

Zur Magnetochemie der Seltenen Erden. I

Magnetische Eigenschaften einiger Selten-Erd-Titanate vom Perowskittyp

VON J. SIELER und H. HENNIG

Mit 1 Abbildung

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 70. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

Die Selten-Erd-Titanate der allgemeinen Formel $SETiO_3$ (SE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) wurden magnetochemisch mittels der Gouyschen Methode bei Zimmertemperatur vermessen. Dabei wurden im Falle der Titanate mit 4 f-Ionen Suszeptibilitätswerte gefunden, die sich von denen der Sesquioxide sehr wenig unterscheiden, während $LaTiO_3$ in seinem magnetischen Verhalten abweicht. Die Suszeptibilitätswerte bestätigen die Formulierung $Eu^{II}Ti^{IV}O_3$ für Europiumtitanat und $SE^{III}Ti^{III}O_3$ für die übrigen Selten-Erd-Titanate. Auf mögliche ferromagnetische und antiferromagnetische Eigenschaften dieser Verbindungen wird hingewiesen.

Wie vorhergehende röntgenographische Untersuchungen¹⁾ ergaben, sind die Selten-Erd-Titanate strukturell den Perowskiten zuzuordnen. Die Titanate der allgemeinen Formel $SETiO_3$ (SE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) sind mit Ausnahme des Europiumtitanats dem $GdFeO_3$ isomorph²⁾ und besitzen eine orthorhombisch verzerrte Perowskitzelle mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und die Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pbnm. Europiumtitanat weist eine kubische Elementarzelle auf. Da an Verbindungen dieses Strukturtyps interessante magnetische Eigenschaften, wie z. B. ferromagnetisches und antiferromagnetisches Verhalten, beobachtet wurden, sollen die bisher wenig untersuchten Selten-Erd-Titanate ausführlichen magnetischen Messungen unterzogen werden.

Zunächst soll hier über das magnetische Verhalten der Titanate der leichteren Seltenen Erden (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) bei Zimmertemperatur berichtet werden, da die Suszeptibilitätswerte dieser Verbindungen auch

¹⁾ H. HOLZAPFEL, u. J. SIELER, Z. anorg. allg. Chem. **343**, 174 (1966).

²⁾ R. M. BOZORTH, H. J. WILLIAMS u. D. E. WALSH, Phys. Rev. **103**, 572 (1956).

ohne Kenntnis ihrer Temperaturabhängigkeit die röntgenographischen Strukturbefunde wertvoll ergänzen können und eindeutige Aussagen über das Vorliegen von $SE^{III}Ti^{III}O_3$ - oder $SE^{III}Ti^{IV}O_3$ -Verbindungen (z. B. im Falle des Europiumtitanats) zulassen.

Darstellung der Selten-Erd-Titanate und magnetische Untersuchungen

Die Selten-Erd-Titanate wurden durch Erhitzen äquimolarer Mischungen von SE_2O_3 und Ti_2O_3 in evakuierten Quarzampullen bei 1150 °C dargestellt. Die Temperzeiten betragen bis zu 72 Stunden. Durch Anfertigung von DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen überprüften wir die vollständige Homogenisierung der Oxidgemische. Die Reinheit der Sesquioxide der Seltenen Erden war größer als 99,9%. Die auf diese Weise erhaltenen Titanate wurden mittels der GOUYschen Methode bei verschiedenen Feldstärken und konstanter Temperatur (294 °K) vermessen.

Experimentelles

Die magnetischen Messungen nach GOUY erfolgten in folgender Meßanordnung: Ein Elektromagnet der Firma VEB Polytechnik Karl-Marx-Stadt mit konischen Polschuhen und einem der Probe entsprechenden Polabstand wurde mit stabilisiertem Gleichstrom von 3, 5, 7 und 10 A (entsprechend etwa 3, 5, 7 und 10 K-Gauß) erregt. Zwischen den Polen befand sich die Probe, aufgehängt an einer Waagschale einer Mikrowaage. Die Suszeptibilitätsbestimmung erfolgte nach Ermittlung der Röhrenkorrektur durch Vergleich mit 3 Eichsubstanzen bekannter Suszeptibilität ($NiCl_2$ -Lösung, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ und $[Ni(en)_3]S_2O_3$). Aus den so gefundenen χ_g -Werten (Grammsuszeptibilität) wurde μ_{eff} nach (1) berechnet.

$$\mu_{eff} = 2,84 \sqrt{\chi_g \cdot M \cdot T} \quad (T = 294 \text{ °K}). \quad (1)$$

Die Werte waren gut reproduzierbar und kaum von der Feldstärke abhängig, mit Ausnahme des Lanthantitanats, dessen magnetische Suszeptibilität feldstärkeabhängig war, was auf ferromagnetische Verunreinigungen hindeutet.

Ergebnisse

Die Werte der magnetischen Messungen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Diskussion der Ergebnisse

In Abb. 1 sind die μ_{eff} -Werte der Selten-Erd-Titanate gegen die Ordnungszahlen der Seltenen Erden aufgetragen. Zum Vergleich sind die μ_{eff} -Werte³⁾⁴⁾ der reinen Sesquioxide der Seltenen Erden mit angegeben.

³⁾ P. W. SELWOOD, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3161 (1933).

⁴⁾ W. KLEMM u. A. KOCZY, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 84 (1937).

Aus dem Vergleich der μ_{eff} -Werte der Selten-Erd-Titanate und reinen Sesquioxide ist zu erkennen, daß die Kurven einen ähnlichen Verlauf nehmen, mit Ausnahme des Europiumtitanats, dessen μ_{eff} -Wert deutlich von dem des Europiums Sesquioxids abweicht, jedoch mit dem magnetischen Moment des Eu^{II} -Ions übereinstimmt ($\mu_{\text{eff}} = 7,9 \text{ BM}$). Damit ist für EuTiO_3

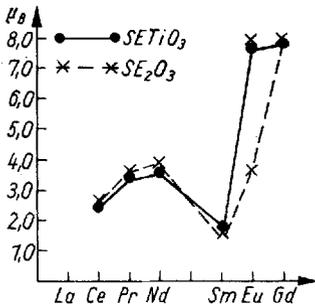


Abb. 1. Vergleich der μ_{eff} -Werte der Selten-Erd-Titanate und Sesquioxide

Tabelle 1
Magnetische Suszeptibilitäten der Selten-Erd-Titanate bei 294°K

SETiO ₃	$\chi_g \cdot 10^{-6}$	χ_{Mol}	μ_{eff} in BM
LaTiO ₃ *)	2,405	0,00059	1,34
CeTiO ₃	10,478	0,00247	2,42
PrTiO ₃	20,104	0,00476	3,36
NdTiO ₃ ++)	23,208	0,00557	3,63
SmTiO ₃	5,30	0,00131	1,76
EuTiO ₃	100,610	0,02494	7,69
GdTiO ₃ ++)	98,756	0,02500	7,70

*) Der Wert für LaTiO_3 wurde durch Extrapolation der χ_g -Werte nach $H \rightarrow \infty$ korrigiert.

++) Nach Untersuchungen anderer Autoren ist $\mu_{\text{eff}} = 2,5$ für NdTiO_3 und $8,0$ für GdTiO_3 . Letzterer Wert stimmt mit unserem Ergebnis recht gut überein²⁾.

der Strukturtyp eines $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$ -Perowskits sicher bewiesen. Dadurch haben $\text{Eu}^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$ und $\text{Gd}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{III}}\text{O}_3$ nahezu die gleichen magnetischen Momente. Es sei hervorgehoben, daß sich der von uns gefundene μ_{eff} -Wert von $3,63 \text{ BM}$ für NdTiO_3 in den Kurvenverlauf der übrigen SE-Titanate gut einfügt. Auffällig ist die geringe Abweichung der magnetischen Momente der Selten-Erd-Titanate von denen der reinen Sesquioxide, mit Ausnahme des Lanthantitanats. Die Erhöhung der Suszeptibilität im LaTiO_3 (zum Vergleich ist μ_{eff} für Ti_2O_3 $0,9-1,2$) steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen⁵⁾ anderer Autoren, die fanden, daß die magnetische Verdünnung des Ti_2O_3 zu einer Suszeptibilitätszunahme führt. Offensichtlich ist jedoch der Einfluß des 4d-Lanthanions von dem der 4f-Elemente auf die Suszeptibilität unterschiedlich, wobei magnetische Wechselwirkungen über das Anion der Gruppierung $\text{SE}-\text{O}-\text{Ti}$ insgesamt zu einer Erniedrigung der Suszeptibilität Veranlassung geben.

Für die Selten-Erd-Titanate sind u. a. auch ferromagnetische und anti-ferromagnetische Eigenschaften zu erwarten, die jedoch schwach ausgeprägt

⁵⁾ S. F. ADLER u. P. W. SELWOOD, J. Amer. chem. Soc. **76**, 346 (1954).

sein werden, da der konstante Parameter dieser Reihe durch ein d^1 -Ion (Ti^{3+}) repräsentiert wird. Diese Annahme soll durch Untersuchungen im gesamten Temperaturbereich gestützt werden.

Dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie, Herrn Professor Dr. H. HOLZAPFEL, danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1966.