

УБАЙДОВ САЛМОНШО ОДИНАЕВИЧ

**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СИСТЕМ $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) И
 $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$)**

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- 2012

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: доктор химических наук, профессор
Пулатов Махмуджон Саиджанович
(Агентство по ядерной и радиационной
безопасности АН РТ)

кандидат технических наук, доцент
Сафаров Ахрор Мирзоевич
(Таджикский технический университет им.
академика М.С. Осими)

Ведущая организация: Таджикский национальный
университет, кафедра физической
и коллоидной химии

Защита состоится «16 мая» 2012 г. в 10⁰⁰ 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

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

Автореферат разослан 14 апреля 2012 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касимова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Развитие новых областей техники настоятельно требует создание материалов с принципиально новыми свойствами, сочетающих в себе разнообразные характеристики: электрические, магнитные, оптические и другие. В связи с этим определенное значение приобретают исследования, связанные с разработкой материалов, проявляющих повышенные физико-химические, в частности, магнитные свойства.

В последнее время все большее внимание исследователей, в поиске новых магнитных материалов, привлекают редкоземельные элементы (РЗЭ), сплавы и соединения, полученные на их основе. Так, например, ортоферриты и ферриты-гранаты РЗЭ нашли практическое применение, как магнитный материал, для изготовления постоянных магнитов, запоминающих и логических устройств.

В этом плане актуальными являются исследования сплавов и соединений РЗЭ с другими элементами периодической системы Д.И. Менделеева, в частности, с сурьмой и висмутом на основе которых возможно создание новых перспективных магнитных материалов.

Согласно литературным данным, наиболее полные данные имеются по моноантимонидам и моновисмутидам РЗЭ. Антимониды и висмутиды РЗЭ других составов изучены крайне незначительно. Установлено, что среди всех известных сплавов и соединений РЗЭ с висмутом и сурьмой Gd_4Bi_3 , Gd_5Sb_3 и Gd_4Sb_3 проявляют самую высокую парамагнитную температуру Кюри (365, 265, 235 К) и при низких температурах магнитоупорядочены. При этом магнитные свойства проявляют и висмутиды РЗЭ Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$). Это дает возможность получения на основе указанных антимонидов и висмутидов сплавов с повышенными магнитными свойствами.

Целью работы явилось исследование физико-химического взаимодействия антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 с висмутидами Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) и 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, Yb) с сурьмой и висмутом при образовании твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$);

- построены полные диаграммы состояния систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$);

- разработаны способы получения твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$), образующихся в соответствующих им системах;

- физико-химическими методами анализов проведена идентификация полученных антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$);

$y = 0.3-2.7$);

- изучены концентрационные зависимости удельного электросопротивления, термо-э.д.с. и микротвердости твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) при комнатной температуре;

- изучена температурная зависимость электрофизических свойств антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$), в диапазоне 298-773 К;

- исследована температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) в диапазоне 298-773 К.

Научная новизна работы:

- разработаны способы получения твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$);

- построены полные диаграммы состояния систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) и установлена общая закономерность в их строении, проявляющаяся в однотипности систем и образованием в них непрерывного изоструктурного ряда твердых растворов, замещения, кристаллизующихся в гексагональной сингонии типа Mn_5Si_3 и кубической сингонии типа анти- Th_3P_4 ;

- определены характер проводимости, парамагнитные температуры Кюри, эффективные магнитные моменты ионов РЗЭ, оценен тип магнитного упорядочения висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$);

- разработаны новые магнитные материалы – твердые растворы $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$), обладающие по сравнению с висмутидами Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), повышенными магнитными свойствами.

Практическая значимость работы:

- полученные твердые растворы $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$), могут быть использованы в криогенной и электронной технике.

- данные по диаграммам состояния систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), физико-химическим, электрофизическим и магнитным свойствам антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$), являются справочным материалом и могут быть полезны специалистам, занимающимся исследованием неорганических материалов, а

также в учебном процессе при чтении лекций по физической, неорганической химии, химии твердого тела, физики магнетизма и материаловедению.

На защиту выносятся:

- результаты исследования процесса взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом при образовании твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$);

- способы получения твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$);

- диаграммы состояния систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$), $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) и проявляющие в них закономерности;

- результаты исследования электрофизических и магнитных свойств антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$);

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на республиканской научно-практической конференции «Достижения химической науки и проблемы её преподавания» (Душанбе, 2007 г.), республиканской научно-методической конференции «Современные проблемы физики» (Душанбе, 2007 г.), научно-практической конференции «Актуальные проблемы технологического образования высших, средних специальных и средних заведений», (Душанбе, 2009 г.), международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета Таджикского национального университета (Душанбе, 2009 г.), республиканской конференции «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан» (Душанбе, 2010 г.), республиканской конференции «Пути совершенствования технологической подготовки будущих учителей технологии, посвященной «Году образования и технических знаний» и 80-летию образования Таджикского государственного педагогического университета им. С.Айни (Душанбе, 2010 г.), республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии», посвященной 60-летию члена корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А. А. (Душанбе, 2011 г.), республиканской научно-практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», посвященной 70-летию доктора химических наук, профессора Азизкуловой О.А. (Душанбе, 2011 г.) и республиканской конференции «Координационная химия и ее значение в развитие народного хозяйства», посвященной памяти доктора химических наук, профессора Юсупова З.Н. (Душанбе, 2011 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 21 работа, в том числе 3 статьи 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 127 страницах компьютерного набора, включая 42 рисунка, 22 таблицы, 145 наименований источников литературы и 9 страниц приложений.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ РЗЭ - СУРЬМА, РЗЭ – ВИСМУТ, КРИСТАЛЛОХИМИЯ, СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНТИМОНИДОВ И ВИСМУТИДОВ РЗЭ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Из проведенного литературного обзора следует, что к настоящему времени исследованы четырнадцать диаграмм состояния систем $L_n - Sb$ и $L_n - Bi$. Многие диаграммы состояния систем РЗЭ с сурьмой, например $L_n - Sb$ ($L_n = Pr, Nd, Sm, Tm, Yb$), неоднократно уточнялись разными авторами, что свидетельствует о надежности полученных данных.

По диаграммам состояния систем РЗЭ – висмут надежные данные получены для систем РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом. Исключение составляет лишь диаграмма $Yb - Bi$, требующая уточнения. Диаграммы состояния РЗЭ цериевой подгруппы с висмутом изучены слабее. Система $Eu - Bi$ не исследована, а системы $L_n - Bi$ ($L_n = La, Ce, Sm$) нуждаются в повторном изучении. Следует отметить, что система $Eu - Sb$, также пока не исследована.

Согласно обзору литературы по кристаллохимии антимонидов и висмутидов РЗЭ, типичными соединениями систем $L_n - Sb$ и $L_n - Bi$ являются $L_n X$, $L_n X_3$, $L_n X_2$ ($X = Sb, Bi$), кристаллизующихся в тетрагональной, гексагональной, кубической и ромбической сингониях, соответственно. Образование соединений других типов зафиксировано, в основном, в системах $L_n - X$ ($L_n = Eu, Y, Yb, Lu$); ($X = Sb, Bi$).

Среди антимонидов и висмутидов РЗЭ разных составов, наиболее полно исследованы физические свойства моноантимонидов и моновисмутидов РЗЭ. Физические свойства других антимонидов и висмутидов РЗЭ, в частности, составов $L_n X$, $L_n X_3$, $L_n X_2$ ($X = Sb, Bi$), изучены гораздо меньше. Объясняется это, с нашей точки зрения, слабой обоснованностью методов синтеза гомогенных и достаточно чистых образцов антимонидов и висмутидов, приведенных в научной литературе. К примеру ампульный метод синтеза антимонидов и висмутидов или синтез их путем сплавления компонентов, с присущими им недостатками, не всегда обеспечивает возможность получения гомогенных и достаточно чистых сплавов и индивидуальных соединений.

Химические свойства антимонидов и висмутидов РЗЭ, по сравнению с физическими свойствами, изучены крайне мало. Это, по-видимому, можно

объяснить тем, что исследователи с целью поиска новых материалов придают особое значение, именно, изучению физических свойств сплавов и соединений на основе РЗЭ.

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 $Tm_5Sb_3 - Yb_5Sb_3$; $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$), $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$; $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln=Pr, Nd, Tb$) и $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$). Установлено образование в указанных системах изоструктурных твердых растворов с повышенными магнитными свойствами, кристаллизующихся в трех сингониях – ромбической, гексагональной и кубической. При этом в научной литературе сведения по системам $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln=Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$), что являются объектами исследования в данной диссертационной работе, не встречаются.

ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) И $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$)

2.1. Синтез твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$)

Для разработки научно обоснованного метода синтеза и понимания процессов образования твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) проведено исследование фазового состава продуктов прямого взаимодействия РЗЭ (Pr, Nd, Gd, Tb, Yb) с сурьмой и висмутом, а также антимонидов Gd_5Sb_3, Gd_4Sb_3 с висмутидами Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), в процессе образования твердых растворов указанных систем, в зависимости от температуры синтеза, в диапазоне 573-1723 К.

При синтезе антимонидов, висмутидов и твердых растворов указанных систем в качестве исходных компонентов использовали дистилляты РЗЭ (ТУ 48-1303-173-76), сурьму марки СУ-18-4 (ТУ 48-14-18-75) и висмут марки ОСЧ 11-4 (ТУ 05-159-69).

Фазовый состав продуктов прямого взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом, а также антимонидов Gd_5Sb_3, Gd_4Sb_3 с висмутидами Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), в процессе образования твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), исследовали методом рентгенофазового и микроструктурного анализов.

Установлено, что значения температур начала взаимодействия РЗЭ как с сурьмой, так и с висмутом не зависят от соотношения исходных компонентов и составляют 573-618 К. При этом определено, что на начальной стадии взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом продукты взаимодействия состоят из свободных РЗЭ, моноантимонидов и моновисмутидов РЗЭ. В дальнейшем, по мере роста температуры, в продуктах взаимодействия РЗЭ с сурьмой и

висмутом доля моноантимонидов и моновисмутидом умышается, а доля антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) растет. При этом образование твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) зафиксировано в диапазоне температур 1323-1753 К.

Взаимодействие антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 с висмутидами Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), в процессе образования твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) исследовали в диапазоне температур 773 – 1523 К и скорости нагрева 80 К/мин. Установлено, что в диапазоне температур 1173- 1523 К образцы указанных твердых растворов состоят из антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$). Твердые растворы в образцах начинают проявляться в диапазоне температур 1173- 1523 К. При этом однофазные образцы твердых растворов образуются в диапазоне температур 1323-1523 К и времени выдержки при этих температурах 2.5 ± 0.5 ч.

Проведенные исследования позволили разработать два способа получения твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$):

1. Прямым взаимодействием исходных компонентов – РЗЭ, сурьмы и висмута.
2. Посредством предварительно синтезированных антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$).

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 5-10 град./мин. Оптимальная температура синтеза твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) составляет 1523-1773 К, с последующей выдержкой при этих температурах в течение 3-4 ч.

При синтезе твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) вторым способом, в качестве исходных компонентов использовали предварительно синтезированные Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$).

Для получения твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) порошок Gd_5Sb_3 или Gd_4Sb_3 , и порошок одного из висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) или Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), взятых в определенных соотношениях (масса навески до 10 г.), перемешивали, спрессовали в цилиндрический штабик и помещали в герметизированный тигель. Нагрев и охлаждение тигля с навеской проводили в среде гелия марки ВЧ, со скоростью 80 град/мин.

Оптимальная температура синтеза твердых растворов составляет 1323-1523 К, с последующей выдержкой при этих температурах в течение 2.5 ± 0.5 ч.

Антимониды Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутиды Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), которые при синтезе твердых растворов использовали как РЗЭ, сурьма- и висмутсодержащие компоненты, получали посредством моноантимонидов, моновисмутидов и соответствующих им РЗЭ. Для этого порошок моноантимонида или моновисмутида и соответствующего РЗЭ в виде мелкой стружки, взятых в соотношении 57,14 ат.% РЗЭ и 42.86 ат.% Sb или Bi (массой до 10 г.), тщательно перемешивали, спрессовывали в цилиндрический штабик, помещали в герметизированный молибденовый тигель и подвергали нагреванию.

Оптимальная температура синтеза антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb$) составляет 1523-1723 К, с последующей выдержкой при этих температурах в течение 3-5 ч.

Получение моноантимонида $GdSb$ и моновисмутидов $LnBi$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) не вызывает затруднений. Моноантимониды получали прямым взаимодействием РЗЭ с сурьмой или с висмутом в герметизированных молибденовых тиглях. Нагрев тигля с навеской проводили постадийно от температуры активного взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом (573-618 К) до (823-1023 К), с последующей выдержкой при этих температурах в течение 4 ± 1 ч.

Синтезированные антимониды, висмутиды и твердые растворы систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) подвергали аттестации на однофазность методами рентгенофазового и микроструктурного анализов.

В данной главе диссертационной работы приводятся кристаллохимические характеристики антимонидов $GdSb$, Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , моновисмутидов $LnBi$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$), висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), а кристаллохимические характеристики твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) в Главе. 3.

2.2. Методы физико-химических исследований

Дифференциальный термический анализ (ДТА)

ДТА твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) проводили на установке ВДТА-8МЗ (модернизированный вариант установки ВДТА) в среде гелия марки ВЧ (Ту-51-681-75), содержание газа 99.985 об.%.

Градуировку термопар производили по точкам плавления эталонов из особо чистых металлов и оксида алюминия: Sn – 504.3; Bi – 544.3; Pb – 600.5; Zn – 692.3; Sb – 903.6; Cu – 1356; Fe – 1812; Al_2O_3 – 2315 К.

Точность измерения температуры составляла $\pm 1\%$ от измеряемой величины.

Образцы для анализа готовили в виде таблетки прессованием порошков

исследуемых образцов массой 1.5-2 г.

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 К3100- К3320, 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. На каждый шлиф наносили 15-20 отпечатков. Время нагружения составляло 6-8 с, а время выдержки под нагрузкой 10-12 с.

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 15-20 раз и за истинный результат брали среднеарифметическое этих измерений.

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 $\text{WRe}(5\%)$ - $\text{WRe}(20\%)$ термопарами. В качестве потенциометрических зондов использовали $\text{WRe}(5\%)$ ветвь термопар.

Исследуемые образцы имели цилиндрическую форму диаметром 6-8 мм и высотой 10-12 мм.

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, КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$)

3.1. Диаграммы состояния систем $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$)

Диаграммы состояния указанных систем исследовали методами ДТА, РФА и МСА. Помимо этого для уточнения диаграмм состояния были изучены концентрационные зависимости пикнометрической плотности, микротвердости, а также концентрационные и температурные зависимости электрофизических свойств – удельного электросопротивления и термо-э.д.с. анимонидов, висмутидов РЗЭ и некоторых твердых растворов, образующихся в данных системах.

Диаграммы состояния систем $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$), построенные по совокупности данных физико-химическо-го анализа сплавов, приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, все указанные диаграммы состояния однотипны.

Системы $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$), характеризуются образованием в них непрерывного ряда твердых растворов с общей формулой $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$), плавящихся, как и исходные компоненты – Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , Ln_4Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$), инконгруэнтно. По данным РФА твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Pr}_x\text{Bi}_y$ ($x=0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Pr}_x\text{Bi}_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$), изоструктурны с исходными компонентами и кристаллизуются в гексагональной сингонии типа Mn_5Si_3 и кубической сингонии типа анти- Th_3P_4 , соответственно.

В диссертационной работе приведены кристаллохимические характеристики (значения параметров элементарной ячейки расчетная и определенная экспериментально плотность) всех полученных твердых растворов. Результаты РФА подтверждают и данные МСА. Твердые растворы, согласно МСА, представляли собой однофазные образцы. При этом выявлено, что степень гомогенизации образцов твердых растворов, в процессе проведения ДТА, существенно зависит от скорости их охлаждения.

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$), при комнатной температуре, коррелируют с диаграммами состояния систем $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$). На кривых

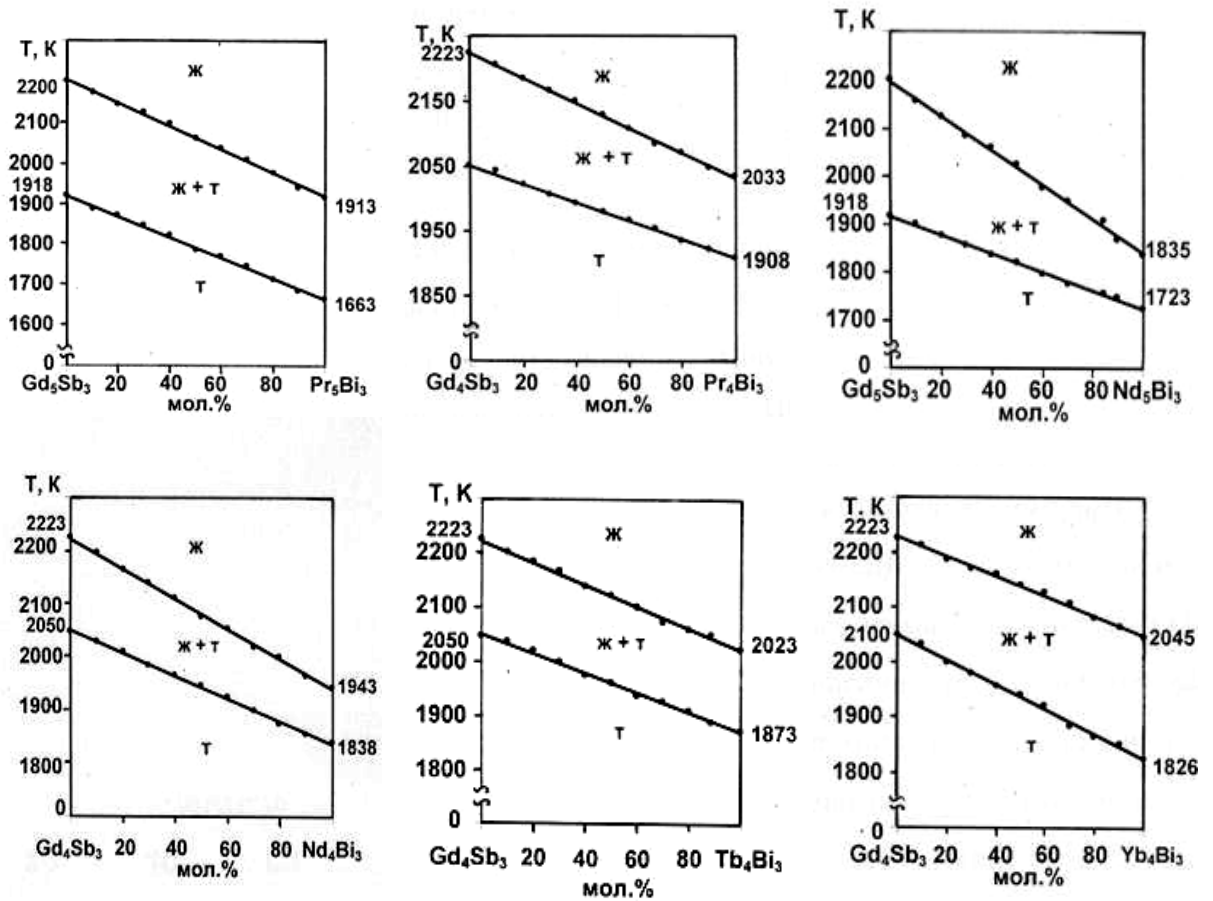


Рис.1. Диаграммы состояния систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$).

концентрационных зависимостей удельного электросопротивления и термо-э.д.с. экстремальных точек не наблюдается.

Концентрационная зависимость микротвердости твердых растворов описывается кривой с максимумом, приходящим на твердые растворы, содержащих 20 мол.% Pr_5Bi_3 , 40 мол.% Nd_5Bi_3 , 30 мол.% Pr_4Bi_3 , 35 мол.% Nd_4Bi_3 , 40 мол.% Tb_4Bi_3 и 20 мол.% Yb_4Bi_3 .

3.2. Результаты исследования электрофизических свойств антимо-нидов и висмутидов РЗЭ и некоторых твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$)

С целью оценки характера проводимости исходных компонентов - антимионидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 , ($Ln = Pr, Nd$), Ln_4Bi_3 , ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) и твердых растворов, образующихся в системах $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), проведено исследование их температурной зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. в диапазоне температур 298-773 К.

Установлено, что антимиониды, висмутиды и твердые растворы указанных систем во всем диапазоне температур проявляют металлическую проводимость. Температурная зависимость как их удельного электросопротивления, так и термо-э.д.с. во всем исследованном диапазоне температур изменяется

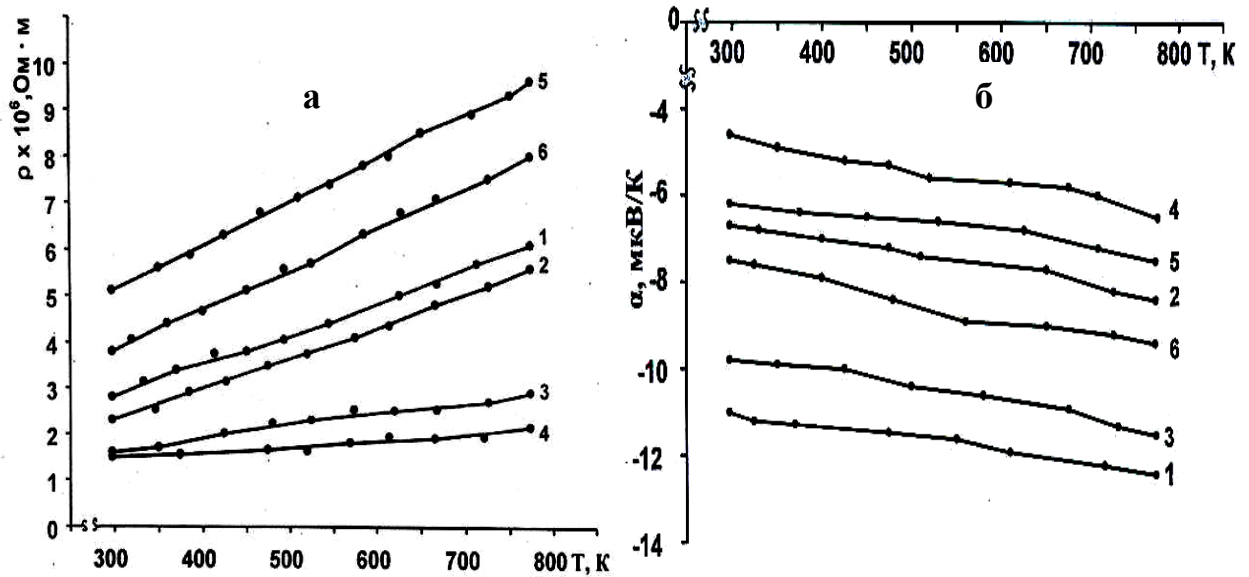


Рис. 2. Температурная зависимость удельного электросопротивления (а) и термо-э.д.с. (б) твердых растворов в диапазоне 298-773 К: 1-Gd₄Sb_{2.4}Pr_{1.0}Bi_{0.6}, 2-Gd₂Sb_{1.5}Pr₂Bi_{1.5}, 3-Gd_{1.5}Sb_{0.9}Nd_{3.5}Bi_{2.1}, 4-Gd_{0.8}Sb_{0.6}Nd_{3.2}Bi_{2.4} 5-Gd_{2.8}Sb_{2.1}Tb_{1.2}Bi_{0.9}, 6-Gd_{3.2}Sb_{2.4}Yb_{0.8}Bi_{0.9}.

линейно.

На рис. 2. в качестве примера приведены температурные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. некоторых твердых растворов.

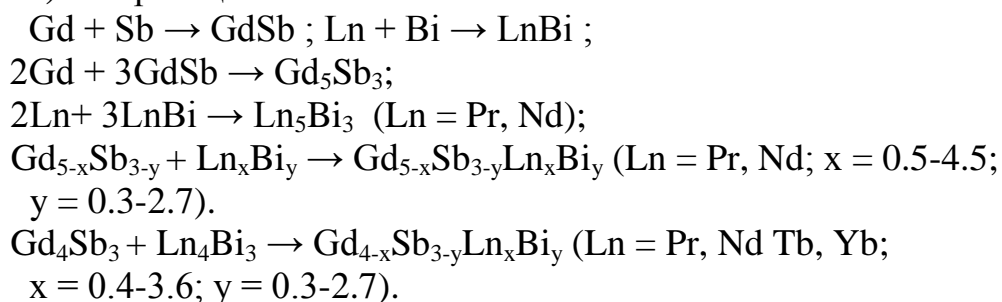
3.3. Обсуждение результатов

Одна из главных причин малоизученности сплавов и соединений РЗЭ с сурьмой и висмутом, с нашей точки зрения, заключается в трудности получения чистых и гомогенных препаратов. Синтез сплавов и соединений на основе РЗЭ сопряжен с рядом технологических особенностей. Во-первых, РЗЭ при комнатной температуре могут взаимодействовать с кислородом воздуха. Поэтому с целью предотвращения возможного окисления РЗЭ, операция по их измельчению и взятию навесок должны проводиться в условиях вакуума или в инертной среде. Во-вторых, жесткие требования предъявляются к материалу, из которого изготавливаются тигли для проведения взаимодействия РЗЭ с сурьмой. Материал тигля не должен взаимодействовать с исходными компонентами – РЗЭ, сурьмой, висмутом и продуктом реакции. Этому требованию отвечают тигли, изготовленные из молибдена, тантала или вольфрама. В-третьих, поскольку давление паров сурьмы и висмута при высоких температурах достаточно высокое, при проведении синтеза не исключается возможность их испарения из зоны реакции. Это может привести к изменению химического состава продуктов реакции.

Исследование процесса прямого взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом, при образовании твердых растворов Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y (Ln = Pr, Nd) и Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb), показало, что при относительно низких

температурах синтеза в составе продуктов взаимодействия преобладают моноантимониды – LnSb , висмутиды - LnBi ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb}$) и свободные РЗЭ. По мере роста температуры в составе продуктов взаимодействия наблюдается исчезновение моноантимонидов и появление антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$), Ln_4Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Yb}$), а также твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$) и $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$).

Таким образом, проведенные исследования указывают на поэтапный процесс прямого взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом при образовании твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$) и $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$) по реакциям:



Основываясь на результатах, полученных при исследовании взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом, нами разработаны два способа получения твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$); и $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$):

- прямым взаимодействием РЗЭ, сурьмы и висмута;
- посредством заранее синтезированных антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$) и Ln_4Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$).

Следует отметить, что в процессе получения твердых растворов предпочтение нами было отдано второму способу.

Сопоставление исследованных диаграмм состояния систем $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$) и $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$) показывает их однотипность. Во всех системах образуются непрерывные твердые растворы типа $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$), кристаллизующихся в гексагональной сингонии типа Mn_5Si_3 и $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$), кристаллизующихся в кубической сингонии типа анти- Th_3P_4 .

Образование в металлических системах твердых растворов определяется в основном следующими факторами: геометрическим, включающий размерный и структурный фактор, и электрохимическим.

Размерный фактор – фактор Юм-Розери в том случае способствует образованию твердых растворов, если атомные радиусы компонентов разнятся менее чем на 13-14%. Структурный фактор требует подобия или близость строения кристаллических структур компонентов. По требованию электрохимического фактора при образовании твердых растворов разность электроотрицательности исходных компонентов не должна превышать 0,6 единиц.

С нашей точки зрения, образование твердых растворов в системах

$Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) определяют два фактора - размерный и структурный. Атомные радиусы РЗЭ разнятся не более чем на 1-7 %, что способствует образованию твердых растворов замещения. Структурный фактор также благоприятствует образованию твердых растворов, поскольку исходные компоненты - Gd_5Sb_3 , Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), Gd_4Sb_3 , Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), как и твердые растворы $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), кристаллизуются в одной и той же сингонии - гексагональной типа Mn_5Si_3 , и кубической типа анти- Th_3P_4 , соответственно.

Влияние электрохимического фактора на образование твердых растворов, по-видимому, можно не учитывать по той причине, что они образуются от одного и того же типа соединений - Gd_5Sb_3 , Ln_5Bi_3 и Gd_4Sb_3 , Ln_4Bi_3 .

Исследованием электрофизических свойств антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) и твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) установлено, что им свойственна металлическая проводимость, о чем свидетельствуют значения удельного электросопротивления и термо-Э.д.с как при комнатной, температуре, так и линейное изменение этих свойств в диапазоне 298-773 К.

Выявлено, что электропроводность твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln=Pr, Nd$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) близка к электропроводности антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$), но меньше электропроводности самих РЗЭ. При этом электропроводность Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) и твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$), $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$) 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 $^{-1} \cdot$ м $^{-1}$).

Относительно низкую электропроводность, проявляемую антимонидами Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидами Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), Ln_4Bi_3 ($Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$) и твердыми растворами $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$), $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$), в диссертационной работе объясняется вкладом магнитной составляющей удельного электросопротивления в общее удельное электросопротивление и влиянием химической связи.

О металлическом характере проводимости твердых растворов свидетельствуют и их концентрационные зависимости микротвердости, которые описываются кривыми с максимумами, приходящими на составы, содержащие 20 мол.% Pr_5Bi_3 , 40 мол.% Nd_5Bi_3 , 30 мол.% Pr_4Bi_3 , 35 мол.% Nd_4Bi_3 , 40 мол.% Tb_4Bi_3 и 20 мол.% Yb_4Bi_3 .

Согласно литературным данным, указанный характер изменения микротвердости свойствен всем металлическим системам, где образуется ряд непрерывных твердых растворов. Объясняется это усилением жесткости кристаллической решетки твердых растворов за счет сокращения межатомных расстояний в их кристаллической решетке. Так, если в висмутидах Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$) длина связей Pr-Pr, Nd-Nd, Gd-Gd, Tb-Tb и Yb-Yb составляет

0.364, 0.362, 0.356, 0.352 и 0.385 нм соответственно, то в структуре твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$), $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) дисперсия длины этих связей составляет до двух процентов. Кроме того, в структуре твердых растворов жесткость кристаллической решетке могут придать и связи $Ln-Sb$ и $Ln-Bi$. В среднем длина связи $Ln-Sb$ и $Ln-Bi$ в твердых растворах изученных систем составляет 0,302 и 0.308 нм соответственно. По-видимому, максимальное влияние связей на жесткость кристаллической решетки твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$), $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) приходится на твердые растворы, содержащие 20 мол.% Pr_5Bi_3 , 40 мол.% Nd_5Bi_3 , 30 мол.% Pr_4Bi_3 , 35 мол.% Nd_4Bi_3 , 40 мол.% Tb_4Bi_3 и 20 мол.% Yb_4Bi_3 .

ГЛАВА 4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$)

4.1. Результаты исследования магнитных свойств антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$)

Молярную магнитную восприимчивость (χ_m) антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) исследовали в диапазоне температур 298-773 К.

Результаты исследования показали, что во всем изученном диапазоне температур указанные антимониды и висмутиды проявляют парамагнитные свойства. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости антимонидов и висмутидов, во всем исследованном диапазоне температур, подчиняется закону Кюри-Вейсса.

Значения молярной магнитной восприимчивости при комнатной температуре и парамагнитной температуры Кюри (θ_p), определенной экстрапо-

Таблица 1
Магнитные характеристики антимонидов и висмутидов РЗЭ

Антимониды и висмутиды	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	θ_p , К	$\mu_{эфф.} \times 10^{24}$ А·м ²
Gd_5Sb_3	237575.7	265	73.45
Gd_4Sb_3	124241.2	235	73.2
Pr_5Bi_3	5473.6	13	32.73
Nd_5Bi_3	7897.2	84	34.03
Pr_4Bi_3	5261.3	11	32.18
Nd_4Bi_3	6735.5	56	33.48
Tb_4Bi_3	74977.0	130	89.0
Yb_4Bi_3	6383.0	16	35.14

ляцией линейной части зависимости $1/\chi_m - T$ к оси температур, представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, среди изученных антимонидов и висмутидов РЗЭ наиболее высокую температуру Кюри показывают Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 и Tb_4Bi_3 . При этом эффективные магнитные моменты ($\mu_{эфф.}$) ионов РЗЭ антимонидов и висмутидов оказались близки к таковым, вычисленным по правилу Хунда для свободного трехзарядного иона РЗЭ.

Результаты исследования магнитных свойств твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln=Pr, Nd$; $x=0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) свидетельствуют о том, что они как антимониды Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутиды Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), также проявляют парамагнитные свойства. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости указанных твердых растворов во всем исследованном диапазоне концентраций следует закону Кюри-Вейсса.

Для примера на рис. 3. приведена зависимость $1/\chi_m - T$ твердых растворов $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) диапазона температур 298-773 К. Установлено, что значения θ_p твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) во всем диапазоне концентраций выше, чем θ_p , соответствующих им висмутидов Ln_4Bi_3 ($Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$) (табл.2).

Значения парамагнитных температур Кюри твердых растворов $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$, содержащих 10 и 20 мол.% Tb_4Bi_3 оказались больше, чем θ_p Gd_4Sb_3 , а в остальном диапазоне концентраций больше, чем θ_p Tb_4Bi_3 (табл.2).

4.2. Обсуждение результатов

Результаты исследования магнитных свойств антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$), и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) показали, что они проявляют близкие магнитные свойства.

Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости антимонидов, висмутидов и твердых растворов указанных систем в диапазоне 298 – 773 К следует закону Кюри-Вейсса, характерного парамагнитным веществам.

Согласно существующей теории, магнетизм РЗЭ устанавливается под действием косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости, так называемым взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ). Сущность теории РККИ заключается в следующем. В РЗЭ расстояния между 4f-оболочками соседних атомов слишком велики для того, чтобы в них установилось прямое обменное взаимодействие. Средний радиус 4f-оболочки составляет приблизительно 1/10 межатомного расстояния. При этом взаимодействие 4f-электронов осуществляется посредством поляризации s и p электронов проводимости, вызванного спином 4f-электрона.

Учитывая близкие магнитные свойства антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$), $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb,$

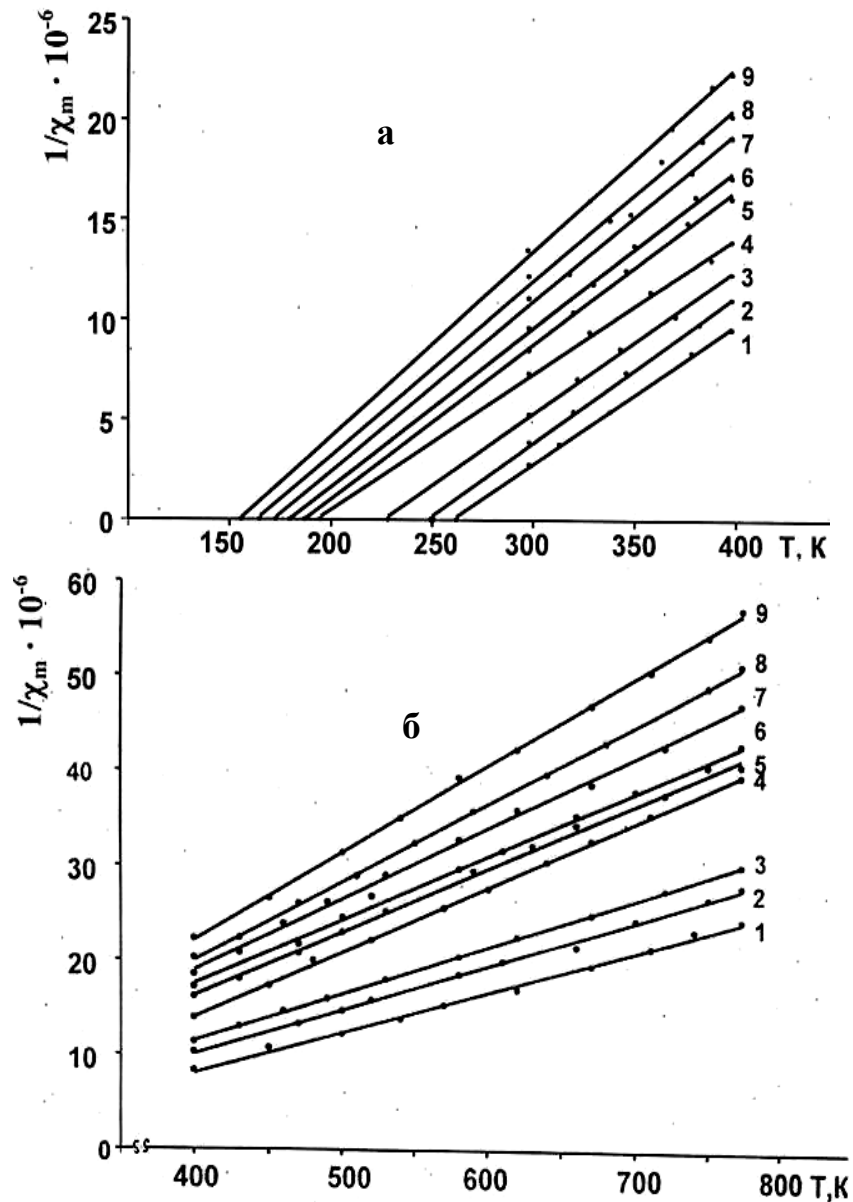


Рис. 3. Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xViy$, содержащих (1)-10, (2)-20, (3)-30, (4)-40, (5)-50, (6)-60, (7)-70, (8)-80, (9)- 90 мол.% Tb_4Bi_3 , в диапазоне 298-400 К (а) и 400-773 К (б).

Уб) и РЗЭ, можно констатировать, что магнитный порядок в них, также как и в чистых РЗЭ, устанавливается взаимодействием РККИ. В пользу этого аргумента свидетельствует линейное изменение парамагнитной температуры Кюри твердых растворов, являющейся мерой энергии обменного взаимодействия от фактора Де Жанна.

Парамагнетизм антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , видимо, в основном обусловлен обменным взаимодействием Gd – Gd, а висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), взаимодействием Ln – Ln (Pr, Nd, Tb, Yb).

Для твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), с нашей точки зрения, обменное взаимо-

Магнитные характеристики твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln=Pr, Nd$)
и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$)

Твердые растворы	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	θ_p, K	$\mu_{эфф.} \times 10^{24}, A \cdot m^2$
1	2	3	4
$Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ($x = 0.5-4.5; y = 0.3-2.7$)			
$Gd_{4.5}Sb_{2.7}Pr_{0.5}Bi_{0.3}$	74021.7	206	68.44
$Gd_{4.0}Sb_{2.4}Pr_{1.0}Bi_{0.6}$	44307.6	168	62.97
$Gd_{3.5}Sb_{2.1}Pr_{1.5}Bi_{0.9}$	30722.8	132	63.75
$Gd_{3.0}Sb_{1.8}Pr_{2.0}Bi_{1.2}$	22960	102	55.64
$Gd_{2.5}Sb_{1.5}Pr_{2.5}Bi_{1.5}$	16347.8	68	50.82
$Gd_{2.0}Sb_{1.2}Pr_{3.0}Bi_{1.8}$	13093.2	62	46.09
$Gd_{1.5}Sb_{0.9}Pr_{3.5}Bi_{2.1}$	11178.8	52	43.49
$Gd_{1.0}Sb_{0.6}Pr_{4.0}Bi_{2.4}$	9230.7	38	40.62
$Gd_{0.5}Sb_{0.3}Pr_{4.5}Bi_{2.7}$	6985.2	26	36.16
$Gd_{5-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_y$ ($x = 0.5-4.5; y = 0.3-2.7$)			
$Gd_{4.5}Sb_{2.7}Nd_{0.5}Bi_{0.3}$	85750.0	218	68.62
$Gd_{4.0}Sb_{2.4}Nd_{1.0}Bi_{0.6}$	60000.0	202	63.06
$Gd_{3.5}Sb_{2.1}Nd_{1.5}Bi_{0.9}$	48623.8	189	60.28
$Gd_{3.0}Sb_{1.8}Nd_{2.0}Bi_{1.2}$	39672.2	176	58.42
$Gd_{2.5}Sb_{1.5}Nd_{2.5}Bi_{1.5}$	31343.2	164	53.78
$Gd_{2.0}Sb_{1.2}Nd_{3.0}Bi_{1.8}$	25704.2	156	50.07
$Gd_{1.5}Sb_{0.9}Nd_{3.5}Bi_{2.1}$	18239.0	139	44.51
$Gd_{1.0}Sb_{0.6}Nd_{4.0}Bi_{2.4}$	15057.4	124	42.66
$Gd_{0.5}Sb_{0.3}Nd_{4.5}Bi_{2.7}$	11458.3	106	38.95
$Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ($x = 0.4-3.6; y = 0.3-2.7$)			
$Gd_{3.6}Sb_{2.7}Pr_{0.4}Bi_{0.3}$	68600	198	68.62
$Gd_{3.2}Sb_{2.4}Pr_{0.8}Bi_{0.6}$	52608.2	158	64.73
$Gd_{2.8}Sb_{2.1}Pr_{1.2}Sb_{0.9}$	34151.0	139	61.1
$Gd_{2.4}Sb_{1.8}Pr_{1.6}Bi_{1.2}$	26021.5	112	57.5
$Gd_2Sb_{1.5}Pr_2Bi_{1.5}$	20200	98	52.67
$Gd_{1.6}Sb_{1.2}Pr_{2.4}Bi_{1.8}$	16203.7	82	49.05
$Gd_{1.2}Sb_{0.9}Pr_{2.8}Bi_{2.1}$	12110.7	69	43.68
$Gd_{0.8}Sb_{0.6}Gd_{3.2}Bi_{2.4}$	10406.5	52	42.0
$Gd_{0.4}Bi_{0.3}Pr_{3.6}Bi_{2.7}$	7443.6	32	37.0
$Gd_{4-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_y$ ($x = 0.4-3.6; y = 0.3-2.7$)			
$Gd_{3.6}Sb_{2.7}Nd_{0.4}Bi_{0.3}$	57327.5	182	67.60
$Gd_{3.2}Sb_{2.4}Nd_{0.8}Bi_{0.6}$	41142.8	158	62.97
$Gd_{2.8}Sb_{2.1}Nd_{1.2}Sb_{0.9}$	33552.6	146	59.26
$Gd_{2.4}Sb_{1.8}Nd_{1.6}Bi_{1.2}$	29512.1	134	57.68
$Gd_2Sb_{1.5}Nd_2Bi_{1.5}$	22727.2	122	52.40

1	2	3	4
Gd _{1.6} Sb _{1.2} Nd _{2.4} Bi _{1.8}	19021.7	114	49.05
Gd _{1.2} Sb _{0.9} Nd _{2.8} Bi _{2.1}	14897.0	104	44.51
Gd _{0.8} Sb _{0.6} Nd _{3.2} Bi _{2.4}	11428.5	88	40.6
Gd _{0.4} Bi _{0.3} Nd _{3.6} Bi _{2.7}	8964.0	76	36.16
Gd _{4-x} Sb _{3-y} Tb _x Bi _y (x = 0.4-3.6; y = 0.3-2.7)			
Gd _{3.6} Sb _{2.7} Tb _{0.4} Bi _{0.3}	184939.5	255	74.0
Gd _{3.2} Sb _{2.4} Tb _{0.8} Bi _{0.6}	174002.0	250	75.70
Gd _{2.8} Sb _{2.1} Tb _{1.2} Sb _{0.9}	174002.0	228	76.90
Gd _{2.4} Sb _{1.8} Tb _{1.6} Bi _{1.2}	87378.6	195	78.6
Gd ₂ Sb _{1.5} Tb ₂ Bi _{1.5}	84909.0	187	80.5
Gd _{1.6} Sb _{1.2} Tb _{2.4} Bi _{1.8}	83556.0	180	81.6
Gd _{1.2} Sb _{0.9} Tb _{2.8} Bi _{2.1}	82432.8	173	84.2
Gd _{0.8} Sb _{0.6} Tb _{3.2} Bi _{2.4}	80890.2	165	86.06
Gd _{0.4} Bi _{0.3} Tb _{3.6} Bi _{2.7}	79031.6	156	88.0
Gd _{4-x} Sb _{3-y} Yb _x Bi _y (x = 0.4-3.6; y = 0.3-2.7)			
Gd _{3.6} Sb _{2.7} Yb _{0.4} Bi _{0.3}	49428.5	158	69.0
Gd _{3.2} Sb _{2.4} Yb _{0.8} Bi _{0.6}	37650.6	132	65.56
Gd _{2.8} Sb _{2.1} Yb _{1.2} Sb _{0.9}	27704.0	102	61.1
Gd _{2.4} Sb _{1.8} Yb _{1.6} Bi _{1.2}	21962.6	84	56.84
Gd ₂ Sb _{1.5} Yb ₂ Bi _{1.5}	17391.3	68	52.40
Gd _{1.6} Sb _{1.2} Yb _{2.4} Bi _{1.8}	14856.0	55	49.89
Gd _{1.2} Sb _{0.9} Yb _{2.8} Bi _{2.1}	13089.0	45	47.76
Gd _{0.8} Sb _{0.6} Yb _{3.2} Bi _{2.4}	11547.3	36	45.62
Gd _{0.4} Bi _{0.3} Yb _{3.6} Bi _{2.7}	9784.7	26	42.75

действие определяется следующими типами взаимодействий между ионами: Gd – Gd, Gd – Ln (Pr, Nd, Tb, Yb). Это вытекает из следующих соображений.

Выявлено, что парамагнитная температура Кюри (θ_p) твердых растворов Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y (Ln = Pr, Nd) и Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb) во всем диапазоне концентраций превышает значения θ_p висмутидов Ln₅Bi₃ (Ln = Pr, Nd), Ln₄Bi₃ (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb) и редкоземельных металлов – Pr, Nd, Yb. При этом θ_p твердых растворов Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y диапазона концентраций 10-20 мас.% Tb₄Bi₃ выше θ_p как Gd₄Sb₃, Tb₄Bi₃, так и Tb. С другой стороны, из табл.2 видно, что в твердых растворах Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y (Ln = Pr, Nd) и Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb) с увеличением концентрации иона гадолиния, θ_p растет, что указывает на превалировании в них обменного взаимодействия по связи Gd – Gd.

Сравнение электрофизических и магнитных свойств РЗЭ (Pr, Nd, Gd, Tb, Yb), антимонидов Gd₅Sb₃, Gd₄Sb₃, Ln₅Bi₃ (Ln = Pr, Nd), Ln₄Bi₃ (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb), твердых растворов Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y (Ln = Pr, Nd), Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y и (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb), исследованных в данной работе, указывает на их близкое сходство. Учитывая это можно предположить, что твердые растворы Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y (Ln = Pr, Nd), Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb), как РЗЭ и

твердые растворы $Gd_{5-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho$), которые при температурах ниже парамагнитной температуры Кюри, испытывают ферри- или ферромагнитное упорядочение, также магнитоупорядочены.

Таким образом, в диссертационной работе решена важная техническая задача. Впервые получены и исследованы новые магнитные материалы - твердые растворы $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), с повышенными магнитными свойствами, по сравнению с исходными компонентами – антимонидом Gd_4Sb_3 и висмутидами Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$).

Полученные результаты по электрофизическим и магнитным свойствам позволяют дать некоторые рекомендации о перспективности практического использования твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$).

Твердые растворы $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) проявляют близкие магнитные свойства с РЗЭ (высокие значения парамагнитных температур Кюри и магнитных моментов). Это дает возможность предположить об использовании указанных твердых растворов в тех областях, где уже применяются РЗЭ, в частности, в качестве наконечников для магнитных сверхпроводящих соленоидов. В криогенной технике для повышения магнитного потока в устройствах, работающих не только при гелиевых температурах, но и при температурах жидкого азота. Твердые растворы можно использовать и как добавки в магнитные материалы для повышения магнитной индукции. Кроме того, твердые растворы $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) по электропроводности занимают промежуточное положение между проводниками и полупроводниками. Поэтому они могут представлять интерес для электронной техники при создании термоэлементов и резисторов.

ВЫВОДЫ

1. Исследованием фазового состава продуктов взаимодействия редкоземельных элементов (Pr, Nd, Gd, Tb, Yb) с сурьмой и висмутом методами рентгенофазового и микроструктурного анализов установлен механизм образования твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$) ($x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$) ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$).

2. Разработаны следующие способы получения твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$) в гомогенном состоянии с воспроизводимыми свойствами: а) прямым взаимодействием исходных компонентов – РЗЭ, сурьмы и висмута; б) с использованием в качестве сурьма- и висмутсодержащих компонентов предварительно синтезированных антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$).

3. По совокупности данных физико-химического анализа построены полные диаграммы состояния систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$). Определено, что данные системы характе-

ризуются однотипностью, с образованием в них непрерывного ряда твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$), кристаллизующихся в гексагональной сингонии типа Mn_5Si_3 и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$), кристаллизующихся в кубической сингонии типа анти- Th_3P_4

4. На основании результатов электрофизических исследований определено, что антимонидам Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидам Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), твердым растворам $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$) характерна металлическая проводимость. Установлена корреляция концентрационной зависимости электрофизических (удельной электропроводности, термо-э.д.с) свойств и микротвердости указанных твердых растворов с соответствующими им диаграммами состояния.

5. На основе антимонидов Gd_5Sb_3 , Gd_4Sb_3 , висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb$) и Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$) разработаны магнитные материалы – твердые растворы $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$). Определены значения их парамагнитных температур Кюри, эффективные магнитные моменты ионов РЗЭ и оценен тип магнитного упорядочения. Выявлено, что магнитный порядок в твердых растворах, как и в самих РЗЭ, устанавливается по механизму обменного взаимодействия ионов РЗЭ.

6. Показана перспективность использования твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$) и $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$) в криогенной и электронной технике.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Убайдов С.О. Некоторые свойства соединений систем $Ln-Sb$ ($Ln = Nd, Sm$). / С.О. Убайдов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев. // Материалы научно-практической конференции «Достижения химической науки и проблемы её преподавания». - Душанбе.: Изд-во Эр-граф, 2007. - С. 149-151.

2. Убайдов С.О. Диаграмма состояния и некоторые физические свойства сплавов системы $Gd_5Sb_3-Pr_5Bi_3$. / С.О. Убайдов, В.Д. Абулхаев, Н.Ш. Холов. // Материалы международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. - Душанбе.: Изд-во ТНУ, 2009. - С. 117-118.

3. Убайдов С.О. Кристаллохимические и физические свойства твердых растворов $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_y$ ($x = 0.5-4.5$; $y = 0.3-2.7$) системы $Gd_5Sb_3-Nd_5Bi_3$. / С.О. Убайдов, В.Д. Абулхаев, Н.Ш. Холов. // Там же. - С. 119-120.

4. Убайдов С.О. Твердые растворы системы $Gd_4Sb_3-Tb_4Bi_3$. / С.О. Убайдов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров. // Материалы республиканской конференции: «Новые теоретические и прикладные исследования химии в высших учебных заведениях Республики Таджикистан». - Душанбе.: Изд-во ТГПУ им. С. Айни, 2010. - С. 99-101.

5. Убайдов С.О. Диаграмма состояния и магнитные свойства твердых растворов системы $Gd_4Sb_3-Nd_4Bi_3$. / С.О. Убайдов, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров. // Там же. - С. 114-116.

6. Убайдов С.О. Твердые растворы системы $Gd_4Sb_3-Pr_4Bi_3$. / **С.О. Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Т. Гулов, Х.Х. Назаров. // Материалы республиканской конференции: «Пути совершенствования технологической подготовки будущих учителей технологии, посвященной «Году образования и технических знаний» и 80-летию образования Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни.-Душанбе.: ГПУ им. С.Айни, 2010. - С. 126-129.

7. Убайдов С.О. Магнитные свойства твердых растворов системы $Gd_5Sb_3 - Nd_5Bi_3$. / **С.О. Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Т. Гулов, Х.Х. Назаров. // Там же. - С. 129-132.

8. Убайдов С.О. Магнитные свойства твердых растворов системы $Gd_4Sb_3-Pr_4Bi_3$. / **С.О. Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов. // Материалы республиканской научной конференции: «Проблемы современной координационной химии», посвященной 60-летию член-корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А.А. - Душанбе.: Изд-во ТНУ, 2011. - С. 16-17.

9. Убайдов С.О. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3-Nd_4Bi_3$. / **С.О. Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов. // Там же. - С. 110-112.

10. Убайдов С.О. Кристаллохимические и некоторые физические свойства твердых растворов системы $Gd_4Sb_3-Tb_4Bi_3$. / **С.О. Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов. // Там же. - С. 113-114.

11. Убайдов С.О. Твердые растворы на основе антимонида гадолиния и висмутида неодима. / **С.О. Убайдов**, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Назаров. // Малый патент Республики Таджикистан. 2010. №ТJ 352. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистана 30 июня 2010 г.

12. Убайдов С.О. Твердые растворы на основе антимонида гадолиния и висмутида празеодима. / **С.О. Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Х.Х. Назаров. // Малый патент Республики Таджикистан. 2010. №ТJ 377. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистана 2 сентября 2010 г.

13. Абулхаев В.Д. Твердые растворы на основе антимонида гадолиния и висмутида иттербия. / В.Д. Абулхаев, **С.О. Убайдов**. // Малый патент Республики Таджикистан. №ТJ 466. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистана 29 сентября 2011 г.

14. Убайдов С.О. Диаграммы состояния и магнитные свойства сплавов системы $Gd_4Sb_3 - Yb_4Bi_3$. / **С.О. Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, М.А. Балаев, И.Н. Ганиев. // Доклады АН РТ. - 2011. - Т. 54. № 5. - С. 376-379.

15. Убайдов С.О. Электрофизические свойства висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln=Pr, Nd$) и Ln_4Bi_3 ($Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$). / **С.О. Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, М.А. Балаев, И.Н. Ганиев. // Известия АН РТ, Отд. физ.-мат., химич. геологич. и технич. наук. - 2011. - № 1 (142). - С. 55-59.

16. Убайдов С.О. Магнетохимические свойства сплавов системы $Gd_4Sb_3-Tb_4Bi_3$. / **С.О. Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, М.А. Балаев, И.Н. Ганиев. // Доклады АН РТ. -2011. - Т. 54. - № 7. - С. 555-559.

17. Убайдов С.О. Синтез и концентрационные зависимости физических свойств твердых растворов системы $Gd_4Sb_3-Nd_4Bi_3$. / **С.О.Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», посвященной 70-летию доктора химических наук, профессора Азизкуловой Онаджон Азизкуловны. - Душанбе.: Изд-во ТНУ, 2011. -С. 149-152.

18. Убайдов С.О. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3-Tb_4Bi_3$. / **С.О.Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов. // Там же. С. 158-162.

19. Убайдов С.О. Магнитные свойства твердых растворов системы $Gd_4Sb_3-Pr_4Bi_3$. / **С.О.Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов. // Там же. - С. 162-166.

20. Убайдов С.О. Электрофизические свойства некоторых твердых растворов систем $Gd_5Sb_3-Ln_5Bi_3$ ($Ln=Pr, Nd$) и $Gd_4Sb_3-Ln_4Bi_3$ ($Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$). / **С.О.Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов. // Там же. - С. 166-171.

21. Убайдов С.О. Твердые растворы системы $Gd_5Sb_3-Pr_5Bi_3$ / **С.О.Убайдов**, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов. // Там же. - С. 171-173.

Разрешено в печать 12.04.2012 г.
Формат 60x841/16. Бумага офсетная 80 г/м².
Объем 1,5 п.л. Тираж 100 экз. Заказ №68

Типография ТГПУ им. Садриддина Айни
г. Душанбе, пр. Рудаки 121

