

УДК 536.42+ 537.31+546.73+54-165

Л. А. БАШКИРОВ, Г. С. ПЕТРОВ, Н. Н. ЛУБИНСКИЙ,
А. И. ГАЛЯС, И. Н. КАНДИДАТОВА, А. А. ЗАТЮПА**МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ
И ЭФФЕКТИВНЫЙ МАГНИТНЫЙ МОМЕНТ ИОНОВ Co^{3+} , Nd^{3+}
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$** *Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

Кобальтиты лантана и других редкоземельных элементов LnCoO_3 обладают особыми магнитными, электрическими свойствами, заметной электрохимической и каталитической активностью, вследствие чего широко исследуются их физико-химические свойства, которые позволяют использовать эти соединения в качестве электродных материалов для гальванических элементов с твердым электролитом, для изготовления керамических мембран с целью получения чистого кислорода из воздуха, а также в устройствах новой области науки и техники — спинтроники [1—6]. Большинство работ посвящено изучению индивидуальных кобальтитов LnCoO_3 , для которых показано, что их электрофизические свойства во многом обусловлены спиновым состоянием $3d^6$ -электронов ионов Co^{3+} и наблюдаемым спиновым переходом ионов Co^{3+} из низкоспинового (НС) в промежуточнospиновое (ПС) и/или высокоспиновое состояние (ВС). Кроме того, для данных кобальтитов имеет место фазовый переход типа полупроводник — металл, протекающий в довольно широком интервале температур [7—8]. Заметим, что результаты физико-химических исследований различных авторов не всегда хорошо согласуются между собой.

Цель настоящей работы — исследование влияния изовалентного замещения парамагнитных ионов неодима Nd^{3+} диамагнитными ионами La^{3+} на эффективный магнитный момент и спиновое состояние ионов Co^{3+} в $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$, а также на кристаллическую структуру, термическое расширение и магнитные свойства твердых растворов индатов неодима, лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$.

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Кобальтиты неодима, лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ и индаты неодима, лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ получали керамическим методом из соответствующих оксидов: лантана, неодима, кобальта (Co_3O_4), индия. Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Порошки исходных соединений, взятых в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице «Pulverizette 6» с добавлением этанола. Полученную шихту прессовали под давлением 50—75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5—7 мм и затем отжигали при t 1523 К на воздухе в течение 4 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$, которые отжигали при t 1523 К на воздухе в течение 4 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED с использованием CuK_α -излучения. Параметры кристаллической структуры исследованных кобальтитов и их твердых растворов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS).

Удельную намагниченность (σ) и удельную магнитную восприимчивость ($\chi_{\text{уд}}$) полученных образцов твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ измеряли методом Фарадея в магнитном поле $H = 8,6$ кЭ на установке лаборатории физики магнитных материалов ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению».

Термическое расширение керамических образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300—1100 К при помощи вертикального кварцевого dilatометра с индикатором микронным ИГМ (цена деления 0,001 мм) в динамическом режиме (скорость нагрева и охлаждения 3—5 К · мин⁻¹).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В двойной системе кобальтитов неодима и лантана NdCoO_3 — LaCoO_3 наблюдается полная взаимная растворимость компонентов с образованием непрерывного ряда твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ [9, 10], в которых происходит магнитное разбавление парамагнитных ионов Nd^{3+} диамагнитными ионами лантана La^{3+} и отсутствует магнитное разбавление в подрешетке кобальтита. С целью выяснения влияния магнитного разбавления ионов Nd^{3+} ионами La^{3+} на эффективный магнитный момент и спиновое состояние ионов Co^{3+} были измерены в интервале температур 80—950 К удельные магнитные восприимчивости кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0$). Кристаллическая структура, ИК-спектры, электропроводность и термическое расширение были изучены ранее в работах [9, 10]. Температурные зависимости обратной величины удельной магнитной восприимчивости ($1/\chi_{\text{уд}}$) для кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ приведены на рис. 1, из которого видно, что закон Кюри — Вейса для твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0,1; 0,25; 0,5$) удовлетворительно выполняется в интервале температур 90—220 К.

Для кобальтитов NdCoO_3 , LaCoO_3 закон Кюри — Вейса выполняется в интервалах температур 170—260 К, 300—420 К соответственно. Для интервалов температур, в которых магнитная восприимчивость кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,25; 0,5$) изменяется по закону Кюри — Вейса, методом наименьших

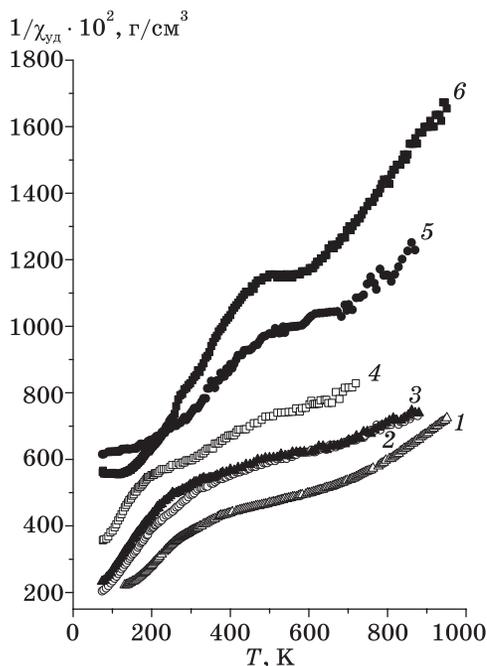


Рис. 1. Температурная зависимость $1/\chi_{\text{уд}}$ для кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ при различных значениях x :
 1 — 0,0; 2 — 0,1; 3 — 0,25;
 4 — 0,5; 5 — 0,75; 6 — 1,0

квадратов определены коэффициенты a и b уравнения ($1/\chi_{\text{уд}} = a + bT$) линейной зависимости $1/\chi_{\text{уд}}$ от T . По коэффициентам a и b этих уравнений рассчитаны удельные постоянные Кюри ($C_{\text{уд}}$) и постоянные Вейса (Θ). Величину молярной постоянной Кюри ($C_{\text{м}}$) рассчитывали путем умножения $C_{\text{уд}}$ на молярную массу соответствующего твердого раствора кобальтита. Результирующий эффективный магнитный момент ионов Co^{3+} , Nd^{3+} $\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+},\text{Co}^{3+}}$ рассчитывали по формуле:

$$\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+},\text{Co}^{3+}} = f \cdot \sqrt{C_{\text{м}}} \quad (1)$$

Так как один моль твердого раствора $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ содержит $(2-x)$ моль парамагнитных ионов (Nd^{3+} , Co^{3+}), то коэффициент f , стоящий перед $\sqrt{C_{\text{м}}}$ в формуле (1), рассчитывали по уравнению:

$$f = \sqrt{\frac{3 \cdot k}{(2-x) \cdot N_{\text{А}} \cdot \mu_{\text{В}}^2}} = \sqrt{\frac{7,997}{2-x}}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана; $N_{\text{А}}$ — постоянная Авогадро; $\mu_{\text{В}}$ — магнетон Бора.

Величины коэффициента f для $x = 0,0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,00$ равны соответственно 2,000; 2,052; 2,138; 2,309; 2,529; 2,828. Данные табл. 1 показывают, что увеличение содержания диамагнитных ионов La^{3+} в редкоземельной под решетке кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ приводит к постепенному уменьшению постоянной Вейса (Θ): от -32 К для NdCoO_3 до -101 К для $\text{Nd}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{CoO}_3$ и -100 К для LaCoO_3 . Рассчитанные по формуле (1) результирующие эффективные магнитные моменты $\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+},\text{Co}^{3+}}$, обусловленные ионами Nd^{3+} , Co^{3+} , в кобальтитах $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Удельная магнитная восприимчивость при 298 К ($\chi_{\text{уд},298}$), постоянная Вейса (Θ), результирующий эффективный магнитный момент ($\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+},\text{Co}^{3+}}$), обусловленный ионами Co^{3+} , Nd^{3+} , эффективный магнитный момент ионов Co^{3+} ($\mu_{\text{эфф},\text{Co}^{3+}}$), доля ионов кобальта в НС, ПС, ВС состояниях в интервале температур 90—220 К для $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$, в интервале температур 170—260 К для NdCoO_3 , 300—420 К для LaCoO_3

Соединение, $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$	$\chi_{\text{уд},298} \cdot 10^5$, $\text{см}^3/\text{г}$	Θ , К	$\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+},\text{Co}^{3+}}$, $\mu_{\text{В}}$	$\mu_{\text{эфф},\text{Co}^{3+}}$, $\mu_{\text{В}}$	Доля ионов Co^{3+} в НС, ПС, ВС состояниях, %		
					НС	ПС	ВС
NdCoO_3	2,61	-32	2,87	1,84	58	42	—
$\text{Nd}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{CoO}_3$	2,02	-49	2,59	0,98	88	12	—
$\text{Nd}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{CoO}_3$	1,91	-64	2,63	0,53	96	4	—
$\text{Nd}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{CoO}_3$	1,68	-101	2,62	1,94	53	47	—
$\text{Nd}_{0,25}\text{La}_{0,75}\text{CoO}_3$	1,36	—	2,81	2,57	18	82	—
LaCoO_3	1,21	-100	—	3,08	—	91	9

Эффективные магнитные моменты ионов кобальта $\mu_{\text{эфф},\text{Co}^{3+}}$ для исследованных кобальтитов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ получены по формуле:

$$\mu_{\text{эфф},\text{Co}^{3+}}^2 = (2-x)\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+},\text{Co}^{3+}}^2 - (1-x)\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}}^2, \quad (3)$$

где $\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}} = 3,62 \mu_{\text{В}}$.

Полученные значения $\mu_{\text{эфф},\text{Co}^{3+}}$ приведены в табл. 1. Их анализ показывает, что увеличение степени замещения ионов Nd^{3+} в NdCoO_3 диамагнитными ионами La^{3+} до $x = 0,25$ приводит к постепенному уменьшению $\mu_{\text{эфф},\text{Co}^{3+}}$: от значения $1,84 \mu_B$ для NdCoO_3 до $0,53 \mu_B$ для твердого раствора $\text{Nd}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{CoO}_3$, что свидетельствует о стабилизации ионов Co^{3+} в низкоспиновом состоянии при замещении ионов Nd^{3+} ионами La^{3+} до 25 %. Дальнейшее увеличение содержания диамагнитных ионов лантана La^{3+} в $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ приводит к постепенному увеличению $\mu_{\text{эфф},\text{Co}^{3+}}$ до значения $3,08 \mu_B$ для LaCoO_3 . Для NdCoO_3 и твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ с $x = 0,1; 0,25; 0,5; 0,75$ величины $\mu_{\text{эфф},\text{Co}^{3+}}$ меньше теоретической величины $\mu_{\text{эфф},\text{Co}^{3+}} = 2,83 \mu_B$ ионов Co^{3+} в ПС состоянии. Следовательно, можно предположить, что при температурах не выше 220—260 К ионы Co^{3+} в этих кобальтатах находятся в НС ($\mu_{\text{эфф},\text{Co}^{3+}} = 0$) и ПС состояниях. Долю ионов Co^{3+} (y), находящихся в ПС состоянии в $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75$), рассчитывали по уравнению:

$$\mu_{\text{эфф},\text{Co}^{3+}}^2 = 2,83^2 \cdot y. \quad (4)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Они показывают, что как частичное замещение ионов неодима Nd^{3+} в NdCoO_3 ионами лантана La^{3+} , так и ионов La^{3+} ионами Nd^{3+} в LaCoO_3 приводит к увеличению доли ионов Co^{3+} в НС состоянии, т. е. наблюдается некоторое «торможение» протекания спинового перехода, и в твердом растворе $\text{Nd}_{0,75}\text{La}_{0,25}\text{CoO}_3$ при температурах не выше 220 К лишь 4 % ионов Co^{3+} находится в ПС состоянии, а остальные 96 % в НС состоянии. В интервале температур 300—420 К эффективный магнитный момент ионов Co^{3+} в LaCoO_3 равен $3,08 \mu_B$, по величине которого установлено, что 91 % ионов Co^{3+} в LaCoO_3 находится в ПС и 9 % в ВС ($\mu_{\text{эфф},\text{Co}^{3+}} = 4,90 \mu_B$) состоянии (см. табл. 1). Замещение 25 и 50 % ионов La^{3+} в LaCoO_3 ионами неодима Nd^{3+} приводит к увеличению доли ионов кобальта Co^{3+} в НС состоянии от 0 % до 18 и 53 % соответственно.

Так как молярная магнитная восприимчивость кобальтитов NdCoO_3 , LaCoO_3 определяется выражениями:

$$\chi_{\text{мол},\text{NdCoO}_3} = \chi_{\text{мол},\text{Nd}^{3+}} + \chi_{\text{мол},\text{Co}^{3+}} + \chi_{\text{мол},\text{диа}} + \chi_{\text{мол},\text{пр}} + \chi_{\text{ув}}, \quad (5)$$

$$\chi_{\text{мол},\text{LaCoO}_3} = \chi_{\text{мол},\text{Co}^{3+}} + \chi_{\text{мол},\text{диа}} + \chi_{\text{мол},\text{пр}} + \chi_{\text{ув}}, \quad (6)$$

где $\chi_{\text{мол},\text{диа}}$, $\chi_{\text{мол},\text{пр}}$, $\chi_{\text{ув}}$ — вклады: диамагнитный, от магнитных примесей и магнитной восприимчивости Ван-Флека соответственно, то при равенстве в обоих кобальтатах $\chi_{\text{мол},\text{Co}^{3+}}$, $\chi_{\text{мол},\text{диа}}$, $\chi_{\text{мол},\text{пр}}$, $\chi_{\text{ув}}$ получаем, что $\Delta\chi_{\text{мол}} = \chi_{\text{мол},\text{NdCoO}_3} - \chi_{\text{мол},\text{LaCoO}_3} = \chi_{\text{мол},\text{Nd}^{3+}}$. Анализ температурной зависимости $\Delta\chi_{\text{мол}}^{-1} = \chi_{\text{мол},\text{Nd}^{3+}}^{-1}$ показал, что в интервале температур 170—250 К закон Кюри — Вейса выполняется удовлетворительно. Для этого интервала температур методом наименьших квадратов определены коэффициенты a и b линейного уравнения $1/\chi_{\text{мол},\text{Nd}^{3+}} = a + b \cdot T$ ($a = -35,704$, $b = 1,1788$). По коэффициентам a и b определены молярная постоянная Кюри ($C_M = 1/b = 0,8483 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$) и постоянная Кюри ($\Theta = -a/b = 30 \text{ К}$). Эффективный магнитный момент ионов Nd^{3+} в NdCoO_3 , рассчитанный по величине $C_M = 0,8483 \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{моль}$ по формуле (1), где коэффициент $f = 2,828$, равняется $2,60 \mu_B$, что значительно меньше теоретической величины $\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}} = 3,62 \mu_B$.

Эффективный магнитный момент ионов Nd^{3+} в NdCoO_3 , рассчитанный в интервале температур 170—250 К по формуле:

$$\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}} = 2,828 \cdot \sqrt{\chi_{\text{мол},\text{Nd}^{3+}} \cdot (T - \Theta)}, \quad (7)$$

где $\Theta = 30$ К, в среднем равняется $2,60 \mu_{\text{Б}}$ и совпадает с величиной $\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}}$, рассчитанной по формуле (1), где $f = 2,828$. Расчеты $\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}}$, проведенные по формуле (7) для интервала температур 170—250 К, но с использованием значения $\Theta = -32$ К, полученного для NdCoO_3 для такого же интервала температур по линейной зависимости $1/\chi_{\text{уд},\text{NdCoO}_3}$ от T , показали, что $\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}}$ в среднем равняется $3,04 \mu_{\text{Б}}$. Такие низкие значения $\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}}$ ($2,60$; $3,04 \mu_{\text{Б}}$), полученные по формуле (7) с использованием величин $\chi_{\text{мол},\text{Nd}^{3+}} = \chi_{\text{мол},\text{NdCoO}_3} - \chi_{\text{мол},\text{LaCoO}_3}$, $\Theta = 30$ К и -32 К, наглядно показывают, что ионы Co^{3+} в NdCoO_3 в интервале температур 170—250 К находятся в ПС и ВС состояниях в значительно меньшем количестве, чем в LaCoO_3 .

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что в системе NdInO_3 — LaInO_3 образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ с кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита. При увеличении степени замещения x ионов Nd^{3+} ионами La^{3+} наблюдается постепенный рост параметров a , b , c и объема элементарной решетки (табл. 2) твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$. При этом степень орторомбического искажения (ϵ) при увеличении степени замещения ионов неодима Nd^{3+} ионами лантана La^{3+} постепенно уменьшается от $4,72 \cdot 10^{-2}$ для NdInO_3 до $3,87 \cdot 10^{-2}$ для LaInO_3 (табл. 2).

Таблица 2

Параметры кристаллической решетки a , b , c , объем элементарной ячейки (V), степень орторомбического искажения (ϵ) и средний линейный коэффициент термического расширения (α) для индатов неодима, лантана $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$

Соединение, $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$	Параметры кристаллической решетки, нм					$\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$
	a	b	c	$V \cdot 10^3, \text{нм}^3$	$\epsilon \cdot 10^2$	
NdInO_3	0,5631	0,5897	0,8133	270,06	4,72	8,89
$\text{Nd}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{InO}_3$	0,5647	0,5908	0,8148	271,89	4,62	8,86
$\text{Nd}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{InO}_3$	0,5674	0,5916	0,8171	274,28	4,27	8,81
$\text{Nd}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{InO}_3$	0,5689	0,5927	0,8182	275,89	4,18	8,65
LaInO_3	0,5712	0,5933	0,8220	278,54	3,87	—

В интервале температур 400—1120 К на температурных зависимостях относительного удлинения ($\Delta\ell/\ell_0$) керамических образцов индатов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($x = 0; 0,3; 0,5; 0,7$) отсутствуют явно выраженные аномалии. Это указывает на отсутствие в этом интервале температур каких-либо фазовых переходов. Рассчитанные методом наименьших квадратов средние линейные коэффициенты термического расширения (α) образцов индатов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ приведены в табл. 2. Полученные результаты показывают, что увеличение степени замещения x ионов неодима Nd^{3+} ионами La^{3+} приводит к постепенному увеличению параметров кристаллической решетки (см. табл. 2) и, как следствие,

к постепенному увеличению коэффициента термического линейного расширения (α): от $8,89 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ для NdInO_3 до $8,65 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ для $\text{Nd}_{0,3}\text{La}_{0,7}\text{InO}_3$. При этом следует отметить, что коэффициенты термического линейного расширения α для твердых растворов индатов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ на 1—2 порядка меньше коэффициентов термического линейного расширения для кобальтита NdCoO_3 ($\alpha_{\text{ср}} = (3,75-2,14) \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$).

Температурные зависимости обратных величин удельной магнитной восприимчивости ($1/\chi_{\text{уд}}$) для $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ приведены на рис. 2, из которого видно, что закон Кюри — Вейса выполняется не во всем исследованном интервале температур. Для интервалов (96—372 К, 486—900 К), в которых удельная магнитная восприимчивость исследованных образцов изменяется по закону Кюри — Вейса, методом наименьших квадратов определены 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 ($C_{\text{уд}} = 1/b$) и Вейса ($\Theta = -a/b$), которые приведены в табл. 3. Величины молярной постоянной Кюри ($C_{\text{м}}$) определяли путем умножения $C_{\text{уд}}$ на молярную массу соответствующего индата $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$. Эффективный магнитный момент ионов неодима Nd^{3+} ($\mu_{\text{эфф, Nd}^{3+}}$) в индатах $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ рассчитывали по формуле (1),

где
$$f = \sqrt{\frac{3k}{(1-x) \cdot N_A \cdot \mu_B^2}} = \sqrt{\frac{7,997}{1-x}}. \quad (8)$$

Для индатов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($x = 0; 0,3; 0,5; 0,7$) коэффициенты f равны 2,828; 3,380; 3,999; 5,163 соответственно. Рассчитанные по формуле (1) значения эффективного магнитного момента ионов Nd^{3+} ($\mu_{\text{эфф, Nd}^{3+}}$) в $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ для интервалов температур 96—372 К, 486—900 К приведены в табл. 3.

Полученные результаты показывают, что увеличение степени замещения парамагнитных ионов неодима Nd^{3+} диамагнитными ионами лантана La^{3+} в $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ до $x = 0,5$ приводит в интервале температур 96—372 К к постепен-

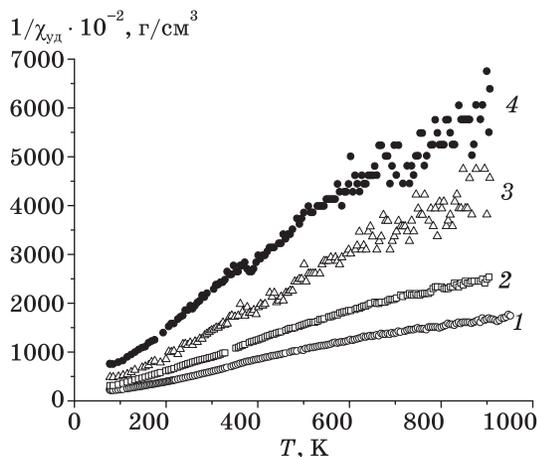


Рис. 2. Зависимость $1/\chi_{\text{уд}}$ от температуры для $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ при различных значениях x :
 1 — 0,0; 2 — 0,3; 3 — 0,5; 4 — 0,7

ному уменьшению эффективного магнитного момента ионов Nd^{3+} ($\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}}$): от $3,80 \mu_{\text{B}}$ для NdInO_3 до $2,39 \mu_{\text{B}}$ для $\text{Nd}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{InO}_3$. При дальнейшем увеличении x до $0,7$ наблюдалось увеличение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}}$ до $3,21 \mu_{\text{B}}$. Такое значительное уменьшение эффективного магнитного момента ионов неодима Nd^{3+} , возможно, связано с уменьшением спин-орбитального взаимодействия и уменьшением вклада орбитального магнитного момента в результирующий магнитный момент ионов Nd^{3+} .

Таблица 3

Удельная постоянная Кюри ($C_{\text{уд}}$), молярная постоянная Кюри ($C_{\text{м}}$), постоянная Вейса (Θ), эффективный магнитный момент ионов Nd^{3+} ($\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}}$) для $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ в интервалах температур выполнения закона Кюри — Вейса

Интервал температур 96—372 К					Интервал температур 486—900 К			
x	$C_{\text{уд}} \cdot 10^2$	$C_{\text{мол}}$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_{\text{B}}$	Θ, K	$C_{\text{уд}} \cdot 10^2$	$C_{\text{мол}}$	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_{\text{B}}$	Θ, K
0	0,5865	1,801	3,80	-30	0,7767	2,385	4,37	-388
0,30	0,3542	1,082	3,52	-18,5	0,4828	1,475	4,105	-304,6
0,50	0,1172	0,3568	2,39	35,7	0,1863	0,5671	3,01	-215
0,70	0,1273	0,3861	3,21	12	0,1859	0,5639	3,877	-205,5

В интервале температур 486—900 К увеличение степени замещения x в $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ до $0,5$ также приводит к уменьшению эффективного магнитного момента ионов Nd^{3+} : от $4,37 \mu_{\text{B}}$ для NdInO_3 до $3,01 \mu_{\text{B}}$ для $\text{Nd}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{InO}_3$. Если допустить, что кристаллическое поле орторомбической структуры перовскита в $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$, несмотря на экранирование $4f$ -электронов $5s^2$ и $5p^6$ -электронами, полностью разрушает спин-орбитальное взаимодействие и эффективный магнитный момент ионов Nd^{3+} является чисто спиновым, то он будет равен $3,87 \mu_{\text{B}}$ (три неспаренных $4f$ -электрона и $\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}} = \sqrt{3 \cdot (3+2)} = 3,87 \mu_{\text{B}}$). Определенное нами значение эффективного магнитного момента ионов Nd^{3+} в NdInO_3 для интервала температур 96—372 К равняется $3,80 \mu_{\text{B}}$, т. е. незначительно отличается от теоретического значения эффективного спинового момента $\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}} = 3,87 \mu_{\text{B}}$. Для низкоспинового состояния ионов неодима Nd^{3+} (1 неспаренный $4f$ -электрон) теоретическое значение эффективного магнитного момента ионов неодима Nd^{3+} равняется $1,73 \mu_{\text{B}}$, а для твердого раствора $\text{Nd}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{InO}_3$ экспериментально определенное в работе значение $\mu_{\text{эфф},\text{Nd}^{3+}}$ равняется $2,39 \mu_{\text{B}}$. Следовательно, можно предположить, что при замещении парамагнитных ионов Nd^{3+} диамагнитными ионами лантана La^{3+} наблюдается стабилизация ионов Nd^{3+} в низкоспиновом состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В интервале температур 80—950 К измерена магнитная восприимчивость твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$, и для интервалов температур выполнения закона Кюри — Вейса рассчитаны эффективные магнитные моменты ионов Co^{3+} , Nd^{3+} .

Установлено, что частичное замещение ионов Nd^{3+} в NdCoO_3 ионами La^{3+} приводит к увеличению доли ионов Co^{3+} в низкоспиновом состоянии. Показа-

но, 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+} до $x = 0,5$ постепенно уменьшаются, что, возможно, связано с уменьшением спин-орбитального взаимодействия и уменьшением вклада орбитального магнитного момента в результирующий магнитный момент ионов Nd^{3+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Пальгуев С. Ф., Гильдерман В. К., Земцов В. И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990. 198 с.
2. Васьук В. В. Синтез и физико-химические свойства соединений с перовскитной и перовскитоподобной структурой на основе оксидов кобальта и никеля: дис. ... д-ра хим. наук. Минск, 2006. 310 с.
3. Viswanathan B. // J. Sci. Ind. Res. 1984. Vol. 4, № 3. P. 156—163.
4. Хартон В. В., Наумович Е. Е., Жук П. П. // Электрохимия. 1992. Т. 28, № 12. С. 1693—1702.
5. Jakobs S., Hartung R., Mobius H.-H. // Rev. Chim. Miner. 1980. Vol. 17, № 4. P. 283—298.
6. Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Naumovich E. N. // J. Solid State Electrochem. 1999. Vol. 3. P. 303—326.
7. Rao C. N. R., Motin Seikh Md., Chandrabhas Narayana // Top. Curr. Chem. — Berlin: Springer-Verlag, 2004. Vol. 234. P. 1—21.
8. Knižek K. // The European Phys. J. B. 2005. Vol. 47, № 2. P. 213—220.
9. Хартон В. В. // Известия АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27, № 12. С. 37—41.
10. Курган С. В., Башкиров Л. А., Петров Г. С. // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. 2004. Вып. 12. С. 104—110.

Поступила в редакцию 15.06.2010.

УДК 630.432

В. В. БОГДАНОВА, О. И. КОБЕЦ

РЕГУЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ МЕТАЛЛОВ-АММОНИЯ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ ОГНЕЗАЩИТНЫЙ И ОГНЕТУШАЩИЙ ЭФФЕКТ

НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Среди компонентов антипиреновых систем для целлюлозных материалов наиболее эффективными являются фосфор-, азотфосфор-, металлфосфорсодержащие соединения [1, 2]. На основании литературных данных и ранее проведенных нами исследований установлено, что фосфаты металлов-аммония (ФМА, где $M = Al, Mg, Ca, Zn$) могут служить основой огнезамедлительных систем для