

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.** Алюминаты, 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 алюминатов, 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 алюминаты, 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 мм<sup>2</sup>, которые отжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 5 ч.

Удельная намагниченность ( $\sigma$ ) и рассчитанная по ней удельная магнитная восприимчивость полученных образцов твердых растворов индатов неодима-лантана Nd<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub>, в которых происходит магнитное разбавление парамагнитных ионов Nd<sup>3+</sup> диамагнитными ионами лантана La<sup>3+</sup>, 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<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub> 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<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub>.

Эффективный магнитный момент ионов неодима Nd<sup>3+</sup> ( $\mu_{эф, Nd^{3+}}$ ) в индатах неодима-лантана Nd<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub> 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;  $\mu_B$  – магнетон Бора.

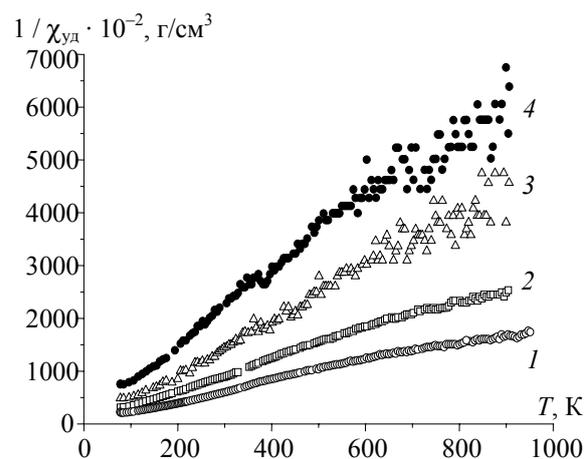


Рис. 1. Зависимость  $1/\chi_{уд}$  от температуры для Nd<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub> при различных значениях  $x$ :  $x = 0,0$  (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4)

Найденные по формуле (1) значения эффективного магнитного момента ионов Nd<sup>3+</sup>  $\mu_{эф, Nd^{3+}}$  в Nd<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub> приведены в табл. 1.

Эффективный магнитный момент ионов неодима Nd<sup>3+</sup> ( $\mu'_{эф, Nd^{3+}}$ ) в индатах Nd<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub> 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<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub>, рассчитанная на 1 моль ионов Nd<sup>3+</sup>, см<sup>3</sup>/моль;  $\Theta$  – постоянная Вейсса Nd<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>InO<sub>3</sub>, К (табл. 1).

Таблица 1

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

| $x$ | $C_{уд} \cdot 10^2, \text{см}^3 \cdot \text{К} / \text{Г}$ | $C_m, \text{см}^3 \cdot \text{К} / \text{моль}$ | $\mu_{эф, Nd^{3+}}, \mu_B$ | 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  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\mu'_{\text{эф, Nd}^{3+}}$ ), 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  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\mu'_{\text{эф, Nd}^{3+}}$ ) для  $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$  при температурах 100 К и 200 К**

| $x$ | $\mu'_{\text{эф, Nd}^{3+}, 100}, \mu_{\text{B}}$ | $\mu'_{\text{эф, Nd}^{3+}, 200}, \mu_{\text{B}}$ |
|-----|--|--|
| 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  $\text{Nd}^{3+}$  диамагнитными ионами лантана  $\text{La}^{3+}$  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  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\mu'_{\text{эф, Nd}^{3+}}$  при 200 К) от 3,54  $\mu_{\text{B}}$  для  $\text{NdInO}_3$  до 3,02  $\mu_{\text{B}}$  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  $\text{Nd}^{3+}$ . Например, определенное нами значение эффективного магнитного момента ионов  $\text{Nd}^{3+}$  ( $\mu_{\text{эф, Nd}^{3+}}$ ) в индате неодима  $\text{NdInO}_3$  для интервала температур 120–240 К равняется 3,53  $\mu_{\text{B}}$  (табл. 1), и оно на 0,09  $\mu_{\text{B}}$  меньше теоретического значения эффективного спин-орбитального магнитного момента свободных ионов  $\text{Nd}^{3+}$  (3,62  $\mu_{\text{B}}$ ) и на 0,34  $\mu_{\text{B}}$  меньше теоретического значения эффективного спинового магнитного момента ионов  $\text{Nd}^{3+}$ , находящихся в высокоспиновом состоянии (3 неспаренных 4*f*-электрона,  $\mu_{\text{эф, Nd}^{3+}} = 3,87 \mu_{\text{B}}$ ). Для низкоспинового состояния ионов  $\text{Nd}^{3+}$  (1 неспаренный 4*f*-электрон) теоретическое значение эффективного магнитного момента равняется 1,73  $\mu_{\text{B}}$ , 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  $\mu_{\text{B}}$ . Следовательно, можно предположить, что при увеличении степени замещения  $x$  парамагнитных ионов  $\text{Nd}^{3+}$  диамагнитными ионами лантана  $\text{La}^{3+}$

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

Отрицательный знак постоянной Вейсса  $\Theta$  для исследованных соединений согласуется с данными работы [8], где установлено антиферромагнитное упорядочение ионов неодима  $\text{Nd}^{3+}$  в  $\text{NdInO}_3$  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.

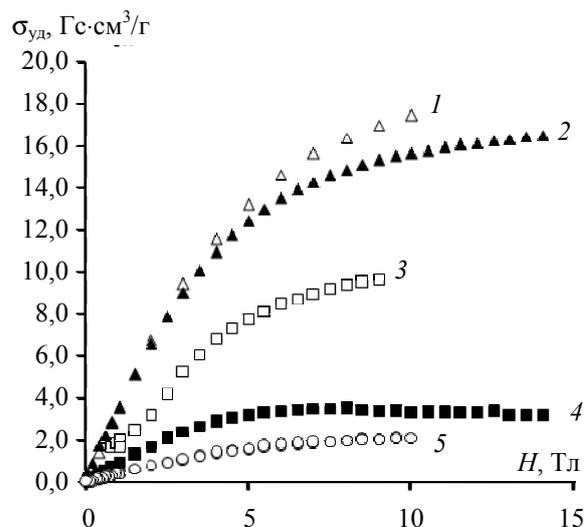


Рис. 2. Зависимость удельной намагниченности  $\sigma_{\text{уд}}$  от поля  $H$  для  $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$  при температуре 6 К:  $x=0,2$  (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 0,9 (5)

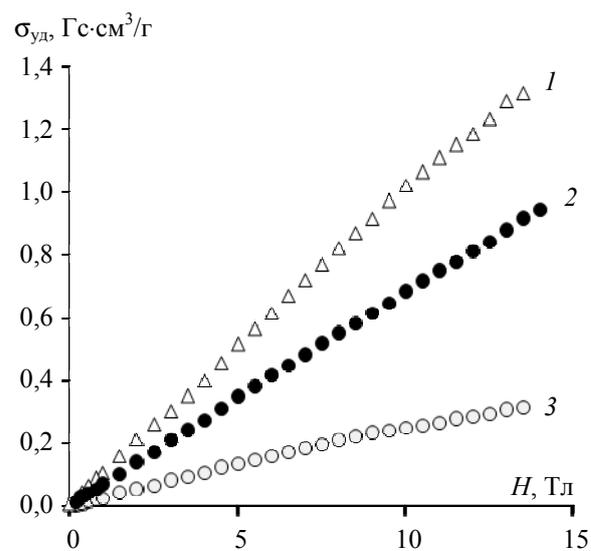


Рис. 3. Зависимость удельной намагниченности  $\sigma_{\text{уд}}$  от поля  $H$  для  $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$  при температуре 300 К:  $x=0,3$  (1); 0,5 (2); 0,7 (3)

Из рис. 2 видно, что в полях выше 5 Тл удельная намагниченность индатов неодима-лантана  $Nd_{1-x}La_xInO_3$  проявляет признаки к выходу на насыщение. При температуре 300 К удельная намагниченность  $Nd_{1-x}La_xInO_3$  при увеличении напряженности магнитного поля  $H$  увеличивается линейно вплоть до 12–14 Тл (рис. 3).

Намагниченность насыщения  $n_s$ , выраженная в  $\mu_B$  при 6 К, одной формульной единицы индатов  $Nd_{1-x}La_xInO_3$ , содержащей 1 моль ионов  $Nd^{3+}$ , рассчитана по формуле

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

где  $\sigma_s$  – удельная намагниченность насыщения,  $Gc \cdot cm^3/g$ ; 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 ( $\sigma_s$ ) и намагниченность насыщения одной формульной единицы индатов  $Nd_{1-x}La_xInO_3$  ( $n_s$ ) при 6 К

| $x$ | $\sigma_s, Gc \cdot cm^3/g$ | $n_s, \mu_B$ |
|-----|-----------------------------|--------------|
| 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  $Nd_{1-x}La_xInO_3$  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  $Nd_{1-x}La_xInO_3$  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  $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$  / Н. Н. Лубинский [и др.] // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 9. – С. 1137–1143.
4. Кристаллическая структура и ИК-спектры кобальтитов-галлатов  $NdCo_{1-x}Ga_xO_3$  / 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  $LaCo_{1-x}Ga_xO_3$  / 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