

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ДВОЙНЫХ ВАНАДАТОВ РУБИДИЯ — РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ $Rb_3Ln(VO_4)_2$ ($Ln=Pr, Nd, Gd, Tm, Yb$)

С.Зайнабидинов, Е.Г.Заугольникова, Ш.Б.Ибрагимов, Б.Ю.Соколов

Ташкентский государственный университет, Ташкент, Узбекистан
(Поступила в Редакцию 28 февраля 1995 г.)

Как показали многочисленные исследования, двойные и тройные соединения состава $M_2MLn(AO_4)_2$ (где M — один или два разных щелочных катиона, Ln — трехвалентный редкоземельный (РЗ) ион, $A=P, As, V$) обладают рядом интересных с точки зрения практического использования физических свойств: среди них обнаружены сегнето- и пьезоэлектрики, перспективные люминофоры, материалы для твердотельных лазеров [1]. Однако, насколько нам известно, в настоящее время в литературе отсутствуют какие-либо данные относительно магнитных характеристик соединений этой группы. Поэтому нами были проведены экспериментальные исследования магнитной восприимчивости двойных ванадатов $Rb_3Ln(VO_4)_2$, имеющих в своем составе разные типы ионов Ln^{3+} : крамерсовские (Nd, Yb), некрамерсовские (Pr, Tm), S-ион (Gd). Результаты этих исследований представлены в данной работе.

Поликристаллы $Rb_3Ln(VO_4)_2$ были получены по обычной керамической технологии спекания порошков карбоната рубидия Rb_2CO_3 , окиси РЗ-элементов Ln_2O_3 и пятиокси ванадия V_2O_5 [2]. Для синтеза использовались окислы Ln_2O_3 , содержащие 99.99% основного вещества, и V_2O_5, Rb_2CO_3 марки ХЧ.

Рентгенографические исследования синтезированных поликристаллов $Rb_3Ln(VO_4)_2$, проведенные по методу порошка в $CuK\alpha$ -излучении с использованием фокусирующей камеры-монокроматора Гинье-де Вольфа, показали, что все полученные образцы были практически однофазными по составу, изоструктурными между собой и при комнатной температуре имели кристаллическую структуру неискаженного глазерита (пространственная группа — $R\bar{3}m1$). Параметры элементарных ячеек a и c ($\pm 0.003 \text{ \AA}$) синтезированных ванадатов приведены в таблице.

Измерения магнитной восприимчивости проводились методом вибрационного магнитометра на образцах сферической формы диаметром ~ 3 мм в интервале температур $78 \div 550$ К в постоянном магнитном поле напряженностью до 15 кОе. Погрешность измерений величины магнитной восприимчивости для всех исследованных образцов не превышала 5%.

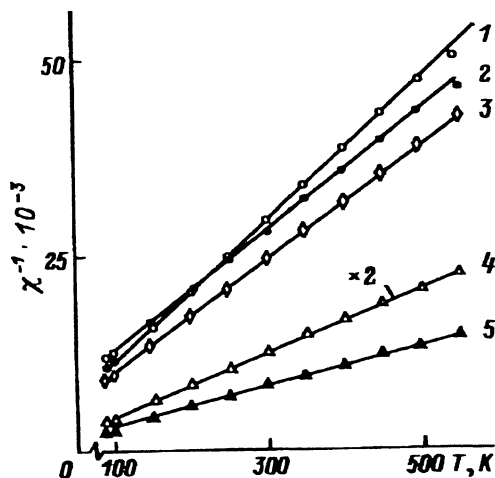
Температурные зависимости обратной величины магнитной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ поликристаллов $Rb_3Ln(VO_4)_2$ показаны на рисунке (для совмещения масштабов графиков вдоль оси ординат для $Rb_3Gd(VO_4)_2$ приведена зависимость $2\chi^{-1}(T)$). Видно, что для всех

Параметры элементарных ячеек и магнитные характеристики двойных ванадатов $Rb_3Ln(VO_4)_2$

Ln^{3+}	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\chi \cdot 10^{-6}$ ($T = 295 \text{ K}$)	θ, K	$C \cdot 10^{-3}, \text{K}$	μ_{ef}^{exp}, μ_B	$\mu_{ef}^{calc}, \mu_B [^3]$
Pr	5.988	7.843	34	-22 ∓ 5	10.9 ∓ 0.5	3.8 ∓ 0.2	3.62
Nd	5.973	7.853	37	-41 ∓ 7	12.4 ∓ 0.6	4.0 ∓ 0.2	3.68
Gd	5.932	7.788	159	-5 ∓ 2	47.7 ∓ 0.6	7.9 ∓ 0.1	7.94
Tm	5.967	7.862	133	-34 ∓ 3	44.0 ∓ 0.6	7.3 ∓ 0.1	7.60
Yb	5.992	7.876	41	-42 ∓ 4	14.1 ∓ 0.3	4.3 ∓ 0.1	4.50

исследованных ванадатов температурная зависимость магнитной восприимчивости в пределах экспериментальной ошибки в широком интервале температур следует закону Кюри-Вейса $\chi = C/(T - \theta)$. Это позволило рассчитать эффективные магнитные моменты μ_{ef} , приходящиеся на формульную единицу этих соединений, которые оказались близки к их теоретическим значениям для соответствующих свободных ионов Ln^{3+} [³] (см. таблицу, где так же представлены величины χ при $T = 295 \text{ K}$ и постоянные в законе Кюри-Вейса). Несколько повышенные по сравнению с теоретическими значениями μ_{ef} для ванадатов с ионами Pr^{3+} и Nd^{3+} , вероятно, связаны с присутствием в их составе ионов V^{4+} (конфигурация d^1 , $\mu_{ef} \approx 1.8\mu_B$).¹

Обращают на себя внимание сравнительно высокие относительно большинства известных диэлектриков, магнетизм которых целиком обусловлен РЗ-ионами, величины полученных парамагнитных температур Кюри θ , позволяющие предположить существование достаточно сильных (антиферромагнитных) взаимодействий между ионами Ln^{3+} в $Rb_3Ln(VO_4)_2$.



Температурная зависимость обратной величины магнитной восприимчивости $Rb_3Ln(VO_4)_2$, где $Ln = Pr$ (1), Nd (2), Yb (3), Gd (4), Tm (5).

¹ По данным ЭПР, в калиевых и калий-рубидиевых РЗ-ванадатах поля ионов V^{4+} от общего числа немагнитных ионов V^{5+} при $T = 78 \text{ K}$ составляет $\sim 0.1 \div 1\%$ и зависит от условий синтеза, а так же от входящего в их состав иона Ln^{3+} [^{2,4}].

В заключение отметим, что представленные в данной работе результаты могут служить основой дальнейших более детальных (прежде всего низкотемпературных) исследований магнитных свойств этого класса соединений.

Список литературы

- [1] Мельников П.П., Комиссарова Л.Н. Координац. химия **12**, 10, 1299 (1986).
- [2] Ефремов В.А., Мельников П.П., Карильо Эредеро Х.Д., Трунов В.К. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **27**, 1, 88 (1991).
- [3] Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. М. (1953). 456 с.
- [4] Комиссарова Л.Н., Мельников П.П., Ибрагимов Ш.Б., Заугольников Е.Г. ДАН СССР. Физ. химия **295**, 4, 911 (1987).

© *Физика твердого тела*, том 37, № 10, 1995
Solid State Physics, vol. 37, N 10, 1995

НАБЛЮДЕНИЕ ПЕРЕЗАРЯДКИ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ МЕДИ В AgCl МЕТОДОМ ЭМИССИОННОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ НА ИЗОТОПЕ ^{67}Cu (^{67}Zn)

П.П.Серегин, С.М.Иркаев, А.В.Ермолаев

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 28 февраля 1995 г.)

Мессбауэровская спектроскопия является эффективным методом исследования состояния примесных атомов в твердых телах. В указанных исследованиях из-за малой растворимости примесных атомов, как правило, используется вариант эмиссионной мессбауэровской спектроскопии (ЭМС): в образцы вводится долгоживущий радиоактивный изотоп (материнский изотоп), после распада которого образуется мессбауэровский зонд (дочерний изотоп). В частности, в данной работе в качестве материнского изотопа служил ^{67}Cu (период полураспада 59 часов), бета-распад которого приводит к образованию мессбауэровского зонда ^{67}Zn . Следует иметь в виду, что информация ЭМС относится к материнскому атому, если речь идет о положении примесного атома в решетке и его локальной симметрии, и в то же время эта информация относится к дочернему атому, если речь идет о зарядовом состоянии примесного атома. Однако, как будет продемонстрировано в настоящей работе на примере примесных атомов ^{67}Cu (^{67}Zn) в AgCl, анализ данных ЭМС позволяет сделать вывод не только о положении и локальной симметрии примесных атомов меди в решетке AgCl, но и об их зарядовом состоянии.

Монокристаллы AgCl выращивались методом Стокбаргера из оптически чистого AgCl (содержание примесей не превышало $2 \cdot 10^{-4}$ mol.%). Из выращенного кристалла вырезались диски диаметром 10 и толщиной 5 mm, ориентированные в направлении [100]. Образцы травились в 10% растворе тиосульфата натрия и отжигались при 350°C в течение 4 часов в атмосфере аргона.