nd_{1-x}La_xInO₃.

Эффективный магнитный момент ионов неодима Nd³⁺ ($\mu_{эф, Nd^{3+}}$) в индатах неодима-лантана Nd_{1-x}La_xInO₃ вычисляли по формуле

$$\mu_{эф, Nd^{3+}} = f\sqrt{C_m}, \quad (1)$$

где $f = \sqrt{\frac{3k}{(1-x)N_A\mu_B^2}} = \sqrt{\frac{7,997}{1-x}}$; k – постоянная

Больцмана; N_A – постоянная Авогадро; μ_B – магнетон Бора.

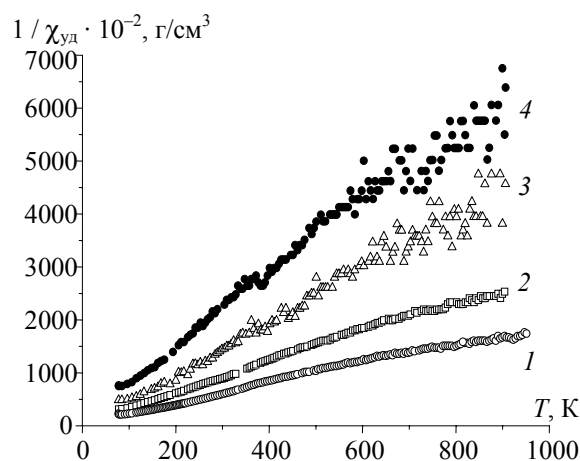


Рис. 1. Зависимость $1/\chi_{уд}$ от температуры для Nd_{1-x}La_xInO₃ при различных значениях x : $x = 0,0$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4)

Найденные по формуле (1) значения эффективного магнитного момента ионов Nd³⁺ $\mu_{эф, Nd^{3+}}$ в Nd_{1-x}La_xInO₃ приведены в табл. 1.

Эффективный магнитный момент ионов неодима Nd³⁺ ($\mu'_{эф, Nd^{3+}}$) в индатах Nd_{1-x}La_xInO₃ рассчитывали также по формуле (2) для температур 100 К, 200 К и 298 К (табл. 1 и 2):

$$\mu'_{эф, Nd^{3+}} = 2,828 \sqrt{\chi_{мол, Nd^{3+(T-\Theta)}}}, \quad (2)$$

где $\chi_{мол, Nd^{3+}}$ – молярная магнитная восприимчивость Nd_{1-x}La_xInO₃, рассчитанная на 1 моль ионов Nd³⁺, см³/моль; Θ – постоянная Вейсса Nd_{1-x}La_xInO₃, К (табл. 1).

Таблица 1

Удельные и молярные постоянные Кюри ($C_{уд}$, C_m соответственно), постоянная Вейсса (Θ), эффективный магнитный момент ионов Nd³⁺ ($\mu_{эф, Nd^{3+}}$, $\mu'_{эф, Nd^{3+}}$) в интервале температур выполнения закона Кюри – Вейсса ($T > 50$ К) для образцов индатов Nd_{1-x}La_xInO₃

x	$C_{уд} \cdot 10^2, \text{см}^3 \cdot \text{К} / \text{Г}$	$C_m, \text{см}^3 \cdot \text{К} / \text{моль}$	$\mu_{эф, Nd^{3+}}, \mu_B$	Интервал температур, К	$\Theta, \text{К}$	$\mu'_{эф, Nd^{3+, 298}}, \mu_B$
0,0	0,5078	1,5591	3,53	120–240	–34,9	3,46
0,1	0,4296	1,3168	3,42	80–300	–36,0	3,42
0,2	0,3886	1,1892	3,23	130–290	–29,2	2,90
0,3	0,3430	1,0476	3,46	90–250	–29,7	–
0,5	0,2238	0,6814	3,30	70–250	–31,0	3,22
0,7	0,0934	0,2834	2,75	60–250	–19,2	2,64
0,8	0,0875	0,2648	3,25	70–250	–26,8	3,13
0,9	0,0403	0,1217	3,12	60–230	–19,3	2,79

Эффективные магнитные моменты ионов Nd^{3+} ($\mu'_{\text{эф, Nd}^{3+}}$), рассчитанные по формуле (2) при температурах 100 К, 200 К (табл. 2) и 298 К (табл. 1), незначительно отличаются от значений, рассчитанных по формуле (1) для интервала температур 120–240 К (табл. 1).

Таблица 2

Эффективный магнитный момент ионов Nd^{3+} ($\mu'_{\text{эф, Nd}^{3+}}$) для $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при температурах 100 К и 200 К

x	$\mu'_{\text{эф, Nd}^{3+}, 100, \mu_{\text{В}}}$	$\mu'_{\text{эф, Nd}^{3+}, 200, \mu_{\text{В}}}$
0,0	3,56	3,54
0,1	3,42	3,40
0,2	–	3,47
0,3	3,47	3,46
0,5	3,31	3,31
0,7	2,64	2,64
0,8	3,27	3,21
0,9	3,10	3,02

Полученные результаты показывают, что увеличение степени замещения парамагнитных ионов неодима Nd^{3+} диамагнитными ионами лантана La^{3+} в $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ от $x=0$ до $x=0,9$ приводит к постепенному уменьшению эффективного магнитного момента ионов Nd^{3+} ($\mu'_{\text{эф, Nd}^{3+}}$ при 200 К) от 3,54 $\mu_{\text{В}}$ для NdInO_3 до 3,02 $\mu_{\text{В}}$ для $\text{Nd}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_3$.

Такое значительное уменьшение $\mu'_{\text{эф, Nd}^{3+}}$, возможно, связано с уменьшением спин-орбитального взаимодействия («частичного замораживания» орбитального магнитного момента кристаллическим полем орторомбически искаженного перовскита) и уменьшением вклада орбитального магнитного момента в результирующий магнитный момент ионов неодима Nd^{3+} . Например, определенное нами значение эффективного магнитного момента ионов Nd^{3+} ($\mu_{\text{эф, Nd}^{3+}}$) в индате неодима NdInO_3 для интервала температур 120–240 К равняется 3,53 $\mu_{\text{В}}$ (табл. 1), и оно на 0,09 $\mu_{\text{В}}$ меньше теоретического значения эффективного спин-орбитального магнитного момента свободных ионов Nd^{3+} (3,62 $\mu_{\text{В}}$) и на 0,34 $\mu_{\text{В}}$ меньше теоретического значения эффективного спинового магнитного момента ионов Nd^{3+} , находящихся в высокоспиновом состоянии (3 неспаренных 4f-электрона, $\mu_{\text{эф, Nd}^{3+}} = 3,87 \mu_{\text{В}}$). Для низкоспинового состояния ионов Nd^{3+} (1 неспаренный 4f-электрон) теоретическое значение эффективного магнитного момента равняется 1,73 $\mu_{\text{В}}$, а для твердого раствора $\text{Nd}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{InO}_3$ экспериментально определенное в данной работе значение $\mu'_{\text{эф, Nd}^{3+}}$ при 100 К равняется 2,64 $\mu_{\text{В}}$. Следовательно, можно предположить, что при увеличении степени замещения x парамагнитных ионов Nd^{3+} диамагнитными ионами лантана La^{3+}

наблюдается увеличение «частичного замораживания» орбитального магнитного момента ионов неодима Nd^{3+} и, возможно, стабилизация их в низкоспиновом состоянии.

Отрицательный знак постоянной Вейсса Θ для исследованных соединений согласуется с данными работы [8], где установлено антиферромагнитное упорядочение ионов неодима Nd^{3+} в NdInO_3 при температурах ниже 1 К.

Полевые зависимости удельной намагниченности образцов индатов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при температурах 6 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл приведены на рис. 2 и 3.

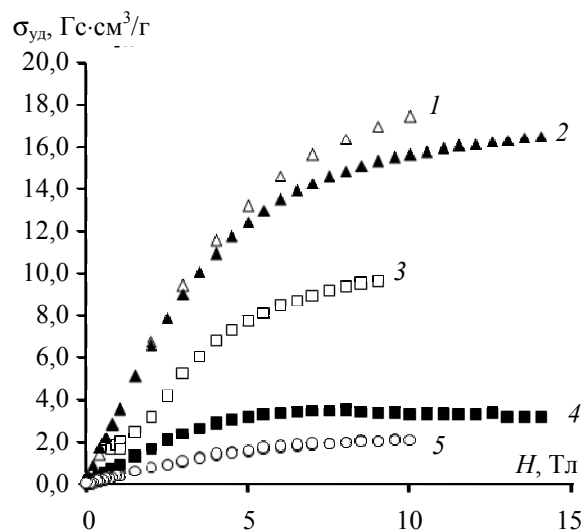


Рис. 2. Зависимость удельной намагниченности $\sigma_{\text{уд}}$ от поля H для $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при температуре 6 К: $x = 0,2$ (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)

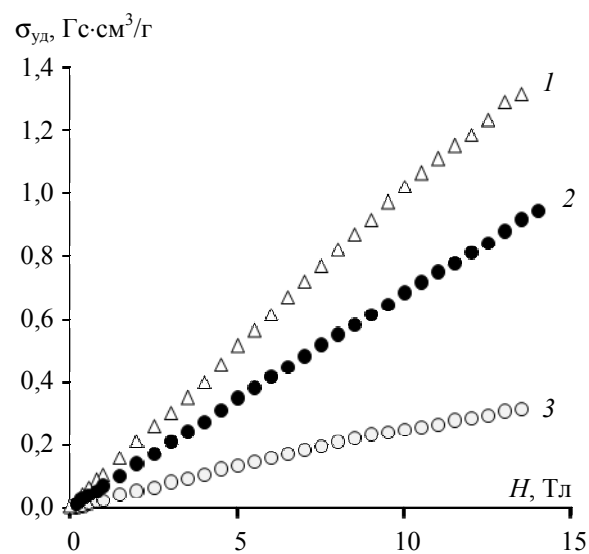


Рис. 3. Зависимость удельной намагниченности $\sigma_{\text{уд}}$ от поля H для $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при температуре 300 К: $x = 0,3$ (1); 0,5 (2); 0,7 (3)

Из рис. 2 видно, что в полях выше 5 Тл удельная намагниченность индатов неодима-лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ проявляет признаки к выходу на насыщение. При температуре 300 К удельная намагниченность $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при увеличении напряженности магнитного поля H увеличивается линейно вплоть до 12–14 Тл (рис. 3).

Намагниченность насыщения n_s , выраженная в μ_B при 6 К, одной формульной единицы индатов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$, содержащей 1 моль ионов Nd^{3+} , рассчитана по формуле

$$n_s = \sigma_s / (1 - x) \cdot 5585, \quad (3)$$

где σ_s – удельная намагниченность насыщения, $\text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$; 5585 – число, равное произведению величины магнетона Бора ($9,274 \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс) на число Авогадро ($6,021 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$).

Рассчитанные значения n_s приведены в табл. 3.

Таблица 3

Удельная намагниченность насыщения (σ_s) и намагниченность насыщения одной формульной единицы индатов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ (n_s) при 6 К

x	$\sigma_s, \text{Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$	n_s, μ_B
0,0	14,180	0,77
0,1	19,073	1,16
0,2	17,408	1,19
0,5	10,104	1,10
0,8	4,264	1,16
0,9	2,130	1,19

В работе [8] нейтронографическим методом установлено, что при температурах ниже 1 К в NdInO_3 наблюдается антиферромагнитное межслоевое упорядочение магнитных моментов ионов Nd^{3+} по конфигурации типа $g_y a_x$, и при температуре 0,280 К магнитный момент ионов Nd^{3+} в этом соединении равен ($2,9 \pm 0,2 \mu_B$). Данные, приведенные в табл. 3, показывают, что полученные по формуле (3) значения n_s лишь в 2–3 раза меньше величины, приведенной в работе [8] для магнитного момента ионов Nd^{3+} в NdInO_3 при 0,280 К. Следовательно, можно предположить, что при температуре 6 К и воздействии высокого магнитного поля порядка 13 Тл в NdInO_3 наблюдается такое же антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов ионов Nd^{3+} , индуцированное магнитным полем, как оно происходит в этом соединении при температурах <1 К в отсутствие магнитного поля за счет сверхобменного взаимодействия ионов Nd^{3+} – Nd^{3+} .

Заключение. Для индатов неодима-лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ в интервале температур 6–300 К измерена магнитная восприимчивость ($0,0 \leq x \leq 1,0$). Установлено, что закон Кюри – Вейсса выполняется не во всем интервале температур. Для интервалов температур, в которых удельная магнитная восприимчивость образцов изменяется по закону Кюри – Вейсса, определены эффективные магнитные моменты ионов неодима Nd^{3+} . Показано, что эффективные магнитные моменты ионов неодима Nd^{3+} для твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при увеличении степени замещения парамагнитных ионов Nd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} постепенно уменьшаются, что, возможно, вызвано «частичным замораживанием» орбитального магнитного момента ионов Nd^{3+} и уменьшением его вклада в эффективный магнитный момент.

Литература

1. Арсеньев, П. А. Кристаллохимия твердых растворов окисных соединений со структурой перовскита / П. А. Арсеньев, В. В. Фенин, А. В. Потемкин // Химия твердого тела. – 1979. – Вып. 3. – С. 131–134.
2. Магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов неодима в Nd_2O_3 , NdScO_3 , NdGaO_3 , NdInO_3 / Л. А. Башкиров [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 1. – С. 15–19.
3. Магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов Nd^{3+} , Co^{3+} в $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / Н. Н. Лубинский [и др.] // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 9. – С. 1137–1143.
4. Кристаллическая структура и ИК-спектры кобальтитов-галлатов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / Н. Н. Лубинский [и др.] // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2008. – № 3. – С. 5–9.
5. Кристаллическая структура и ИК-спектры кобальтитов-галлатов лантана $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ / Н. Н. Лубинский [и др.] // Стекло и керамика. – 2009. – № 2. – С. 17–20.
6. Кристаллическая структура и электрофизические свойства кобальтитов-галлатов лантана / Н. Н. Лубинский [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2009. – Вып. XVII. – С. 114–118.
7. Физико-химические свойства индатов неодима, лантана / Г. С. Петров [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 103–107.
8. 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. – Vol. 234. – P. 632–634.

Поступила 01.03.2011