

*На правах рукописи*

**БАЛАЕВ Мухамадшо Ахтамович**

**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СИСТЕМ  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$   
(Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb)**

02.00.04 – физическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



**ДУШАНБЕ – 2010**

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

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
**Абулхаев Владимир Джалолович**

**Официальные оппоненты:** член-корр. АН РТ, доктор технических наук, профессор  
**Одинаев Хайдар Одинаевич**

кандидат химических наук, доцент  
**Тошов Азамджон Фозилович**

**Ведущая организация:** отдел физической химии научно-исследовательского института  
Таджикского национального университета

Защита состоится «26» января 2011 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан по адресу: 734063. г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.  
E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан.

Автореферат разослан «24» декабря 2010 г.

**Ученый секретарь**  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



**Касымова Г.Ф.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Сплавы и соединения на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) находят широкое применение во многих областях техники. Так, ортоферриты РЗЭ являются лучшим магнитооптическим материалом, ферриты - гранаты находят применение для создания магнитных холодильников, а интерметаллические соединения самария, неодима и празеодима с кобальтом нашли применение как постоянные магниты с большой магнитной энергией.

Согласно литературным данным, магнитное поведение соединений и сплавов, содержащих РЗЭ, своеобразно и во многом отличается от поведения магнитоупорядоченных веществ на основе железа, кобальта и никеля.

В этом плане актуальной задачей представляется получение и исследование магнитных свойств сплавов и соединений РЗЭ с разными элементами периодической системы Д.И. Менделеева, в частности, с сурьмой и висмутом, являющимися электронными аналогами.

Среди известных соединений РЗЭ с сурьмой и висмутом (антимониды и висмутиды) соединения типа  $Ln_5X_3$  ( $Ln$ - ион РЗЭ,  $X=Sb, Bi$ ) и  $Ln_4X_3$  при комнатной температуре парамагнитные, а при низких температурах испытывают ферримагнитное или ферромагнитное упорядочение. При этом установлено, что  $Gd_4Bi_3$  проявляет самую высокую парамагнитную температуру Кюри (364 К). Это позволяет получить в системах  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  сплавы с повышенными магнитными свойствами.

**Целью работы** явилось получение сплавов систем  $Gd_4Bi_3-Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), выявление их физико - химической природы, а также разработка на их основе магнитных материалов с повышенными магнитными свойствами.

В связи с поставленной целью в диссертационной работе решены следующие задачи:

- исследован процесс взаимодействия РЗЭ ( $Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), сурьмы и висмута при образовании твердых растворов состава  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x=0.4-3.6; y=0.3-2.7$ );
- построены полные диаграммы состояния систем  $Gd_4Bi_3-Ln_4Sb_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ );
- разработаны способы получения твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x=0.4-3.6; y=0.3-2.7$ ), образующихся в соответствующих им системах;
- физико-химическими методами анализов проведена идентификация полученных твердых растворов;
- изучены концентрационные зависимости удельного электросопротивления, термо-э.д.с. и микротвердости твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x=0.4-3.6; y=0.3-2.7$ ) при комнатной температуре;
- изучена температурная зависимость электрофизических свойств антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутида  $Gd_4Bi_3$  и некоторых твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x = 0.4-3.6; y = 0.3-2.7$ ) в диапазоне 298-773 К;
- исследована температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x=0.4-3.6; y=0.3-2.7$ ) в диапазоне 298-773 К.

### **Научная новизна работы:**

- разработаны методы синтеза твердых растворов систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) с воспроизводимыми свойствами;
- построены полные диаграммы состояния систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и выявлена общая закономерность в их строении, которая проявляется в следующем: а) указанные диаграммы однотипны; б) характерно образование в системах изоструктурного ряда твердых растворов замещения, кристаллизующихся в кубической структуре типа анти- $Th_3P_4$ ;
- установлен характер проводимости, определены парамагнитные температуры Кюри, а также оценен тип магнитного упорядочения твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x=0.4-3.6; y=0.3-2.7$ );
- разработаны новые магнитные материалы, обладающие, по сравнению с антимонидами  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), повышенными магнитными характеристиками.

### **Практическая значимость работы:**

- предложены новые магнитные материалы – твердые растворы  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x=0.4-3.6; y=0.3-2.7$ ), которые могут быть использованы в электронной и криогенной технике;

- полученные данные по диаграммам состояния систем  $Gd_4Bi_3-Ln_4Sb_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), физико - химическим и магнитным свойствам твердых растворов являются справочным материалом и могут быть полезны лицам, занимающимся вопросами неорганической, физической химии и магнитного материаловедения. Материалы диссертационной работы также можно использовать и в учебном процессе при чтении лекций по неорганической, физической химии и физике магнетизма.

**На защиту выносятся:**

- результаты исследования процесса взаимодействия РЗЭ ( $Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), сурьмы и висмута при образовании твердых растворов состава  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x=0.4-3.6; y=0.3-2.7$ );
- разработка способов получения сплавов, твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x=0.4-3.6; y=0.3-2.7$ );
- диаграммы состояния систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и проявляющиеся в них закономерности;
- результаты исследования электрофизических и магнитных свойств твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x=0.4-3.6; y=0.3-2.7$ ).

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы сообщались на второй Международной научно - практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2006г.), научно- практических конференциях, проводимых в Таджикском национальном университете (Душанбе, 2007-2010гг.), шестом Нумановском чтении (Душанбе, 2009г.), Международной научно-практической конференции «Координационные соединения аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета ТНУ (Душанбе, 2009г.), и республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной мероприятиям «Год образования и технического знания» (Душанбе, 2010г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 5 статьей в журналах, рекомендованных ВАК РФ. Получено три малых патента Республики Таджикистан.

**Вклад автора** в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в определении путей и методов решения поставленных задач, получении и обработке большинства экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов экспериментов, формулировке основных выводов и положений диссертации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Диссертация изложена на 123 страницах компьютерного набора, включая 42 рисунка, 26 таблиц, 151 наименование источников литературы и 10 страниц приложений.

## **ГЛАВА 1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ РЗЭ – СУРЬМА, РЗЭ – ВИСМУТ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИМОНИДОВ И ВИСМУТИДОВ РЗЭ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)**

Литературный обзор показывает, что к настоящему времени из шестнадцати возможных диаграмм состояния РЗЭ с сурьмой и висмутом изучены четырнадцать. Не исследованы пока лишь диаграммы состояния систем  $Ln - Sb$  ( $Ln = Sc, Eu$ ) и  $Ln - Bi$  ( $Ln = Sc, Eu$ ). Диаграммы состояния систем  $Ln - Bi$ , по сравнению с диаграммами  $Ln - Sb$ , изучены не полна. Так, диаграммы состояния систем  $Ln - Bi$  ( $Ln = La, Ce, Sm, Yb$ ) нуждаются еще в уточнении. При этом имеющиеся данные по диаграммам состояния систем  $Ln - Sb$ , можно считать достоверными, поскольку некоторые диаграммы, например,  $Ln-Sb$  ( $Ln = Pr, Nd, Sm, Tm, Yb$ ) изучались неоднократно.

Анализ научной литературы по системам  $Ln - Sb$  и  $Ln - Bi$  указывает на то, что наиболее типичными соединениями данных систем являются  $Ln_2X, Ln_5X_3, Ln_4X_3, LnX$  и  $LnX_2$  ( $X = Sb, Bi$ ), кристаллизующиеся в тетрагональной, гексагональной, кубической и ромбической сингонии соответственно. Сведения по другим типам соединений встречаются реже и известны в основном для систем иттрия, европия, иттербия, лютеция с сурьмой и висмутом.

Следует отметить, что в научной литературе прослеживается тенденция по проведению работ с целью повышения физических свойств, в частности магнитных, известных антимонидов и висмутидов РЗЭ. Так, исследованы диаграммы состояния систем:  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Sb_3$  ( $Ln=Tb, Dy, Ho$ ) и  $Tm_5Sb_3 - Yb_5Sb_3$ ;  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln= Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_5Sb_3 - Dy_5Sb_3$ ;  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Tb$ ). Установлено образование в указанных системах изоструктурных твердых раство-

ров с повышенными магнитными свойствами, кристаллизующихся в трех сингониях – ромбической, гексагональной и кубической.

Значительное количество работ посвящено исследованию физических свойств моноантимонидов, моновисмутидов РЗЭ и некоторых антимонидов и висмутидов отличных от эквиаомного состава. Физические свойства антимонидов других составов изучены гораздо меньше, что можно объяснить слабой обоснованностью методов синтеза гомогенных и достаточно чистых образцов антимонидов и висмутидов, приведенных в научной литературе. Например, ампульный метод синтеза антимонидов, висмутидов, или путем сплавления компонентов, с присущими им недостатками, не всегда обеспечивает возможность получения гомогенных и достаточно чистых сплавов и индивидуальных соединений.

## **ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> - Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb)**

### **2.1. Синтез твердых растворов систем Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> - Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb)**

С целью разработки научно обоснованного метода синтеза и понимания процессов образования твердых растворов систем Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> - Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) проведено исследование взаимодействия РЗЭ (Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) с сурьмой и висмутом в диапазоне температур 723-1773 К методом рентгенофазового анализа.

В качестве исходных компонентов при исследовании взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом, синтезе твердых растворов, антимонидов состава Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, LnSb (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) и висмутидов GdBi, Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> использовали дистилляты РЗЭ (ТУ 48-1303-173-76), сурьму марки Су-18-4 (ТУ 48-14-18-75) и висмут марки ОСЧ 11-4 (ТУ05-159-69).

Рентгенофазовый анализ продуктов взаимодействия РЗЭ (Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) с сурьмой и висмутом указывает на сложность процесса. На начальной стадии взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом (723-823 К) продукты состоят из моноантимонидов, моновисмутидов и свободных РЗЭ, а в диапазоне 1223-1773 К зафиксировано образование антимонидов LnSb, Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, висмутидов LnBi, Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, и твердых растворов Gd<sub>4-x</sub>Bi<sub>3-y</sub>Ln<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb).

Полученные результаты по исследованию взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом позволили нам разработать два способа получения твердых растворов Gd<sub>4-x</sub>Bi<sub>3-y</sub>Ln<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb):

1. Прямым взаимодействием компонентов – РЗЭ, сурьмы и висмута.
2. Посредством предварительно синтезированных антимонидов Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) и висмутита Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>.

Сущность первого метода заключается в том, что навеску массой (5-10) г, состоящей из РЗЭ, висмута в виде стружки и порошка сурьмы определенного стехиометрического состава, перемешивали, а затем спрессовывали в цилиндрический штабик и помещали в герметизированный молибденовый тигель. После чего, тигель с навеской подвергали постадийному нагреванию в вакууме (0.0133 Па) или в среде гелия марки ВЧ, со скоростью 5 град /мин., с последующей выдержкой при определенных температурах. Оптимальные температуры синтеза составляли 1673-1773 К, а время выдержки 3±0.5 ч.

Синтез твердых растворов Gd<sub>4-x</sub>Bi<sub>3-y</sub>Ln<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) вторым методом осуществляли с применением в качестве исходных компонентов предварительно синтезированных антимонидов Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) и висмутита Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>.

Для синтеза указанных твердых растворов порошки Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> и одного из антимонидов Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb), взятых в определенных соотношениях (масса навески 5-10 г), перемешивали, спрессовали в цилиндрический штабик и помещали в герметизированный тигель. Затем тигель с навеской подвергали нагреванию до температур 1673-1773 К (со скоростью 80 К/мин), с последующей выдержкой в течение 3-4 ч. После чего, тигель с продуктом реакции охлаждали до комнатной температуры с той же скоростью, что и при нагревании.

Антимониды Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) и висмутид Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, которые при синтезе твердых растворов использовали как РЗЭ, сурьма и висмут содержащие компоненты, получали посредством моноантимонидов и моновисмутита соответствующих им РЗЭ. Для этого порошок моноантимонида, РЗЭ и висмут в виде мелкой стружки, взятых в соотношении 57.14 ат.% РЗЭ и 42.86 ат.% Sb или Bi (массой 8-10 г.), тщательно перемешивали, спрессовывали в цилиндрический штабик, помещали в герметизированный молибденовый тигель и подвергали нагреванию.

Оптимальная температура синтеза антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Yb}$ ) составляла  $1573 \pm 50$  К, а время выдержки при этой температуре  $4 \pm 0.5$  ч. Антимониды  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) и висмутид  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3$  получали при температуре  $1673 \pm 50$  К и времени выдержки  $3 \pm 0.5$  ч.

Получение необходимого количества моноантимонида РЗЭ и висмутида  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3$  не вызывает затруднений. Нами установлено, что однофазные порошки моноантимонидов РЗЭ и моновисмутида  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3$  можно получить не только ампульным синтезом, но и прямым взаимодействием РЗЭ с сурьмой или висмутом в герметизированных молибденовых тиглях при 723-873 К, с последующей выдержкой при этих температурах в течение 4-5 ч.

Синтезированные моноантимониды, моновисмутид гадолиния, антимониды состава  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), висмутид  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3$  и твердые растворы  $\text{Gd}_{4-x}\text{Bi}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Sb}_y$  подвергали аттестации на однофазность методами рентгенофазового и микроструктурного анализов.

В диссертационной работе приводятся кристаллохимические характеристики синтезированных моноантимонидов, моновисмутида гадолиния, антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) висмутида  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3$  и твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Bi}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Sb}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ).

Следует отметить, что полученные твердые растворы, как новые химические соединения, подтверждены тремя малыми патентами Республики Таджикистан.

## 2.2. Методы физико-химических исследований.

### Дифференциальный термический анализ (ДТА)

Дифференциальный термический анализ твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Bi}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Sb}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) проводили на установке ВДТА-8МЗ, в среде гелия марки ВЧ (ТУ-51-681-75).

Градуировку термопар производили по точкам плавления эталонов из особо чистых металлов и оксида алюминия.

Точность измерения температуры составляла  $\sim 1$  % от измеряемой величины. За температуру плавления эталона принимали точку начала эндоэффекта на кривой дифференциальной записи температур. Градуировку термопар и исследования проводили в одинаковых условиях (одинаковые скорости нагревания и охлаждения, масса эталона и образца, давление инертной среды, тигли и т.д.).

Образцы для анализа готовили в виде таблетки прессованием порошков исследуемых образцов массой 1.5-2 г.

### Рентгенофазовый анализ (РФА)

РФА сплавов проводили на дифрактометре «ДРОН – 2» с использованием отфильтрованного (фильтр –Ni)  $\text{CuK}_\alpha$  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  $\pm 0.0005$  нм.

### Микроструктурный анализ (МСА)

МСА подвергали литые образцы. Микроструктуру шлифов изучали на микроскопе «НЕО-ФОТ-21». Шлифы для исследования готовили полировкой их сначала наждачной бумагой КЗ100-КЗ320, 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.%  $\text{HCl}$  + 1 об.%  $\text{HNO}_3$  в спирте).

Микротвердость шлифов измеряли на микро твердомере ПМТ-3 по стандартной методике.

### Измерение плотности

Плотность образцов измеряли пикнометрическим методом по стандартной методике, а также рассчитывали по рентгеновским данным. Измерения плотности проводили на порошках. Для каждого соединения плотность определяли 10-15 раз и за истинный результат брали среднеарифметическое этих измерений.

### Исследование магнитной восприимчивости в диапазоне 298-773 К

Молярную магнитную восприимчивость образцов исследовали на установке, работающей по принципу маятниковых весов, в магнитных полях 159-397 кА/м. Относительная погрешность измерений магнитной восприимчивости составляла  $\pm 3\%$ .

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

Измерения удельного электросопротивления и термо-э.д.с. образцов проводили четырехзондовым методом 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  $\pm 2.5$ , а термо-э.д.с.  $\pm 2\%$ .

### ГЛАВА 3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ )

#### 3.1. Диаграммы состояния систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ )

Указанные диаграммы состояния исследовали методами ДТА, РФА и МСА. Кроме этого, дополнительно были привлечены физические методы исследования (измерения концентрационных зависимостей удельного электросопротивления, термо-э.д.с., пикнометрической плотности и микротвердости), которые вносили уточнения при построении диаграмм состояния, а также характеризовали физические свойства твердых растворов, образующихся в данных системах.

Диаграммы состояния системы  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), построенные по совокупности экспериментальных данных, приведены на рис. 1.

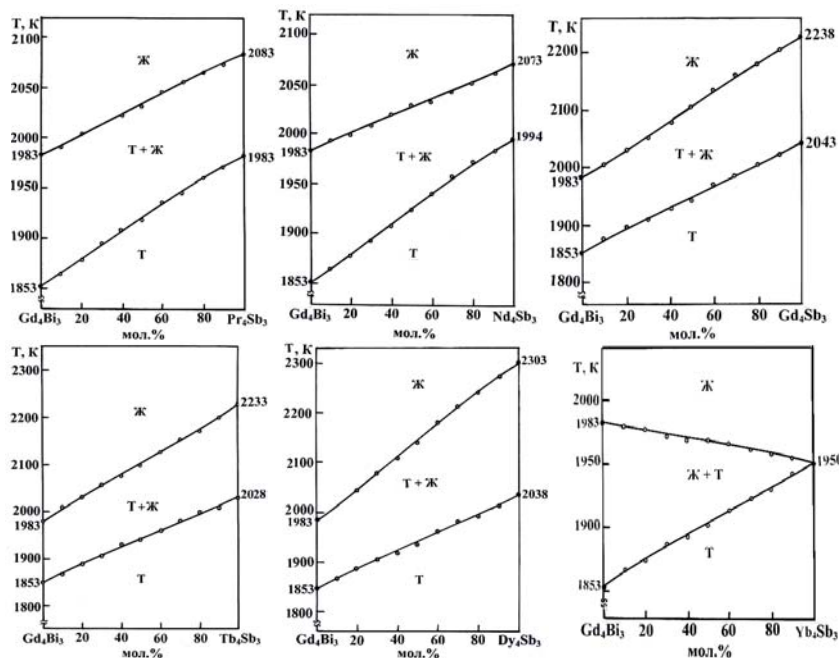


Рис. 1. Диаграммы состояния систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ )

Результаты исследования диаграмм состояния систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) показали, что все системы однотипны. В данных системах во всем диапазоне концентраций образуется непрерывный ряд изоструктурных твердых растворов замещения -  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), плавящиеся инконгруэнтно, что свидетельствует о неограниченной взаимной растворимости антимоидов и висмутида  $Gd_4Bi_3$  как в твердом, так и в жидком состоянии. Исходные компоненты – антимоиды  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутид  $Gd_4Bi_3$ , за исключением  $Yb_4Sb_3$ , также плавятся инконгруэнтно, что не противоречит результатам работ других авторов. Антимоид  $Yb_4Sb_3$ , как видно из рис. 1. плавится конгруэнтно.

Согласно результатам РФА установлено, что в системах  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) образуется непрерывный ряд изоструктурных твердых растворов с общей формулой  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ ), кристаллизующихся как и исходные компоненты -  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Gd_4Bi_3$ , в кубической сингонии типа анти -  $Th_3P_4$ .

Для примера в табл. 1. приведены кристаллохимические характеристики некоторых твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ).

Кристаллохимические характеристики твердых растворов систем  
 $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ )

Твердые растворы	Сингония	Структурный тип	Параметр элементарной ячейки, $\pm 0.0005$ нм	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	
			<i>a</i>	экспер.	расчет.
$Gd_{3.6}Bi_{2.7}Pr_{0.4}Sb_{0.3}$	кубич.	анти-Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	0.9379	9886	9901
$Gd_{3.2}Bi_{2.4}Pr_{0.8}Sb_{0.6}$	-//-	-//-	0.9378	9636	9640
$Gd_{2.8}Bi_{2.1}Pr_{1.2}Sb_{0.9}$	-//-	-//-	0.9376	9374	9381
$Gd_{2.4}Bi_{1.8}Nd_{1.6}Sb_{1.2}$	-//-	-//-	0.9386	9128	9132
$Gd_2Bi_{1.5}Nd_2Sb_{1.5}$	-//-	-//-	0.9387	8864	8873
$Gd_{1.6}Bi_{1.2}Nd_{2.4}Sb_{1.8}$	-//-	-//-	0.9388	8852	8860
$Gd_4Bi_{2.7}Sb_{0.3}$	-//-	-//-	0.9366	9990	9996
$Gd_4Bi_{2.4}Sb_{0.6}$	-//-	-//-	0.9352	9818	9827
$Gd_4Bi_{2.1}Sb_{0.9}$	-//-	-//-	0.9336	9658	9663
$Gd_{1.2}Bi_{0.9}Tb_{2.8}Sb_{2.1}$	-//-	-//-	0.9218	9178	9186
$Gd_{0.8}Bi_{0.6}Tb_{3.2}Sb_{2.4}$	-//-	-//-	0.9194	9032	9040
$Gd_{0.4}Bi_{0.3}Tb_{3.6}Sb_{2.7}$	-//-	-//-	0.9172	874	8885
$Gd_{3.6}Bi_{2.7}Dy_{0.4}Sb_{0.3}$	-//-	-//-	0.9354	10038	10050
$Gd_{3.2}Bi_{2.4}Dy_{0.8}Sb_{0.6}$	-//-	-//-	0.9328	9932	9938
$Gd_{2.8}Bi_{2.1}Dy_{1.2}Sb_{0.9}$	-//-	-//-	0.9302	9776	9783
$Gd_{1.6}Bi_{1.2}Yb_{2.4}Sb_{1.8}$	-//-	-//-	0.9339	9316	9321
$Gd_{1.2}Bi_{0.9}Yb_{2.8}Sb_{2.1}$	-//-	-//-	0.9332	9168	9175
$Gd_{0.8}Bi_{0.6}Yb_{3.2}Sb_{2.4}$	-//-	-//-	0.9326	9030	9035

Результаты РФА подтверждают и данные МСА. Все полученные твердые растворы  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x=0.4-3.6$ ;  $y=0.3-2.7$ ), представляли собой однофазные образцы. Определено, что степень гомогенизации литых образцов твердых растворов в основном зависит от скорости их охлаждения в процессе проведения ДТА.

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов при комнатной температуре изменяются почти линейно. Это указывает на их корреляцию с диаграммами состояния системы  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ).

Концентрационная зависимость микротвердости твердых растворов, в отличие от концентрационных зависимостей электрофизических свойств, описывается кривой с максимумом.

### 3.2. Результаты исследования электрофизических свойств антимонидов $Ln_4Sb_3$ , висмутида $Gd_4Bi_3$ и некоторых твердых растворов

Для установления характера проводимости исходных компонентов антимонидов -  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутида -  $Gd_4Bi_3$  и твердых растворов, образующихся в системах  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), дополнительно проведено исследование их температурной зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. в диапазоне 298-773 К.

Результаты исследования показали, что как удельное электросопротивление, так и термо-э.д.с. антимонидов, висмутида  $Gd_4Bi_3$  и твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ ), во всем исследованном диапазоне температур изменяется линейно, что свидетельствует об их металлической проводимости. На рис.2. приведены температурные зависимости удельной электропроводности и термо-э.д.с. некоторых твердых растворов.



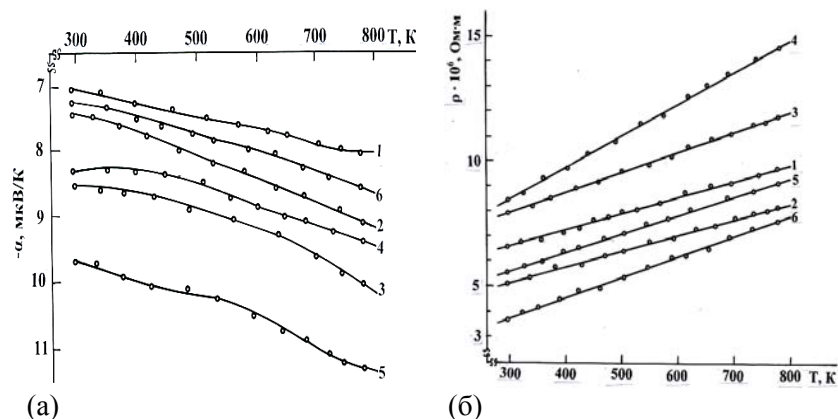


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления (а) и термо-э.д.с.(б) твердых растворов: 1-Gd<sub>3,6</sub>Bi<sub>2,7</sub>Pr<sub>0,4</sub>Sb<sub>0,3</sub>, 2-Gd<sub>2,8</sub>Bi<sub>2,1</sub>Nd<sub>1,2</sub>Sb<sub>0,9</sub>, 3-Gd<sub>4</sub>Bi<sub>1,5</sub>Sb<sub>1,5</sub> 4-Gd<sub>1,6</sub>Bi<sub>1,2</sub>Tb<sub>2,4</sub>Sb<sub>1,8</sub>, 5-Gd<sub>1,2</sub>Bi<sub>0,9</sub>Dy<sub>2,8</sub>Sb<sub>2,1</sub>, 6- Gd<sub>0,4</sub>Bi<sub>0,3</sub>Yb<sub>3,6</sub>Sb<sub>2,7</sub>.

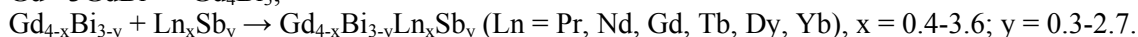
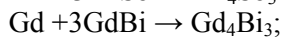
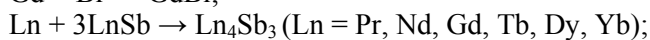
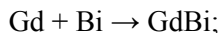
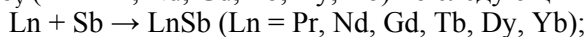
### 3.3. Обсуждение результатов

Из проведенного литературного обзора следует, что более полно исследованы физико-химические свойства моноантимонидов и моновисмутидов РЗЭ.

Антимониды и висмутиды РЗЭ других составов изучены гораздо меньше. Это, с нашей точки зрения, объясняется слабой обоснованностью методик синтеза, приведенных в научной литературе, которые не обеспечивают возможность получения гомогенных и достаточно чистых антимонидов и висмутидов РЗЭ, отличных от эквиатомного состава.

Результаты исследования процесса взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом при образовании твердых растворов Gd<sub>4-x</sub>Bi<sub>3-y</sub>Ln<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub> (Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb), (Гл. 2, разд. 2.1) указывают на его сложность. На начальной стадии взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом в диапазоне температур 723-873 К продукты состоят из моноантимонидов, моновисмутидов и свободных РЗЭ. По мере увеличения температуры доля моноантимонидов и моновисмутидов в продуктах уменьшается, а доля Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) и Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> растет. При этом, образование твердых растворов Gd<sub>4-x</sub>Bi<sub>3-y</sub>Ln<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) зафиксировано в диапазоне температур 1223-1773 К.

Таким образом, результаты исследования однозначно свидетельствуют о постадийном процессе взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом при образовании твердых растворов Gd<sub>4-x</sub>Bi<sub>3-y</sub>Ln<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) по следующим реакциям:



Полученные результаты по исследованию взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом позволили нам разработать два способа получения твердых растворов Gd<sub>4-x</sub>Bi<sub>3-y</sub>Ln<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub> (Ln=Pr,Nd,Gd,Tb,Dy,Yb):

- прямым взаимодействием компонентов – РЗЭ, сурьмы и висмута;
- посредством предварительно синтезированных антимонидов Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>(Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) и висмутиды Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>.

Заметим, что в процессе синтеза твердых растворов предпочтение было отдано второму методу. Преимущество второго способа синтеза твердых растворов, по сравнению с первым, заключается в том, что использование предварительно синтезированных антимонидов Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) и Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> обеспечивает надежность в получении гомогенных образцов, что объясняется изоструктурностью данных антимонидов и висмутиды гадолиния. Кроме этого, при втором способе синтеза исключается возможность испарения легкоплавких висмута и сурьмы из зоны реакции, поскольку они находятся в связанном состоянии. Это позволяет вести более быстрое нагревание реакционной смеси, тем самым сократить время синтеза.

Результаты исследования диаграмм состояния систем Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> - Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) показали, что все системы однотипны. В данных системах, во всем диапазоне концентраций образуется непрерывный ряд изоструктурных твердых растворов замещения -

$Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), что свидетельствует о неограниченной взаимной растворимости антимонидов и висмутида  $Gd_4Bi_3$  как в твердом, так и в жидком состоянии.

Образование в изученных системах непрерывных твердых растворов в диссертационной работе объясняется с позиции существующей теории, согласно которой в металлических системах образование твердых растворов определяется в основном следующими факторами: геометрическим, включающим размерный и структурный фактор, а также электрохимическим.

Образованию твердых растворов систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), с нашей точки зрения, способствуют, во-первых, размерный фактор. Атомные радиусы РЗЭ ( $Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), сурьмы и висмута разнятся не более, чем на 1-7%. Во-вторых, структурный фактор. Исходные компоненты  $Gd_4Bi_3$  и  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) изоструктурны с твердыми растворами и кристаллизуются в кубической сингонии типа анти- $Th_4P_3$ . Влиянием электрохимического фактора на образование твердых растворов можно пренебречь по той причине, что они образуются от одного и того же типа антимонидов-  $Ln_4Sb_3$  и висмутида  $Gd_4Bi_3$ .

Исследования электрофизических свойств  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Gd_4Bi_3$  и твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), показали, что им характерна металлическая проводимость. Об этом свидетельствуют значения их удельного электросопротивления и термо-э.д.с. как при комнатной температуре, так и линейное изменение этих свойств в диапазоне температур 298-773 К.

Установлено, что электропроводность твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) близка к электропроводности антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), но меньше электропроводности самих РЗЭ. При этом, электропроводность  $Ln_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3$  и  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) оказалась на два порядка меньше электропроводности известных проводников - серебра, меди и алюминия ( $6.80 \cdot 10^7$ ,  $6.45 \cdot 10^7$ ,  $4.0 \cdot 10^7$  Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>).

Относительно низкая электропроводность проявляемая антимонидами  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутидом  $Gd_4Bi_3$  и твердыми растворами  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) в работе, объясняется вкладом магнитной составляющей удельного электросопротивления в общее удельное электросопротивление и влиянием химической связи.

В пользу аргумента о металлической проводимости твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) свидетельствуют и их концентрационные зависимости микротвердости, которые описываются кривыми с максимумами, приходящимися на составы 30 мол.%  $Yb_4Sb_3$ , 40 мол.%  $Pr_4Sb_3$ ,  $Gd_4Sb_3$ ,  $Dy_4Sb_3$ , 50 мол.%  $Nd_4Sb_3$  и 55 мол.%  $Tb_4Sb_3$ . Аналогичный характер изменения микротвердости, являющийся функцией состава, обычно типичен металлическим системам, в которых образуется ряд твердых растворов.

Образование максимумов на кривой концентрационной зависимости микротвердости твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) объясняется усилением жесткости их кристаллических решеток за счет сокращения межатомных расстояний. Так, если в антимонидах  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и висмутиде  $Gd_4Bi_3$  длина связей Pr-Pr, Nd-Nd, Gd-Gd, Tb-Tb, Dy-Dy и Yb-Yb составляет 0.362, 0.364, 0.358, 0.354, 0.356, 0.388 и 0.350 нм соответственно, то в структуре твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) дисперсия длины этих связей составляет до двух процентов. Кроме того, в структуре твердых растворов жесткость кристаллической решетке могут придать и связи Gd - Ln, Ln - Sb и Gd - Bi. В среднем длина связи Ln-Sb в твердых растворах меньше, чем длина связей Ln - Ln и составляет 0,338 нм. По-видимому, максимальное влияние связей на жесткость кристаллической решетки твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) приходится, именно, на составы 30 мол.%  $Yb_4Sb_3$ , 40 мол. %  $Pr_4Sb_3$ ,  $Gd_4Sb_3$ ,  $Dy_4Sb_3$ , 50 мол. %  $Nd_4Sb_3$  и 55 мол. %  $Tb_4Sb_3$ .

## ГЛАВА 4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ )

### 4.1. Результаты исследования магнитных свойств твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ )

Результаты исследования молярной магнитной восприимчивости ( $\chi_m$ ) твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) в диапазоне температур 298-773 К показали, что они, как и антимониды  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и висмутид  $Gd_4Bi_3$ , проявляют парамагнитные свойства.

Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости ( $1/\chi_m - T$ ) всех исследованных твердых растворов во всем диапазоне температур следует закону Кюри-Вейсса.

В качестве примера на рис. 3. представлена зависимость  $1/\chi_m - T$  твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Dy_xSb_y$  ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ ) в диапазоне температур 400-773 К. Как видно из рисунка, во всем диапазоне температур зависимость  $1/\chi_m - T$  данных твердых растворов изменяется линейно, что свидетельствует о выполнении закона Кюри-Весса.

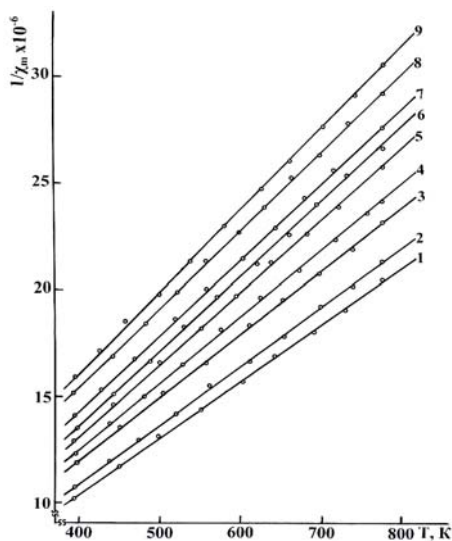


Рис. 3. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Dy_xSb_y$  содержащих: 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50; б: 6-60, 7-70, 8-80, 9- 90 мол.%  $Dy_4Sb_3$ , в диапазоне 400 -773 К.

Значения молярной магнитной восприимчивости, парамагнитной температуры Кюри ( $\theta_p$ ) твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ ), определенной экстраполяцией линейной части зависимости  $1/\chi_m - T$  к оси температур, и рассчитанные значения эффективных ионов ( $\mu_{эфф}$ ) РЗЭ приведены в табл.2. Из таблицы следует, что во всем изученном диапазоне концентраций значения  $\theta_p$  твердых растворов больше, чем  $\theta_p$  антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и РЗЭ ( $Pr, Nd, Dy, Yb$ ), а  $\theta_p$  твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Tb_xSb_y$  диапазона концентраций 10-40 мол.%  $Tb_xSb_y$  больше, чем  $\theta_p$  тербия. При этом наибольшие значения парамагнитной температуры Кюри показывают твердые растворы  $Gd_4Bi_{3-y}Sb_y$  и  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Tb_xSb_y$  ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ ). Кроме того, во всех твердых растворах парамагнитная температура Кюри по мере увеличения в них концентрации гадолиния растет.

Таблица 2

Магнитные характеристики РЗЭ, антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутида  $Gd_4Bi_3$  и твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ )

РЗЭ, антимониды, висмутид и твердые растворы	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	$\theta_p$ , К	$\mu_{эфф} \cdot X 10^{24}$ , $A \cdot m^2$
1	2	3	4
Pr	5320	2	33,20*
Gd	356000	310	73,63*
$Gd_4Bi_3$	127881.6	365	73.17*
$Pr_4Sb_3$	6037.2	25	33.75*
$Gd_{3.6}Bi_{2.7}Pr_{0.4}Sb_{0.3}$	106681.6	238	66.75
$Gd_{3.2}Bi_{2.4}Pr_{0.8}Sb_{0.6}$	57127.8	176	69.46
$Gd_{2.8}Bi_{2.1}Pr_{1.2}Sb_{0.9}$	41667.6	154	67.60
$Gd_{2.4}Bi_{1.8}Pr_{1.6}Sb_{1.2}$	35122.0	134	63.15
$Gd_2Bi_{1.5}Pr_2Sb_{1.5}$	23379.8	120	53.69
$Gd_{1.6}Bi_{1.2}Pr_{2.4}Sb_{1.8}$	17625.8	108	48.22
$Gd_{1.2}Bi_{0.9}Pr_{2.8}Sb_{2.1}$	10277.8	96	38.02
$Gd_{0.8}Bi_{0.6}Pr_{3.2}Sb_{2.4}$	9148.2	82	35.79
$Gd_{0.4}Bi_{0.3}Pr_{3.6}Sb_{2.7}$	7461.3	68	34.49

1	2	3	4
Nd	5650	10	33.57*
Nd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	6594.0	38	34.30*
Gd <sub>3,6</sub> Bi <sub>2,7</sub> Nd <sub>0,4</sub> Sb <sub>0,3</sub>	107959.0	249	60.2
Gd <sub>3,2</sub> Bi <sub>2,4</sub> Nd <sub>0,8</sub> Sb <sub>0,6</sub>	76804.7	214	66.7
Gd <sub>2,8</sub> Bi <sub>2,1</sub> Nd <sub>1,2</sub> Sb <sub>0,9</sub>	51324.0	182	63.9
Gd <sub>2,4</sub> Bi <sub>1,8</sub> Nd <sub>1,6</sub> Sb <sub>1,2</sub>	38116.4	164	59.3
Gd <sub>2</sub> Bi <sub>1,5</sub> Nd <sub>2</sub> Sb <sub>1,5</sub>	25792.0	146	51.9
Gd <sub>1,6</sub> Bi <sub>1,2</sub> Nd <sub>2,4</sub> Sb <sub>1,8</sub>	19934.0	130	47.3
Gd <sub>1,2</sub> Bi <sub>0,9</sub> Nd <sub>2,8</sub> Sb <sub>2,1</sub>	15372.3	110	44.5
Gd <sub>0,8</sub> Bi <sub>0,6</sub> Nd <sub>3,2</sub> Sb <sub>2,4</sub>	12739	92	42.6
Gd <sub>0,4</sub> Bi <sub>0,3</sub> Nd <sub>3,6</sub> Sb <sub>2,7</sub>	10314.3	74	39.8
Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	122291.5	235	73.0*
Gd <sub>4</sub> Bi <sub>2,7</sub> Sb <sub>0,3</sub>	432450.0	280	73.45
Gd <sub>4</sub> Bi <sub>2,4</sub> Sb <sub>0,6</sub>	270344.8	269	73.17
Gd <sub>4</sub> Bi <sub>2,1</sub> Sb <sub>0,9</sub>	236225.0	266	73.45
Gd <sub>4</sub> Bi <sub>1,8</sub> Sb <sub>1,2</sub>	210069.4	262	72.15
Gd <sub>4</sub> Bi <sub>1,5</sub> Sb <sub>1,5</sub>	194602.5	258	72.15
Gd <sub>4</sub> Bi <sub>1,2</sub> Sb <sub>1,8</sub>	176818.1	254	73.17
Gd <sub>4</sub> Bi <sub>0,9</sub> Sb <sub>2,1</sub>	162083.3	250	73.17
Gd <sub>4</sub> Bi <sub>0,6</sub> Sb <sub>2,4</sub>	141454.5	243	73.17
Gd <sub>4</sub> Bi <sub>0,3</sub> GdSb <sub>2,7</sub>	34130.8	240	73.17
Tb	193000	232	90,14*
Tb <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	95087.4	175	90.05*
Gd <sub>3,6</sub> Bi <sub>2,7</sub> Tb <sub>0,4</sub> Sb <sub>0,3</sub>	117287.0	264	52.39
Gd <sub>3,2</sub> Bi <sub>2,4</sub> Tb <sub>0,8</sub> Sb <sub>0,6</sub>	112359.5	256	56.94
Gd <sub>2,8</sub> Bi <sub>2,1</sub> Tb <sub>1,2</sub> Sb <sub>0,9</sub>	107526.8	248	60.83
Gd <sub>2,4</sub> Bi <sub>1,8</sub> Tb <sub>1,6</sub> Sb <sub>1,2</sub>	103092.7	240	64.17
Gd <sub>2</sub> Bi <sub>1,5</sub> Tb <sub>2</sub> Sb <sub>1,5</sub>	99010.0	232	67.05
Gd <sub>1,6</sub> Bi <sub>1,2</sub> Tb <sub>2,4</sub> Sb <sub>1,8</sub>	96153.8	224	69.92
Gd <sub>1,2</sub> Bi <sub>0,9</sub> Tb <sub>2,8</sub> Sb <sub>2,1</sub>	94339.6	218	72.05
Gd <sub>0,8</sub> Bi <sub>0,6</sub> Tb <sub>3,2</sub> Sb <sub>2,4</sub>	93457.9	210	75.21
Gd <sub>0,4</sub> Bi <sub>0,3</sub> Tb <sub>3,6</sub> Sb <sub>2,7</sub>	92592.6	198	79.85
Dy	99800	151	98,67*
Dy <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	86295.4	138	97.37
Gd <sub>3,6</sub> Bi <sub>2,7</sub> Dy <sub>0,4</sub> Sb <sub>0,3</sub>	116280.0	232	72.61
Gd <sub>3,2</sub> Bi <sub>2,4</sub> Dy <sub>0,8</sub> Sb <sub>0,6</sub>	113636.3	226	75.02
Gd <sub>2,8</sub> Bi <sub>2,1</sub> Dy <sub>1,2</sub> Sb <sub>0,9</sub>	106383.0	220	75.60
Gd <sub>2,4</sub> Bi <sub>1,8</sub> Dy <sub>1,6</sub> Sb <sub>1,2</sub>	102040.8	210	78.64
Gd <sub>2</sub> Bi <sub>1,5</sub> Dy <sub>2</sub> Sb <sub>1,5</sub>	98039.2	204	79.75
Gd <sub>1,6</sub> Bi <sub>1,2</sub> Dy <sub>2,4</sub> Sb <sub>1,8</sub>	94339.6	194	82.16
Gd <sub>1,2</sub> Bi <sub>0,9</sub> Dy <sub>2,8</sub> Sb <sub>2,1</sub>	90090,0	182	84.76
Gd <sub>0,8</sub> Bi <sub>0,6</sub> Dy <sub>3,2</sub> Sb <sub>2,4</sub>	89205.5	176	86.52
Gd <sub>0,4</sub> Bi <sub>0,3</sub> Dy <sub>3,6</sub> Sb <sub>2,7</sub>	88570.0	168	89.03
Yb	71	-	42.01*
Yb <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	5811.6	8	32.44
Gd <sub>3,6</sub> Bi <sub>2,7</sub> Yb <sub>0,4</sub> Sb <sub>0,3</sub>	34238.2	180	52.86
Gd <sub>3,2</sub> Bi <sub>2,4</sub> Yb <sub>0,8</sub> Sb <sub>0,6</sub>	23987.4	152	49.15
Gd <sub>2,8</sub> Bi <sub>2,1</sub> Yb <sub>1,2</sub> Sb <sub>0,9</sub>	17517.0	127	45.47
Gd <sub>2,4</sub> Bi <sub>1,8</sub> Yb <sub>1,6</sub> Sb <sub>1,2</sub>	12641.3	98	41.73
Gd <sub>2</sub> Bi <sub>1,5</sub> Yb <sub>2</sub> Sb <sub>1,5</sub>	8656.5	57.2	38.02
Gd <sub>1,6</sub> Bi <sub>1,2</sub> Yb <sub>2,4</sub> Sb <sub>1,8</sub>	7971.7	48	37.09
Gd <sub>1,2</sub> Bi <sub>0,9</sub> Yb <sub>2,8</sub> Sb <sub>2,1</sub>	7097.6	32	36.16
Gd <sub>0,8</sub> Bi <sub>0,6</sub> Yb <sub>3,2</sub> Sb <sub>2,4</sub>	6738.5	26	35.52
Gd <sub>0,4</sub> Bi <sub>0,3</sub> Yb <sub>3,6</sub> Sb <sub>2,7</sub>	6426.0	18	35.14

Примечание: \*- по данным литературы.

## 4.2. Обсуждение результатов

Относительно высокие значения парамагнитной температуры Кюри твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), с нашей точки зрения, обусловлены обменным взаимодействием ионов РЗЭ, входящих в их структуру. В данных твердых растворах могут иметь место следующие типы обменных взаимодействий между ионами РЗЭ:  $Gd - Gd$ ,  $Gd - Ln$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Ln - Ln$ .

Считаем, что магнитные свойства твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), определяются в основном обменным взаимодействием ионов  $Gd - Gd$  и  $Gd - Ln$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ). Это исходит из следующих соображений. Парамагнитная температура Кюри твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Dy, Yb$ ) во всем исследованном диапазоне концентраций выше  $\theta_p$  чистых  $Pr, Nd, Dy$  и  $Yb$ , а  $\theta_p$  твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Tb_xSb_y$  диапазона концентраций 10-40 мол.% выше, чем  $\theta_p$  чистого тербия. С другой стороны, в твердых растворах  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) с увеличением концентрации иона гадолиния  $\theta_p$  растет. Это свидетельствует о том, что во всех твердых растворах энергия обменного взаимодействия ионов, по-видимому, в основном определяется связью  $Gd - Gd$ .

Учитывая близкие магнитные свойства  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Dy, Yb$ ) и РЗЭ, можно констатировать, что магнитный порядок в твердых растворах, также как и в чистых РЗЭ, устанавливается под действием косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости, так называемым взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ), что подтверждается линейным изменением парамагнитной температуры Кюри твердых растворов, являющейся мерой энергии обменного взаимодействия от фактора Де Жанна.

Сравнение электрофизических и магнитных свойств РЗЭ ( $Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), антимонидов  $Ln_5Sb_3$  ( $Ln = Nd, Gd, Tb, Dy$ ),  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), твердых растворов  $Gd_{5-x}Ln_xSb_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho$ ),  $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Tb$ ) и  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) указывает на их близкое сходство.

Твердые растворы  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), как и указанные антимониды и твердые растворы, проявляют металлическую проводимость и в обычных условиях являются парамагнетиками с относительно высокими значениями парамагнитной температуры Кюри. По данным научной литературы РЗЭ ( $Pr, Nd, Gd, Tb, Dy$ ), антимониды  $Ln_5Sb_3$  ( $Ln = Nd, Gd, Tb, Dy$ ) и твердые растворы  $Gd_{5-x}Ln_xSb_3$  при температурах ниже  $\theta_p$  испытывают ферри- или ферромагнитное упорядочение. Поскольку твердые растворы  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  проявляют близкие свойства с вышеуказанными РЗЭ, антимонидами и твердыми растворами, есть все основания предположить, что они при температурах ниже парамагнитной температуры Кюри, также магнитоупорядочены.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о решении в диссертационной работе важной технической задачи – получение новых магнитных материалов с повышенными магнитными свойствами, по сравнению с исходными компонентами – антимониды  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ).

Полученные результаты по электрофизическим и магнитным свойствам позволяют дать некоторые рекомендации о возможных областях практического использования твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ).

Твердые растворы  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) по электропроводности занимают промежуточное положение между проводниками и полупроводниками. Поэтому они могут представить интерес для электронной технике при создании термоэлементов и резисторов.

Твердые растворы  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) проявляют близкие магнитные свойства с РЗЭ (высокие значения парамагнитных температур Кюри и магнитных моментов РЗЭ). Это дает возможность предположить об использовании указанных твердых растворов, в тех областях, где уже применяются РЗЭ. Например, в криогенной технике в качестве концентраторов для специальных сверхпроводящих соленоидов, работающих при низких температурах, с целью повышения в них магнитного поля. Кроме этого, твердые растворы, имеющие высокие значения парамагнитной температуры Кюри, можно будет использовать в криогенной технике для повышения магнитного потока в устройствах, работающих при гелиевых температурах и при температурах жидкого азота, а также и как добавки в магнитные материалы для повышения магнитной индукции.

## ВЫВОДЫ

1. Методами рентгенофазового и микроструктурного анализов изучен процесс взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом, приводящий к образованию твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) ( $x=0.4-3.6$ ;  $y=0.3-2.7$ ). Это позволило выявить механизм образования данных твердых растворов.
2. Установлена возможность получения твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) двумя методами - прямым взаимодействием РЗЭ, сурьмы и висмута и с применением в качестве исходных компонентов предварительно синтезированных антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и висмутида  $Gd_4Bi_3$ .
3. По совокупности данных физико-химического анализа (ДТА, РФА, МСА) построены полные диаграммы состояния систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ). Определено, что все диаграммы однотипны и в них во всем диапазоне концентраций образуется непрерывный ряд изоструктурных твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), кристаллизующихся в кубической структуре типа анти- $Th_3P_4$ .
4. Электрофизическими исследованиями выявлен металлический характер проводимости твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ). Установлена корреляция между диаграммами состояния  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и концентрационной зависимостью электрофизических (удельной электропроводности, термо-э.д.с) свойств и микротвердости твердых растворов, образующихся в этих системах.
5. На основе антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и висмутида  $Gd_4Bi_3$  разработаны новые магнитные материалы – твердые растворы  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) с повышенными магнитными свойствами. Определены значения парамагнитных температур Кюри, эффективных магнитных моментов ионов РЗЭ твердых растворов, а также оценен тип их магнитного упорядочения. Выявлено, что магнитный порядок в твердых растворах, как и в самих РЗЭ, устанавливается по механизму обменного взаимодействия ионов РЗЭ.
6. Проведенные исследования позволяют рекомендовать твердые растворы  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) ( $x=0.4-3.6$ ;  $y=0.3-2.7$ ) для практического их использования в электронной и криогенной технике.

### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Балаев М.А., Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н., Назаров Х.Х. Синтез и некоторые свойства сплавов и соединений системы  $Gd - Sb$ // Материалы республиканской научно-технической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии. Душанбе.: Vector. 2009. С. 136-138.
2. Балаев М.А., Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н. Электрофизические свойства сплавов и соединений системы  $Gd-Sb$ // Доклады АН Республики Таджикистан 2009. Т. 52. № 3. С. 207-211.
3. Балаев М.А., Абулхаев В.Д., Холов Н.Ш. Твердые растворы на основе висмутида гадолиния и антимонида иттербия состава 4:3// Материалы Международной научной конференции «Координационные соединения аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. Душанбе.: Сино. 2009. С. 106-107.
4. Балаев М.А., Абулхаев В.Д., Холов Н.Ш. Магнитные свойства твердых растворов  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Pr_xSb_y$  ( $x= 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ )// Материалы Международной научной конференции «Координационные соединения аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. Душанбе.: Сино. 2009. С. 113-114.
5. Балаев М.А., Абулхаев В.Д., Холов Н.Ш. Синтез и кристаллохимические свойства сплавов системы  $Gd_4Bi_3 - Nd_4Sb_3$ // Материалы Международной научной конференции «Координационные соединения аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. Душанбе.: Сино. 2009. С. 123-124.
6. Абулхаев В.Д., Балаев М.А., Холов Н.Ш. Твердые растворы на основе висмутида гадолиния и антимонида тербия и способ их получения// Малый патент Республики Таджикистан. 2010. № ТЖ 303. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистана 4 марта 2010 г.

7. Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н., Балаев М.А., Холов Н.Ш. Твердые растворы на основе висмутида гадолиния и антимонида иттербия// Малый патент Республики Таджикистан. 2010. № ТЈ 367. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистана 16 августа 2010г.
8. Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н., Балаев М.А., Холов Н.Ш. Твердые растворы на основе висмутида гадолиния и антимонида празеодима// Малый патент Республики Таджикистан. 2010. № ТЈ 368. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 16 августа 2010г.
9. Балаев М.А., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С., Ганиев И.Н. Диаграмма состояния системы  $Gd_4Vb_3 - Gd_4Sb_3$ //Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной году образования и технических знаний. Душанбе.: Сино. 2010. С. 98-99.
10. Балаев М.А., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С., Ганиев И.Н. Кристаллохимические свойства сплавов системы  $Gd_4Vb_3 - Tb_4Sb_3$ // Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной году образования и технических знаний. Душанбе.: Сино. 2010. С.100-101.
11. Балаев М.А., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С., Ганиев И.Н. Электрофизические свойства некоторых твердых растворов систем  $Gd_4Vb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) // Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной году образования и технических знаний. Душанбе.: Сино. 2010. С. 104-105.
12. Балаев М.А., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С., Ганиев И.Н. Твердые растворы системы  $Gd_4Vb_3 - Nd_4Sb_3$ // Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной году образования и технических знаний. Душанбе.: Сино. 2010. С. 107-108.
13. Балаев М.А., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С., Ганиев И.Н., Холов Н.Ш. Диаграмма состояния и некоторые свойства сплавов системы  $Gd_4Vb_3 - Dy_4Sb_3$ //Известия АН РТ. Отд. физ.-мат., химич., геологич. и технич. наук. 2010. №2 (139). С. 50-55.
14. Балаев М.А., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С., Ганиев И.Н., Холов Н.Ш. Синтез и магнитные свойства твердых растворов системы  $Gd_4Vb_3 - Gd_4Sb_3$ //Известия АН РТ. Отд. физ.-мат., химич., геологич. и технич. наук. 2010. №3 (140). С. 70-75.
15. Балаев М.А., Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н. Диаграмма состояния и магнитные свойства сплавов системы  $Gd_4Vb_3 - Yb_4Sb_3$ //Доклады АН Республики Таджикистан 2010. Т. 53. № 5. С. 389-393.
16. Балаев М.А., Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н. Диаграмма состояния и магнитные свойства сплавов системы  $Gd_4Vb_3 - Tb_4Sb_3$ //Доклады АН Республики Таджикистан 2010. Т. 53. № 8. С. 622-626.

Разрешено к печати 22.12.2010 г.

Сдано в печать 24.12.2010 г.

Бумага офсетная. Формат 60 x 84 1/16.

Печать офсетная. Заказ №18. Тираж 100 экз.

---

Отпечатано в типографии ТТУ им. ак. М.С. Осими,  
734042 г. Душанбе, пр. Раджабовых, 10