

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Gd_{1-x}La_xMO_3$ ($M = Ga, In$)

¹Кандидатова И.Н., ¹Башкиров Л.А., ²Лобановский Л.С., ²Труханов С.В., ²Галяс А.И.

¹Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, ул. Свердлова, 13а

²ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск, ул. П.Бровки, 19

Твердые растворы алюминатов, скандатов, галлатов, индатов лантана и других редкоземельных элементов (R) со структурой перовскита (RMO_3 , $M = Al, Sc, Ga, In$) являются перспективными материалами для изготовления активных элементов лазерной техники [1–3]. Индаты и галлаты лантана, содержащие редкоземельные ионы, также являются хорошими фото- и катодолюминофорами [4, 5], которые могут быть использованы при создании светодиодов белого света.

Цель настоящей работы – установление закономерностей влияния магнитного разбавления парамагнитных ионов гадолиния Gd^{3+} диамагнитными ионами лантана La^{3+} на магнитную восприимчивость и эффективный магнитный момент ионов Gd^{3+} в твердых растворах $Gd_{1-x}La_xGaO_3$, $Gd_{1-x}La_xInO_3$ как новых перспективных материалов для электронной техники и химической промышленности.

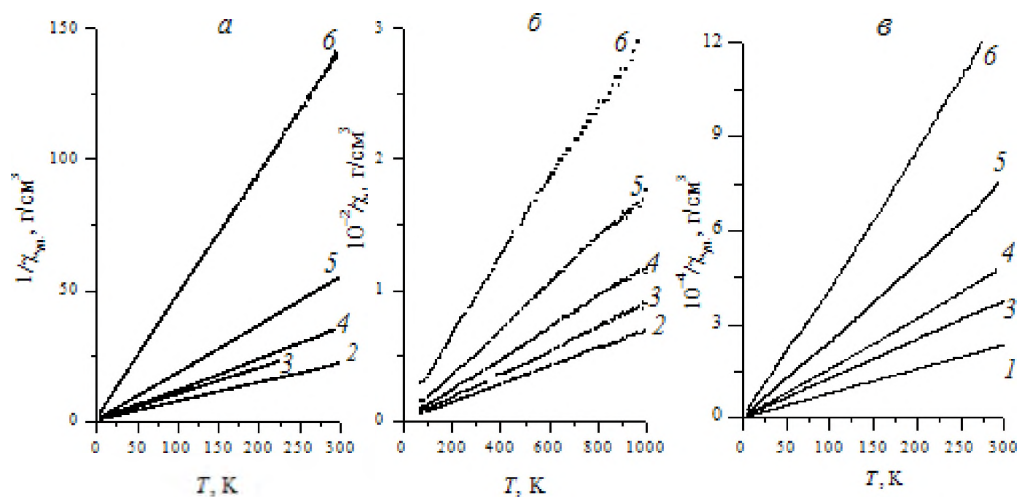
Поликристаллические образцы галлатов, индатов гадолиния-лантана $Gd_{1-x}La_xGaO_3$, $Gd_{1-x}La_xInO_3$ ($x = 0, 0,1, 0,2, \dots, 1,0$), получали керамическим методом с промежуточным помолотом и перепрессованием из оксидов гадолиния Gd_2O_3 , лантана La_2O_3 , индия In_2O_3 , галлия Ga_2O_3 . Гигроскопичный оксид лантана перед взятием навески был предварительно прокален при 1173 К в течение 1 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием CuK_{α} -излучения в диапазоне углов 2θ 20–80°. Параметры кристаллической структуры определяли с использованием рентгеноструктурного табличного процессора RTP.

Удельная намагниченность ($\sigma_{уд.}$) в полях до 14 Тл и удельная магнитная восприимчивость ($\chi_{уд.}$) в интервале температур 6–300 К в магнитном поле 0,8 Тл образцов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ и $Gd_{1-x}La_xInO_3$ измерялась вибрационным методом на универсальной высокополевым измерительной системе (Cryogenic Ltd, London, 4IS) ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению» и методом Фарадея в интервале температур 77–950 К в магнитном поле 0,86 Тл на установке лаборатории физики магнитных материалов также ГНПО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».

Рентгенофазовый анализ показал, что образцы системы $(1-x)GdGaO_3 - xLaGaO_3$ с $0,5 \leq x \leq 1,0$ кроме основной фазы твердых растворов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ со структурой орторомбически искаженного перовскита, параметры a , b , c которой при увеличении степени замещения x постепенно возрастают, содержали также в небольшом количестве фазы галлатов гадолиния $Gd_3Ga_5O_{19}$ и $Gd_4Ga_2O_9$. Образцы системы $(1-x)GdInO_3 - xLaInO_3$ с $0,2 \leq x \leq 1,0$ были однофазными, образовавшиеся твердые растворы $Gd_{1-x}La_xInO_3$ имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита, параметры a , b , c которой при увеличении степени замещения x постепенно увеличивались. Параметры кристаллической решетки полученных соединений $LaGaO_3$ и $LaInO_3$ хорошо согласуются с литературными данными [6].

На рисунке 1 приведены температурные зависимости обратных величин удельной магнитной восприимчивости, определенные в магнитном поле 0,86 Тл в интервале температур 77–950 К для образцов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ (рисунок 1б), а также в магнитном поле 0,8 Тл в интервале температур 6–300 К для образцов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ и $Gd_{1-x}La_xInO_3$ (рисунки 1а и 1в соответственно).



$x = 0,4 (1); 0,5 (2); 0,6 (3); 0,7 (4); 0,8 (5); 0,9 (6)$

Рисунок 1 – Температурные зависимости обратных величин удельной магнитной восприимчивости образцов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$ (а, б) и $Gd_{1-x}La_xInO_3$ (в)

Для интервалов температур, в которых удельная магнитная восприимчивость образцов $Gd_{1-x}La_xGaO_3$, $Gd_{1-x}La_xInO_3$ изменяется по закону Кюри-Вейсса, был рассчитан эффективный магнитный момент ионов Gd^{3+} (таблица).

Таблица – Эффективный магнитный момент ионов гадолиния Gd^{3+} ($\mu_{эфф., Gd^{3+}}$) и намагниченность насыщения одной формульной единицы твердых растворов $Gd_{1-x}La_xMO_3$ ($M = Ga, In$) в расчете на 1 моль ионов Gd^{3+} при 5 К (в скобках приведены температурные интервалы, в которых соблюдается закон Кюри-Вейсса, К)

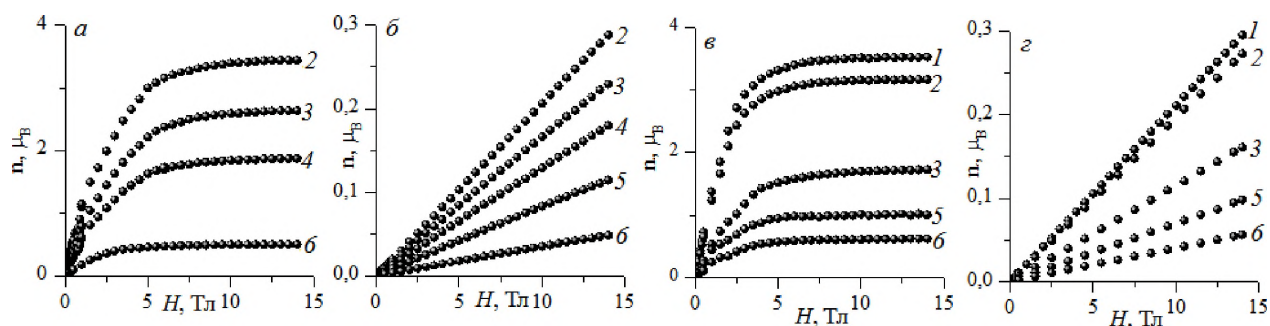
x	$Gd_{1-x}La_xGaO_3$				n_s, μ_B	$Gd_{1-x}La_xInO_3$		
	вибрационный метод		метод Фарадея			$\mu_{эфф., Gd^{3+}}, \mu_B$	Θ, K	n_s, μ_B
	$\mu_{эфф., Gd^{3+}}, \mu_B$	Θ, K	$\mu_{эфф., Gd^{3+}}, \mu_B$	Θ, K				
0,40	-	-	-	-	-	7,30 (7–298)	-1,5	5,87
0,50	7,60 (7–285)	-2,9	7,81 (80–1000)	4,1	6,88	-	-	-
0,60	7,28 (7–210)	-2,8	7,87 (120–240)	0,2	6,60	7,02 (7–180)	2,3	5,58
			7,55 (490–750)	3,1		7,01 (215–280)	-1,9	
0,70	7,69 (7–290)	0,5	7,85 (120–220)	1,0	6,25	7,21 (7–100)	-0,6	5,76
			7,56 (320–600)	23,3		7,17 (7–230)	0,0	
0,80	7,56 (7–298)	-0,2	7,90 (120–200)	-1,1	-	6,98 (7–40)	-1,1	5,05
			7,57 (320–720)	23,2		6,91 (100–270)	5,1	
0,90	6,65 (7–298)	-2,0	7,99 (120–220)	2,0	5,06	7,54 (5–60)	-0,7	6,28

Намагниченность n для твердых растворов $Gd_{1-x}La_xMO_3$ ($M = Ga, In$), выраженная в μ_B при 5 К рассчитана по формуле

$$n = \sigma_{уд.} \cdot M / 5585,$$

где $\sigma_{уд.}$ – удельная намагниченность; M – молярная масса соответствующего твердого раствора; 5585 – число, равное произведению величины магнетона Бора на число Авогадро.

Полевые зависимости намагниченности n твердых растворов $Gd_{1-x}La_xMO_3$ ($M = In, Ga$) при 5 и 300 К в магнитных полях до 14 Тл приведены на рисунке 2.



$$x = 0,4 (1); 0,5 (2); 0,6 (3); 0,7 (4); 0,8 (5); 0,9 (6)$$

Рисунок 2 – Зависимость намагниченности n от поля H для твердых растворов $Gd_{1-x}La_xMO_3$ ($M = Ga$ (а, б), In (в, з)) при температурах 5 К (а, в) и 300 К (б, з)

Намагниченность при увеличении магнитного поля до 14 Тл для обеих систем твердых растворов $Gd_{1-x}La_xMO_3$ ($M = In, Ga$) возрастает линейно при температуре 300 К, а при температуре 5 К в высоких полях наблюдается тенденция к насыщению, которая несколько более выражена для твердых растворов $Gd_{1-x}La_xInO_3$. При этом при увеличении степени магнитного разбавления парамагнитных ионов гадолиния Gd^{3+} диамагнитными ионами лантана La^{3+} x наблюдается уменьшение величины магнитного поля, приводящего намагниченность образца к насыщению.

Значения намагниченности насыщения n_s (при 14 Тл), рассчитанные на 1 моль ионов гадолиния Gd^{3+} , приведены в таблице. Их анализ показывает, что величины n_s для твердых растворов $Gd_{1-x}La_xMO_3$ ($M = Ga, In$) несколько меньше величины $7 \mu_B$ для спинового магнитного момента ионов гадолиния Gd^{3+} .

- [1] П. А. Арсеньев, В. В. Фенин, А. В. Потемкин. В сб.: Химия твердого тела / УПИ, Свердловск. (1979). С. 55.
- [2] В. Ф. Писаренко. Соросовский образовательный журнал **11**, 111 (1996).
- [3] G. Boulon. Opt. Mater. **34**, 499 (2012).
- [4] J.-C.G. Bünzli, S. Comby, A.-S. Chauvin, C.D.B. Vandevyver. J. Rare Earth **25**, 257 (2007).
- [5] An Tang, Dingfei Zhang, Liu Yang, Xiaohong Wang. Optoelectron. Adv. Mat. **5**, 1031 (2011).
- [6] L. Vasylechko, A. Senyshyn, U. Bismayer. HPCRE **39**, 114 (2009).