

И.Н. Кандидатова¹, асп.; Л.А. Башкиров¹, проф., д-р хим. наук.Г.С. Петров¹, доц., канд. хим. наук.Н.Н. Лубинский², преп., канд. хим. наук.Л.С. Лобановский³, ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук; С.В. Грушинов¹,

ст. науч. сотр., канд. физ.-мат. наук.

¹БГТУ, г. Минск; ²КИИ МЧС, г. Минск;³ЗГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ И ЭФФЕКТИВНЫЙ МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ ИОНОВ ПРАЗЕОДИМА ИНДАТОВ $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Алюминаты, галлаты, индаты празеодима и других редкоземельных элементов со структурой граната, перовскита являются хорошими материалами для изготовления активных элементов твердотельных лазеров. В литературе опубликовано много работ, посвященных изучению фазовых диаграмм $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{In}_2\text{O}_3$, механизма и кинетики образования соединений оксидов редкоземельных металлов (Ln_2O_3) с оксидами Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 и изучению их магнитных, оптических, электрических свойств.

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.

В настоящей работе впервые проведен синтез твердых растворов двойной системы индатов $\text{PrInO}_3 - \text{LaInO}_3$, и в интервале темпера-

тур 6 – 300 К изучена их магнитная восприимчивость и влияние магнитного разбавления на эффективный магнитный момент ионов Pr^{3+} .

Индаты празеодима-лантана $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,0 - 1,0$) получали керамическим методом из оксидов индия, празеодима, лантана. Все реактивы имели квалификацию «х.ч.». Порошки исходных соединений, взятые в заданных молярных соотношениях, смешивали и молотли в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту с добавлением этанола прессовали под давлением 30 – 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 $5 \times 5 \text{ мм}^2$, 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 празеодима-лантана $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$, в которых происходит магнитное разбавление парамагнитных ионов Pr^{3+} диамагнитными ионами лантана La^{3+} , измеряли методом Фарадея в интервале температур 6 – 300 К в магнитном поле $H = 0,79983 \text{ Тл}$. Получены также зависимости намагниченности от величины поля до 14 Тл при температурах 6 и 298 К.

Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости ($\chi_{\text{уд}}$) в интервале температур выполнения закона Кюри-Вейсса для индатов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($x = 0; 0,4; 0,6; 0,9$), приведены на рисунке 1.

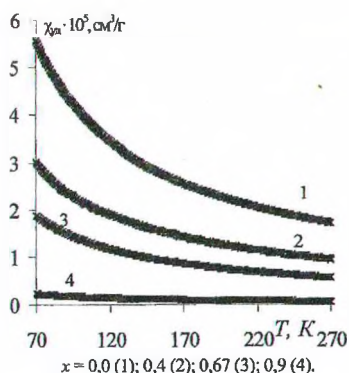


Рисунок 1 – Удельная магнитная восприимчивость $\chi_{\text{уд}}$ для $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ в интервале температур выполнения закона Кюри-Вейсса

Для интервалов температур, в которых удельная магнитная восприимчивость образцов индатов изменяется по закону Кюри-Вейсса, методом наименьших квадратов получены уравнения линейной зависимости $1/\chi_{\text{уд}}$ от T ($1/\chi_{\text{уд}} = a + bT$). По коэффициентам a и b этих уравнений рассчитаны удельные постоянные Кюри ($C_{\text{уд}} = 1/b$); постоянные Вейсса ($\Theta = -a/b$), которые приведены в таблице 1. Величины молярной постоянной Кюри ($C_{\text{м}}$) определяли путем умножения $C_{\text{уд}}$ на молярную массу соответствующего индата $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$. Рассчитанные значения

эффективного магнитного момента ионов Pr^{3+} ($\mu_{\text{эфф}, \text{Pr}^{3+}}$) в $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ в интервалах выполнения закона Кюри-Вейсса приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Коэффициенты a и b , удельная постоянная Кюри ($C_{\text{уд}}$), молярная постоянная Кюри ($C_{\text{м}}$), постоянная Вейсса (Θ), эффективный магнитный момент ионов Pr^{3+} ($\mu_{\text{эфф}, \text{Pr}^{3+}}$), для $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ в интервалах температур выполнения закона Кюри-Вейсса

x	$a, \text{г/см}^3$	$b, \text{г/см}^3 \cdot \text{К}$	$C_{\text{уд}}, \text{см}^3 \cdot \text{К} / \text{г}$	$C_{\text{м}}, \text{см}^3 \cdot \text{К} / \text{моль}$	$\Theta, \text{К}$	$\mu_{\text{эфф}, \text{Pr}^{3+}}, \mu\text{В}$	интервал температур, К
0,0	5607,2	194,9	0,5131	1,5583	-28,77	3,53	90 – 300
0,1	4731,6	230,7	0,4334	1,3155	-20,51	3,42	55 – 190
0,2	6691,2	239,6	0,4174	1,2660	-27,93	3,56	90 – 250
0,3	19213,0	284,7	0,3512	1,0647	-67,49	3,49	90 – 295
0,4	11616,0	343,1	0,2915	0,8829	-33,86	3,43	90 – 300
0,5	12250,0	411,4	0,2431	0,7358	-29,78	3,43	90 – 250
0,6	10837,0	615,6	0,1624	0,4914	-17,60	3,13	70 – 290
0,9	81675,0	5139,6	0,0195	0,0587	-15,89	2,17	70 – 270

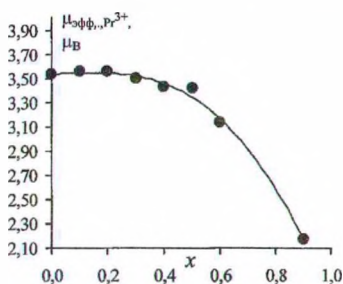


Рисунок 2 – Эффективный магнитный момент ионов празеодима в индатах $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ в зависимости от степени замещения x

Из рисунка 2 видно, что с увеличением степени замещения x парамагнитных ионов Pr^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} эффективный магнитный момент ионов неодима постепенно уменьшается.

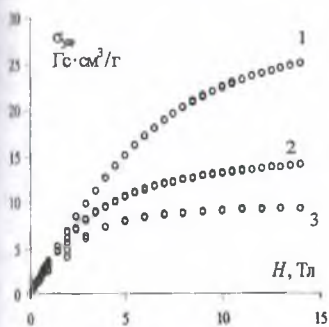
Полевые зависимости удельной намагнитченности образцов индатов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при температурах 6 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл приведены на рисунках 3 и 4.

Из рисунка 3 видно, что в полях выше 5 Тл удельная намагнитченность индатов празеодима-лантана $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ проявляет тенденцию к выходу на насыщение. В работе [1] показано, что полевая зависимость намагнитченности парамагнитного кобальтита гадолиния GdCoO_3 при температуре 4,2 К также выходит на насыщение в полях порядка 5 Тл. При температуре 300 К удельная намагнитченность

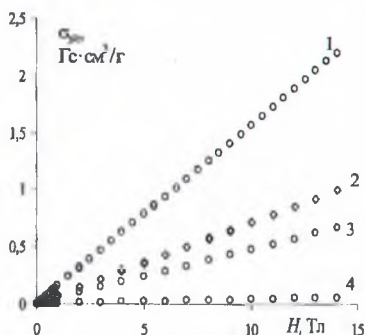
$\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при увеличении напряженности магнитного поля H увеличивается линейно вплоть до 12 – 14 Тл (рисунок 4), при температуре порядка 6 К линейная зависимость удельной намагнитченности от напряженности магнитного поля наблюдается лишь в малых полях до 2 Тл. Рассчитанные значения намагнитченности насыщения n_s индатов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ в расчете на 1 моль ионов Pr^{3+} при низких температурах и в сильных полях приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Намагниченность насыщения n_s индатов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ в расчете на 1 моль ионов Pr^{3+} при низких температурах

x	n_s, μ_B	$H, \text{Тл}$	$T, \text{К}$
0	1,35	14	9
0,1	1,12	10	7
0,2	1,44	14	5
0,3	0,90	10	5
0,4	1,08	14	5
0,5	1,35	14	5
0,6	1,25	14	4
0,7	1,53	14	5
0,9	0,58	14	5



$x = 0,0$ (1); $0,3$ (2); $0,7$ (2).
Рисунок 3 – Зависимость удельной намагниченности $\sigma_{уд}$ от поля для $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при температуре порядка 6 К



$x = 0,0$ (1); $0,5$ (2); $0,7$ (3); $0,9$ (4).
Рисунок 4 – Зависимость удельной намагниченности $\sigma_{уд}$ от поля для $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при температуре 300 К

Таким образом, в настоящей работе в интервале температур 6 – 300 К измерена магнитная восприимчивость для $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$. Для интервалов температур выполнения закона Кюри-Вейсса определены эффективные магнитные моменты ионов празеодима Pr^{3+} . Получены зависимости намагниченности от величины поля до 14 Тл при температурах 6 и 298 К. Рассчитана намагниченность насыщения при температурах порядка 6 К для $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1 Иванова, Н.Б. Низкотемпературное магнитное поведение редкоземельных кобальтитов GdCoO_3 и SmCoO_3 / Н.Б. Иванова, Н.В. Казак, С.Р. Michel, А.Д. Балаев, С.Г. Овчинников // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. Вып. 11.