

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ МОНОХАЛЬКОГЕНИДОВ ЦЕРИЯ И ПРАЗЕОДИМА ПРИ 100—1300° К

В. Е. АДАМЯН, Н. П. БОДРОВА, А. В. ГОЛУБКОВ,
Г. М. ЛОГИНОВ, В. В. ПОГОСЯН

В настоящей работе изложены результаты исследований температурной зависимости магнитной восприимчивости *Ce* и *Pr* в широком интервале температур 100—1300° К. Показано, что в этих соединениях ионы *Ce* и *Pr* находятся в трехвалентных состояниях. Обсуждения проводятся с позиции о свободных ионах р. з. м. Результаты измерений магнитной восприимчивости обсуждаются в связи с электрическими свойствами и делается вывод о смешанном ионно-металлическом типе химической связи в исследованных монохалькогенидах. Дается краткое описание методики магнитных измерений, проведенных с помощью автоматических кварцевых микровесов.

Исследования магнитной восприимчивости *CeX* и *PrX*, где $X = S, Se, Te$ при 77—1300° К были проведены нами с целью выявления валентных состояний *Ce* и *Pr*, или точнее числа $4f$ -электронов, локализованных на ионах *Ce* и *Pr*.

Образцы были приготовлены при непосредственной реакции редкоземельных металлов (чистота 99,5%) с серой, селеном и теллуром (чистота 99,999%) [1]. Рентгенографическое исследование показало, что все образцы практически однофазны и имеют хорошо сформированную структуру типа NaCl. Параметры решетки приведены в таблице 1.

Таблица 1

Соединение	Параметр решетки	Интервал закона $K-B$	$\mu_{\text{эфф.}}^{\text{эксп.}}$ μ_B	$\mu_{\text{эфф.}}^{\text{для}} \text{Me}^{3+} (T=0^\circ \text{K})$ μ_B	$\mu_{\text{эфф.}}^{\text{для}} \text{Me}^{2+} (T=0^\circ \text{K})$ μ_B
CeS	5,78	75—500	2,78	2,54	3,58
CeSe	5,99	75—500	2,58	2,54	3,58
CeTe	6,36	75—500	2,49	2,54	3,58
PrS	5,74	50—400	3,92	3,58	3,62
PrSe	5,95	50—400	3,79	3,58	3,62
PrTe	6,32	50—400	4,0	3,58	3,62

Измерения магнитной восприимчивости проводились методом Фарадея на кварцевых микровесах высокой чувствительности (10^{-6} г) с автоматической компенсацией [2]. Составляющая силы f в направлении оси z , действующая на образец с удельной восприимчивостью χ в магнитном поле H , равна

$$f_z = m \chi H \frac{\partial H}{\partial z}, \quad (1)$$

где m — масса образца, а $\frac{\partial H}{\partial z}$ — градиент поля вдоль оси z .

Измерения проводились сравнительным методом. В качестве эталона для калибровки установки использовались соль Мора марки

ч. д. а. $\chi = \frac{9500 \cdot 10^{-6}}{T + 3}$ [3] и $\text{HgCo}(\text{CNS})_4$ марки х. ч.

с $\chi = \frac{4940 \cdot 10^{-6}}{T + 7}$ [4].

Межполюсной зазор имел обычную форму (конусные полюсные наконечники). Для уменьшения погрешности, связанной с невоспроизводимостью положения образца в магнитном поле от опыта к опыту, в качестве рабочей точки была выбрана та точка поля, где произведение $H \frac{\partial H}{\partial z}$ имело плавный максимум (вблизи скоса полюсных наконечников). Ток в электромагните стабилизировался [2]. Измерения проводились в полях до 15 кэ.

Измерения при 70 — 300° К проводились в криостате, при 300 — 1300° К в печи специальной конструкции. Температуры регистрировались компенсационным методом (потенциометр ППТН), ниже комнатной с помощью термпары медь—константан, выше комнатной по платино-платинородиевой термпаре. Температуры регулировались с погрешностью $\pm 1^\circ$.

Измерения показали, что в некоторой области температур зависимость обратной восприимчивости от температуры выражается прямой линией $\frac{1}{\chi} = a + bT$, т. е. выполняется закон Кюри-Вейсса $\chi = \frac{C}{T - \theta}$.

В табл. 1 приведены области температур, в которых выполняется закон Кюри-Вейсса (столбец 2). Молярная константа C_M закона Кюри-Вейсса связана с эффективным магнитным моментом по известной формуле

$$\mu_{\text{эфф.}} = 2,84 \sqrt{C_M \mu_B}, \quad (2)$$

где μ_B — магнетон Бора. Вычисленные по формуле (2) значения $\mu_{\text{эфф.}}$ ионов Ce и Pr для различных монохалькогенидов приведены в таблице 1 (III столбец), а теоретические значения $\mu_{\text{эфф.}}$ для свободных ионов Me^{3+} и Me^{2+} при 0° К соответственно приведены в IV и V столбцах таблицы. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов свидетельствует о том, что в исследованных соединениях Ce и Pr трехвалентны, т. е. на ионе церия локализован один (Ce^{3+}). а на ионе празеодима — 2 (Pr^{3+}) 4 f — электрона.

Данные электрических измерений, выполненных ранее [1], показали, что обсуждаемые монохалькогениды обладают металлическим

типом проводимости, при этом концентрация электронов проводимости на моль близка к $6 \cdot 10^{23}$, т. е. такая, какая обеспечивается в том случае, если каждый атом редкоземельного металла отдает один электрон в зону проводимости. Такой зоной, возможно, является $5d$ -, а также $6s$ -зона. Не исключена также возможность их перекрытия. Таким образом, монохалькогениды *Ce* и *Pr* (а также и *Nd* [2]) являются примером соединений со смешанным типом (ионно-металлической) химической связи.

В области повышенных температур температурная зависимость восприимчивости уже не описывается законом Кюри-Вейсса и восприимчивость начинает возрастать с температурой несколько медленнее (рис. 1 и 2). Это связано с тем, что в магнетизме начинают прини-

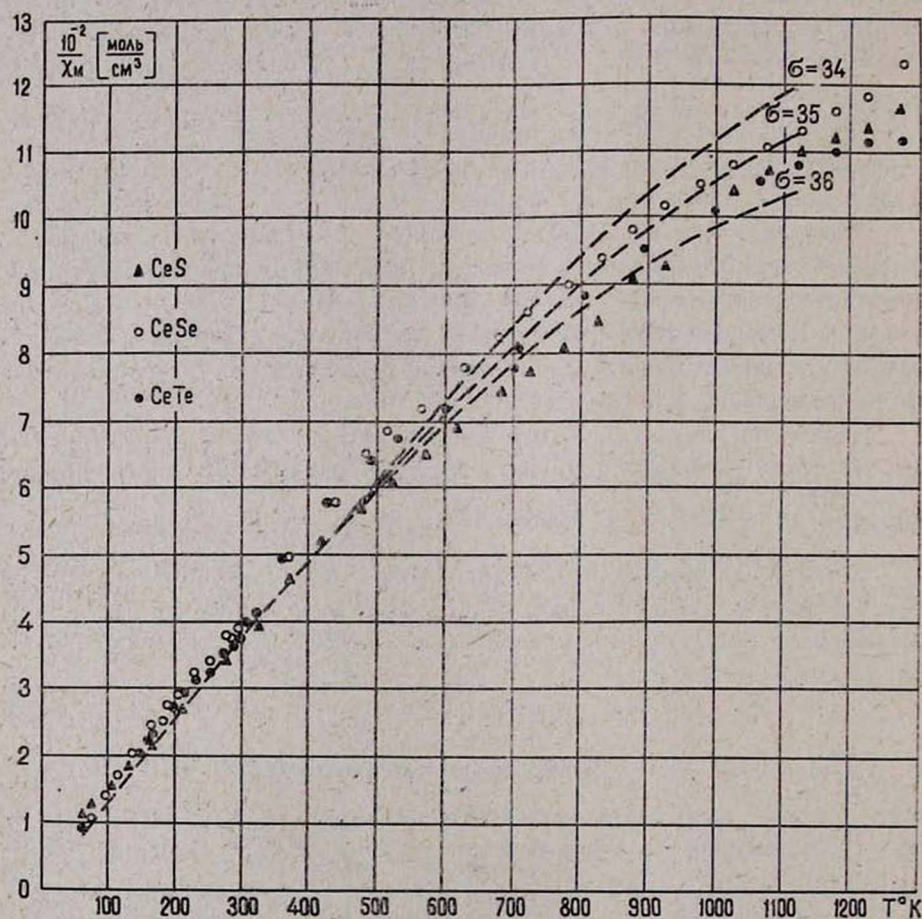


Рис. 1. Зависимость обратной молярной парамагнитной восприимчивости для монохалькогенидов церия.

мать участие более высокие уровни электронной оболочки ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} . Строгое рассмотрение этого вопроса должно учитывать уров-

ни этих ионов в кристаллическом поле [5]. Однако для наших целей вполне достаточным является более грубое приближение свободного иона. Для свободного иона Ce^{3+} основным состоянием является $^2F_{5/2}$, а для иона Pr^{3+} — 3H_4 . При повышенных температурах в восприимчивости начинают принимать участие высокие уровни: в случае иона Ce^{3+} — уровень $^2F_{7/2}$, а в случае Pr^{3+} — уровни 3H_5 и 3H_6 . Расстояние

между уровнями мультиплета может быть определено по правилу интервалов Ланде [6],

$$\Delta E_{I-1, I} = \lambda I,$$

где I — квантовое число более высокого уровня, а значение константы λ — по формуле Гаудсмита [7]. В формулу Гаудсмита входит постоянная экранирования σ , значение которой лежит в пределах 34 ± 2 . Результаты расчета расщепления мультиплетов Ce^{3+} и Pr^{3+} для $\sigma = 34, 35$ и 36 приведены в таблице 2. Вычисление восприимчивости проводилось по формуле Ван-Флека [8]

$$\chi = N \sum_I \left[\frac{g_I^2 \mu_B^2 I(I+1)}{3 kT} + \alpha_I \right] \times \\ \times (2I+1) \exp\left(-\frac{E_I}{kT}\right) \left(\sum (2I+1) \exp\left(-\frac{E_I}{kT}\right) \right)^{-1}, \quad (3)$$

где N — число Авогадро, E_I — значение энергии уровня с квантовым числом I , g_I — фактор Ланде, α_I — член, учитывающий температурно независимый парамагнетизм

$$\alpha_I = \frac{\mu_B^2}{6(2I+1)} \left[\frac{F_{I+1}}{\Delta E_{I+1, I}} - \frac{F_I}{\Delta E_{I, I-1}} \right],$$

где

$$F_I = \frac{1}{I} [(S+L+1)^2 - I^2][I^2 - (S-L)^2],$$

Таблица 2

Энергетические уровни мультиплета
ионов Ce^{3+} и Pr^{3+} (в $см^{-1}$)

	$\sigma=34$	$\sigma=35$	$\sigma=36$
Ce^{3+} $I=5/2$	0	0	0
$I=7/2$	2524	2129	1782
$I=4$	0	0	0
Pr^{3+} $I=5$	2123	1803	1521
$I=6$	4670	3966	3345

а S и L — квантовые числа, характеризующие полный спиновый и орбитальный моменты количества движения.

Вычисленные по формуле (3) зависимости $\chi^{-1}(T)$ для $\sigma = 34, 35$ и 36 проведены пунктирными линиями на рис. 1 и 2. Совпадение результатов расчета и эксперимента является удовлетворительным, что еще раз свидетельствует о том, что в монохалькогенидах на атоме Ce^{3+} локализован один $4f$ — электрон, а на атоме празеодима — два.

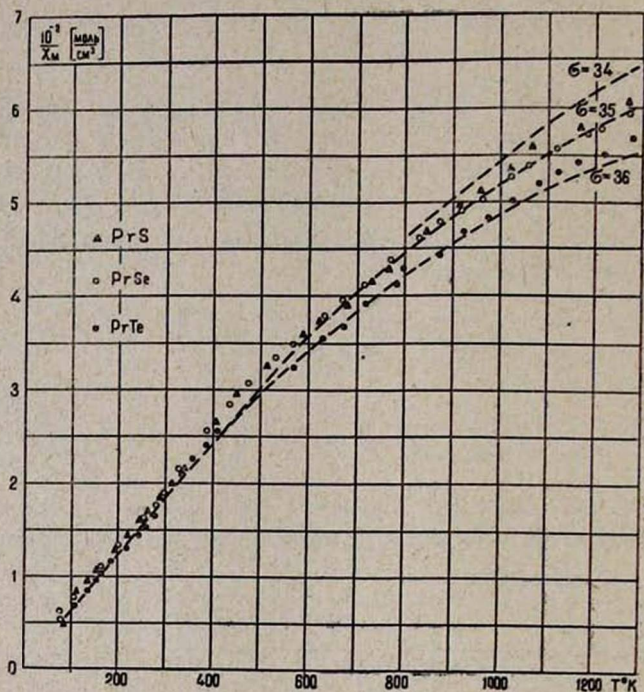


Рис. 2. Зависимость обратной молярной парамагнитной восприимчивости для монохалькогенидов празеодима.

В заключение авторы выражают глубокую признательность проф. Г. А. Смоленскому за руководство работой, проф. В. П. Жузе, В. М. Сергеевой за предоставление образцов для исследования и помощь в обсуждении результатов.

Ереванский государственный университет,
Институт полупроводников АН СССР,
г. Ленинград

Поступила 29 июня 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Жузе, А. В. Голубков, Е. В. Гончарова, В. М. Сергеева, ФТТ, 6, 257 (1964).
2. В. Е. Адамян, А. В. Голубков, Г. М. Лошиков, В. Н. Федоров, ФТТ, 7, 3372 (1965).
3. L. C. Jackson, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 224, 1 (1923).

4. B. N. Figgis, R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. 11, 1490 (1958).
5. В. Лоу, Электронный парамагнитный резонанс в твердых телах, М., ИЛ (1962).
6. Е. Кондон, Г. Шортли, Теория атомных спектров, М., ИЛ (1949).
7. S. Goudsmit, Phys. Rev., 31, 946 (1928).
8. J. H. Van-Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford (1932), p. 135.

ՅԵՐԻՈՒՄԻ ԵՎ ՊՐԱԶԵՆԻՄԻ ՄՈՆՈԽԱԼԿԵՆԻԴՆԵՐԻ ՄԱԳՆԵՍԱԿԱՆ
ԸՆԿԱԼՈՒԹՅՈՒՆԸ 100 — 1300 °K ԶԵՐՄԱՍԻՃԱՆՆԵՐԻ ԴԵՊՔՈՒՐ

Վ. Ե. ԱԴԱՄՅԱՆ, Ն. Պ. ԲՈԴՐՈՎԱ, Ա. Վ. ԳՈԼՈՒԲԿՈՎ, Գ. Մ. ԼՈԳՈՒՆՈՎ, Խ Վ. Վ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ

Հոդվածում շարադրվում է Ce և Pr-ի մոնոխալկոգենիդների մագնիսական ընկալության չեղմաստիճանային կախվածությունը չեղմաստիճանային լայն ինտերվալում 100°—1300°K: Լուսումնասիրությունները պարզել են, որ Ce և Pr իոնները գտնվում են եռավալենտ վիճակում: Քննարկումը տարվում է հաղվագյուտ մետաղների ազատ իոնների մոտավորության դիրքերից: Մագնիսական ընկալության չափման արդյունքները քննարկվում են այս միացությունների էլեկտրական հատկություններին զուգընթաց, որտեղից եզրակացվում է, որ այս միացություններում գոյություն ունի խառը իոնամետաղական քիմիական կապ:

Հոդվածում տրվում է մագնիսական չափումների մեթոդիկայի սեղմ նկարագրությունը, որտեղ օգտագործված է ավտոմատ կվարցային միկրոկշեռք:

MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF MONOCHALCOGENIDES OF
Ce AND Pr AT 100—1300° K

V. E. ADAMIAN, N. P. BODROVA, A. V. GOLUBKOV, G. M. LOGUINOV,
V. V. POGOSSIAN

The results of the investigation on the temperature dependence of the magnetic susceptibility of monochalcogenides of Ce and Pr within the temperature region 100—1300°K are given. It is shown that in these compounds the ions of Ce and Pr are trivalent, and that the free ion approximation is valid for the specimens under study. The results of the magnetic susceptibility are discussed in connection with the electrical properties and a conclusion is made on the mixed ion-metallic type of the chemical bound in the investigated monochalcogenides. A brief description of the method of magnetic measurements carried out with the help of automatic quartz microbalance are given.