

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$

Э.Н. Рыбина¹, А.Н. Брызгалов², Л.М. Свирская³, В.В. Викторов⁴,
П.В. Волков⁵, Д.Е. Живулин⁶

Исследованы образцы твердых растворов системы $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$, полученные методом направленной кристаллизации. Определены параметры решётки и магнитная восприимчивость кристаллов в зависимости от концентрации Nd^{3+} . Неодим замещает иттрий и в связи с близостью ионных радиусов данных элементов не наблюдается изменений параметров решётки твёрдых растворов. Магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри. Высказано предположение об антиферромагнитном упорядочении ближайших катионов $f-f$ электронов Nd^{3+} в пределах парных ближайших соседей.

Ключевые слова: твёрдый раствор; алюмоиттриевый гранат, легированный неодимом; магнитная восприимчивость твёрдых растворов.

Введение

Среди лазерных кристаллов гранатов широкое практическое применение нашёл иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ), активированный ионами неодима $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$. На основе этого кристалла создаются импульсные и непрерывные лазеры, применяемые в промышленных технологиях: связи, геодезии, медицине и других наукоёмких технологиях. В настоящее время методика выращивания монокристаллов $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ хорошо разработана и допускает легирование ионами Nd^{3+} концентрацией 0,2–1,4 ат. %. Результаты теоретических и экспериментальных работ [1–6], посвященных исследованию спектроскопических и физических характеристик в кристаллах со структурой граната, показали отсутствие систематического анализа, направленного на выявление влияния примеси неодима на магнитные и физико-химические свойства с различными концентрациями Nd^{3+} в кристаллах этого класса.

Целью настоящей работы является изучение влияния примеси неодима на магнитную восприимчивость и тонкую структуру твёрдых растворов $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$.

Теория для Nd^{3+} разработана Эллиотом и Стивенсом [7]. Этот $4f^3$ -ион имеет 10-кратно вырожденное основное состояние ${}^4I_{9/2}$, а следующее возбуждённое (${}^4I_{11/2}$) лежит примерно на 300 К выше. Кристаллическое поле расщепляет основное состояние на пять дублетов, причем только один из них заселён при температурах порядка 200 К и ниже. Таким образом, как и в большинстве редкоземельных ионов, Nd^{3+} имеет дублетное основное состояние [8].

Исследование кристаллов

Исследования проводили на кристаллах $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ в виде пластин 20×20 мм и толщиной до 3 мм в концентрационной области 0,15–1,23 ат. % Nd^{3+} , выращенных методом направленной кристаллизации. Для измерений магнитной восприимчивости и параметров решетки ИАГ образцы измельчали в агатовой ступке до среднего размера кристаллика 0,1 мкм.

¹ Рыбина Эльвира Нафизовна – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

Е-mail: elvirarybina@mail.ru

² Брызгалов Александр Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

Е-mail: brizgalovan@cspu.ru

³ Свирская Людмила Моисеевна – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

Е-mail: svirskayalm@mail.ru

⁴ Викторов Валерий Викторович – доктор химических наук, профессор, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

Е-mail: viktorovvv@cspu.ru

⁵ Волков Петр Вячеславович – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

Е-mail: peter-007@mail.ru

⁶ Живулин Дмитрий Евгеньевич – аспирант, кафедра общей и теоретической физики, Челябинский государственный педагогический университет.

Е-mail: zhivulin-74@mail.ru

Параметр кристаллической решетки образцов определяли методом рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-3М ($S_{0\text{ка}}$) с приставкой для цифровой регистрации данных. Расчет и индентирование рентгенограмм проводили, используя электронную базу данных порошковой дифрактометрии ICSD. Для повышения точности определения параметров кристаллической решетки съемку дифрактограммы проводили на брэгговских углах $\Theta > 60$ [4] в дискретном режиме с шагом по углу 0,01 и временем экспозиции в каждой точке 5 с. Погрешность в определении параметра решетки не превышала $\pm 0,018 \text{ \AA}$.

Магнитную восприимчивость образцов измеряли по методу Фарадея [10]. Известно [8], что все редкоземельные металлы (РЗМ) относятся к парамагнетикам ланжевенновского типа. ИАГ без примеси неодима диамагнитен, тогда как оксид неодима парамагнитен. При образовании твёрдого раствора $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ по мере увеличения концентрации неодима парамагнитная восприимчивость растворов с учетом поправки подчиняется закону Кюри:

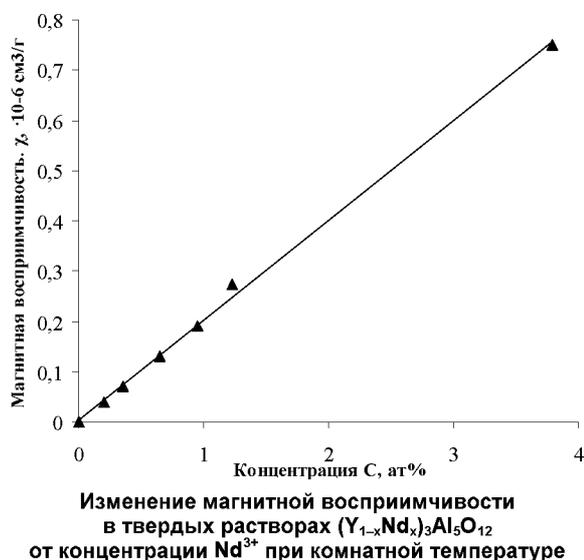
$$\chi_{Nd^{3+}} = \frac{N_{Nd^{3+}} \mu_B^2 \mu_{эфф}^2}{3kT}, \quad (1)$$

где $N_{Nd^{3+}}$ – число катионов неодима в единице массы твёрдого раствора, μ_B – магнетон Бора ($\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-21}$ эрг/Гс), $\mu_{эфф}$ – эффективный магнитный момент катиона Nd^{3+} , T – абсолютная температура [11].

Поскольку $f-f$ -обменная модель лучше всего описывает свойства РЗМ, то основное внимание уделяли результатам исследований по описанию экспериментальных данных магнитной восприимчивости χ .

По данным рентгеноструктурного анализа зависимость параметров решетки ИАГ от концентрации Nd^{3+} практически отсутствует и находится в пределах $12,010 \pm 0,0018 \text{ \AA}$. Последнее, вероятно, связано с тем, что Nd^{3+} в ИАГ замещает катионы Y^{3+} , т. к. ионные радиусы Nd^{3+} и Y^{3+} отличаются менее чем на 2 % и соответствуют $0,99 \text{ \AA}$ и $0,97 \text{ \AA}$. В свою очередь, ионный радиус Al^{3+} равен $0,57 \text{ \AA}$, что почти в два раза меньше, чем у Nd^{3+} [12].

На рисунке представлена зависимость магнитной восприимчивости твёрдых растворов от концентрации Nd^{3+} при комнатной температуре. Из рисунка видно выполнение закона Кюри, однако эффективный магнитный момент катионов Nd^{3+} , вычисленный согласно экспериментальным данным несколько ниже, чем теоретический расчет (см. таблицу).



Эффективные магнитные моменты, рассчитанные из экспериментальных данных по формуле (1)

| Концентрация C , ат. % | Магн. воспр. χ , $\times 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ | Концентрация катионов $N_{Nd^{3+}}$ | Эффективный магнитный момент $\mu_{эфф}$, эрг/Гс |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 0,2 | 0,04 | $8,36 \cdot 10^{18}$ | 2,63 |
| 0,35 | 0,07 | $14,63 \cdot 10^{18}$ | 2,63 |
| 0,65 | 0,13 | $27,17 \cdot 10^{18}$ | 2,63 |
| 0,95 | 0,19 | $39,72 \cdot 10^{18}$ | 2,63 |
| 1,23 | 0,245 | $51,42 \cdot 10^{18}$ | 2,63 |
| 3,79 | 0,75 | $158,44 \cdot 10^{18}$ | 2,63 |

При этом теоретически вычисленный магнитный момент Nd^{3+} равен $3,62\mu_B$. Вычисления проводили следующим образом. Эффективный магнитный момент $\mu_{эфф}$ определяли по выражению

$$\mu_{эфф} = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}, \quad (2)$$

Краткие сообщения

где J – полный момент, определяемый в соответствии с правилом Хунда, $J = L - S$, поскольку слой заполнен менее чем наполовину. Для иона Nd^{3+} с электронной конфигурацией $4f^3 5s^2 6p^6$ суммарное орбитальное квантовое число $L = 6$, а суммарный спин $S = 3/2$. Поэтому $J = 9/2$. При этом фактор Ланде электронной оболочки, определяемый формулой (3) [13], принимает значение $g = 0,727$:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (3)$$

Следовательно, согласно (2) теоретическое значение $\mu_{\text{эфф}} = 3,62\mu_B$, что согласуется с [13].

Различие между экспериментальным и теоретическим значениями магнитных моментов, по-видимому, связано с f - f взаимодействиями ближайших катионов Nd^{3+} в пределах пар. В лёгких редких землях, к числу которых относится неодим, реализуется антиферромагнитный обмен электронов через кислород. Глубокое расположение $4f$ -слоёв практически исключает их перекрытие в решётке, поэтому прямое f - f -обменное взаимодействие отсутствует [12]. Однако возможно косвенное s - f -обменное взаимодействие.

Обсуждение результатов

Измерены параметры решётки и магнитная восприимчивость твёрдых растворов $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Показано, что параметры решётки не зависят от концентрации неодима, что связано, вероятно, с тем, что Nd^{3+} изоморфно замещает Y^{3+} , а ионные радиусы Nd^{3+} и Y^{3+} практически одинаковы. Значения эффективных магнитных моментов согласно экспериментальным данным не зависят от концентрации Nd^{3+} и составляют $2,63\mu_B$, тогда как теоретически рассчитанный по правилу Хунда эффективный магнитный момент Nd^{3+} соответствует $3,62\mu_B$. Меньшее значение экспериментальных эффективных магнитных моментов по сравнению с теоретическим, по-видимому, связано с антиферромагнитным f - f взаимодействием ближайших соседних пар.

Литература

1. Каминский, А.А. Лазерные кристаллы / А.А. Каминский. – М.: Наука, 1975. – 256 с.
2. Каминский, А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов / А.А. Каминский. – М.: Наука, 1986. – 272 с.
3. Лазер на кристаллах иттрий-эрбий-алюминиевого граната // Труды ИОФАН. – 1989. – Т. 19. – С. 41–46.
4. Оптически плотные активные среды // Труды ИОФАН. – 1990. – Т. 26. – С. 22–29.
5. Спектроскопия оксидных кристаллов для квантовой электроники // Труды ИОФАН. – 1991. – Т. 29. – С. 56.
6. Judd–Ofelt analysis of the Er^{3+} ($4f^{11}$) absorption intensities in Er^{3+} -doped garnets / Sardar D.K., Bradley W.M., Perez J.J. *et al.* // J. Appl. Phys. – 2003. – V. 93, № 5. – P. 2602–2607.
7. Bertrand, J.A. Polynuclear complexes with hydrogen-bonded bridges. 4. Structure and magnetic properties of dinuclear copper(II) complexes of amino alcohols / J.A. Bertrand, E. Fujita, D.G. VanDerveer // Inorg. Chem. – 1980. – V. 19, № 7. – P. 2022–2028.
8. Карлин, Р. Магнетохимия / Р. Карлин; пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 400 с.
9. Crystal Structure and Magnetic Properties of *catena*- μ -Sulfato-[N,N'-bis(2-hydroxyethyl)dithiooxamido(2-)-N,O,S:N',O',S']bis[aquacopper(II)]: A Chain of Copper(II) Dinuclear Units with a 594-cm^{-1} Singlet-Triplet Separation and a 5.61-\AA Copper-Copper Distance / J.J. Girerd, S. Jeannin, Y. Jeannin, O. Kahn // Inorg. Chem. – 1978. – V. 17, № 11. – P. 3034–3040.
10. Калинин, В.Т. Введение в магнетохимию. Метод статистической магнитной восприимчивости в химии / В.Т. Калинин, Ю.В. Ракитин. – М.: Наука, 1980. – 302 с.
11. Вонсовский, С.В. Магнетизм / С.В. Вонсовский. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
12. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов: справочник / Г.В. Самсонов. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
13. Киттель, Ч. Введение в физику твёрдого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 791 с.

THE MAGNETIC PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$

E.N. Rybina¹, A.N. Bryzgalov², L.M. Svirskaya³, V.V. Viktorov⁴, P.V. Volkov⁵, D.E. Zhivulin⁶

Samples of solid solutions $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ system obtained by directional crystallization are analyzed. The parameters of the lattice and the magnetic susceptibility of the crystals as function of the Nd^{3+} concentration are determined. Neodymium replaces yttrium and due to the proximity of the ionic radii of these elements there is no change in the lattice parameters of solid solutions. The magnetic susceptibility obeys the Curie's law. It is suggested that there is an antiferromagnetic ordering of the cations closest $f-f$ electrons within Nd^{3+} pairs of the nearest neighbors.

Keywords: solid solution, Yttrium Aluminum Garnet doped with neodymium, magnetic susceptibility of solid solutions.

References

1. Kaminskij A.A. *Lazernye kristally* [Laser crystals]. Moscow: Nauka, 1975. 256 p. (in Russ.).
2. Kaminskij A.A. *Fizika i spektroskopiya lazernykh kristallov* [Physics and Spectroscopy of Laser Crystals]. Moscow: Nauka, 1986. 272 p. (in Russ.).
3. Lazer na kristallakh ittrij-e'rbij-alyuminiyevogo granata [Yttrium-erbium-aluminum garnet laser]. *Trudy IOFAN*. 1989. Vol. 19. pp. 41–46. (in Russ.).
4. Opticheski plotnye aktivnye sredy [Optically dense active media]. *Trudy IOFAN*. 1990. Vol. 26. pp. 22–29. (in Russ.).
5. Spektroskopiya oksidnykh kristallov dlya kvantovoj elektroniki [Spectroscopy of oxide crystals for quantum electronics]. *Trudy IOFAN*. 1991. Vol. 29. p. 56. (in Russ.).
6. Sardar D.K., Bradley W.M., Perez J.J., Gruber J.B., Zandi B., Hutchinson J.A., Trussell C.W., Kokta M.R. Judd–Ofelt analysis of the Er^{3+} ($4f^1$) absorption intensities in Er^{3+} -doped garnets. *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93, no 5. pp. 2602–2607. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1543242>
7. Bertrand J.A., Fujita E., VanDerveer D.G. Polynuclear complexes with hydrogen-bonded bridges. 4. Structure and magnetic properties of dinuclear copper(II) complexes of amino alcohols. *Inorg. Chem.* 1980. Vol. 19, no. 7. pp. 2022–2028.
8. Karlin R. *Magnetokhimiya* [Magnetochemistry]. Moscow: Mir, 1989. 400 p. (in Russ.). [Carlin R.L. *Magnetochemistry*. Springer-Verlag, 1986. 328 p.]
9. Girerd J.J., Jeannin S., Jeannin Y., Kahn O. Crystal Structure and Magnetic Properties of *catena-μ-Sulfato*-[N,N'-bis(2-hydroxyethyl)dithiooxamido(2-)-N,O,S:N',O',S']bis[aquacopper(II)]: A Chain of Copper(II) Dinuclear Units with a 594-cm^{-1} Singlet-Triplet Separation and a 5.61-Å Copper-Copper Distance. *Inorg. Chem.* 1978. Vol. 17, no. 11. pp. 3034–3040.
10. Kalinnikov V.T., Rakitin Yu.V. *Vvedenie v magnetokhimiyu. Metod statisticheskoy magnitnoj vospriimchivosti v khimii* [Introduction to Magnetochemistry. Statistical method of magnetic susceptibility in Chemistry]. Moscow: Nauka, 1980. 302 p. (in Russ.).
11. Vonsovskij S.V. *Magnetizm* [Magnetism]. Moscow: Nauka, 1971. 1032 p. (in Russ.).
12. Samsonov G.V. *Fiziko-ximicheskie svoystva okislov: spravochnik* [Physico-chemical properties of oxides: A Handbook]. M.: Metallurgiya, 1978. 472 p. (in Russ.).
13. Kittel Ch. *Vvedenie v fiziku tvyordogo tela* [Introduction to Solid State Physics]. Moscow: Nauka, 1978. 791 p. (in Russ.).

Поступила в редакцию 29 ноября 2012 г.

¹ Rybina Elvira Nafizovna is Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.
E-mail: elvirarybina@mail.ru

² Bryzgalov Aleksandr Nikolaevich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.
E-mail: brizgalovan@cspu.ru

³ Svirskaya Lyudmila Moiseevna is Cand. Sc (Physics and Mathematics), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.
E-mail: svirskayalm@mail.ru

⁴ Viktorov Valeriy Viktorovich is Dr. Sc (Chemistry), Professor, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.
E-mail: viktorovvv@cspu.ru

⁵ Volkov Petr Vyacheslavovich is Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.
E-mail: peter-007@mail.ru

⁶ Zhivulin Dmitry Evgenievich is Post-Graduate Student, General and Theoretical Physics Department, Chelyabinsk State Pedagogical University.
E-mail: zhivulin-74@mail.ru