Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№4) 2019 PP.250-254

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ВАНАДАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ш.Б. Ибрагимов, Т.М. Магрупов, С.П. Абдихаликов, Н. Каримова, И.И. Абдукаххаров

Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, ул. Университетская, 2, Узбекистан; mr.bahramovich@inbox.ru

(Получена 03.12.2018)

Ноёб элементлар ва иккиланган ванадий асосидаги бирикмаларнинг магнит хоссалари ўрганилган. Бирикмаларнинг парамагнит хусусиятлари V^{+4} кўринишдаги ванадий иони таъсир натижаси эканлиги кўрсатилган. Бирикмаларнинг магнит сингдирувчанлиги икки ташкил этувчилар, яъни ванадий иони ва ноёб элемент иони магнит сингдирувчанлигининг йиғиндисидан иборатлилиги тасдиқланган. Бундан келиб чиқган ҳолда ҳисоблаб топилган $\mu(T)$ боғланиш тажриба натижалари орқали олинган қийматлар билан устма-устлиги кўрсатилган. Бу бирикмаларда, бир-бири билан ўзаро таъсирда бўлмаган, иккита магнит панжара мавжудлиги исботланган.

Работа посвящена изучению магнитных свойств соединений на основе двойных ванадатов редкоземельных элементов. Показано, что существование в соединениях ванадия V^{+4} обуславливает парамагнитные свойства соединений. Обосновано, что магнитная восприимчивость складывается из двух составляющих: магнитных восприимчивостей иона ванадия и редкоземельного элемента. Рассчитанная зависимость $\mu(T)$ совпадает с экспериментальными значениями. Показано, что в данных соединениях имеются две магнитные подрешетки, не взаимодействующие между собой.

The work is devoted to study of the magnetic properties of compounds based on double vanadates of rare earth elements. It is shown that the presence of vanadium V^{+4} in compounds causes the paramagnetic properties. It is justified that the magnetic susceptibility is consisted of two parts: the magnetic susceptibilities of vanadium ion and rare earth element. The calculated dependence $\mu(T)$ coincides with the experimental values. It is shown that in these compounds there are two magnetic sublattices that do not interact with each other.

Введение. Имеющиеся до настоящего времени сведения о группе двойных и тройных соединений, содержащих $ЭO_4^{3-}$ анионы, и в катионной части один или два щелочных металла состава $M_3Ln(ЭO_4)_2$ (M – щелочные катионы, Ln – редкоземельные элементы, Э – P, V), ограничиваются их синтезом в виде поликристаллических образцов и характеристикой строения [1]. Своеобразие их заключается в том, что основой структуры являются слои тетраэдров $ЭO_4$, в которые вкраплены катионы редкоземельных элементов (РЗЭ), в то время как атомы щелочного металла располагаются в межслоевых промежутках. Все эти соединения относятся к производным глазерита. Макрослоистые соединения такого типа могут использоваться для разработки материалов функциональной электроники, особенно, если Э представлен ванадием, который, как известно, характеризуется широким набором возможных валентных состояний. Плодотворность такого подбора иллюстрируется тем, что путем только эмпирического подхода на основе двойных ванадатов был создан терморезистор [2].

Особые и весьма интересные свойства РЗЭ, элементов переходной 4*f*-группы, в первую очередь, связаны с особенностями структуры электронной оболочки атомов данных веществ, а именно, с наличием достраивающегося глубинного 14-местного 4*f*-слоя.

Интерес представляют соединения, в состав которых входит ион ванадия. Катионы с *d*-элементами (V^{+3},V^{+4}) содержат неспаренные электроны в оболочке, внешняя конфигурация для них – соответственно d^2, d^1. Катион V^{+5}, имеющий электронную конфигурацию аргона и, следовательно, не содержащий неспаренных электронов, является диамагнитным. Неспаренные электроны катионов V^{+3}, V^{+4} обусловливают парамагнитные свойства соединений, а в ряде случаев магнитоупорядоченные состояния. С этим связана перспективность изучения магнитных свойств в соединениях с достраивающимися *d*- и *f*-оболочками.

Следует отметить, что магнитные свойства соединений со структурой перовскита (Ln_2VO_3), содержащих другие *d* элементы, изучены достаточно полно [2]. Это облегчает интерпретацию результатов данного исследования, однако следует иметь в виду, что в силу особенностей, обусловленных последовательным заполнением *d*-оболочки, свойства соединений, содержащих ванадий в низких степенях окисления, весьма специфичны

Данная работа посвящена изучению магнитных свойств соединений на основе двойных ванадатов РЗЭ ($M_3Ln(VO_4)_2$), где M – K, Rb; Ln – La, Lu. Данные соединения синтезируются с добавлением Ln_2O_3, V_2O_5, M_2CO_3 в определенных количествах при температуре T=1000 K в течение t = 3 часов. Спекание в таких условиях способствует количественному протеканию реакции и получению материала с удельной плотностью, максимально близкой к теоретической.

Методика исследования. Данные образцы контролируются методом рентгенофазового анализа (четырех кадровая камера монохрамотора типа Гинье, CuK_α-излучение), который применяли для установления однофазности полученных образцов [3] .

Основным объединяющим структурным признаком всей группы данных соединений является их принадлежность к семейству глазерита, двойного сульфата калия-натрия $K_3Na(SO_4)_2$. Эта структура характеризуется наличием слоев, содержащих тетраэдрические группировки и атомы натрия, в то время как атомы калия располагаются в межслоевых пространствах, связывая слои между собой [4]. Рентгенографические исследования показали, что соединения $M_3Ln(VO_4)_2$ первой и второй половины лантаноидного ряда изоструктурны. В этих структурах атомы РЗЭ и щелочной металл (1/3 от общего числа щелочных катионов) располагаются в октаэдрических пустотах кладки тетраэдров VO_4. При этом ориентация “нанизанных“ на ось третьего порядка тетраэдров такова, что атомы РЗЭ координированы только шестью атомами кислорода (лежащих в основаниях тетраэдров), а атомы щелочного металла окружены шестью ребрами группировки VO_4.

Элементарные ячейки соединений La, Pr, Nd, Sm, Eu являются моноклинно искаженными по отношению к исходной решетке глазерита. Известно [4], что соединения Gd-Lu образуют две подгруппы, отличающиеся углом моноклинности. Рентгенофазовый анализ показал, что ванадаты лантана и презеодима образуют подгруппы, отличающиеся только соотношениями параметров моноклинной ячейки и соответственно другим набором индексов *hkl* для этой подгруппы.

В результате установлено, что данные соединения можно подразделить на три четко различающиеся подгруппы: ванадаты элементов La, Pr, ванадаты Sm, Eu, Gd, Dy и, наконец, ванадаты элементов от Ho до Lu. Решетка соединения неодима имеет свои особенности и ближе к группе Sm-Dy.

Результаты и обсуждение. Из литературных данных известно [1], что магнитные свойства соединений переходных металлов обусловлены достраивающимися внутренними *d*- и *f*-оболочками. Температурные зависимости магнитной восприимчивости двойных ванадатов редкоземельных элементов представлены на рисунке. Как видно, в широкой области температур соединения являются парамагнитными, при этом зависимость $\mu = f(T)$ следует закону Кюри-Вейса:

$$\mu = C / T - \theta .$$

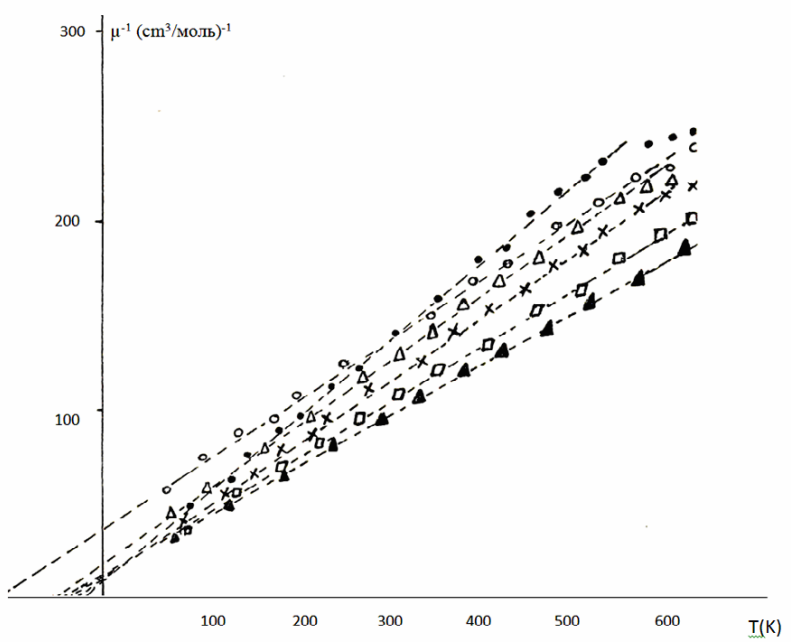


Рисунок. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для соединений $M_3Ln(VO_4)_2$: o – Sm, Δ – Ho, ▲ – Gd, ● – Pr, x – Tb, □ – Er. Штриховая линия – теория.

Экспериментальные значения μ при 290 К и постоянные уравнения Кюри-Вейса приведены в таблице. Одной из причин появления характерной температуры Θ во многих случаях являются электростатические обменные силы между электронами соседних ионов. Знак и величина константы Θ в этих соединениях указывают на наличие отрицательного обменного взаимодействия между магнитными атомами.

Исследование спектров ЭПР соединений $M_3Ln(VO_4)_2$ показало, что они однотипны. Наши данные подтверждают, что в пентаоксиде ванадия (V_2O_5) наблюдается ярко выраженная синглетная линия поглощения с *g*-фактором 1.965, которую следует отнести к ванадию V^{+4}, из-за существования неспаренного

Таблица. Параметры уравнения Кюри-Вейса для двойных ванадатов РЗЭ.

Ln	θ	C	$\mu_{эф}$
Pr	–16 K	2.273	4.28
Sm	–104 K	2.941	4.7
Ho	–48 K	2.778	4.8
Er	–38 K	2.778	4.73
Tb	–36 K	3.333	5.18
Gd	–44 K	3.125	5.02

электрона, дающего сигнал ЭПР (ширина линии спектра ЭПР 10 эрст.) [6]. Исследование нами сигнала ЭПР уже непосредственно в соединениях показало, что наблюдается более слабый по интенсивности спектр с шириной линии 12–16 эрст с g-фактором 1.965, что подтверждает присутствие в соединениях ванадия V^{+4}.

Существует два основных типа взаимодействия, вызывающих ощутимое уширение линии спектра: спин-решеточное взаимодействие и спин-спиновое (спины неспаренных электронов обмениваются энергией между собой). Спин-спиновое взаимодействие характеризуется линией поглощения гаусовой формы [5].

Были рассчитаны теоретические значения из уравнения соответствующей нормированной производной гаусовой формы, и полученные значения наносили на экспериментальную кривую. Оказалось, что полученные спектры ЭПР соответствуют гаусовой форме линии, что подтверждает существование спин-спинового взаимодействия в данной структуре. Это позволяет нам констатировать тот факт, что у редкоземельных элементов, которые относятся к парамагнитным материалам и к элементам с достраивающейся 4f-оболочкой, также существует неспаренный электрон, который на фоне спектра ванадия не выявляется. Но в нашем случае наблюдается взаимодействие редкоземельного элемента и ванадия в виде спин-спинового эффекта, приводящего к уширению линий спектра ЭПР.

Атом ванадия V^{+4} имеет один 3d-электрон и находится в тетраэдрическом окружении кислорода. Основное состояние $V^{+4}\ ^2D_{3/2}$ (S=1/2) (конфигурация $t^1_{2g}\, e^0_g$). Наличие одного 3d-электрона дает возможность обмену между парой ионов ванадия за счет слабой π-связи: t^1_{2g}-P-t^1_{2g}. Парамагнитная восприимчивость двойных ванадатов РЗЭ $M_3Ln(VO_4)_2$ складывается из $\mu_V{}^{+4}$ и $\mu_{Ln}{}^{+3}$. Для парамагнитной области приближенно можно считать

$$\mu = C_V^{+4} / (T - \theta) + C_{\mathrm{Ln}}^{+3} / T ,$$

где $C_V{}^{+4}$ = 0.425 моль – постоянная Кюри иона V^{+4}, а $C_{\mathrm{Ln}}{}^{+3}$ = 6.5моль – значение Кюри иона Ln. Рассчитанная таким образом зависимость μ(T) хорошо совпадает с экспериментальными значениями.

Заключение. Таким образом, данные результаты позволяют предположить, что в соединениях $M_3Ln(VO_4)_2$ имеются две магнитные подрешетки, не взаимодействующие между собой.

Влияние редкоземельного элемента сказывается в связи L-O. В ряду редкоземельных элементов из-за спин-орбитального взаимодействия наблюдается сжатие 4f орбиталей и расширение внешних 5s и 5p орбит. Это означает, что максимально сжатыми за счет L-S взаимодействия должны быть 4f орбитали ионов Nd^{3+}, Pr^{3+}, Su^{3+}, Ho^{3+} , Er^{3+}, Tm^{3+}, а максимально расширенными – 5s и 5p орбиты

этих же элементов. Корреляция параметров в данной работе связана с устойчивым состоянием ионов с электронной конфигурацией f^0, f^7, f^{14} [7].

Так как лантаноид расположен в октаэдре и окружен четырьмя тетраэдрами VO_4, взаимодействие V-O-V происходит за счет слабой π-связи. Следовательно, чем 4*f* оболочка редкоземельного элемента энергетически стабильнее, тем сильнее связь L-O.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Б. Базуев, В.А. Переляев, Г.П. Швейкин, Изв. АН РФ, Неорган.материалы, **10**,1066 (1984)
2. Р.М. Уайт. Квантовая теория магнетизма (Москва, Мир, 1972).
3. Л.Н. Комиссарова, П.П. Мельников, Ш.Б. Ибрагимов, ДАН РФ **295,** 911(1987).
4. Л.Н. Комиссарова, П.П. Мельников, Г.Я. Пушкина, Изв. АН РФ, Неорган.материалы, **25**, 2669 (1980).
5. М.М. Зарипов, В.Ф. Тарасов, В.А. Уланов, Г.С. Шакуров, ФТТ **44**, 11, (2002).
6. F. Mansingh, J. Chem. Phys. **53**, 2757 (2009).
7. Б.Ф. Джуринский, Г.А. Бандуркин, ДАН РФ **168**, 131 (2006).