

МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$

© 2023 г. А. В. Федорова^{1*}, Н. В. Чежина¹, Е. А. Пономарева¹, Ю. Д. Чувило¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: avfiodorova@gmail.com

Поступило в редакцию 31 августа 2022 г.

После доработки 27 октября 2022 г.

Принято к печати 1 ноября 2022 г.

Методом магнитного разбавления исследованы твердые растворы манганитов лантана со структурой перовскита, содержащие атомы кальция и гадолиния. Полученные значения магнитных свойств и характер их изменения с температурой указывает на агрегацию магнитных атомов в кристаллической решетке перовскита. Сравнение исследованных твердых растворов с $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{AlO}_3$ свидетельствует об участии атомов гадолиния в обменных взаимодействиях в твердых растворах $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$.

Ключевые слова: структура перовскита, лантаноиды, магнитная восприимчивость, золь-гель синтез

DOI: 10.31857/S0044460X23010158, **EDN:** OZTGXT

Сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 , допированные атомами *d*- и *f*-элементов, в последнее время являются объектом повышенного внимания исследователей [1–3], что связано с обнаружением у них связи магнитных, электронных, структурных свойств с химическим составом. Структура перовскита является весьма толерантной к различного рода замещениям [4–6]. Среди сложных оксидов со структурой перовскита наиболее хорошо исследованы магниторезистивные манганиты лантана, содержащие атомы щелочноземельных элементов – кальция, стронция, бария $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (A = Ca, Sr, Ba) [7, 8]. В последние годы все больший интерес исследователей привлекают сложные оксидные системы, содержащие одновременно атомы щелочноземельных и редкоземельных элементов $(\text{La}_{1-y}\text{R}_y)_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$ (R – атомы редкоземельных элементов, A – атомы щелочноземельных элементов) [9–11].

Сложные оксиды, содержащие атомы парамагнитных элементов, являются магнитноконцентрированными системами, исследование которых осложнено наличием сложных электронных взаимодействий. Для установления состояния атомов

парамагнитного элемента и характера обменных взаимодействий в оксидных системах с успехом используется метод магнитного разбавления, суть которого заключается в исследовании магнитных свойств твердых растворов изоморфного замещения [12].

В работе методом магнитного разбавления исследованы твердые растворы составов $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.08, 0.1$).

Твердые растворы $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ были получены золь-гель методом синтеза (цитратный вариант), охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, установлено содержание атомов гадолиния и марганца, измерены величины магнитной восприимчивости в температурном интервале 82–293 К.

По результатам рентгенофазового анализа с помощью метода Ритвельда рассчитаны параметры ромбической элементарной ячейки исследуемых составов. Зависимости параметров элементарной ячейки от содержания атомов марганца в образцах носят прямолинейный характер и показывают, что

параметры элементарной ячейки (a , c) увеличиваются по мере увеличения содержания марганца в образцах. Это связано с замещением атомов алюминия на атомы марганца, имеющие большее значение ионного радиуса $\{r(\text{Mn}^{3+}) 0.645 \text{ \AA}, r(\text{Al}^{3+})$

x	0.0072	0.0162	0.0219	0.0355	0.0435	0.0589	0.0759	0.0982	0.102
a , \AA	5.3662	5.3678	5.3686	5.3711	5.3732	5.3740	5.378	5.3811	5.3817
c , \AA	13.114	13.116	13.118	13.121	13.123	13.126	13.129	13.134	13.135

По данным, полученным из измерений магнитной восприимчивости, построены температурные и концентрационные зависимости парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, рассчитанной на 1 моль атомов марганца, с учетом парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости гадолиния в $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{AlO}_3$ [14].

Для твердых растворов $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0.098$ и 0.1020 выполняется закон Кюри–Вейсса с отрицательными значениями констант Вейсса, указывающих на преобладание антиферромагнитных

Таблица 1. Значения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, рассчитанной на 1 моль атомов марганца ($\chi_{\text{Mn}}^{x \rightarrow 0}$), и эффективного магнитного момента на бесконечном разбавлении ($\mu_{\text{Mn}}^{x \rightarrow 0}$) для твердых растворов $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$

T , К	$\chi_{\text{Mn}}^{x \rightarrow 0} \times 10^{-6}$, см ³ /моль	$\mu_{\text{Mn}}^{x \rightarrow 0}$, М. Б.
82	13700	3.01
86	13500	3.04
95	12600	3.10
100	12000	3.14
120	10400	3.28
140	10500	3.43
160	10500	3.57
170	10100	3.71
180	10200	3.78
190	10000	3.86
200	9800	4.00
220	9400	4.22
250	9400	4.29
260	9300	4.38
273	9100	4.53
293	9500	4.72

0.535 \AA [13]}. Линейность зависимости параметров элементарной ячейки от содержания атомов марганца свидетельствует об отсутствии фазовых переходов при увеличении его концентрации в твердых растворах заданной области концентраций.

обменных взаимодействий дальнего порядка. Для более магнитноразбавленных твердых растворов наблюдается отклонение от закона Кюри–Вейсса.

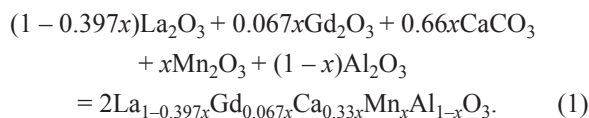
Экстраполяцией величин парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента на бесконечное разбавление получены значения $\chi_{\text{Mn}}^{x \rightarrow 0}$ и $\mu_{\text{Mn}}^{x \rightarrow 0}$ (табл. 1). Значения $\mu_{\text{Mn}}^{x \rightarrow 0}$ монотонно возрастают по мере увеличения температуры и принимают значения от 3.01 до 4.74 М. Б. Значения эффективного магнитного момента для одиночных атомов марганца Mn^{4+} [${}^4\text{A}_{2g}$] и Mn^{3+} [${}^5\text{E}_g$] равны 3.87 и 4.92 М. Б. соответственно и не зависят от температуры. Полученные значения $\mu_{\text{Mn}}^{x \rightarrow 0}$ для исследованных твердых растворов могут быть объяснены образованием димеров из четырехвалентных атомов марганца $\text{Mn(IV)}\text{--Mn(IV)}$, для которых рассчитанное значение магнитного момента составляет 4.90 М. Б. Так как значения магнитного момента при бесконечном разбавлении для атомов марганца сильно занижены, можно предположить, что в парамагнитных кластерах преобладает антиферромагнитный характер обмена, при этом антиферромагнитные взаимодействия реализуются между атомами с одинаковой валентностью [$\text{Mn(III)}\text{--Mn(III)}$ и $\text{Mn(IV)}\text{--Mn(IV)}$], а ферромагнитные обменные взаимодействия – между атомами $\text{Mn(III)}\text{--Mn(IV)}$. Учитывая сказанное, можно сделать предположение, что в манганитах лантана, допированных кальцием и гадолинием, при бесконечном разбавлении образуются агрегаты сложного состава: ферромагнитные $\text{Mn(III)}\text{--Mn(IV)}$, антиферромагнитные $\text{Mn(III)}\text{--Mn(III)}$ и/или $\text{Mn(IV)}\text{--Mn(IV)}$ одновременно. При этом при увеличении концентрации атомов марганца происхо-

дит образование кластеров с преимущественным ферромагнитным характером обмена, что в случае твердых растворов при $x = 0.0980$ и 0.102 хорошо коррелирует со значениями констант Вейсса, полученных из прямолинейных зависимостей $1/\chi_{\text{Mn}}^{\text{пара}}-T$. Вполне возможно, что такие сложные зависимости эффективного магнитного момента от концентрации и температуры связаны с тем, что между атомами марганца и гадолиния есть обменные взаимодействия, поскольку, как было установлено для твердых растворов, содержащих только гадолиний $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{AlO}_3$ [14], наблюдается зависимость магнитной восприимчивости от концентрации атомов парамагнетика. Таким образом, атомы редкоземельного элемента участвуют в обменных взаимодействиях, несмотря на их невысокую концентрацию в исследованных твердых растворах и удаленность в кристаллической решетке. Тем более вероятно, что они будут взаимодействовать с атомами марганца через атомы кислорода, при этом угол обмена порядка 90° должен приводить к ферромагнитному вкладу в обменные взаимодействия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез твердых растворов состава $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.08, 0.1$) осуществляли золь-гель методом. В качестве исходных веществ использовали оксиды лантана, гадолиния марки ОСЧ, оксид марганца(III), карбонат кальция квалификации ЧДА и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученный путем термического разложения нитрата алюминия марки ЧДА.

Стехиометрические количества веществ, необходимые для проведения реакции, рассчитывали по уравнению твердофазной реакции (1).



Вещества растворяли в растворе азотной кислоты (1:1) при нагревании. После полного растворения исходных веществ и понижения кислотности раствора до значений $\text{pH} \sim 6-7$ в раствор добавляли лимонная кислота и этиленгликоль в количествах, рассчитанных по формуле (2).

$$n[(\text{CH}_2\text{OH})_2] = n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = \sum z_i n_i, \quad (2)$$

ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ том 93 № 1 2023

где z_i – заряд катиона i -го металла; n_i – число моль i -го металла.

После высушивания геля полученный порошок таблетировали и прокаливали при 1450°C в течение 40 ч до получения однофазных образцов, близким к равновесным твердым растворам.

Рентгенофазовый анализ проводили в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета «Рентгенодифракционные методы исследования» на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku MINIFLEX с использованием CuK_α -излучения. Идентификацию порошкограмм осуществляли с использованием базы PDF2. По данным РФА, все полученные твердые растворы однофазны и имеют структуру перовскита. Уточнение параметров элементарной ячейки с помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда проведено с использованием программного пакета Bruker TOPAS® 4.2.

Определение содержания атомов гадолиния в твердых растворах $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ осуществляли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ICP-AES Optima 7000 DV (PerkinElmer). Градуировочный график для определения содержания гадолиния строили по данным для растворов, полученных путем перевода рассчитанного количества оксидов гадолиния и марганца в азотнокислый раствор. Погрешность измерения содержания атомов гадолиния не превышала 5% от величины u в формуле твердого раствора. Измерение магнитной восприимчивости проводили по методу Фарадея в ресурсном центре «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного университета на приборе МФК1-ФА. Измерения проводили в температурном диапазоне $80-293$ К при рабочих частотах 1, 4 и 15 кГц.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Федорова Анна Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8242-5608>

Чежина Наталья Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3490-6647>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Чежина Н.В. является членом редколлегии Журнала общей химии. Федорова А.В. заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J.-q., Li N., Feng M., Pan B.-c., Li H.-b. // *J. Alloys Compd.* 2009. P. 88. doi 10.1016/j.jallcom.2007.12.045
2. Moure C., Tartaj J., Moure A. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 32. P. 3361. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.039
3. Li H.-b., Feng M., Li N., Zhang X.-f., Zheng W.-t. // *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 107. P. 377. doi 10.1016/j.matchemphys.2007.08.002
4. Makni-Chakroun J., Cheikhrouhou-Koubaa W., Koubaa M., Cheikhrouhou A. // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 650. P. 421. doi 10.1016/j.jallcom.2015.07.052
5. Colomer M.T., Chinarro E., Ortiz A.L. // *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. N 11. P. 13389. doi 10.1016/j.ceramint.2018.04.175
6. Oumezzine M., Kallel S., Pena O., Kallel N., Guizouarn T., Gouttefangeas F., Oumezzine M. // *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 582. P. 640. doi 10.1016/j.jallcom.2013.08.011
7. Пирогов А.Н., Теплых А.Е., Воронин В.И., Карькин А.Е., Балагуров А.М., Помякушин В.Ю., Сиколенко В.В., Петров А.Н., Черепанов В.А., Филонова Е.А. // *Физика твердого тела.* 1999. Т. 41. Вып. 1. С. 103.
8. Никулин Е.И., Егоров В.М., Байков Ю.М., Байков Ю.М., Мелех Б.Т., Степанов Ю.П., Зимкин И.Н. // *Физика твердого тела.* 2002. Т. 44. Вып. 5. С. 881; Nikulin E.I., Egorov V.M., Baikov Yu.M., Melekh B.T., Stepanov Yu.P., Zimkin I.N. // *Phys. Solid State.* 2022. Vol. 44. N 5. P. 920. doi 10.1134/1.1477494
9. Liu W.B., Zhang Y.T., Chen Z.Y., Liu L.Z., Li S.T., Ai T.T. // *Rare Met.* 2017. Vol. 36. N 7. P. 596. doi 10.1007/s12598-015-0476-7
10. Mahmoud W.E., Al-Ghamdi A.A., Al-Agel F.A., Al-Arfaj E., Shokr F.S., Al-Gahtany S.A., Alshahrie A., Hafez M., Bronstein L.M., Beall G.W. // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 640. P. 122. doi 10.1016/j.jallcom.2015.04.052
11. Yanagida T., Kanki T., Vilquin B., Tanaka H., Kawai T. // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97. N 3. P. 33. doi 10.1063/1.1844621
12. Федорова А.В., Чежина Н.В. // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. № 6. С. 917; Fedorova A.V., Chezhina N.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 6. P. 1136. doi 10.1134/S1070363219060070
13. Shannon R.D., Prewitt C.T. // *Acta Crystallogr. (B).* 1969. Vol. 25. P. 925. doi 10.1107/S0567740869003220
14. Пономарева Е.А., Федорова А.В., Чежина Н.В. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. № 1. С. 1908; Fedorova A.V., Ponomareva E.A., Chezhina N.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2018. Vol. 88. N 12. P. 2472. doi 10.1134/S0044460X1812003X

Magnetic Susceptibility $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ Solid Solutions

A. V. Fedorova^{a,*}, N. V. Chezhina^a, E. A. Ponomareva^a, and Yu. D. Chuvilo^a

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: avfedorova@gmail.com

Received August 31, 2022; revised October 27, 2022; accepted November 1, 2022

Solid solutions of lanthanum manganites with perovskite structure containing calcium and gadolinium atoms were studied by the method of magnetic dilution. The obtained magnetic characteristics and the character of their temperature changes point to a clustering of magnetic atoms in the perovskite structure. A comparison of the solid solutions under study with $\text{La}_{1-y}\text{Gd}_y\text{AlO}_3$ testifies for gadolinium atoms taking part in the exchange interactions in the $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Ca}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions.

Keywords: perovskite structure, lanthanides, magnetic susceptibility, sol-gel synthesis