

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ФТОРИДОВ Sc, Ga, Y, In и La

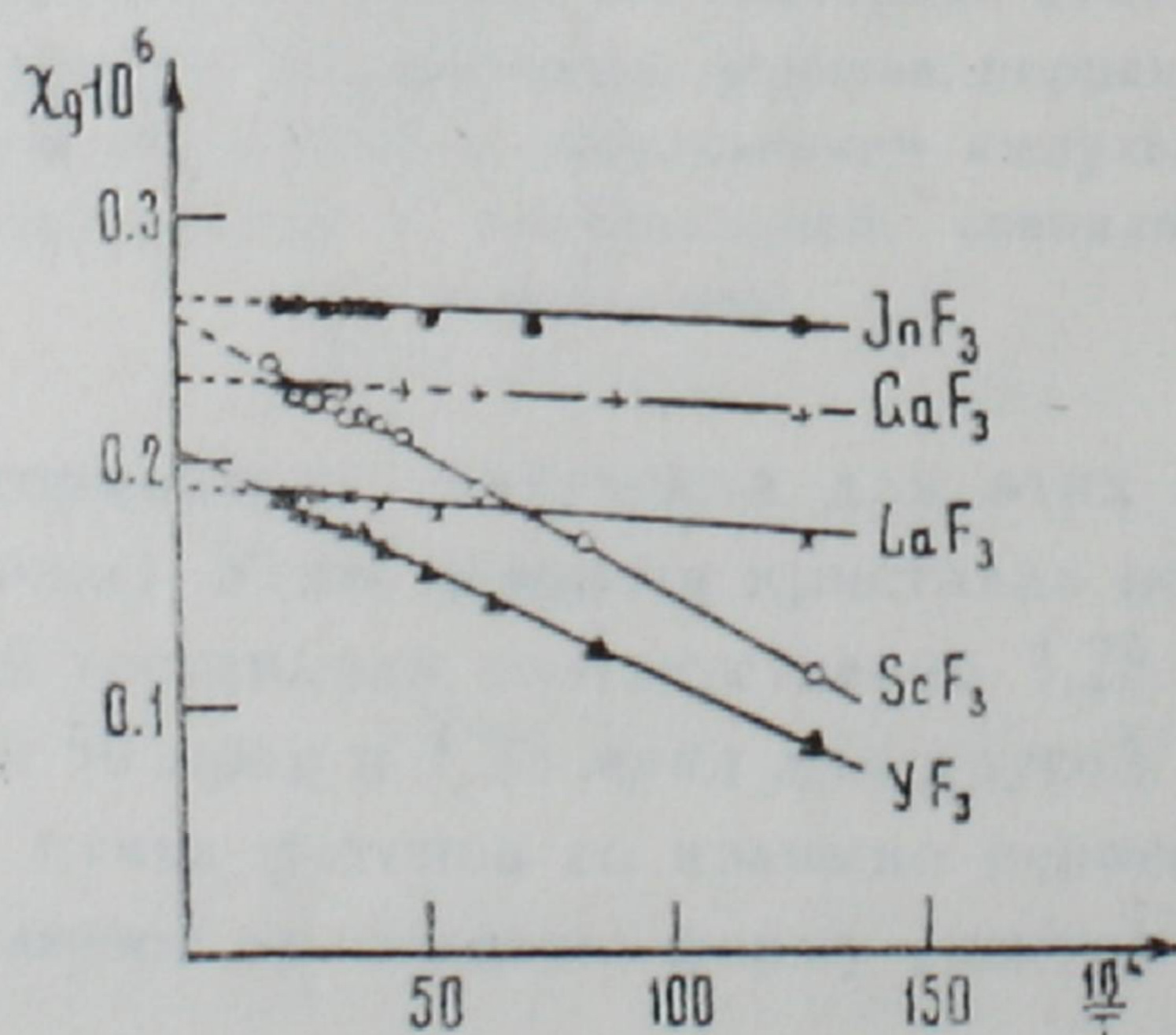
Ф. С. КАРАПЕТЯН, В. Е. АДАМЯН, Г. М. АВETИСЯН

Целью настоящей работы является исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости малоизученных фторидов Sc, Ga, Y, In и La. Образцы были изготовлены в ИОНХ АН СССР методом высокотемпературного синтеза. Чистые металлы (марки ЧДА) несколько раз проплавлялись в атмосфере газообразного фтористого водорода. Плавка производилась в печи с индукционным нагревом в графитовых тиглях.

Известно [1], что фториды элементов III группы периодической системы имеют, в основном, ионный характер химической связи и гомодесмическую решетку. Фториды Sc, Y и La имеют структуру, родственную структуре перовскита (структурный тип  $ReO_3$ ), основанную на трехмерном бесконечном каркасе из анионных октаэдров, в центрах которых находятся катионы. В зависимости от размеров катиона решетка претерпевает различные деформации. Так,  $LaF_3$  имеет искаженную структуру перовскита, известную под названием тисонита. Решетка  $ScF_3$  ромбоэдрически деформирована. В этом структурном типе, но с ромбической деформацией, кристаллизуется фторид иттрия. Никаких данных о структурах фторидов галлия и индия мы не имеем.

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости в интервале температур 77—500°K производились методом Фарадея на весах с полуавтоматической компенсацией действующей силы, со стабилизацией температуры и магнитного поля (8—12 кэ), в атмосфере газообразного гелия на мелкорастертых образцах весом 40—50 мг. Подобная установка описана в работе [2].

Зависимость удельной восприимчивости от обратной температуры приведена на рисунке, из которого видно, что у фторидов La, In и Ga



Зависимость удельной магнитной восприимчивости от обратной температуры для фторидов Sc, Ga, Y, In и La.

есть слабая, а у  $Y$  и  $Sc$  более сильная температурная зависимость магнитной восприимчивости. Электронные оболочки всех ионов, входящих в состав этих соединений, лишены магнитного момента, поскольку оболочки замкнуты, и эти соединения должны были быть диамагнитными. Диамагнитная восприимчивость этих веществ аддитивно складывается из восприимчивостей отдельных ионов и не должна зависеть от температуры:

$$\chi_d = \chi_{d+} + \chi_{d-},$$

где  $\chi_{d+}$  и  $\chi_{d-}$  — вклады в магнитную восприимчивость, вносимые анионами и катионами.

Благодаря электрическим силам взаимодействия в кристалле ионы взаимно деформируются, в результате чего симметрия электронных оболочек снижается. Это приводит к возникновению не зависящего от температуры ван-флековского парамагнетизма  $\chi_p$ , накладывающегося на ланжеве-новский диамагнетизм  $\chi_d$ .

Существование температурной зависимости магнитной восприимчивости у исследуемых фторидов связано, по-видимому, с неизбежным наличием в них парамагнитных примесей, для восприимчивости которых, вероятнее всего, выполняется закон Кюри  $\chi_{пр} = \frac{C}{T}$ .

Таким образом, учитывая вышеизложенное, восприимчивость соединения можно представить в следующем виде:

$$\chi = \chi_{d+} + \chi_{d-} + \chi_p + \chi_{пр}.$$

Для исключения из магнитной восприимчивости вещества вклада, вносимого парамагнитными примесями, была построена зависимость восприимчивости от обратной температуры, которая экстраполировалась до бесконечно высоких температур (см. рисунок). При этом для молярной магнитной восприимчивости соединения можем написать

$$\chi_{\mu} = \chi_{d+} + \chi_{d-} + \chi_p \quad (\chi_{пр} = 0 \text{ при } T \rightarrow \infty).$$

Полученные таким путем значения удельной восприимчивости  $\chi_g$  этих соединений приведены в таблице. Там же приведены значения моляр-

Таблица

|                | $\chi_g \cdot 10^6 [\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}]$ | $\chi_{\mu} = \chi_{g\mu}$ | $\chi_d \cdot 10^6 [\text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1}]$ | $\chi_p \cdot 10^6$ | Ионные радиусы катионов $r$ (Å) |
|----------------|-------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| $\text{LaF}_3$ | 0,190                                                 | 37,22                      | 53,0                                                    | 15,78               | 0,82                            |
| $\text{YF}_3$  | 0,203                                                 | 29,62                      | 45,0                                                    | 15,38               | 0,64                            |
| $\text{ScF}_3$ | 0,259                                                 | 26,50                      | 39,0                                                    | 12,50               | 0,43                            |
| $\text{GaF}_3$ | 0,233                                                 | 29,53                      | 41,0                                                    | 11,47               | 0,23                            |
| $\text{InF}_3$ | 0,266                                                 | 45,70                      | 52,0                                                    | 6,30                | 0,48                            |

ной восприимчивости ( $\chi_{\mu} = \mu \chi_g$ ). По сумме диамагнитных восприимчивостей отдельных ионов рассчитана магнитная восприимчивость соединений  $\chi_d$  (значения  $\chi_{d+}$  и  $\chi_{d-}$  взяты из [3]) и на основе  $\chi_{\mu}$  и  $\chi_d$  опреде-

лены  $\chi_p$  (см. таблицу). Сопоставляя значения ван-флековского парамагнетизма и ионных радиусов катионов (значения ионных радиусов катионов взяты из таблицы Уэберга и Кромера [4]), видим, что при предполагаемой одинаковой структуре чем больше радиус катиона, тем больше деформация ионов (больше отклонение от сферической симметрии), что приводит к увеличению ван-флековской части магнитной восприимчивости и указывает на зарождение связи между ионами. Отклонение от этой закономерности для фторида индия связано, по-видимому, либо с сильной ковалентной ординарной связью, либо с отличной от рассматриваемых фторидов структурой фторида In.

Ереванский государственный университет

Поступила 27.V.1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Нараи-Сабо. Неорганическая кристаллохимия, Будапешт, 1969.
2. В. Е. Адамян, А. В. Голубков, Г. М. Лаинов, В. Н. Федоров. ФТТ, 7, 3372 (1965).
3. П. Селвуд. Магнетохимия. ИЛ, М., 1958.
4. В. И. Лебедев. Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии, Ленинград, 1969.

#### Sc-, Ga-, Y-, In- և La-

#### ՖՏՈՒՐԻԴՆԵՐԻ ՄԱԳՆԵՍԱԿԱՆ ԸՆԿԱԼՈՒԹՅԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱԽՈՒՄԸ

Ֆ. Ս. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Վ. Ե. ԱԴԱՄՅԱՆ, Գ. Մ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է Sc-, Ga-, Y-, In- և La-ֆտորիդների մագնիսական ընկալության կախումը ջերմաստիճանից 77—500°K ջերմաստիճանային միջակայքում: Ցույց է տրված, որ այդ միացությունները դիամագնետիկներ են և գնահատված է նրանց վան-Ֆլեկյան պարամագնիսական ընկալության արժեքը:

#### THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF MAGNETIC SUSCEPTIBILITIES OF THE Sc, Ga, Y, In AND La FLUORIDES

F. S. KARAPETYAN, W. E. ADAMYAN,  
G. M. AVETISYAN

The temperature dependence of magnetic susceptibilities of Sc, Ga, Y, In and La fluorides in the temperature range 77—500°K is investigated. All these compounds are shown to be diamagnetic. The Van-Vleck paramagnetism of this compounds was calculated.