

УДК 541.1+621.785.36+621.78.011

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ LaInO_3 СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Nd^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+}

© 2016 г. Е. К. Юхно*, Л. А. Башкиров*, Л. С. Лобановский**,
С. В. Труханов**, С. В. Слонская***

* Белорусский государственный технологический университет, Минск

** Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси, Минск

*** Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск

e-mail: bashkirov@belstu.by

Поступила в редакцию 13.04.2015 г.

Твердофазным методом проведен синтез однофазных керамических образцов твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($0.007 < x < 0.05$), $\text{LaIn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$ ($\text{M} - \text{Cr}^{3+}$, Mn^{3+}) и исследованы их кристаллическая структура, полевые зависимости намагниченности при 5 и 300 К и температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости. Установлено, что при 300 К увеличение напряженности магнитного поля до 14 Тл приводит к линейному увеличению удельной намагниченности твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($x = 0.02, 0.05$), $\text{LaIn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$, а абсолютная величина удельной намагниченности твердых растворов $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$ увеличивается линейно, но их намагниченность является диамагнитной. При температуре 5 К намагниченность всех исследованных индатов при увеличении напряженности магнитного поля увеличивается нелинейно с постепенным подходом к магнитному насыщению, которое, однако, в поле 14 Тл не достигается. Для интервала температур выполнения закона Кюри—Вейса (5—30 К) полученные значения эффективных магнитных моментов ионов Nd^{3+} ($\mu_{\text{эф}}^{\text{Nd}^{3+}}$) для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ с $x = 0.007, 0.02, 0.05$ равны 2.95, 3.09, 2.75 μ_B соответственно, что значительно меньше теоретической величины $\mu_{\text{теор}}^{\text{Nd}^{3+}} = 3.62 \mu_B$. Установлено, что эффективные магнитные моменты ионов Cr^{3+} , Mn^{3+} в твердых растворах $\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$, $\text{LaIn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$ равны 3.87 μ_B и 5.11 μ_B соответственно и отличаются незначительно от теоретических значений $\mu_{\text{теор}}^{\text{Cr}^{3+}} = 3.87 \mu_B$, $\mu_{\text{теор}}^{\text{Mn}^{3+}} = 4.9 \mu_B$.

DOI: 10.7868/S0002337X16010152

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие значительно повысился интерес к исследованиям спектров возбуждения люминесценции, спектров фотолюминесценции и магнитных свойств твердых растворов на основе LaInO_3 с кристаллической структурой перовскита, легированного ионами редкоземельных элементов Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , излучающих свет в видимой области [1–4]. В меньшей степени исследованы магнитные и фотолюминесцентные свойства твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами Nd^{3+} , излучающих свет в ИК-области спектра [5, 6]. Фотолюминофоры на основе LaInO_3 , содержащие незначительные количества парамагнитных ионов (менее 5 мол. %), являются в магнитном отношении сильно разбавленными твердыми растворами, однако их магнитные свойства практически не исследованы. Такие сильно разбавленные в магнитном отношении парамагнитные твердые растворы с темпера-

турой Нееля ниже 1 К являются перспективными материалами для получения сверхнизких температур путем их адиабатического размагничивания [7].

В связи с этим в настоящей работе впервые твердофазным методом проведен синтез твердых растворов на основе индата лантана со структурой перовскита LaInO_3 ($x = 0.007, 0.02, 0.05$), $\text{LaIn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$ ($\text{M} - \text{Cr}^{3+}$, Mn^{3+}), изучены их кристаллическая структура, полевые зависимости намагниченности при 5 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл, температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости, по которым рассчитаны эффективные магнитные моменты ионов Nd^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез керамических образцов твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 со структурой перовскита $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($x = 0.007, 0.02, 0.05$)

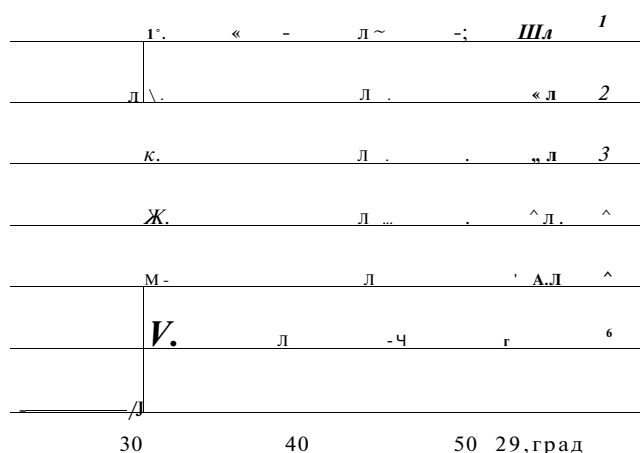


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы индатов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($x = 0.007$ (1), 0.02 (2), 0.05 (3)), $\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ (4), $\text{LaIn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$ (5), $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$ (6), $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$ (7).

и $\text{U}_{0.99}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_3$, $\text{U}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}^{3+}$, Mn^{3+}), являющихся перспективными фотолитонофорами, излучающими в ИК-области света, проведен твердофазным методом из смесей оксидов лантана (U_2O_3), неодима (Nd_2O_3), индия (In_2O_3), хрома (Cr_2O_3), марганца (Mn_2O_3). Все реактивы имели квалификацию "х. ч.". Оксиды лантана и неодима были предварительно обожжены на воздухе при температуре 1273 К в течение 1 ч. Исходные оксиды, взятые в заданном молярном соотношении, смешивали и мололи в планетарной мельнице *Pulverizette* фирмы *Fritsch* с добавлением этанола в стаканчиках с шарами из диоксида циркония. Полученную шихту прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 и высотой 5–7 мм и затем обжигали на воздухе при температуре 1523 К в течение 6 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$ и снова обжигали в том же режиме. Рентгеновские дифрактограммы образцов индатов получены на дифрактометре *Bruker D8Advance* (излучение $\text{CuK}\alpha$) при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки рассчитаны с помощью рентгеноструктурного табличного процессора *RTP*. Удельная намагниченность при температурах 5 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл (140 кЭ, 11140.8 кА/м) и магнитная восприимчивость в интервале температур 5–300 К в магнитном поле 0.86 Тл (8.6 кЭ, 684.4 кА/м) полученных твердых растворов индатов измерены вибрационным методом на универсальной высокополевой измерительной системе (*Cryo-*

genic Ltd, London, 4IS) в ГО "Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1) показывает, что полученные образцы $\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($x = 0.007, 0.02, 0.05$, дифрактограммы 1–3), $\text{LaIn}_{0.99}\text{M}^{0.01}\text{O}_3$ (дифрактограммы 4, 5) и $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$) (дифрактограммы 6, 7) являются однофазными. Значения параметров a , b , c кристаллической решетки полученных образцов индатов согласуются с данными работы [8], показавшими, что в системе $\text{LaInO}_3 - \text{NdInO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$.

Полученные при температурах 5 и 300 К зависимости удельной намагниченности (оуд) от напряженности магнитного поля Ядо 14 Тл (140 кЭ) для твердых растворов $\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($x = 0.007, 0.02, 0.05$) (рис. 2) и $\text{UIn}_{0.99}\text{M}^{0.01}\text{O}_3$, $\text{U}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{Mn}_{0.005}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$) (рис. 3) показывают, что рост их намагниченности при 300 К при увеличении напряженности магнитного поля является линейным (рис. 2б, 3б), а при температуре 5 К наблюдается постепенный подход к состоянию магнитного насыщения (рис. 2а, 3а). При этом, как и следовало ожидать, увеличение содержания парамагнитных ионов Nd^{3+} в твердых растворах $\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ приводит при температуре 5 К при одинаковых значениях напряженности магнитного поля к увеличению удельной намагниченности (рис. 2а). Так как при повышении температуры парамагнитная составляющая намагниченности уменьшается, а диамагнитная составляющая от температуры не зависит, то при температурах выше ≈ 150 К парамагнитная составляющая удельной намагниченности исследованных твердых растворов $\text{U}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ ($0.02 < x < 0.05$) лишь незначительно больше диамагнитной составляющей. При температурах выше ≈ 185 К (рис. 2б, вставка) диамагнитная составляющая удельной намагниченности твердого раствора с $x = 0.007$ больше величины парамагнитной составляющей и удельная намагниченность этого твердого раствора при температуре 300 К имеет отрицательный знак (рис. 2б, кривая /). По этой же причине при температуре 300 К удельная намагниченность твердого раствора $\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ также имеет отрицательный знак (рис. 3б, кривая 7), т.к. в нем диамагнитная составляющая намагниченности при температурах выше 250 К (рис. 3б, вставка) по абсолютной величине больше парамагнитной составляющей, обусловленной ионами Cr^{3+} . Однако удельная намагниченность твердого раствора $\text{LaIn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$, в котором также 1 мол. % диамагнитных ионов In^{3+} замещено парамагнитными

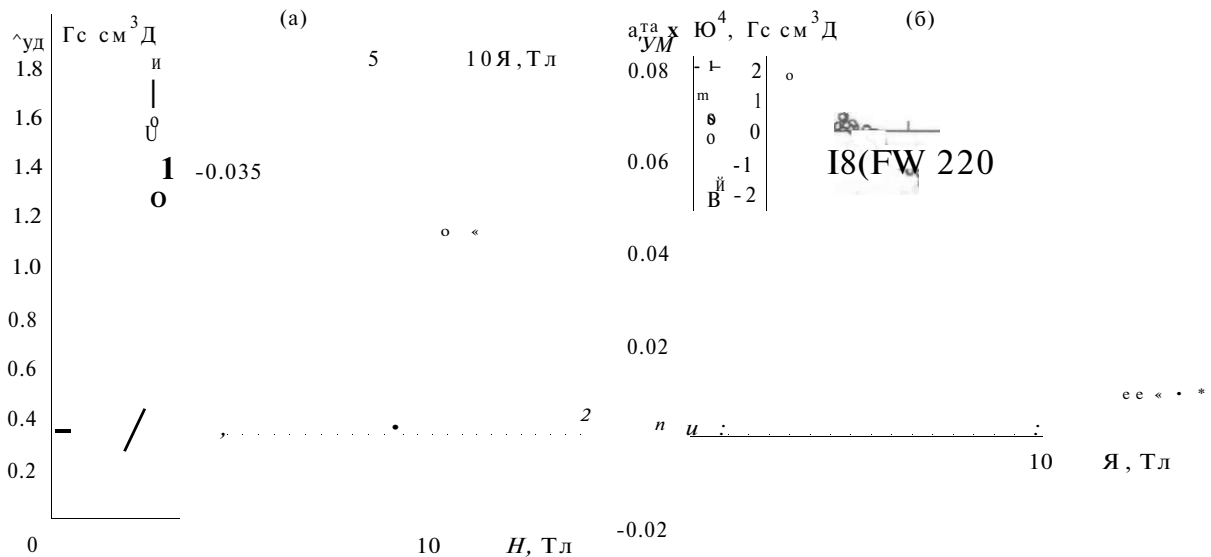


Рис. 2. Полевые зависимости удельной намагниченности твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ с $x = 0.007$ (/), 0.02 (2), 0.05 (вставка) при 5 (а), 300 К (б) и температурная зависимость удельной намагниченности твердого раствора $\text{La}_{0.993}\text{Nd}_{0.007}\text{InO}_3$ в поле 0.86 Тл (б, вставка 1).

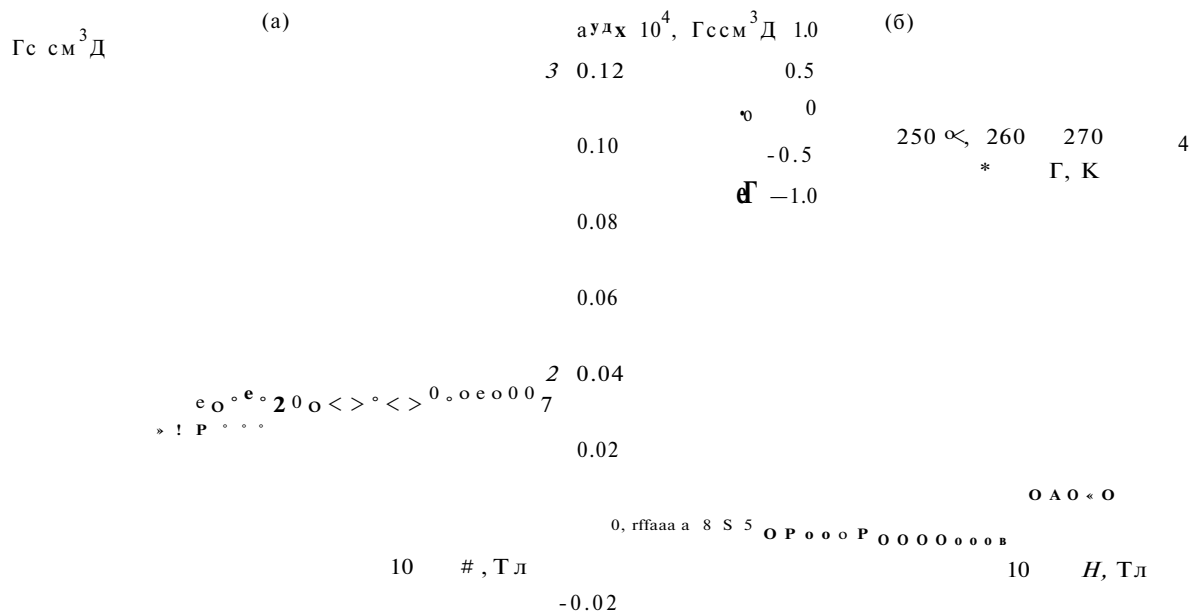


Рис. 3. Полевые зависимости удельной намагниченности твердых растворов $\text{LaIn}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{O}_3$ (7), $\text{LaIn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$ (2), $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{O}_3$ (3), $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$ (4) при 5 (а), 300 К (б) и температурная зависимость удельной намагниченности твердого раствора $\text{LaIn}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{O}_3$ в поле 0.86 Тл (б, вставка).

ионами Mn^{3+} , при 300 К остается парамагнитной (рис. 36, кривая 2).

Магнитные моменты ионов Nd^{3+} ($n\text{Nd}^{3+}$) в твердых растворах $\text{La}^{1-x}\text{Nd}_x\text{InO}_3$ рассчитывали по экспериментально полученным значениям удельной намагниченности этихиндатов ($a_{\text{уд}} u^{\text{jojo}} \cdot$) измеренных при 5 К в магнитном поле 14 Тл, с учетом

величины диамагнитной удельной намагниченности LaInO_3 ($a_{\text{уд}}^{\text{LaInO}}$), равной - 0.03169 Гс см³/г, определенной в магнитном поле 14 Тл при 5 К (рис. 2а, вставка). Расчет $a_{\text{уд}}^{\text{LaInO}}$ в единицах магнетона Бора (μ_B) проведен по формуле

$$a_{\text{уд}}^{\text{LaInO}} = \frac{1}{(1-x)a_{\text{уд}}^{\text{LaInO}}}$$

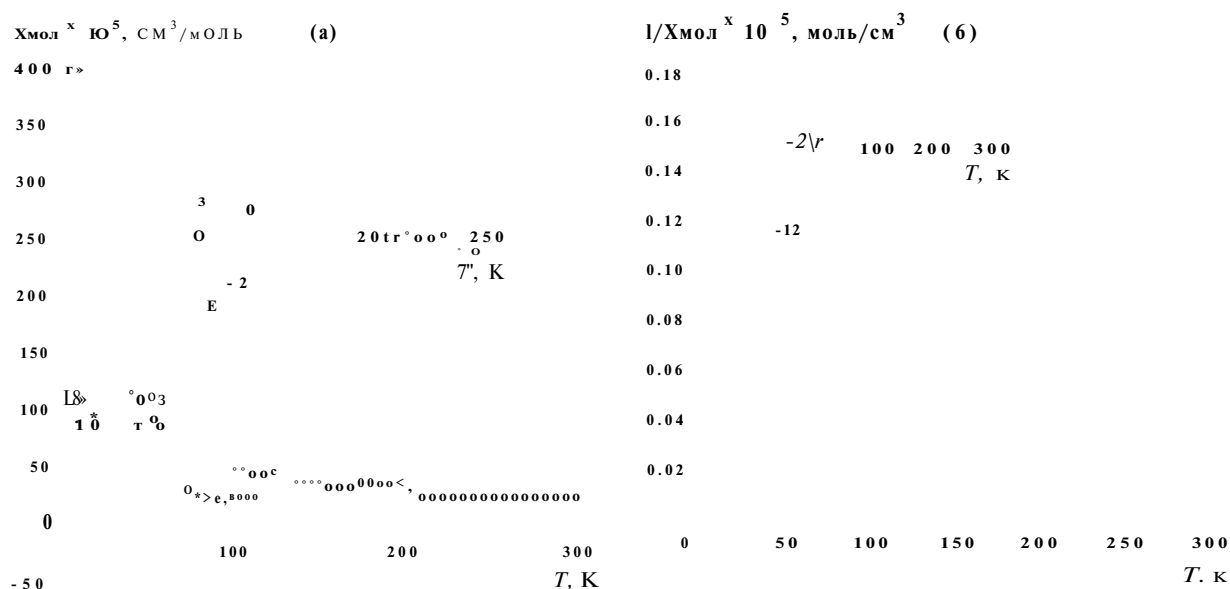


Рис. 4. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости (а) и обратной величины молярной магнитной восприимчивости с учетом поправки на диамагнетизм LaInO_3 (б) твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{NdJnO}_3$ с $x = 0.007$ (1, вставка 1), 0.02 (2), 0.05 (3), LaInO_3 (6, вставка).

где M — молярная масса соответствующего твердого раствора, 5585 — число, равное произведению величины магнетона Бора на число Авогадро.

Проведенные по формуле (1) расчеты показали, что магнитные моменты ионов Nd^{3+} для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{NdJnO}_3$ с $x = 0.007, 0.02, 0.05$ при температуре 5 К в магнитном поле 14 Тл равны 1.48, 1.34, 1.34 $\chi^{\text{с}}$ соответственно, что значительно меньше теоретического значения спин-орбитального магнитного момента иона Nd^{3+} ($\mu_{\text{Nd}^{3+}} = 3.62 \text{ в.б.}$ [9]), но отличается незначительно от величины $\chi^{\text{с}}_{\text{теор}} = 1.19 \chi^{\text{с}}$, полученной в работе [5] также по удельной намагненности в магнитном поле 14 Тл и при температуре 5 К для твердого раствора $\text{La}^{0.99}\text{Nd}^0 \text{ Лп}^0\text{O}_3$.

По значениям удельной намагненности твердых растворов $\text{LaIn}^{0.99}\text{Cr}^{0.01}\text{O}_3$, $\text{LaIn}^{0.99}\text{Mn}^{0.01}\text{O}_3$, измеренной при 5 К в магнитном поле 14 Тл (рис. 3а), с учетом поправки на диамагнетизм индата LaInO_3 (рис. 2а, вставка), методом, аналогичным использованному при расчете магнитного момента ионов Nd^{3+} , были рассчитаны магнитные моменты ионов Cr^{3+} , Mn^{3+} ($\mu_{\text{Cr}^{3+}}$, $\mu_{\text{Mn}^{3+}}$) в твердых растворах на основе LaInO_3 , в котором 1 мол. % ионов In^{3+} замещен ионами Cr^{3+} или Mn^{3+} . Установлено, что спиновой магнитный момент ионов Cr^{3+} , Mn^{3+} в твердых растворах $\text{LaIn}^{0.99}\text{Cr}^{0.01}\text{O}_3$, $\text{LaIn}^{0.99}\text{Mn}^{0.01}\text{O}_3$ при 5 К равен 2.47 и 2.87 цй соответственно, что значительно меньше теоретических значений спинового магнитного момента ионов Cr^{3+} , Mn^{3+} , равных 3 и 4 $\chi^{\text{с}}$ соответственно.

Это показывает, что магнитное поле в 14 Тл не приводит эти твердые растворы к полному магнитному насыщению.

Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости в интервале температур 5–300 К ($\chi_{\text{мол}}$) исследованных твердых растворов на основе индата лантана $\text{La}^{1-x}\text{NdJnO}_3$ ($x = 0.007, 0.02, 0.05$) приведены на рис. 4а, а твердых растворов $\text{LaIn}^{0.99}\text{Mo}^{0.01}\text{O}_3$, $\text{La}^{0.95}\text{Nd}^{0.05}\text{In}^{0.995}\text{Mo}^{0.005}\text{O}_3$ ($\text{M} - \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$) — на рис. 5. Следует отметить, что температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости для твердого раствора $\text{La}^{0.993}\text{Nd}^{0.007}\text{InO}_3$ при температуре ≈ 185 К меняет знак и при $T > 185$ К она становится отрицательной (рис. 4а, вставка 1'). Это показывает, что для твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{NdJnO}_3$ с $x = 0.007$ вклады в магнитную восприимчивость парамагнитных ионов Nd^{3+} и диамагнитной матрицы LaInO_3 различаются незначительно. По этой причине температурные зависимости величин обратной молярной магнитной восприимчивости ($1/\chi_{\text{мол}}$) исследованных твердых растворов $\text{La}^{1-x}\text{NdJnO}_3$ ($x = 0.007, 0.02, 0.05$) (рис. 4б) получены с учетом величин и знака молярной магнитной восприимчивости при определенной температуре для LaInO_3 (рис. 4б, вставка). Их анализ показывает, что для всего исследованного интервала температур (5–300 К) закон Кюри–Вейса (линейная зависимость $1/\chi_{\text{мол}}^{\text{от } T}$) не выполняется. Однако в интервале температур 5–30 К зависимость $1/\chi_{\text{мол}}$ от T является линейной (рис. 6).

Для интервалов температур выполнения закона Кюри–Вейса методом наименьших квадратов

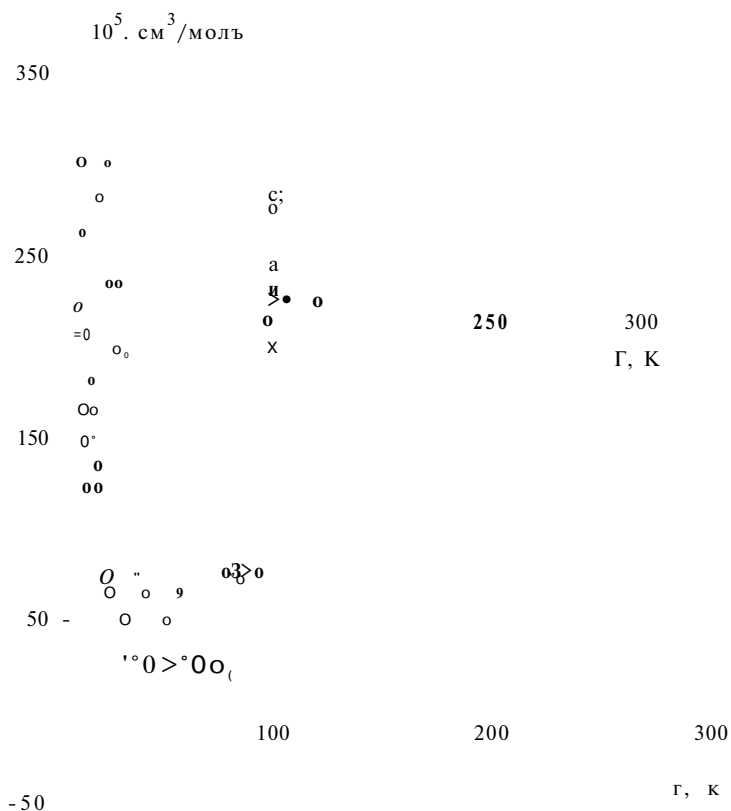


Рис. 5. Температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{In}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($x=0.007, 0.02, 0.05$), $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{In}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($x=0.007, 0.02, 0.05$), $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{In}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ ($x=0.007, 0.02, 0.05$)

определены уравнения линейной зависимости $1/\chi_{\text{мол}} = a + b/T$. По коэффициентам a и b этих уравнений рассчитаны молярные постоянные Кюри ($C_M = 1/b$) и постоянные Вейсса ($\theta = -a/b$) (таблица). Эффективный магнитный момент ионов Nd^{3+} ($\mu_{\text{эф}}/\mu_B$) для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{In}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ рассчитывали по формуле (см. таблицу):

$$\mu_{\text{эф}} = 2.828 \sqrt{C_M} \quad (2)$$

Полученные значения $\mu_{\text{эф}}/\mu_B$ для разбавленных в магнитном отношении твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{In}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ с $x = 0.007, 0.02, 0.05$ равны 2.95, 3.09, 2.75 μ_B соответственно, что значительно меньше теоретической величины $\mu_{\text{эф}}/\mu_B = 3.62$ для свободных ионов Nd^{3+} [9], но согласуется с величиной $\mu_{\text{эф}}/\mu_B = 3.12$ для твердого раствора $\text{La}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{InO}_3$, полученной в работе [5]. Такое уменьшение спин-орбитального магнитного момента ионов Nd^{3+} в твердых растворах $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{In}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ с $0.007 < x < 0.05$, вероятно, вызвано частичным "замораживанием" орбитального магнитного момента ионов Nd^{3+} кристаллическим полем орторомбически искаженного перовскита [10].

Эффективный магнитный момент ионов Cr^{3+} , Mn^{3+} для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{In}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{In}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ в интервале температур выполнения закона Кюри–Вейсса рассчитывали по формуле (3)

$$(3)$$

$$1/\chi_{\text{мол}} = 10^5, \text{ моль/см}^3$$

$$0.04$$

$$0.03$$

$$0.02$$

$$0.01$$

$$15$$

$$25 \quad T, \text{ K}$$

Рис. 6. Температурные зависимости обратной величины молярной магнитной восприимчивости с учетом поправки на диамагнетизм LaInO_3 твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{In}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$ с $x = 0.007$ (1), 0.02 (2), 0.05 (3).

Молярная постоянная Кюри (C_M), постоянная Вейсса (0), эффективный магнитный момент ионов Nd^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} ($\mu_{\text{эф}}$) в интервале температур выполнения закона Кюри–Вейсса для твердых растворов $La_{1-x}Nd_xInO_3$ ($x = 0.007, 0.02, 0.05$); $La_{0.95}Nd_{0.05}In_{0.995}Cr_{0.005}O_3$, $LaIn_{0.99}Mn_{0.01}O_3$ ($M - Cr^{3+}, Mn^{3+}$)

Состав	$C_M \times 10^2, \text{см}^3 \text{ К/моль}$	$\mu_{\text{эф}} \mu_B$	$\theta, \text{К}$	$AT, \text{К}$
$La_{0.993}Nd_{0.007}InO_3$	0.7657	2.96 (Nd^{3+})	- 1.9	5-30
$La_{0.98}Nd_{0.02}InO_3$	2.3923	3.09 (Nd^{3+})	- 7.9	5-30
$La_{0.95}Nd_{0.05}InO_3$	4.7393	2.75 (Nd^{3+})	- 1.2	5-30
$LaIn_{0.99}Cr_{0.01}O_3$	1.8762	3.87 (Cr^{3+})	- 2.9	5-300
$La_{0.95}Nd_{0.05}In_{0.995}Cr_{0.005}O_3$	0.6711	3.28 (Cr^{3+})	1.5	5-300
$LaIn_{0.99}Mn_{0.01}O_3$	3.2679	5.11 (Mn^{3+})	- 5.5	5-100
$La_{0.95}Nd_{0.05}In_{0.995}Mn_{0.005}O_3$	1.4619	4.84 (Mn^{3+})	4.9	5-300

где C_M — молярная постоянная Кюри соответствующего твердого раствора, содержащего ионы Cr^{3+} или Mn^{3+} , значения которых приведены в таблице.

Исключение при определенной температуре вклада ионов Nd^{3+} в молярную магнитную восприимчивость твердых растворов $La_{1-x}Nd_xIn_{0.995}Cr_{0.005}O_3$ ($M - Cr^{3+}, Mn^{3+}$), содержащих одновременно парамагнитные ионы Nd^{3+} , Cr^{3+} или Nd^{3+} , Mn^{3+} , проведено путем отнимания от величин молярной магнитной восприимчивости для этих твердых растворов, величины молярной магнитной восприимчивости для твердого раствора $La_{0.95}Nd_{0.05}InO_3$. В результате таких расчетов

$(xLa_{0.95}Nd_{0.05}In_{0.995}Cr(Mn)_{0.005}O_3 \sim xLa_{0.95}Nd_{0.05}InO_3 - x_{Cr^{3+}}(Mn^{3+})$

$$1/X_{\text{мол}} Cr^{3+} (Mn^{3+}) \times 10^{-5}, \text{моль/см}^3$$

0.5

0.4

0.3

0.2

0.2

100

200

300
T, K

Рис. 7. Температурные зависимости обратной величины молярной магнитной восприимчивости ионов Cr^{3+} (1) и Mn^{3+} (2) в твердых растворах $La_{0.95}Nd_{0.05}In_{0.995}Cr_{0.005}O_3$, $La_{0.95}Nd_{0.05}In_{0.995}Mn_{0.005}O_3$ соответственно.

при различных температурах были получены температурные зависимости вкладов ионов Cr^{3+} , Mn^{3+} ($X_{Cr^{3+}} - X_{Mn^{3+}}$) в молярную магнитную восприимчивость твердых растворов $La_{0.95}Nd_{0.05}In_{0.995}Cr_{0.005}O_3$, $La_{0.95}Nd_{0.05}In_{0.995}Mn_{0.005}O_3$. Температурные зависимости величин обратных значений $1/X_{Mn^{3+}}$ для этих исследованных твердых растворов приведены на рис. 7, по ним рассчитаны молярные постоянные Кюри (C_M), постоянные Вейсса (0) (таблица). Эффективные магнитные моменты ионов Cr^{3+} , Mn^{3+} ($\mu_{\text{эф}, Cr^{3+}}, \mu_{\text{эф}, Mn^{3+}}$) рассчитаны по формуле:

$$\mu_{\text{эф}}^2(Cr^{3+}, Mn^{3+}) = 2.828 \mu_B^2 / C_M / 0.005. \quad (4)$$

Данные, приведенные в таблице, показывают, что эффективные магнитные моменты ионов Cr^{3+} , Mn^{3+} в твердых растворах $LaIn_{0.99}Cr_{0.01}O_3$, $LaIn_{0.99}Mn_{0.01}O_3$, рассчитанные по формуле (3), равны 3.87 и 5.11 μ_B соответственно, они отличаются незначительно от теоретических значений эффективных магнитных моментов ионов Cr^{3+} ($\mu_{\text{эф}, Cr^{3+}} = 3.87 \mu_B$, [9]) и ионов Mn^{3+} ($\mu_{\text{эф}, Mn^{3+}} = 4.9 \mu_B$, [9]). Эффективные магнитные моменты ионов Cr^{3+} , Mn^{3+} для твердых растворов $La_{0.95}Nd_{0.05}In_{0.995}Cr_{0.005}O_3$, $La_{0.95}Nd_{0.05}In_{0.995}Mn_{0.005}O_3$, рассчитанные по формуле (4), равны 3.28 и 4.84 μ_B соответственно. Такие незначительные отличия рассчитанных по формулам (3), (4) значений $\mu_{\text{эф}, Cr^{3+}}$ и $\mu_{\text{эф}, Mn^{3+}}$ от теоретических величин эффективных магнитных моментов ионов Cr^{3+} , Mn^{3+} показывает, что степень окисления ионов хрома и марганца в исследованных твердых растворах $LaIn_{0.99}Mn_{0.01}O_3$, $La_{0.95}Nd_{0.05}In_{0.995}Mn_{0.005}O_3$ ($M - Cr^{3+}, Mn^{3+}$) равна 3+.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при 300 К увеличение напряженности магнитного поля до 14 Тл приводит к линейному увеличению удельной намаг-

ниченности твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{JnO}_3$ ($x = 0.02, 0.05$), $\text{La}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{In}_{0.995}\text{M}_{0.005}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$), $\text{LaIn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$, а абсолютная величина удельной намагниченности твердых растворов $\text{La}_{0.993}\text{Nd}_{0.007}\text{InO}_3$, $\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$ увеличивается линейно и она является диамагнитной. При температуре 5 К намагниченность всех исследованных твердых растворов на основе LaInO_3 при увеличении напряженности магнитного поля увеличивается нелинейно с постепенным подходом к магнитному насыщению, которое однако в поле 14 Тл не достигается. Для интервала температур выполнения закона Кюри—Вейса (5–30 К) полученные значения эффективных магнитных моментов ионов Nd^{3+} ($u = 3$) для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{JnO}_3$ с $x = 0.007, 0.02, 0.05$ равны 2.95, 3.09, 2.75 μ_B соответственно, что значительно меньше теоретической величины $\mu_B = 3.62 \mu_B$. Установлено, что эффективные магнитные моменты ионов Cr^{3+} , Mn^{3+} в твердых растворах $\text{LaIn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$, $\text{LaIn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_3$ равны 3.87 и 5.11 μ_B соответственно и отличаются незначительно от теоретических значений $\mu_B = 3.87 \mu_B$, и $\mu_B = 4.9 \mu_B$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu X., Lin J. Synthesis and Luminescent Properties of $\text{LaInO}_3:\text{RE}^{3+}$ (RE = Sm, Pr and Tb) Nanocrystalline Phosphors for Field Emission Displays // Solid State Sci. 2009. V. 11. P. 2030-2036.
2. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U.V. Luminescent Host Lattices, LaInO_3 and LaGaO_3 —A Reinvestigation of Luminescence of d^{*} Metal Ions // Mater. Res. Bull. 2006. V. 41. P. 724-731.
3. Tang An., Zhang D., Yang L., Wang X. Luminescent Properties of a New Red-Emitting Phosphor Based on LaInO_3 for LED // Optoelec. Adv. Mater. 2011. V. 5. № 10. P. 1031-1034.
4. Lee G.-H., Kang S. Solid Solution Red Phosphors for White LED // J. Lumin. 2011. V. 131. P. 2582-2588.
5. Кандидатова И.Н., Башкиров Л.А., Петров Г.С. и др. Магнитная восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов неодима индатов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{JnO}_3$ // Тр. БГТУ. № 3. Химия и технология неорганических веществ. 2011. С. 71–74.
6. Кандидатова И.Н. Спектры люминесценции твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{JnO}_3$ ($0.0 < x < 0.3$) со структурой перовскита // Современные проблемы химии: сб. тез. докл. 14^{ой} международной конференции студентов и аспирантов. (15–17 мая 2013 г.) Киев: Киевский университет, 2013. С. 149.
7. Карлин Р. Магнетохимия. М.: Мир, 1989. 400 с.
8. Петров Г.С., Башкиров Л.А., Лубинский П.П. и др. Физико-химические свойства индатов неодима, лантана // Тр. БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. 2010. Вып. XVIII. С. 103–107.
9. Критик Г.С. Физика магнитных явлений М.: Изд-во МГУ, 1976. 367 с.
10. Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А. и др. Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах М.: Наука, 1985. 288 с.