

На правах рукописи



РАХИМОВ Хуршед Абдуллоевич

**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ВИСМУТИДОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ**

05.02.01 – материаловедение (в криогенной и электронной технике)

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Душанбе- 2018

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы»
Института химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан

Научные руководители: **Абулхаев Владимир Джалолович** - доктор химических наук, профессор, заместитель директора по науке и образованию Института химии им. В.И. Никитина АН РТ;
Назарзода Хайрулло Холназар - кандидат технических наук, ректор Института энергетики Таджикистана.

Официальные оппоненты: **Сафаров Ахрор Мирзоевич** – доктор технических наук, профессор кафедры «Технология машиностроения, металлорежущие станки и инструменты» Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими;
Азизкулова Она Азизкуловна - доктор химических наук, профессор кафедры «Неорганическая химия» Таджикского национального университета.

Ведущая организация: Физико-технический институт им. С.У. Умарова
АН Республики Таджикистан.

Защита состоится « 12 » сентября 2018 г. в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D.КOA-007 при Институте химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан по адресу: 734063. г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. Никитина Академии наук Республики Таджикистан
www.chemistry.tj

Автореферат разослан « ___ » _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, доцент



Обидов З.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) сплавы и химические соединения на их основе применяются в различных отраслях техники: производстве стекла и керамики, черной металлургии, электроосветительной, атомной, лазерной технике, телевизионной, химической промышленности, медицине, сельском хозяйстве и других отраслях. Возможности их использования далеко не исчерпаны и расширяются по мере исследования свойств соединений их и сплавов на их основе.

В последние годы расширились работы по поиску новых магнитных материалов на основе РЗЭ. Получены магнитные интерметаллиды YCo_5 , $SmCo_5$, железо-редкоземельные гранаты, а также неодим-железо-боровый сплав ($Nd_2Fe_{14}B$), которые нашли применение в высокочастотной технике и электронных приборах.

В этом плане актуальными являются работы, связанные с получением и исследованием сплавов и соединений на основе РЗЭ.

Установлено, что соединения и сплавы РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом (висмутиды) проявляют магнитные свойства. Так, висмутиды РЗЭ Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) при комнатной температуре являются парамагнетиками. Это обеспечивает возможность получения, на основе указанных висмутидов, магнитных материалов с повышенными магнитными свойствами.

Поэтому выявление условий синтеза сплавов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и установление их физико-химической природы, является важной научной и практической задачей.

Степень разработанности темы.

Анализ литературных источников свидетельствует о том, что среди соединений и сплавов РЗЭ с висмутом более подробно изучены моновисмутиды РЗЭ. Висмутиды других составов изучены весьма мало. При этом в научной литературе нет сведений по твердым растворам систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), которые являются объектами исследования в данной работе.

Цель и задачи работы.

Целью работы явилось синтез твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), установление их физико-химической природы и получение материалов, проявляющие повышенные магнитные свойства, относительно висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- исследовать взаимодействие РЗЭ ($Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) с висмутом и Gd_5Bi_3 с Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), в процессе образования твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$);

- разработать методику синтеза висмутидов $LnBi$, Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$);

- провести аттестацию синтезированных висмутидов $LnBi$, Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$);

- на основании данных физико-химического анализа построить диаграммы состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$);
- построить концентрационные зависимости электрофизических свойств (удельного электросопротивления, термо-э.д.с.) и микротвердости твёрдых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) при комнатной температуре;
- исследовать температурную зависимость электрофизических свойств (удельного электросопротивления, термо-э.д.с.) и молярной магнитной восприимчивости висмутидов Ln_5Bi_3 и твёрдых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ в диапазоне температур 298-773 К.

Научная новизна работы:

- разработаны научно-обоснованные методы синтеза висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твёрдых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$);
- исследования диаграмм состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) позволили установить закономерность в их строении, которая проявляется в образовании изоструктурного ряда твёрдых растворов замещения $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$) и однотипности систем;
- определены эффективные магнитные моменты ионов РЗЭ, парамагнитные температуры Кюри, характер проводимости и оценен тип магнитного упорядочения висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твёрдых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$); $x = 0.5 \div 4.5$);
- получены твёрдые растворы $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$), обладающие повышенными магнитными свойствами.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретические аспекты интерпретации данных по синтезу висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), твёрдых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), электрофизическим и магнитным их свойствам можно использовать для объяснения физико-химических свойств других соединений и сплавов РЗЭ с висмутом.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- висмутиды Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твёрдые растворы $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$) могут найти применение в криогенной и электронной технике;
- данные по физико-химическим, электрофизическим, магнитным свойствам висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), твёрдым растворам $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$) и диаграммам состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), являются справочным материалом. Этими данными могут пользоваться аспиранты и научные сотрудники, в процессе выполнения научных работ. Кроме того, материалы данной диссертационной работы могут использоваться и в учебном процессе при чтении лекций по физической, неорганической химии, физико-химическому анализу и материаловедению.

Положения, выносимые на защиту:

- физико-химическое взаимодействие РЗЭ с висмутом в процессе образования висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твёрдых раство-

$Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$);

- методы получения висмутидов $LnBi$, Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$);

- результаты исследования диаграмм состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и закономерности, проявляющиеся в их строении;

- электрофизические и магнитные свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$).

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью и использованием в работе независимых методов физико-химического анализа.

Основные результаты работы доложены на: VI Нумановских чтениях (г. Душанбе, 2009 г.); республиканской научно-технической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (г. Душанбе, 2009 г.); областной научно-теоретической конференции, посвящённой «Году образования и технической культуры» (г. Курган-Тюбе, 2010 г.); республиканской научно-теоретической конференции молодых учёных Таджикистана, посвящённой 20-летию 16-ой сессии Верховного Совета Республики Таджикистан (г. Душанбе, 2012 г.); республиканской научно-теоретической конференции: «Основы педагогико-технологической и технической подготовки преподавателей технологии», посвящённой 35-летию образования кафедры «Технической механики и черчения» ТГПУ им. С. Айни и 20-летию образования национальной армии (г. Душанбе, 2013 г.); международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию переработке угля» (г. Душанбе, 2013 г.); республиканской научно-практической конференции «Перспективы синтеза в области химии и технологии гетеросоединений», посвящённой 20-летию кафедры высокомолекулярных соединений и химической технологии ТНУ (г. Душанбе, 2013 г.); республиканской научно-теоретической конференции: «Новые методы обучения технологических дисциплин в инновационном процессе» (г. Душанбе, 2013 г.); международной конференции: «Комплексные соединения и аспекты их применения» (г. Душанбе, 2013 г.); республиканской научной конференции на тему «Химия, технология и экология воды», посвящённой году «Сотрудничество по водной проблеме» и 55-летию кафедры «Общая и неорганическая химия, ТГПУ им. С. Айни» (г. Душанбе, 2013 г.); республиканской научной конференции на тему: «Экология и вопросы обучения и воспитания», посвящённой 70-летию заведующего кафедрой «Химическая технология и экология» ТГПУ им. С. Айни, доцента Шарипова И.Н. (г. Душанбе, 2014 г.); республиканской конференции «Применение современных технических средств в обучение предмета технологии», посвящённой 20-летию конституции Республики Таджикистан (г. Душанбе, 2015 г.); апрельской конференции профессорско-преподавательского состава ТНУ (г. Душанбе, 2016 г.); международной научно-практической конференции «Независимость – основа развития энергетики страны», посвящённой празднованию «Дня энергетика» (Бохтарский район, 2017 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 38 научных работ из них 6 в журналах рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан, получено 3 Малых патента Республики Таджикистан.

Вклад автора заключался в анализе научной литературы по тематике диссертационной работы, решение задач исследований, выполненных в соавторстве, определение путей решения поставленных задач, обработке экспериментальных данных, формулировке основных положений и выводов диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 125 страницах компьютерного набора, состоит из введения, четырех глав, выводов, библиографического списка, включающего 115 наименований и приложений. Диссертация содержит 43 рисунков, 20 таблиц и 24 страниц приложений.

ГЛАВА 1 СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ РЗЭ – ВИСМУТ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Согласно проведенному литературному обзору по диаграммам состояния систем РЗЭ – висмут, можно заключить, что наиболее надежные данные получены для диаграмм состояния систем РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом, за исключением диаграммы состояния системы Yb – Bi, требующая ее уточнения.

Гораздо слабее изучены диаграммы состояния систем РЗЭ цериевой подгруппы с висмутом. В повторном исследовании нуждаются диаграммы состояния систем Ln - Bi (Ln = La, Ce, Sm), а диаграмма состояния системы Eu - Bi пока еще не изучена.

Обзор литературы по кристаллохимии соединений систем РЗЭ - висмут указывает на то, что в них, в основном, образуются соединения Ln_2Bi , Ln_5Bi_3 , Ln_4Bi_3 , $LnBi$ и $LnBi_2$, кристаллизующихся, соответственно, в тетрагональной, гексагональной, кубической и ромбической сингониях.

В системах РЗЭ цериевой подгруппы с висмутом характерно образование соединений типа Ln_2Bi , Ln_4Bi_3 и $LnBi_2$, а во всех системах соединений Ln_5Bi_3 , и $LnBi$.

В системах РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом соединения типа Ln_4Bi_3 , образуются только в системах Ln – Bi (Ln = Gd, Tb). Кроме того, в работах по исследованию диаграмм состояния систем РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом указывается на вероятность образования в системах Ln – Bi (Ln = Tb, Ho, Er, Tm, Lu) соединений типа $LnBi_2$.

Из обзора литературы по физическим и химическим свойствам сплавов и соединений систем РЗЭ - Bi явствует, что до настоящего времени наиболее полно изучены физико-химические свойства моновисмутидов РЗЭ - $LnBi$.

Исследованием электрофизических и магнитных свойства сплавов и соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb), а также твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) установлено, что им свойственна металлическая проводимость и в обычных условиях проявляют парамагнитные свойства.

Крайне незначительно изучены физико-химические свойства соединений Ln_2Bi , Ln_5Bi_3 , Ln_4Bi_3 и $LnBi_2$. С нашей точки зрения, это объясняется

слабой разработанностью методик синтеза соединений и сплавов систем РЗЭ с висмутом, приведенных в научной литературе, не позволяющих надёжно получать гомогенные и достаточно чистые образцы. Так, синтез висмутидов ампульным методом или путем сплавления компонентов, с присущими им недостатками, вряд ли способствуют получению гомогенных индивидуальных соединений и сплавов.

Химические свойства соединений и сплавов систем Ln – Bi изучены незначительно. Это можно объяснить тем, что РЗЭ и сплавы на их основе проявляют интересные физические свойства, что обнадёживает исследователей в поиске новых материалов.

ГЛАВА 2 СИНТЕЗ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) И МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Синтез твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu)

С целью разработки методов синтеза твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) с привлечением рентгофазового и микроструктурного анализов исследован процесс взаимодействия РЗЭ с висмутом и Gd_5Bi_3 с Ln_5Bi_3 (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu).

В качестве исходных компонентов при синтезе твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) применяли дистилляты РЗЭ и висмут марки ОСЧ 11-4.

Вследствие близких значений температур плавления висмутидов Ln_5Bi_3 (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), процесс взаимодействия РЗЭ с висмутом и Gd_5Bi_3 с Ln_5Bi_3 (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) исследовали при одном и том же температурном и временном режиме, в диапазоне температур $573 \div 1673$ К и времени выдержки при этих температурах $3 \div 4$ ч.

Для проведения исследования навеску, состоящей из стружек РЗЭ и висмута определенного стехиометрического состава массой 5-10 г, спрессовывав в штабик, помещали в герметизированный молибденовый тигель, а затем подвергали нагреванию (со скоростью 5-10 град/мин) в вакууме (0,0133 Па), с последующей выдержкой при температурах $573 \div 1673$ К.

Методами рентгофазового и микроструктурного анализа установлен фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом при образовании твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, $x = 0.4 \div 4.5$). Определено, что в диапазоне температур 573-823 К продукты взаимодействия РЗЭ с висмутом состоят из моновисмутидов и свободных РЗЭ.

Образование висмутидов Ln_5Bi_3 и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; $x = 0.4 \div 4.5$) зафиксировано в диапазоне температур 973-1573 К. При этом однофазные твердые растворы $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; $x = 0.4 \div 4.5$) образуются при температуре 1673 К и времени выдержки 3 ± 0.5 ч.

Микроструктурный анализ подтверждает результаты рентгофазового анализа продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом. В качестве примера в диссертации

ции приведены фотографии микроструктур продуктов взаимодействия гадолиния, тербия и висмута при образовании твердого раствора $Gd_3Tb_2Bi_3$.

Проведенные исследования позволили нам разработать два способа получения твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$):

1. Непосредственным взаимодействием РЗЭ с висмутом.
2. Взаимодействием Gd_5Bi_3 и Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

Первым способом твердые растворы $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.4 \div 4.5$) получали следующим образом. Спрессованную смесь стружек РЗЭ и висмута, определенного стехиометрического состава массой 15-20 г спрессовывали, помещали в герметизированный молибденовый тигель и подвергали поэтапному нагреванию в диапазоне температур 573-1673 К со скоростью 5-10 град./мин в вакууме (0,0133 Па), с последующей выдержкой при этих температурах в течение 3-4 ч.

Вторым способом твердые растворы $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.4 \div 4.5$) получали взаимодействием предварительно синтезированных Gd_5Bi_3 с Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). Для этого навеску (массой 15-20 г), состоящей из порошка Gd_5Bi_3 и порошка одного из Ln_5Bi_3 спрессовывали и в герметизированном молибденовом тигле в вакууме (0,0133 Па) подвергали нагреванию (со скоростью нагревания и охлаждения 80 град/мин) до оптимальной температуры 1673 К и при этой температуре выдерживали 2 ± 1 ч.

Установлено, что для всех твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) оптимальные условия синтеза одинаковы.

Соединения Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) получали с применением в качестве исходных компонентов моносоединений - $LnBi$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и РЗЭ. Для проведения синтеза данных соединений навеску (массой до 20 г), состоящей из порошка моносоединения и стружки соответствующего РЗЭ, стехиометрического состава 62.5 ат.% РЗЭ и 37.5 ат.% Bi спрессовывали, помещали в герметизированный тигель и нагревали до оптимальной температуры, которая составляла для Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Lu$) $1623 \div 50$ К, а Ln_5Bi_3 ($Ln = Ho, Er, Tm, Lu$) $1523 \div 50$ К с последующей выдержкой при этих температурах 2 ± 1 ч.

Моновисмутиды синтезировали прямым взаимодействием стружек РЗЭ и висмута в герметизированных молибденовых тиглях при температуре 1173-1373 К и время выдержки 4 ± 1 ч.

В данной главе диссертационной работы приведены кристаллохимические характеристики синтезированных висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и $LnBi$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

2.2 Методы физико-химических исследований

Дифференциальный термический анализ

Дифференциальному термическому анализу (ДТА) подвергали синтезированные соединения Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$, $x = 0.4-4.5$) и твердые растворы систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

ДТА осуществляли на установке ВДТА-8МЗ, (модернизированный вариант установки ВДТА), в среде гелия марки ВЧ (Ту-51-681-75).

Точность измерения температуры составляла $\pm 1\%$ от измеряемой вели-

чины. В процессе проведения ДТА использовались образцы массой 1.5-2 г. В качестве датчика температуры использовалась W –W (Re 20%) термопара.

Рентгенофазовый анализ (РФА)

РФА сплавов выполняли на дифрактометре «ДРОН – 2» с использованием отфильтрованного (фильтр –Ni) CuK_α излучения. Скорость съемки дифрактограмм составляла 30 угловых секунд в минуту. Дифрактограммы были прописаны в брэгговских углах с отметками через 0.1 град.

Погрешность в определении значений параметра элементарной ячейки составляла $\pm 0.0005\text{нм}$.

Микроструктурный анализ (МСА) и измерение микротвердости

МСА подвергали литые образцы. Образцы для исследования микроструктуры полировали сначала наждачной бумагой K3100- K3320, а затем последовательно алмазной пастой АП80П, АП28П и АП1П, нанесенной на нейлоновую ткань. Для выявления структуры и снятия наклепа поверхность шлифов травили экспозицией на воздухе, либо химическим травителем (0.5 об.% HCl + 1 об.% HNO_3 в спирте).

Микроструктуру шлифов изучали на микроскопе «НЕОФОТ-21» в отраженном и поляризованном свете.

Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 по стандартной методике.

Измерение плотности

Плотность образцов измеряли пикнометрическим методом по стандартной методике, а также рассчитывали по рентгеновским данным.

Измерение удельного электросопротивления и термо-э.д.с. в диапазоне температур 298-773 К

Измерения удельного электросопротивления и термо-э.д.с. образцов в диапазоне 298-773 К проводили на установке сконструированной нами.

Температуру исследуемого образца измеряли WRe(5%) - WRe(20%) термопарами. В качестве потенциометрических зондов использовали WRe(5%) ветвь термопар.

Относительная погрешность при измерении удельного электросопротивления составляла ± 2.5 , а термо-э.д.с. $\pm 2\%$.

Исследование магнитной восприимчивости в диапазоне 298-773 К

Магнитную восприимчивость образцов исследовали на установке, работающей по принципу маятниковых весов.

Измерения магнитной восприимчивости проводили в магнитных полях 159-397 кА/м. Температуру образца в диапазоне 298-773 К измеряли медь-константановой термопарой.

Эталонными образцами служили соль Мора ($\chi_{\text{уд}} = 2 \cdot 10^{-6}$) и медный купорос ($\chi_{\text{уд}} = 6 \cdot 10^{-6}$).

Относительная погрешность измерения магнитной восприимчивости составляла $\pm 3\%$.

ГЛАВА 3 ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТИДОВ Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) И ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$)

3.1 Диаграммы состояния систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$)

Диаграммы состояния систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) исследовали следующими методами физико-химического анализа: дифференциальным термическим, рентгенофазовым и микроструктурным.

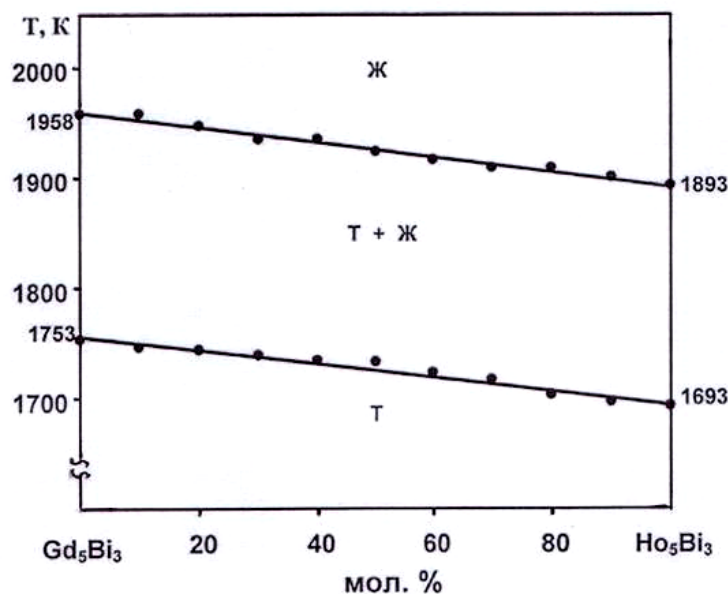


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ho}_5\text{Bi}_3$

на рисунке 1 приведена диаграмма состояния системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ho}_5\text{Bi}_3$.

Согласно РФА, твердые растворы указанных систем изоструктурны с исходными компонентами и кристаллизуются в ромбической структуре типа Y_5Bi_3 , с пространственной группой Rnma .

В диссертационной работе приведены кристаллохимические характеристики всех полученных твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$). Кроме того, в диссертационной работе приведен расчет дифрактограмм твердых растворов: $\text{Gd}_{3.5}\text{Tb}_{1.5}\text{Bi}_3$, GdDy_4Bi_3 , $\text{Gd}_{1.5}\text{Ho}_{3.5}\text{Bi}_3$, $\text{Gd}_2\text{Er}_{3.5}\text{Bi}_3$, $\text{Gd}_{2.5}\text{Tm}_{2.5}\text{Bi}_3$, $\text{Gd}_3\text{Lu}_2\text{Bi}_3$.

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$) при комнатной температуре, коррелируют с диаграммами состояния систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$). На кривых концентрационных зависимостей удельного электросопротивления и термо-э.д.с. экстремальных точек не наблюдается.

Для уточнения строения диаграмм состояния, при комнатной температуре, исследованы концентрационные зависимости удельного электросопротивления, термо-э.д.с. и микротвёрдости твердых растворов указанных систем.

По данным ДТА РФА и МСА установлено, что указанные диаграммы однотипны и в них образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$), плавящихся как и исходные компоненты - Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), инконгруэнтно.

В качестве примера на

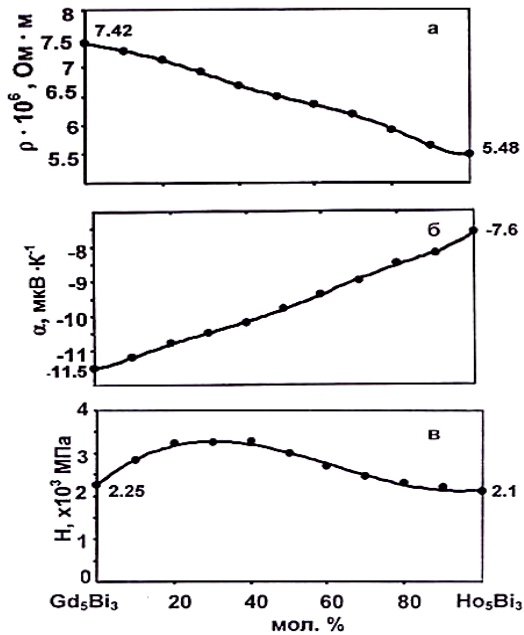


Рисунок 2 – Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с.(б) и микротвердости (в) твердых растворов $Gd_{5-x}Ho_xBi_3$; ($x = 0.5 \div 4.5$) при 298 К

твердые растворы, содержащих 40 мол.% Tb_5Bi_3 , 30 мол.% Dy_5Bi_3 , 35 мол.% Ho_5Bi_3 , 20 мол.% Er_4Bi_3 и 10 мол.% Lu_5Bi_3 . При этом кривая концентрационной зависимости твердых растворов $Gd_{5-x}Tm_xBi_3$ ($x = 0.5 \div 4.5$) изменяется почти линейно.

3.2 Электрофизические свойства висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$)

С целью установления электропроводности висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов, систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), изучены их электрофизические свойства (удельное электросопротивление и термо-э.д.с.) в диапазоне температур 298-773 К.

Исследования температурной и коцентрационной зависимости электросопротивления (ρ) и термо-э.д.с.(α) висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твёрдых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), проводили на установке, сконструированной нами.

На рисунке 3 приведены результаты исследования электрофизических свойств некоторых твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) в диапазоне температурау 298-773 К.

Как видно из рисунков, температурная зависимость удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов в дипазоне 298-773 К изменяется

Для примера на рисунке 2, а, б, в приведены концентрационные зависимости удельного сопротивления, термо-э. микротвердости твердых растворов $Gd_{5-x}Ho_xBi_3$; $x = 0.5 \div 4.5$.

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$) при комнатной температуре, коррелируют с диаграммами состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$). На кривых концентрационных зависимостях удельного электросопротивления и термо-э.д.с. экстремальных точек не наблюдается.

Для примера на рисунке 2, а, б, в приведены концентрационные зависимости удельного сопротивления, термо-э.д.с. и микротвердости твердых растворов $Gd_{5-x}Ho_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$).

Концентрационная зависимость микротвердости твердых растворов описывается кривой с максимумом, приходящим на

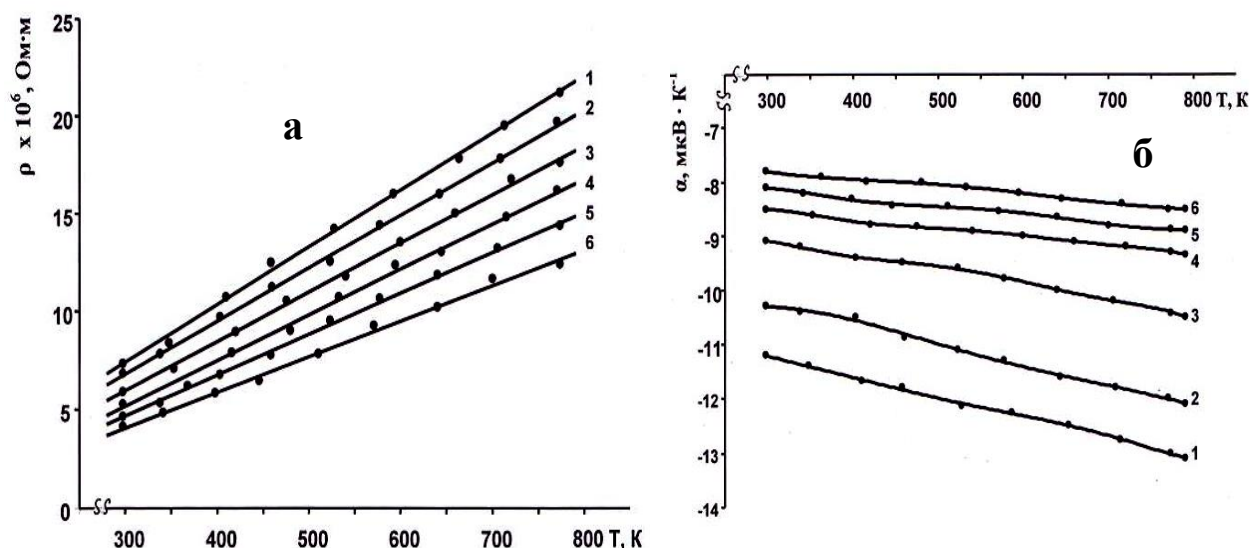


Рисунок 3 - Температурная зависимость удельного электросопротивления (а) и термо-э.д.с.(б) твердых растворов в диапазоне 298-773 К: 1-Gd_{4.5}Tb_{0.5}Bi₃, 2-Gd_{3.5}Dy_{1.5}Bi₃, 3-GdHo₄Bi₃, 4-Gd₂Er₃Bi₃, 5-Gd_{1.5}Tm_{3.5}Bi₃, 6-Gd_{0.5}Lu_{4.5}Bi₃.

линейно, что указывает на их металлическую проводимость.

В диссертационной работе приведены значения удельного сопротивления, термо-э.д.с. РЗЭ, висмутидов Ln₅Bi₃, (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и твердых растворов систем Gd₅Bi₃– Ln₅Bi₃ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) при комнатной температуре. При этом установлено, что электропроводность висмутидов и твердых растворов на порядок меньше электропроводности РЗЭ.

3.3 Обсуждение результатов

Малоизученность висмутидов РЗЭ отличных от эквиатомного состава, с нашей точки зрения, объясняется слабой разработкой методик их синтеза. Известно, что синтез гомогенных и чистых образцов требует соблюдения ряда требований:

- синтез висмутидов должен проводиться в условиях вакуума или инертной среды, исключаящих окисление РЗЭ и висмута;
- материал тигля не должен взаимодействовать с исходными компонентами -РЗЭ и висмутом, а также с продуктом реакции;
- поскольку при относительно высоких температурах давление паров легкоплавкого висмута достаточно высокое, синтез необходимо проводить в условиях, исключаящих его испарение из зоны реакции.

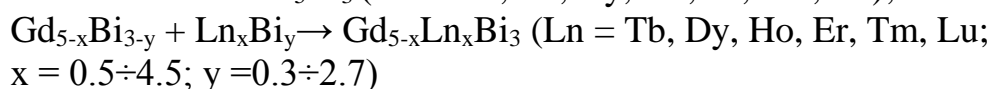
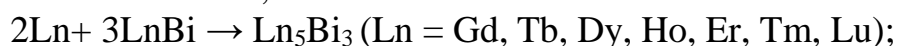
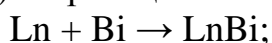
Установлено, что продукты непосредственного взаимодействия РЗЭ с висмутом, в процессе образования твёрдых растворов Gd_{5-x}Ln_xBi₃ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu); (x = 0.5÷4.5), в диапазоне температур 673-823 К в основном состоят из РЗЭ и моновисмутидов соответствующих РЗЭ. По мере роста температуры, наряду с моновисмутидами, образуются висмутиды Ln₅Bi₃ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), доля которых в продуктах взаимодействия РЗЭ с висмутом в диапазоне температур 973-1173 К растёт.

Образование твёрдых растворов Gd_{5-x}Ln_xBi₃ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu;

$x = 0.5 \div 4.5$), в продуктах взаимодействия РЗЭ с висмутом, зафиксировано при температуре 1173 К.

В диапазоне температур 1375-1573 К продукты взаимодействия РЗЭ с висмутом двухфазны и состоят из висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твёрдых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$); ($x = 0.5 \div 4.5$). При этом продукты взаимодействия, выдержанные при температуре 1673 К в течение 3 ± 0.5 часов, представляют собой однофазные образцы твёрдых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$); ($x = 0.5 \div 4.5$).

Таким образом, проведенное исследование указывает на постадийный процесс образования твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) по реакциям:



Полученные результаты по исследованию процесса взаимодействия РЗЭ с висмутом, дали нам возможность разработать следующие способы получения твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$); ($x = 0.5 \div 4.5$):

- непосредственным взаимодействием РЗЭ и висмута;
- посредством заранее синтезированных висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$).

Отметим, что физико-химические свойства твердых растворов

$\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$); ($x = 0.5 \div 4.5$) исследовались на образцах, полученных вторым способом. Данный способ получения указанных твердых растворов, по сравнению с первым, имеет следующие преимущества:

- во-первых, поскольку в висмутидах Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) легкоплавкий висмут находится в связанной форме, это исключает его испарение из зоны реакции;

- во-вторых, позволяет сократить время синтез твёрдых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$); ($x = 0.5 \div 4.5$).

Результаты исследования диаграмм состояния систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) показали, что все они однотипны. Во всех системах образуются твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$); ($x = 0.5 \div 4.5$), кристаллизующихся, как и исходные компоненты, в ромбической сингонии типа Y_5Bi_3 и плавящихся инконгруэнтно.

Согласно существующей теории образование твердых растворов в системах определяется геометрическим, включающий размерный и структурный фактор, а также электрохимическим. Размерный фактор – фактор Юм-Розери способствует образованию твёрдых растворов, если атомные радиусы компонентов разнятся не более чем на 10- 15%. По требованию структурного фактора кристаллические структуры компонентов должны быть подобными или иметь близкое строение.

Под электрохимическим фактором понимается разность электроотрицательности исходных компонентов. При образовании твёрдых растворов разность электроотрицательности компонентов, не должна превышать 0,6 единиц.

С нашей точки зрения, образованию в системах $Gd_5Bi_3-Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) твердых растворов замещения $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$) благоприятствует геометрический фактор –размерный и структурный. Так, атомные радиусы РЗЭ при образовании твёрдых растворов разнятся не более чем на 1-7%.

Структурный фактор также способствует образованию в указанных системах твёрдых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$), поскольку исходные компоненты – Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) изоструктурны с твёрдыми растворами и кристаллизуются в одной и той же структуре -ромбической типа Y_5Bi_3

Электрохимический фактор вряд ли оказывает влияние на образование твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$), поскольку исходными компонентами при их образовании являются не простые компоненты- РЗЭ и висмут, а висмутиды Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

Результаты исследования электрофизических свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов систем $Gd_5Bi_3-Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) показали, что им свойственна металлическая проводимость. При этом установлена корреляция концентрационной зависимости электрофизических свойств (удельное электросопротивление и термо- э.д.с.) твердых растворов с соответствующими им системами.

Установлено, что электропроводность твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$) близка к электропроводности висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), но меньше электропроводности РЗЭ, а также серебра, меди и алюминия ($6.80 \cdot 10^7, 6.45 \cdot 10^7, 4.0 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$).

Относительно низкая электропроводность, свойственная висмутидам Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердым растворам $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$), с нашей точки зрения, определяется магнитной составляющей общего электросопротивления и природой их химической связи.

Известно, что в парамагнитной области общее удельное электросопротивление РЗЭ складывается из остаточного, фононного и магнитного удельного сопротивления. Температурнезависимое остаточное удельное электросопротивление возникает от рассеяния электронов на нейтральных примесях и дефектах кристаллической решетки. Фононное электросопротивление связано с рассеянием электронов на акустических колебаниях решетки (фононах). Магнитное удельное электросопротивление возникает в результате взаимодействия электронов проводимости с локализованными магнитными моментами 4f – электронов ионов РЗЭ. Это взаимодействие зависит, во-первых, от относительной ориентации спина s-проводимости и, во-вторых, от результирующего спина 4f – слоя.

Согласно существующей теории, из-за того, что при 0 К 4f – электроны упорядочены магнитное сопротивление равно нулю. При этом магнитный порядок, с повышением температуры нарушается и появляется магнитное сопротивление, которое растет при приближении к точке магнитного упорядочения. В парамагнитной области упорядочение 4f-слоя разрушается и магнитное сопротивление приобретает свое максимальное значение и при этом становится постоянным.

Гетеродесмичный характер химической связи в структурах висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5-4.5$), может также оказать влияние на их электрофизические свойства.

Металлическую проводимость указанных висмутидов и твердых растворов, по всей видимости, обуславливает металлическая связь Gd-Ln ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), имеющаяся в их структуре.

Поскольку электропроводность всех исследованных висмутидов и твердых растворов меньше электропроводности РЗЭ можно заключить, что определенная часть электронов локализована, из-за наличия в них еще и ионной связи $\text{Ln} - \text{Bi}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$).

Кроме того, на металлическую природу твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5-4.5$) указывают и концентрационные зависимости микротвердости. Кривые концентрационной зависимости микротвердости твердых растворов описываются максимумами, соответствующие составам, содержащим 40 мол.% Tb_5Bi_3 , 30 мол.% Dy_5Bi_3 , 35 мол.% Ho_5Bi_3 , 20 мол.% Er_5Bi_3 и 10 мол.% Lu_5Bi_3 , что свойственно металлическим системам и связано с усилением жесткости кристаллической решетки.

Длина связей $\text{Gd-Gd}, \text{Tb-Tb}, \text{Dy-Dy}, \text{Ho-Ho}, \text{Er-Er}, \text{Tm-Tm}$ и Lu-Lu в висмутиды Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) в среднем составляет 0.364 нм, а в структуре твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5-4.5$) дисперсия длины этих же связей составляет до 2%. Добавим, что жесткость кристаллической решетки в твердых растворах может придать и связь Ln-Bi , которая в среднем составляет 0.308 нм. Возможно, наибольшее влияние этой связи на жесткость кристаллической твердых растворов приходится на составы, содержащие 40 мол. % Tb_5Bi_3 , 30 мол.% Dy_5Bi_3 , 35 мол.% Ho_5Bi_3 , 20 мол.% Er_5Bi_3 и 10 мол.% Lu_5Bi_3 .

ГЛАВА 4 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТИДОВ Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$)

4.1 Результаты исследования магнитных свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$)

Температурную зависимость молярной магнитной восприимчивости (χ_m) висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5-4.5$) исследовали в диапазоне температур 298-773 К.

Результаты исследования показали, что во всем изученном диапазоне температур висмутиды Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) проявляют парамагнитные свойства. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости висмутидов, во всем исследованном диапазоне температур, следует закону Кюри-Вейсса.

Значения молярной магнитной восприимчивости висмутидов при комнатной температуре и парамагнитной температуры Кюри (θ_p), определенной экстраполяцией линейной части зависимости $1/\chi_m - T$ к оси температур, представлены в таблице 1.

Из таблицы видно, что среди висмутидов РЗЭ наиболее высокая температура Кюри свойственна висмутидам Gd_5Bi_3 , Tb_5Bi_3 , и Dy_5Bi_3 . При этом эффективные магнитные моменты ($\mu_{эфф.}$) ионов РЗЭ висмутидов оказались близки к таковым, вычисленными по правилу Хунда для свободного трехзарядного иона РЗЭ.

Таблица 1- Магнитные характеристики висмутидов РЗЭ

Висмутиды	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	θ_p , К	$\mu_{эфф.} \times 10^{24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$
Gd_5Bi_3	280526.0	270	73.54
Tb_5Bi_3	78289.4	146	90.14
Dy_5Bi_3	62690.5	75	98.1
Ho_5Bi_3	50028.0	40	94.22
Er_5Bi_3	39908.2	15	88.2
Tm_5Bi_3	26318.2	12	68.7
Lu_5Bi_3	5051.2	5	31.9

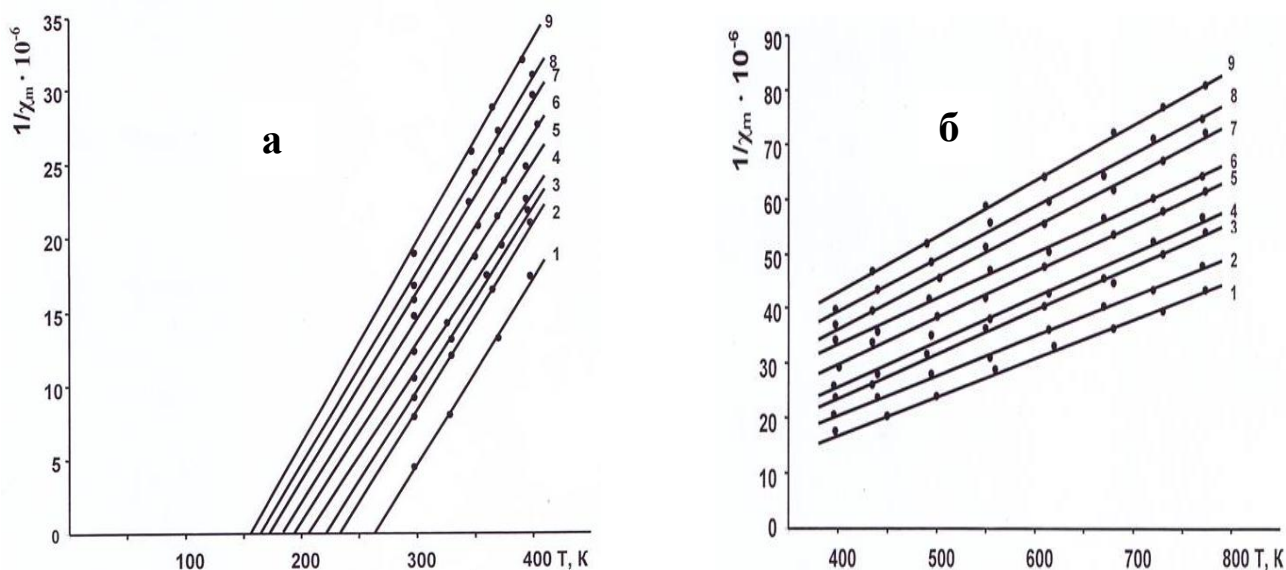


Рисунок 4 - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $Gd_{5-x}Tb_xBi_3$, содержащих (1)-10, (2) -20, (3) -30, (4) -40, (5) -50, (6) -60, (7) -70, (8) -80, (9) -90 мол. % Tb_5Bi_3 , в диапазоне 298-400 К (а) и 400-773 К (б).

Твердые растворы $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$) в диапазоне температур 298-773 К, также, как и висмутиды Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), проявляют парамагнитные свойства. Температурная зависимость

обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов во всем диапазоне температур подчиняется закону Кюри-Вейсса. Для примера на рисунке 4, а, б приведена зависимость $1/\chi_m - T$ твердых растворов $Gd_{5-x}Tb_xBi_3$; $x = 0.5 \div 4.5$ в диапазоне температур 298-773 К.

Магнитные характеристики твердых растворов приведены в таблице 2. Из таблицы следует, что с ростом концентрации гадолиния в твердых растворах наблюдается увеличение значений парамагнитных температур Кюри. При этом парамагнитная температура Кюри (θ_p) твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$) меньше, чем θ_p Gd_5Bi_3 , но превышает значение θ_p Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

Таблица 2 - Магнитные характеристики твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$; (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu ; $x = 0.5 \div 4.5$)

Твердые раство- ры	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	θ_p , К	$\mu_{эфф.} \times 10^{24}$, А·м ²
1	2	3	4
$Gd_{5-x}Tb_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$)			
$Gd_{4.5}Tb_{0.5}Bi_3$	225555.5	262	74.7
Gd_4TbBi_3	127424.2	232	76.0
$Gd_{3.5}Tb_{1.5}Bi_3$	108695.6	220	76.4
$Gd_3Tb_2Bi_3$	95238.2	204	78.4
$Gd_{2.5}Tb_{2.5}Bi_3$	81300.0	192	76.9
$Gd_2Tb_3Bi_3$	68493.2	184	73.2
$Gd_{1.5}Tb_{3.5}Bi_3$	63291.4	172	73.4
$GdTb_4Bi_3$	59523.8	162	74.6
$Gd_{0.5}Tb_{4.5}Bi_3$	52910.3	154	72.4
$Gd_{5-x}Dy_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$)			
$Gd_{4.5}Dy_{0.5}Bi_3$	92801.4	208	75.76
Gd_4DyBi_3	73336.2	178	77.25
$Gd_{3.5}Dy_{1.5}Bi_3$	65789.4	165	77.6
$Gd_3Dy_2Bi_3$	56179.9	148	76.1
$Gd_{2.5}Dy_{2.5}Bi_3$	51020.4	138	74.9
$Gd_2Dy_3Bi_3$	45454.5	126	73.3
$Gd_{1.5}Dy_{3.5}Bi_3$	40983.6	108	73.1
$GdDy_4Bi_3$	37878.7	95	72.7
$Gd_{0.5}Dy_{4.5}Bi_3$	35211.2	85	71.8
$Gd_{5-x}Ho_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$)			
$Gd_{4.5}Ho_{0.5}Bi_3$	104102.5	220	77.74
Gd_4HoBi_3	76607.1	186	74.74
$Gd_{3.5}Ho_{1.5}Bi_3$	66089.8	160	79.2
$Gd_3Ho_2Bi_3$	54945,0	128	80.2
$Gd_{2.5}Ho_{2.5}Bi_3$	52631,5	114	81.06
$Gd_2Ho_3Bi_3$	45045,0	102	77.9

1	2	3	4
Gd _{1.5} Ho _{3.5} Bi ₃	40816,3	86	77.15
GdHo ₄ Bi ₃	36496.3	74	75.02
Gd _{0.5} Ho _{4.5} Bi ₃	34013.6	66	73.63
Gd _{5-x} Er _x Bi ₃ , (x = 0.5÷4.5)			
Gd _{4.5} Er _{0.5} Bi ₃	77500.4	194	74.4
Gd ₄ ErBi ₃	60071.4	158	85.3
Gd _{3.5} Er _{1.5} Bi ₃	51282.0	124	78.3
Gd ₃ Er ₂ Bi ₃	48309.2	98	81.51
Gd _{2.5} Er _{2.5} Bi ₃	46511.6	82	83.18
Gd ₂ Er ₃ Bi ₃	44843.0	68	84.2
Gd _{1.5} Er _{3.5} Bi ₃	43478.2	58	84.76
GdEr ₄ Bi ₃	41386.8	46	84.76
Gd _{0.5} Er _{4.5} Bi ₃	40874.5	35	86.0
Gd _{5-x} Tm _x Bi ₃ , (x = 0.5÷4.5)			
Gd _{4.5} Tm _{0.5} Bi ₃	53571.4	158	69.55
Gd ₄ TmBi ₃	44470.5	128	72.15
Gd _{3.5} Tm _{1.5} Bi ₃	41388.8	118	71.6
Gd ₃ Tm ₂ Bi ₃	39462.3	112	71.03
Gd _{2.5} Tm _{2.5} Bi ₃	36089.2	96	70.85
Gd ₂ Tm ₃ Bi ₃	32117.2	76	70.0
Gd _{1.5} Tm _{3.5} Bi ₃	30521.7	68	69.55
GdTm ₄ Bi ₃	29075.6	60	68.9
Gd _{0.5} Tm _{4.5} Bi ₃	27007.6	44	68.7
Gd _{5-x} Lu _x Bi ₃ , (x = 0.5÷4.5)			
Gd _{4.5} Lu _{0.5} Bi ₃	61590.9	210	61.01
Gd ₄ LuBi ₃	25069.4	154	49.80
Gd _{3.5} Lu _{1.5} Bi ₃	17200.0	126	45.07
Gd ₃ Lu ₂ Bi ₃	14059.2	102	43.49
Gd _{2.5} Lu _{2.5} Bi ₃	11626.8	86	41.17
Gd ₂ Lu ₃ Bi ₃	9652.6	68	39.13
Gd _{1.5} Lu _{3.5} Bi ₃	8196.7	52	37.28
GdLu ₄ Bi ₃	6801.5	34	35.14
Gd _{0.5} Lu _{4.5} Bi ₃	5760.3	18	33.29

4.2. Обсуждение результатов

Исследованием магнитных свойств висмутидов Ln₅Bi₃ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и твердых растворов систем Gd₅Bi₃ - Ln₅Bi₃ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) установлено, что они с РЗЭ проявляют близкие магнитные свойства. Указанные висмутиды и твердые растворы, как и РЗЭ, в обычных условиях являются парамагнитными. Это даёт право считать, что магнетизм висмутидов и твердых растворов, также, как и в РЗЭ определяется взаимодействием РККИ (Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды).

Согласно теории РККИ магнетизм РЗЭ возникает под влиянием косвенного обменного взаимодействия, посредством электронов проводимости. Из-за того, что радиус 4f-оболочки РЗЭ составляет около 1/10 межатомного расстояния, прямое взаимодействие между 4f-оболочками соседних атомов невозможно. Поэтому взаимодействие 4f-электронов осуществляется путем поляризации s и p электронов проводимости, посредством спина 4f-электрона.

В теории РККИ, при объяснении механизма обмена, особенное внимание отводится s – f обменному взаимодействию. Считается, что в структуре РЗЭ имеются две разновидности электронов – электроны, не скомпенсированных 4f-оболочек, которые в основном определяют магнетизм РЗЭ и коллективизированные s и p электроны, отвечающие за электрические свойства РЗЭ.

Под влиянием s – f обмена, локализованные f – электроны поляризуют спины электронов проводимости. При этом s – f обменное взаимодействие, зависящее от направления спинов, способствует поляризации спинов электронов проводимости осцилляционного характера.

Парамагнитные свойства висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), по-видимому, в основном обусловлены обменным взаимодействием между ионами Ln – Ln ($\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), а твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$) обменным взаимодействием ионов Gd – Gd и Gd – Ln ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$).

В пользу этой точки зрения свидетельствуют значения парамагнитных температур Кюри (θ_p) твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$) (таблиц 2), которые за счет наличия в структуре обменного взаимодействия ионов по связи Gd – Gd, превышают значения θ_p висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), (таблица 1) и РЗЭ – Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, составляющих 232, 120, 85, 20, 10, 5 К, соответственно.

Сопоставление магнитных и электрофизических свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$), полученных и исследованных в данной работе, с другими твердыми растворами, например, систем $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Sb}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) и $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$) показывает их близкое сходство. Исходя из этого можно предположить, что твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$), как РЗЭ, твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) и $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$), которые при низких температурах проявляют ферромагнитное упорядочение, также при температурах ниже парамагнитной температуры Кюри магнетоупорядочены.

Из сказанного следует, что в диссертационной работе получены новые магнитные материалы – твердые растворы $\text{Gd}_5\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$).

Полученные результаты по электрофизическим и магнитным свойствам висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_5\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$) позволяют дать некоторые рекомендации о перспективности их практического использования.

Как отмечалось выше, висмутиды Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и

твердые растворы $Gd_5Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$) проявляют близкие магнитные свойства с РЗЭ. Поэтому можно предположить об их использовании взамен РЗЭ, например, в криогенной технике в устройствах, работающих при температурах жидкого азота и гелия, для усиления в них магнитного потока, а также как добавки в магнитные материалы для повышения магнитной индукции.

Висмутиды Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердые растворы $Gd_5Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$) по электропроводности, занимающие промежуточное положение между проводниками и полупроводниками, могут быть использованы в электронной технике для создания термоэлементов и резисторов.

ВЫВОДЫ

1. Методами физико-химического анализа (рентгенофазовым и микроструктурным) исследован фазовый состав продуктов непосредственного взаимодействия РЗЭ с висмутом в широком диапазоне температур. Это позволило установить механизм образования твердых растворов в системах

$Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

2. Разработаны два способа получения твердых растворов $Gd_5Ln_xBi_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$): непосредственным взаимодействием РЗЭ с висмутом; с использованием в качестве висмутсодержащих компонентов, предварительно синтезированных висмутидов $LnBi$ и Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

3. Методами физико-химического анализа (дифференциального термического, рентгенофазового и микроструктурного) изучены и построены диаграммы состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). Определены закономерности в их строении, проявляющиеся в том, что все диаграммы состояния указанных систем однотипны и в них образуется непрерывный изоструктурный ряд твердых растворов $Gd_5Ln_xBi_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$), кристаллизующихся в ромбической структуре типа анти- Y_5Bi_3 .

4. Исследованием электрофизических свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$), установлено, что они проявляют металлическую проводимость. При этом концентрационная зависимость удельного электросопротивления термо-э.д.с. и микротвердости твердых растворов коррелирует с диаграммами состояния соответствующих им систем.

5. Разработаны магнитные материалы – твердые растворы $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$), с повышенными магнитными свойствами, относительно висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). Определены значения парамагнитных температур Кюри, эффективных магнитных моментов ионов РЗЭ указанных висмутидов и твердых растворов. Оценен тип магнитного упорядочения твердых растворов, а также выявлено, что магнитный порядок в них устанавливается по механизму обменного взаимодействия ионов РЗЭ - взаимодействию РККИ.

6. Показано, что висмутиды Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердые растворы $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$), могут быть использованы в криогенной технике для усиления магнитного потока и магнитной

индукции в магнитных материалах и в электронной технике для создания термоэлементов и резисторов.

Основные результаты диссертации опубликованы в:

- научных статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК Республики Таджикистан при Президенте Республики Таджикистан:

1. **Рахимов, Х.А.** Магнетохимические свойства сплавов системы $Gd_5Bi_3-Tm_5Bi_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, С.О.Убайдов// Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., и геол. н. -2013. -№3 (152). -С.86-90.

2. **Рахимов, Х.А.** Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3-Lu_5Bi_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, С.О.Убайдов// Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., и геол. н. -2013.- №4 (153). -С.93-97.

3. **Рахимов, Х.А.** Диаграмма состояния и магнитные свойства твердых растворов системы $Gd_5Bi_3-Ho_5Bi_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, С.О.Убайдов// Докл. АН РТ. -2013. -Т. 56. -№ 10. -С. 788-792.

4. **Рахимов, Х.А.** Диаграмма состояния и некоторые физические свойства твердых растворов системы $Gd_5Bi_3-Er_5Bi_3$ / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, С.О.Убайдов// Докл. АН РТ. -2013. -Т. 56. - № 11. -С. 894-897.

5. **Рахимов, Х.А.** Электофизические свойства висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$)/Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев// Докл. АН РТ. - 2014. -Т. 57.- № 5. -С. 386-390.

6. **Рахимов, Х.А.** Магнетохимические свойства сплавов системы $Gd_5Bi_3-Lu_5Bi_3$ /Х.А.Рахимов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров//Вестник ТНУ. -№1/4. (153). -2014. –С 131-135.

- Материалах научных конференций:

7. **Рахимов, Х.А.** Электрофизические свойства сплавов и соединений системы $Dy - Bi$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров// Материалы VI Нумановских чтений. -Душанбе, 2009. -С.175- 177.

8. **Рахимов, Х.А.** Электрофизические свойства сплавов и соединений системы гольмий – висмут/Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Ганиев И.Н. Х.Х., Назаров Х.Х.// Материалы VI Нумановских чтений. -Душанбе, 2009. -С.180-182.

9. **Рахимов, Х.А.** Физико-химические свойства сплавов и соединений системы $Gd - Bi$ / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Н.Ш. Холов, И.Н. Ганиев, Х.Х. Назаров// Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». -Душанбе, 2009. –С.165-167.

10. Назаров, Х.Х. Электрофизические и магнитные свойства сплавов и соединений системы $Gd - Bi$ / Х.Х. Назаров, Н.Ш. Холов, Х.А. Рахимов, Д.Т. Исов// Материалы.научно-теоретической областной конференции, посвященной. «Году образования и технической культуры». -Курган – Тюбе, 2010. -С.137-139.

11. **Рахимов, Х.А.** Висмутиды редкоземельных элементов состава Ln_5Bi_3 ($Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb$)/Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Н.Ш. Холов, Х.Х., Назаров// Материалы научно-теоретической конференции молодых учёных Таджикистана «Молодежь и современная наука», посвященной 20 – летию 16- ой

сессии Верховного Совета Республики Таджикистан». -Душанбе, 2012. – С.324-327.

12. **Рахимов, Х.А.** Некоторые физические свойства висмутидов редкоземельных элементов состава Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)/Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, С.О. Убайдов// Материалы республиканской научно-теоретической конференции «Основы педагогико-технологической и технической подготовки преподавателей технологии», посвященной 35-летию образованию кафедры «Техническая механика и черчение» ТГПУ им. С.Айни и 20-летию образования национальной армии. -Душанбе, 2013. -С. 5-7.

13. **Рахимов, Х.А.** Новые материалы на основе редкоземельных элементов Gd, Dy и висмута/Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев//Материалы международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля. –Душанбе, -2013. -С. 151-154.

14. **Рахимов, Х.А.** Электрофизические свойства сплавов систем Ln-Bi Электрофизические свойства сплавов систем Ln-Bi/Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев//Материалы республиканской научно-практической конференции «Перспективы синтеза в области химии и технологии гетеросоединений», посвященной 20-летию кафедры высокомолекулярных соединений и химической технологии ТНУ. –Душанбе, -2013. -С.141-143.

15. **Рахимов, Х.А.** Синтез и свойства сплавов систем Ln-Bi ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Ho}$)/Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев// Материалы республиканской научно-практической конференции «Перспективы синтеза в области химии и технологии гетеросоединений», посвященной 20-летию кафедры высокомолекулярных соединений и химической технологии ТНУ. –Душанбе, -2013–С. 145-147.

16. **Рахимов, Х.А.** Диаграмма состояния системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3\text{-Er}_5\text{Bi}_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев,С.О.Убайдов//Материалы республиканской научно-теоретической конференции «Новые методы обучения технологических дисциплин в инновационном процессе». –Душанбе, -2013. -С.84-85.

17. **Рахимов, Х.А.** Магнитные свойства сплавов системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3\text{-Tb}_5\text{Bi}_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, С.О.Убайдов//Материалы республиканской научно-теоретической конференции «Новые методы обучения технологических дисциплин в инновационном процессе». –Душанбе, -2013. -С.85-86.

18. **Рахимов, Х.А.** Твердые растворы системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Lu}_5\text{Bi}_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, С.О.Убайдов//Материалы республиканской научно-теоретической конференции «Новые методы обучения технологических дисциплин в инновационном процессе». –Душанбе, -2013. –С. 87-88.

19. **Рахимов, Х.А.** Синтез и электрофизические свойства твердых растворов системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ho}_5\text{Bi}_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, С.О.Убайдов//Материалы международной конференции: «Комплексные соединения и аспекты их применения». -Душанбе, -2013. -С. 84-86.

20. **Рахимов, Х.А.** Магнитные свойства висмутидов состава Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$)/Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, С.О.Убайдов //Материалы международной конференции: «Комплексные соединения и аспекты их применения». -Душанбе, -2013. -С. 91-93.

21. **Рахимов, Х.А.** Синтез и магнитные свойства сплавов системы

Gd_5Vi_3 - Dy_5Vi_3 /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, С.О.Убайдов// Материалы республиканской научной конференции на тему «Химия, технология и экология воды», посвященная году «Сотрудничество по водной проблеме» и 55-летию кафедры «Общая и неорганическая химия» ТГПУ им. С.Айни. – Душанбе, -2013. - С. 17-18.

22. **Рахимов, Х.А.** Диаграмма состояния системы $Gd_5Vi_3 - Tb_5Vi_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, С.О.Убайдов// Материалы республиканской научной конференции на тему «Химия, технология и экология воды», посвященная году «Сотрудничество по водной проблеме» и 55-летию кафедры «Общая и неорганическая химия» ТГПУ им. С.Айни.. - Душанбе, 2013. -С. 19-20.

23. **Рахимов, Х.А.** Кристаллохимические и электрофизические свойства твердых растворов системы $Gd_5Vi_3 - Tm_5Vi_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, С.О.Убайдов// Материалы республиканской научной конференции на тему «Химия, технология и экология воды», посвященная году «Сотрудничество по водной проблеме» и 55-летию кафедры «Общая и неорганическая химия» ТГПУ им. С.Айни. -Душанбе, 2013. – С. 42-43.

24. **Рахимов, Х.А.** Магнетохимические свойства сплавов системы Gd_5Vi_3 - Er_5Vi_3 /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров, С.О.Убайдов, Н.Ш. Холов//Материалы Республиканской научной конференции на тему: «Экология и вопросы обучения и воспитания», посвященной 70- летию заведующего кафедрой «Химическая технология и экология» ТГПУ им. С.Айни, доцента Шарипова И.Н. –Душанбе, - 2014. С. 48- 50.

25. **Рахимов, Х.А.** Синтез и электрофизические свойства твердых растворов системы Gd_5Vi_3 - Lu_5Vi_3 /Х.А.Рахимов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров, С.О.Убайдов, Н.Ш. Холов//Материалы Республиканской научной конференции на тему: «Экология и вопросы обучения и воспитания», посвященной 70- летию заведующего кафедрой «Химическая технология и экология» ТГПУ им. С.Айни, доцента Шарипова И.Н. -Душанбе, - 2014. -С. 50-52.

26. **Рахимов, Х.А.** Диаграмма состояния системы $Gd_5Vi_3 - Tm_5Vi_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров, С.О.Убайдов//Материалы республиканской конференции: «Применение современных технических средств в обучении предмета технологии», посвященной 20–летию конституции Республики Таджикистан. -Душанбе, 2015. -С. 184-186.

27. **Рахимов, Х.А.** Твердые растворы системы $Gd_5Vi_3 - Dy_5Vi_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров, С.О.Убайдов//Материалы республиканской конференции: «Применение современных технических средств в обучении предмета технологии», посвященной 20–летию конституции Республики Таджикистан. -Душанбе, 2015. - С. 187-190.

28. **Рахимов, Х.А.** Магнитные свойства твердых растворов системы $Gd_5Vi_3 - Er_5Vi_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров, С.О.Убайдов// Материалы республиканской конференции: «Применение современных технических средств в обучении предмета технологии», посвященной 20–летию конституции Республики Таджикистан. -Душанбе, 2015. -С. 190-193.

29. **Рахимов, Х.А.** Синтез и кристаллохимические свойства сплавов системы $Gd_5Vi_3 - Ho_5Vi_3$ / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров//Сборник тезисов

докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки, посвященной 70-летию Победы в Великой Отечественной войне. -Душанбе, 2015. -С. 38-39.

30. **Рахимов, Х.А.** Твердые растворы на основе висмутидов гадолиния и лютеция состава $5:3/X.A.$ Рахимов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров//Сборник тезисов докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки, посвященной 70-летию Победы в Великой Отечественной войне. -Душанбе, 2015. -С. 39-40.

31. **Рахимов, Х.А.** Синтез и некоторые физические свойства твердых растворов систем $Gd_5Bi_3-Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy$)/Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев //Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «700-летию Мир Сайида Али Хамадони», «Году семьи», и Международному десятилетию действия «Вода для жизни» 2005-2015 года». -Душанбе, 2015. – С. 31-32.

32. **Рахимов, Х.А.** Твердые растворы систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Ho, Er, Tm$)/Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев//Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «700-летию Мир Сайида Али Хамадони», «Году семьи», и Международному десятилетию действия «Вода для жизни» 2005-2015 года». -Душанбе, 2015. -С. 35-36.

33. **Рахимов, Х.А.** Синтез и некоторые физические свойства твердых растворов системы $Gd_5Bi_3-Lu_5Bi_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров //Материалы XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан», посвященные 55-летию со дня рождения доктора химических наук, профессора, член-корреспондента Академии наук Республики Таджикистан Куканиева М.А. –Душанбе, 2015. -С. 101-103.

34. **Рахимов, Х.А.** Кристаллохимические и магнитные свойства сплавов системы $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров//Материалы XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан», посвященные 55-летию со дня рождения доктора химических наук, профессора, член-корреспондента Академии наук Республики Таджикистан Куканиева М.А. –Душанбе, 2015. –С. 103-105.

35. **Рахимов, Х.А.** Диаграмма состояния и магнитные свойства твердых растворов системы $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$ /Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назарова// Материалы международной научно-практической конференции «Независимость – основа развития энергетики страны», посвященной празднованию «День энергетики». –Бохтар, 2017. –С. 171-177.

-Изобретениях по теме диссертации:

36. Абулхаев, В.Д. Твердые растворы на основе висмутида гадолиния и висмутида тербия/В.Д. Абулхаев, **Х.А. Рахимов**, Х.Х. Назаров//Малый патент Республики Таджикистан. №ТJ 671. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 18 февраля 2015 г.

37. Абулхаев, В.Д. Твердые растворы на основе висмутидов Gd_5Bi_3 и Ho_5Bi_3 /В.Д. Абулхаев, **Х.А. Рахимов**, Х.Х. Назаров//Малый патент Республики

Таджикистан. №ТJ 788. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 20 сентября 2016 г.

38. Абулхаев, В.Д. Твердые растворы на основе висмутидов Gd_5Vi_3 и Dy_5Vi_3 /В.Д. Абулхаев, Х.А. Рахимов, Х.Х. Назаров//Малый патент Республики Таджикистан. №ТJ 854. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 2 ноября 2017 г.

АННОТАЦИЯ

**на диссертацию Рахимова Хуршеда Абдуллоевича на тему:
«Твердые растворы на основе висмутидов редкоземельных
элементов иттриевой подгруппы», представленной на соискание
ученой степени кандидата технических наук по специальности
05.02.01 – материаловедение (в криогенной и электронной технике)**

Целью работы явилось синтез твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), установление их физико-химической природы и получение материалов, проявляющие повышенные магнитные свойства, относительно висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

На основе проведенных исследований решены следующие задачи: разработаны методики синтеза висмутидов $LnBi$, Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$); на основании данных физико-химического анализа построены диаграммы состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), также концентрационные и температурные зависимости электрофизических свойств твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) при комнатной температуре; исследована температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости висмутидов Ln_5Bi_3 и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ в диапазоне температур 298-773 К.

Установлена закономерность в строении диаграммы состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), проявляющаяся в том, что все диаграммы однотипны и в них образуется непрерывный ряд изоструктурных твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$), кристаллизующихся в ромбической структуре типа Y_5Bi_3 .

Определено, что все полученные твердые растворы проявляют металлическую проводимость, что объясняется гетеродисмичным характером их химической связи и вкладом магнитной составляющей в общее удельное электросопротивление.

Выявлено, что твердые растворы $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$) в диапазоне температур 298-773 К проявляют парамагнитные свойства.

Диссертационная работа изложена на 125 страницах компьютерного набора, состоит из введения, четырех глав, выводов, библиографического списка, включающего 115 наименований и приложений. Диссертация содержит 43 рисунков, 20 таблиц и 24 страниц приложений.

Публикации: по результатам исследований опубликовано 38 научных работ из них 6 в журналах рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан, получено 3 Малых патента Республики Таджикистан.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, висмут, сурьма, синтез, рентгенофазовый анализ, химический анализ, дифференциальный-термический анализ, микроструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, удельное электросопротивление, темо-э.д.с., магнитная восприимчивость, температура Кюри, парамагнитные и ферромагнитные свойства, химическая связь.

АННОТАТСИЯ

**ба диссертатсияи Раҳимов Хуршед Абдуллоевич дар мавзӯи
«Маҳлулҳои сахт дар асоси висмутидҳои элементҳои нодирзаминии
зергурӯҳи иттрий» барои дарёфти дараҷаи илмии номзади илмҳои
техникӣ аз рӯйи ихтисоси 05.02.01- маводшиносӣ (дар техникаи крио-
генӣ ва электронӣ)**

Мақсади кор - синтези маҳлулҳои сахти системаҳои $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), муқаррар намудани табиати физикӣ-химиявии онҳо ва ба даст овардани маводе, ки нисбат ба висмутидҳои Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) хосиятҳои баландтари магнитиро зоҳир менамоянд.

Дар асоси таҳқиқи гузаронидашуда масъалаҳои зерин ҳал карда шуданд: коркарди усулҳои синтези висмутидҳои $LnBi, Ln_5Bi_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) ва маҳлулҳои сахти $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$); дар асоси натиҷаҳои таҳлили физикӣ-химиявӣ диаграммаҳои ҳолати системаҳои $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) сохта шуданд ва инчунин вобастагиҳои концентратсионӣ ва ҳароратии хосиятҳои электрофизикии маҳлулҳои сахти системаҳои $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) дар шароити муқаррарӣ омӯхта шуданд; вобастагии ҳароратии пазирандагии магнитии висмутидҳои Ln_5Bi_3 ва маҳлулҳои сахти $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ дар ҳудуди ҳароратҳои 298-773 К таҳқиқ карда шуданд; дар сохти диаграммаҳои системаҳои $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) қонуниятҳои муайян гардиданд, ки дар яқхела будани сохти онҳо ва ҳосил шудани маҳлулҳои сахти бифослаи изоструктурӣ, ки дар структураи ромбии намуди Y_5Bi_3 кристаллизатсия мешаванд зоҳир мегарданд.

Муайян карда шудааст, ки ҳамаи маҳлулҳои ҳосил карда шуда ноқилияти металиро нишон медиҳанд, ки бо вучудияти дар структураи онҳо банди химиявии гетеродесмӣ ва ҳиссаи магнитии муқовимати электрикӣ ба муқовимати умумии хоси электрикӣ шарҳ додан мумкин аст.

Муқаррар карда шудааст, ки маҳлулҳои сахти $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$) дар ҳудуди ҳароратҳои 298-773 К хоситҳои парамагнитиро нишон медиҳанд.

Рисолаи диссертатсионӣ дар 125 саҳифаи хуруфчинии компютерӣ баён гашта, аз муқаддима, чор боб, хулосаҳо, рӯйхати 115 адад манбаҳои адабиётӣ ва замимаҳо иборат аст. Рисола дорои 43 расм, 20 ҷадвал ва 24 саҳифа замима аст.

Интишорот: аз рӯи натиҷаҳои таҳқиқот 38 мақола, аз он ҷумла 6 мақола дар маҷаллаҳо, ки аз тарафи КОА –и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон тавсия карда мешавад нашр шудааст. Инчунин 3 патенти хурди ҚТ оиди ихтироот гирифта шуд.

Калимаҳои калидӣ: элементҳои нодирзаминӣ, висмут, сурма, синтез, таҳлили рентгенофазӣ, таҳлили химиявӣ, таҳлили дифференциалю-термикӣ, таҳлили микроструктурӣ, таҳлили рентгенофазӣ, муқовимати хоси электрикӣ, гармо-қ.э.х., пазирандагии хоси магнитӣ, пазирандагии молекулавии магнитӣ, ҳарорати Кюри, хосиятҳои паамагнитӣ ва ферромагнитӣ банди химиявӣ.

ANNOTATION

**on the thesis of Rakhimov Khurshed Abdulloevich entitled:
«Solid solutions based on rare-earth bismuthides elements of the yttrium subgroup» submitted for competition degree of candidate of technical sciences on the specialty 05.02.01 - Materials Science (in cryogenic and electronic engineering)**

The aim of the work was the synthesis of solid solutions of the systems $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), determination of their physicochemical nature and obtaining materials exhibiting increased magnetic properties with respect to bismuthides Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

The following problems have been solved on the basis of the investigations carried out: the methods for synthesizing bismuthides $LnBi$, Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) and solid solutions $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$); The phase diagrams of the $Gd_5Bi_3-Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) state and the concentration and temperature dependences of the electrophysical properties of the solid solutions of the $Gd_5Bi_3-Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) at room temperature; the temperature dependence of the molar magnetic susceptibility of bismuthides Ln_5Bi_3 and solid solutions $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ was studied in the temperature range of 298-773 K.

A regularity is established in the structure of the phase diagram of the $Gd_5Bi_3-Ln_5Bi_3$ system ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), which is manifested in the fact that all the diagrams are of the same type and form a continuous series of isostructural solid solutions $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$, $x = 0.5 \div 4.5$), which crystallizing in a rhombic structure of the Y_5Bi_3 type.

It is determined that all obtained solid solutions impose metallic conductivity, which is explained by the heterodimic nature of their chemical bond and the contribution of the magnetic component to the total electrical resistivity.

It was found that solid solutions of $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$, $x = 0.5 \div 4.5$) exhibit paramagnetic properties in the temperature range of 298-773 K.

The thesis is presented on 125 pages of a computer typed, consists of an introduction, four chapters, conclusions, a bibliographic list comprising 115 titles and applications. The thesis contains 43 figures, 20 tables and 24 pages of applications.

Publications: in accordance to the results of the research 38 scientific works were published from them 6 in the journals recommended by the Higher Attestation Commission under the President of the Republic of Tajikistan, 3 Minor patents of the Republic of Tajikistan were received.

Keywords: rare-earth elements, bismuth, antimony, synthesis, X-ray phase analysis, chemical analysis, differential-thermal analysis, microstructural analysis, resistivity, thermo-e.m.f. , magnetic susceptibility, Curie temperature, paramagnetic and ferromagnetic properties, chemical bonding.