

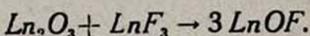
## МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ОКСИФТОРИДОВ РЗЭ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР $2 \div 1000^\circ\text{K}$

Ф. С. КАРАПЕТЯН, В. Е. АДАМЯН, А. А. ДАВТЯН

В работе методом Дебая—Шеррера проведен рентгенофазовый анализ и измерена температурная зависимость магнитной восприимчивости оксифторидов РЗЭ в интервале температур  $2 \div 1000^\circ\text{K}$ . Из данных рентгенофазового анализа следует, что образцы однофазны, структура и параметры решеток близки к ожидаемым. Исследования магнитной восприимчивости показали, что восприимчивость всех оксифторидов (кроме  $\text{SmOF}$ ,  $\text{LaOF}$  и  $\text{LuOF}$ ) в некоторой температурной области подчиняется закону Кюри—Вейсса. Из экспериментальных данных вычислены эффективные магнитные моменты ( $\mu_{\text{эфф}}$ ), приходящиеся на  $\text{Ln}^{3+}$ , которые совпадают с ожидаемыми значениями.

Для квантовой, промышленной и бытовой электроники большой интерес представляют оксигалогенидные и оксигаллоидные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) [1, 2]. Однако в литературе отсутствуют данные систематических исследований физических свойств таких систем. Целью настоящей работы является изучение кристаллографических и магнитных характеристик оксифторидов РЗЭ, определяемых общей формулой  $\text{LnOF}$ , где  $\text{Ln}—\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ .

Синтез образцов производился высокотемпературным твердофазным методом [3]. Оксифториды получались прокаливанием при высоких температурах ( $1000 \div 1100^\circ\text{C}$ ) таблетированных смесей  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и  $\text{LnF}_3$ , взятых в эквимольных соотношениях, согласно реакции



Реакция происходила в атмосфере очищенного газообразного аргона. Температура отжига выбиралась в зависимости от РЗЭ иона в соответствии с данными работ [4—6]. С целью полной гомогенизации отжиг повторялся несколько раз. На полученных порошкообразных образцах проводился рентгенофазовый анализ методом Дебая—Шеррера на установке УРС-55. Данные этого анализа показали, что образцы однофазны, структура и параметры решеток близки к ожидаемым [4, 7] (см. таблицу).

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости в интервале температур  $2 \div 1000^\circ\text{K}$  производились на образцах весом  $5 \div 10$  мг методом Фарадея на весах с полуавтоматической компенсацией действующей силы, со стабилизацией температуры и магнитного поля ( $5 \div 13$  кэ) в атмосфере газообразного гелия. Подобная установка описана в работе [8]. В области  $2 \div 4,2^\circ\text{K}$  температура измерялась по давлению насыщенных паров жидкого гелия, а в интервале от  $4,2$  до  $77^\circ\text{K}$  — германиевым термометром сопротивления фирмы Сгуо-Сал.

На рис. 1—4 приведены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости исследуемых оксифторидов РЗЭ. Из этих графиков видно, что для всех исследованных образцов (кроме  $\text{SmOF}$ ,  $\text{LaOF}$  и  $\text{LuOF}$ ) на зависимости  $1/\chi(T)$  имеются прямолинейные участки, т. е. в этом интер-

Кристаллографические [7] и магнитные данные для  $LnOF$ 

Таблица

№№	Соединения	Симметрия	Пространст. группа	Параметры решетки		$\theta_p(K)$	$g\sqrt{J(J+1)}$ ( $\mu_B$ )	$\mu_{эфф}^{эксп}$ ( $\mu_B$ )	Область $K-B$
				$a_0$ (Å)	$\alpha$ (град)				
1	$LaOF$	кубичес.	$O_h^5 - Fm\bar{3}m$	5,756/5,77*			0		
2	$PrOF$	"	"	5,644/5,642*		-50	3,53	3,65	400-800
3	$NdOF$	"	"	5,595/5,605*		-35	3,62	3,65	200-600
4	$SmOF$	"	"	5,519/5,518*			1,55		
5	$GdOF$	ромбоздр.	$D_{3d}^5 - R\bar{3}m$	6,800/6,789*	33,07/33,05*	0	7,94	8,08	40-1000
6	$TbOF$	"	"	6,758/6,760*	33,02/33,00*	-15	9,72	10,7	100-900
7	$HoOF$	кубичес.	$O_h^5 - Fm\bar{3}m$	5,523/5,528*		-3	10,61	11,00	280-700
8	$ErOF$	ромбоздр.	$D_{3d}^5 - R\bar{3}m$	6,628/6,611*	33,14/33,10*	-12	9,60	10,0	230-640
9	$YbOF$	"	"	6,545/6,552*	33,30/33,24*	-40	4,53	4,55	~80-100

\* Кристаллографические данные, полученные в настоящей работе.

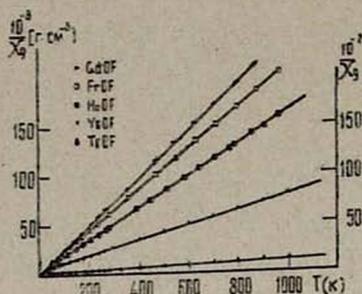


Рис. 1.

Рис. 1. Температурная зависимость обратной удельной восприимчивости оксифторидов *Gd*, *Er*, *Ho* (правая шкала) и *Yb*, *Tb* (левая шкала).

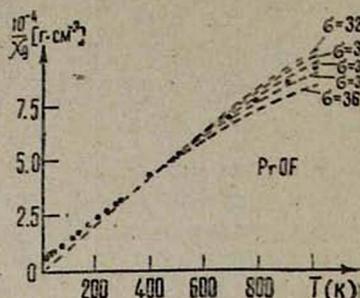


Рис. 2.

Рис. 2. Температурная зависимость обратной удельной восприимчивости оксифторида *Pr* (пунктир — теоретические кривые, полученные в предположении отсутствия взаимодействия ионов  $Pr^{3+}$  при различных значениях  $\sigma$ ).

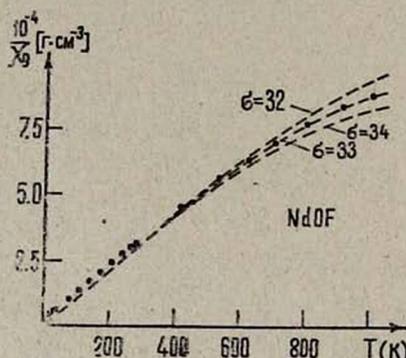


Рис. 3.

Рис. 3. Температурная зависимость обратной удельной восприимчивости оксифторида *Nd* (пунктир — теоретические кривые, полученные в предположении отсутствия взаимодействия ионов *Nd* при различных  $\sigma$ ).

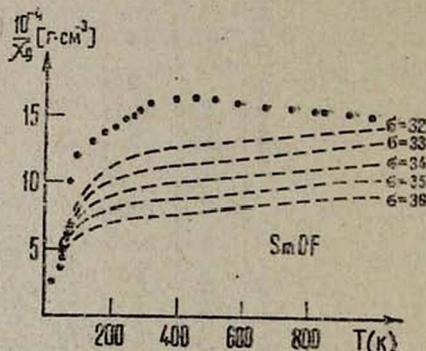


Рис. 4.

Рис. 4. Температурная зависимость обратной удельной восприимчивости оксифторида *Sm* (пунктир — теоретические кривые, полученные в предположении отсутствия взаимодействия ионов *Sm* при различных  $\sigma$ ).

вале температур восприимчивость подчиняется закону Кюри—Вейсса. Из этих прямолинейных участков для каждого соединения определялся эффективный магнитный момент редкоземельного иона. Величины полученных моментов и их ожидаемые значения для свободных трехположительных ионов РЗЭ приведены в таблице. Из таблицы видно, что экспериментальные значения эффективных магнитных моментов близки к ожидаемым значениям, что указывает на то, что ионы РЗЭ в этих соединениях находятся в трехвалентном состоянии (незначительное превышение  $\mu_{\text{эфф.}}^{\text{эксп.}}$  над  $\mu_{\text{эфф.}}^{\text{теор.}}$  вероятнее всего, связано с эффектами кристаллического поля). Необходимо отметить, что вплоть до самых низких температур (до 2°К) пе-

реход в магнитоупорядоченное состояние не наблюдается. На малую величину обменных взаимодействий в этих объектах указывает также тот факт, что парамагнитная температура Кюри ( $\Theta_p$ ) этих образцов близка к нулю. У некоторых оксифторидов ниже азотных температур наблюдаются незначительные отклонения от линейной зависимости.

При высоких температурах  $1/\chi(T)$  для оксифторидов *Pr* и *Nd* изменяется более сложным образом, а именно, восприимчивость убывает с повышением температуры несколько медленнее, чем это следует из закона Кюри—Вейсса. Это связано, по-видимому, с тем, что вклад в магнитную восприимчивость начинают давать более высокие уровни мультиплета иона РЗЭ. Располагая величинами энергетических уровней, можно с помощью формул Ван-Флека [9] произвести численный расчет парамагнитной восприимчивости для случая, когда тепловая энергия  $kT$  сравнима с расстоянием между компонентами наиболее глубокого мультиплета.

Как видно из рис. 4, магнитная восприимчивость *SmOF* в отличие от магнитной восприимчивости других оксифторидов РЗЭ не подчиняется закону Кюри—Вейсса даже в узком интервале температур. Это связано с тем, что величина мультиплетного расщепления у иона самария сравнима с  $kT$  во всей области температур.

Нами проведен расчет температурной зависимости парамагнитной восприимчивости по формуле Ван-Флека

$$\chi = \frac{M}{N} \frac{\sum_J \left[ \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} + \alpha \right] (2J+1) e^{-\frac{E_J}{kT}}}{\sum_J (2J+1) e^{-\frac{E_J}{kT}}},$$

где  $N$  — число Авогадро,  $M$  — молекулярный вес рассматриваемого оксифторида,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура,  $\mu_B$  — магнетон Бора,  $g$  — фактор Ланде,

$$\alpha = \frac{\mu_B^2}{6(2J+1)} \left[ \frac{F_{J+1}}{E_{J+1} - E_J} - \frac{F_J}{E_J - E_{J-1}} \right]$$

при

$$F_J = \frac{1}{J} [(S+L+1)^2 - J^2][J^2 - (S-L)^2]$$

для невзаимодействующих ионов  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  и  $Sm^{3+}$ .

Для сравнения на рис. 2—4 приведены экспериментальные данные для оксифторидов *Pr*, *Nd* и *Sm* при различных  $\sigma$  ( $\sigma$  — постоянная экранирования, которую необходимо вводить в связи с тем, что ионы РЗЭ не являются водородоподобными). Для оксифторидов *Pr* и *Nd* наблюдается хорошее совпадение теории Ван-Флека и эксперимента соответственно при  $\sigma = 34$  и 33. Для оксифторида *Sm* рассчитанная восприимчивость находится в качественном согласии с экспериментом.

Լիнейная зависимость обратной восприимчивости от температуры для оксифторидов тяжелых РЗЭ в широком интервале температур связана с тем, что возбужденные уровни этих атомов находятся достаточно далеко от основных ( $\Delta E \gg kT$ ).

Ожидалось, что оксифториды лантана и лютеция должны быть диамагнетиками, так как в этих соединениях электронные оболочки ионов полностью заполнены. Однако незначительные количества магнитных примесей, которые могут попасть в образцы во время их синтеза, не дают возможности измерить диамагнитную восприимчивость этих образцов, так как на их диамагнетизм накладывается сильный парамагнетизм примесей. Несмотря на это диамагнетизм этих образцов нам удалось обнаружить в области высоких температур ( $800 \div 1000^\circ\text{K}$ ), где вклад парамагнетизма примесей сравнительно меньше.

Ереванский государственный  
университет

Армянский педагогический  
институт

Поступила 21.XI.1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Nihara, S. Yajima. Chem. Soc. Japan, Bulletin, 45, 20 (1972).
2. В. Л. Бамбуров, А. С. Виноградова-Жаброва, Н. Д. Яковлева. Докл. III Всесоюзного симпозиума по химии неорганических фторидов, Одесса, 1972, стр. 136.
3. Д. Б. Браун. Галогениды лантанидов и антинидов, М., 1972.
4. W. H. Zachariasen. Acta Cryst., 4, 231 (1951).
5. Л. Р. Бацанова, Г. М. Кустова. Неорганическая химия, 9, 330 (1964).
6. Ф. Ж. Кутик. Неорганическая химия, 9, 2784 (1964).
7. Index (Inorganic) of the Powder diffraction file American Society for testing and materials (1967).
8. В. Е. Адамян и др. ФТТ, 7, 3372 (1965).
9. J. H. Van-Vleck. Theory of electric and magnetic susceptibilities, London, N-Y (1932).

#### ՀԱՉՎԱԳՅՈՒՏ ՀՈՂԱՅԻՆ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՕՔՍԻՖՏՈՐԻԴՆԵՐԻ ՄԱԳՆԵՍԱԿԱՆ ԸՆԿԱԼՈՒԹՅՈՒՆԸ $2 \div 1000^\circ\text{K}$ ԶԵՐՄԱՍ- ՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՏԻՐՈՒՅԹՈՒՄ

Ֆ. Ս. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Վ. Ե. ԱԴԱՄՅԱՆ, Հ. Ա. ԴԱՎԹՅԱՆ

Քերված են հազվագյուտ հողային էլեմենտների օքսիֆտորիդների ունագենաֆազային անալիզի և մագնիսական ընկալության շերմաստիճանային կախվածության ուսումնասիրության արդյունքները: Դերալ-Շերբրի մեթոդով կատարված ունագենաֆազային անալիզի արդյունքները ցույց են տվել, որ սինթեզված օքսիֆտորիդները միաֆազ են, ստրուկտուրաները և ցանցի հաստատունները մոտ են սպապելիթ արձեքներին: Մագնիսական ընկալության ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ բոլոր օքսիֆտորիդների ընկալությունը (բացառությամբ  $\text{SmOF}$ ,  $\text{LaOF}$  և  $\text{LuOF}$ ) որոշ շերմաստիճանային տիրույթներում ենթարկվում է Կլուրի-Վեյսի օրենքին, որի շնորհիվ փորձի արդյունքներից հաշված են  $\text{Ln}^{3+}$ -ին բաժին ընկնող էֆեկտիվ մագնիսական մոմենտները: Ստացված արձեքները համընկնում են տեսությունից ստացվող արձեքների հետ:

MAGNETIC SUSCEPTIBILITY OF RARE-EARTH  
ELEMENTS OXYFLUORIDES BETWEEN 2-1000 °K

F. S. KARAPETYAN, V. E. ADAMYAN, A. A. DAVTYAN

X-ray phase analysis using the rotating-crystal method is carried out and temperature dependence of the magnetic susceptibility for oxyfluorides of rare-earth elements is measured in the range of 2.0-1000 °K. The data on X-ray phase analysis indicate that the tested specimens are single phase and have expected structures and lattice parameters. The study of the magnetic susceptibility shows the validity of the Curie-Weiss law within some temperature range for all the oxyfluorides except for *SmOF*, *LaOF* and *LuOF*. The effective magnetic moments ( $\mu_{ef}$ ) due to  $L^{n3+}$  ions were calculated using the experimental data. The obtained values of  $\mu_{ef}$  coincide with the expected ones.