

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ SrF_2-EuF_3

Ф. С. КАРАПЕТЯН, М. А. АРУТЮНЯН, В. Е. АДАМЯН,
К. Б. СЕЙРАНЯН, П. А. ГРИГОРЯН, А. Г. БУТАЕВ

В последние годы в качестве матриц для оптических квантовых генераторов стали широко использоваться кристаллы твердых растворов фторидов редкоземельных металлов и фторидов щелочно-земельных металлов (Ca , Sr , Cd , Ba) со структурной флюорита (CaF_2) [1—4].

Целью настоящей работы является проведение рентгенофазового анализа и исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости системы $xSrE_2 - (1-x)EuE_3$ (где $x = 0 \div 1$).

Образцы для исследования были синтезированы в Институте кристаллографии АН СССР методом твердофазной реакции. Было приготовлено 47 образцов с различным содержанием компонентов. Предварительно проплавленные во фторирующей атмосфере исходные реактивы перетирались в ацетоне до образования гомогенного порошка, затем прессовались таблетки под давлением ~ 100 атм и запаковывались в герметически заваренный никелевый контейнер. Для создания в контейнере фторирующей атмосферы в него закладывался тефлон. Отжиг производился в печи при температуре $(1050 \pm 5)^\circ C$ в течение 4,5 суток. Содержание кислорода в образцах контролировалось и не превышало 0,15 вес %.

Фазовый состав образцов определялся методом Дебая—Шерера на рентгеновском аппарате УРС—55А. На рис. 1 приводится зависимость объема элементарной ячейки от состава, который линейно уменьшается с увеличением количества EuF_3 до ~ 50 мол %.

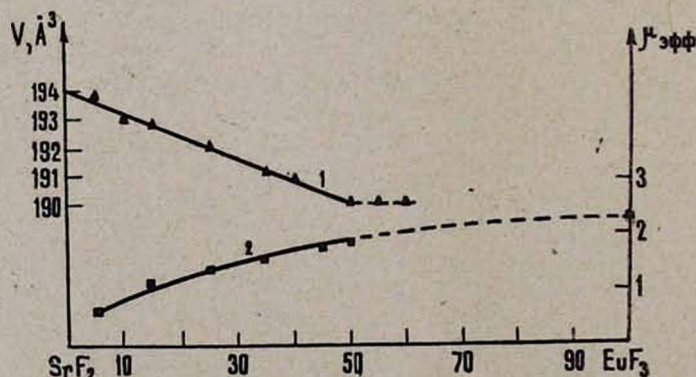


Рис. 1. Зависимость объема элементарной ячейки (кривая 1 — левая шкала) и эффективного магнитного момента (кривая 2 — правая шкала) от состава.

Известно [5], что флюоритовая фаза подобных твердых растворов является раствором внедрения, где редкоземельный ион замещает ион Sr , а

ионы фтора заполняют статистически элементарную ячейку. Внедренные в решетку ионы фтора стремятся расширить элементарную ячейку, однако замещение иона Sr более высокозарядным ионом Eu приводит к уменьшению элементарной ячейки, что проявляется в уменьшении объема элементарной ячейки с увеличением количества EuF_3 .

Проведенный анализ показал, что в системе SrF_2-EuF_3 имеется область твердых растворов со структурой флюорита с максимальным содержанием $EuF_3 \sim 50$ мол %, а также предполагается наличие второй области твердых растворов, по-видимому, со структурой тисонита (LaF_3) с максимальным содержанием $SrF_2 \sim 15$ мол %.

Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости производились методом Фарадея на установке, подобной, описанной в работе [6]. Зависимость обратной восприимчивости от температуры для образцов до 50 мол % представлена на рис. 2. Для образцов до 25 мол % при определении величины восприимчивости учитывалась поправка на диамагнетизм ионного остова (для образцов с большим содержанием EuF_3 эта поправка не учитывалась из-за ее малой величины). Величины поправок брались из работы [7].

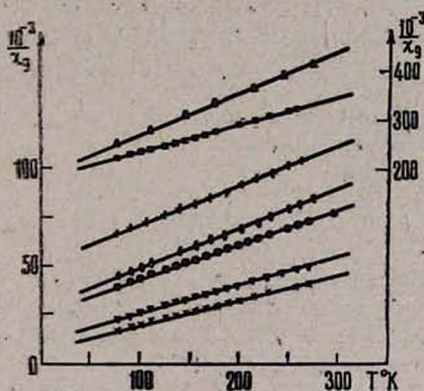


Рис. 2. Температурная зависимость обратной удельной восприимчивости системы SrF_2-EuF_3 : прямая 1 соответствует 5 мол % EuF_3 , 2—15 (правая шкала). 4—25, 3—35, 5—45 и 6—50 (левая шкала).

Из рис. 2 видно, что для всех образцов зависимость $\frac{1}{\chi}(T)$ в исследованном интервале температур, линейная, т. е. выполняется закон Кюри—Вейсса $\chi = \frac{c}{T - \theta}$. Из этих графиков нами были рассчитаны значения усредненных эффективных магнитных моментов, приходящихся на 1 ион (магнитный момент приписывается всем ионам, входящим в образец, рис. 1), которые, как и следовало ожидать, увеличиваются с увеличением количества Eu . Рассчитаны также эффективные магнитные моменты, приходящиеся на 1 ион Eu , в предположении, что вклад в магнитный момент дают только ионы Eu , так как Sr и F имеют замкнутые электронные оболочки. Интересно отметить, что рассчитанные таким образом значения

эффективных моментов на ион колеблются в зависимости от состава около значения $4,7 \mu$. Если бы ионы Eu в этих твердых растворах находились бы в состоянии Eu^{3+} то, как известно из [7], эффективный магнитный момент должен был монотонно возрастать с повышением температуры в исследованном нами интервале температур от значения $2,2$ до $2,4 \mu_B$ т. е. не должна была наблюдаться линейная зависимость $\frac{1}{\chi}(T)$ и величина эффективного магнитного момента иона Eu должна была быть меньше полученной нами из эксперимента.

Последнее обстоятельство связано, по-видимому, с наличием в образцах ионов Eu^{2+} , обладающих эффективным магнитным моментом, равным $7 \mu_B$, который не зависит от температуры и поэтому магнитная восприимчивость должна подчиняться закону Кюри-Вейсса. Исходя из аддитивности магнитной восприимчивости (правило Паскаля) нами были оценены количества Eu^{2+} в этих образцах. Расчеты показали, что во всех образцах количество Eu^{2+} неодинаково и колеблется от 5 до 12% от общего количества атомов Eu в данном образце.

Аномальное поведение восприимчивости и большое значение $\mu_{эфф.}$ может быть связано также с действием кристаллического поля, обменного взаимодействия между ионами Eu и т. д. Однако из-за недостатка экспериментальных данных эти возможности нами не обсуждаются.

Ереванский государственный университет,
Армянский педагогический институт
им. Х. Абовяна

Поступила 25.X.1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Каминский, В. В. Осико. Изв. АН СССР, Неорг. мат., 1, 2049 (1965).
2. А. А. Каминский, В. В. Осико. Изв. АН СССР, Неорг. мат., 3, 417 (1967).
3. А. А. Каминский, В. В. Осико. Изв. АН СССР, Неорг. мат., 6, 629 (1970).
4. Л. Р. Бацапов. Успехи химии, 40, 945 (1971).
5. Е. Г. Ипполимов, Л. С. Гарашина, Б. Н. Жигарновский. Изв. СО АН СССР, 2, 49 (1968).
6. В. Е. Адамян, В. А. Голубков, Г. М. Логинов, В. Н. Федоров. ФТТ, 7, 3372 (1965).
7. П. Селвуд. Магнетохимия, ИЛ, М., 1968.

SrF_2-EuF_3 ՍԻՍՏԵՄԻ ՌԵՆՏԳԵՆԱՖԱԶԱՅԻՆ ԱՆԱԼԻԶԸ ԵՎ ՄԱԳՆԵՏԱԿԱՆ
ԸՆԿԱԼՈՒԹՅԱՆ ԿԱԽՈՒՄԸ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԻՑ

Ֆ. Ս. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ, Մ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Վ. Ե. ԱԴԱՄՅԱՆ, Կ. Ի. ՍԵՅՐԱՆՅԱՆ,
Պ. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Գ. ԲՈՒՏԱՆԵՎ

Բերված են SrF_2-EuF_3 սիստեմի ռենտգենաֆազային անալիզի և մագնիսական ընկալության չեքմային կախվածության ուսումնասիրության ($77-300^\circ K$ չեքմաստիճանային ինտերվալում) արդյունքները: Ցույց է տրված, որ այդ սիստեմում գոյություն ունի ֆլուորիտային կառուցվածքով պինդ լուծույթների տիրույթ, որտեղ EuF_3 -ի մաքսիմալ բանակուսությունը մինչև 50 մոլ % է: Տվյալ չեքմաստիճանային տիրույթում մագնիսական ընկալությունը ենթարկվում է Կյուրի-Վեյսսի օրենքին: Փորձի արդյունքներից հաշվված է եվրոպիումի իոնին բաժին ընկնող էֆեկտիվ մագնիսական մոմենտը, որը ստացվում է Eu^{3+} -ի համար սպասվող արժեքից ավելի մեծ:

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND X-RAY ANALYSIS OF $\text{SrF}_2\text{—EuF}_3$ SYSTEM

F. S. KARAPETYAN, M. A. ARUTYUNYAN, W. E. ADAMYAN
K. B. SEJRANYAN, P. A. GRIGORYAN, A. G. BUTAEV

The data on X-ray analysis and the temperature dependence of magnetic susceptibility of $\text{SrF}_2\text{—EuF}_3$ in the temperature range 77—300°K are presented. The existence of the region of solid solution having fluorit structure with maximum EuF_3 contents of about 50 mol % is shown in such a system. The magnetic susceptibility follow the Curie-Weiss law over the whole temperature range. The magnetic moment of Eu^{3+} ion as calculated from our data is greater than the expected one.