

2009-61

На правах рукописи

ХОЛОВ НУРМАХМАТ ШАРИФОВИЧ

СПЛАВЫ СИСТЕМ

**$\text{Ln} - \text{Bi}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) и $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$
($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$)**

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 – 2009

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,
кандидат технических наук
Назаров Хайрулло Холназарович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Джураев Тухтасун Джураевич

кандидат технических наук, старший научный сотрудник
Маматов Эргаш Джумаевич

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

Защита состоится «10» июня 2009 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 «29» апреля 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
химических наук

Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ) и их сплавы с другими элементами широко применяются в электровакуумной, электронной, атомной, авиационной, машиностроительной и металлургической промышленности. Применение сплавов и соединений РЗЭ в указанных областях основано на их особых физических свойствах – электрофизических, магнитных, оптических и т.д.

Так, например, ферриты-гранаты и ортоферриты РЗЭ, проявляющие магнитные свойства, применяются как магнитный материал для создания постоянных магнитов, запоминающих и логических устройств, а использование гадолиния и его соединений с германием, силицием и железом, в качестве рабочего тела в магнитных холодильниках, обусловлено подходящей температурой Кюри и довольно значительным магнетокалорическим эффектом.

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

Согласно литературным источникам наиболее полные данные имеются по моновисмутидам РЗЭ. Висмутиды РЗЭ других составов изучены крайне незначительно. Установлено, что Gd_4Bi_3 среди всех известных сплавов и соединений РЗЭ с висмутом, проявляет самую высокую парамагнитную температуру Кюри (340 К) и при низких температурах магнитоупорядочен. Это дает возможность получения в системах $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln -$ ион РЗЭ) твердых растворов с повышенными магнитными свойствами.

Цель работы заключалась в получении сплавов систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$), $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) и разработке на их основе магнитных материалов.

Достижение поставленной цели включало решение следующих основных задач:

- исследование процесса начала взаимодействия Gd_4Bi_3 с Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb$) при образовании твердых растворов состава $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) ($x = 0.4-3.6$);
- разработка способов получения сплавов систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) и твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) ($x = 0.4-3.6$);
- идентификация полученных сплавов систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) и твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) ($x = 0.4-3.6$) физико-химическими методами;
- построение полных диаграмм состояния систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$);
- изучение концентрационных зависимостей удельного электросопротивления, термо-э.д.с. и микротвердости сплавов систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$), твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) ($x = 0.4-3.6$) при комнатной температуре, а также

температурной зависимости удельного электросопротивления, термо-э.д.с. и молярной магнитной восприимчивости в диапазоне 298-773 К.

Научная новизна работы:

- разработаны способы получения сплавов систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) и твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) ($x = 0.4-3.6$);

- построены полные диаграммы состояния систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb), установлена общая закономерность в их строении и образование изоструктурного непрерывного ряда твердых растворов, кристаллизующихся в кубической структуре типа анти-Th₃P₄;

- определены характер проводимости, парамагнитные температуры Кюри, эффективные магнитные моменты ионов РЗЭ, оценен тип магнитного упорядочения сплавов систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) и твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) ($x = 0.4-3.6$);

- разработаны новые магнитные материалы – сплавы и соединения систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb), а также твердые растворы $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) ($x = 0.4-3.6$), обладающие по сравнению с висмутидами Ln_4Bi_3 (Ln = Pr, Nd, Tb), повышенными магнитными свойствами.

Практическая значимость работы:

- полученные сплавы систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) и твердые растворы $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) ($x = 0.4-3.6$) могут быть использованы в криогенной и электронной технике;

- данные по диаграммам состояния систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) физико-химическим, электрофизическим и магнитным свойствам сплавов систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) и твердым растворам $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) ($x = 0.4-3.6$) 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 висмутом при образовании соединений отличных от эквиатного состава и твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) ($x = 0.4-3.6$);

- разработка способов получения сплавов, соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) и твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) ($x = 0.4-3.6$);

- диаграммы состояния систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) и проявляющие в них закономерности;

- результаты исследования электрофизических и магнитных свойств сплавов, соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) и твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) ($x = 0.4-3.6$).

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Республиканской конференции «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработки полезных ископаемых, экологические аспекты развития горнорудной промышленности» (Душанбе, 2005 г.);

Международной конференции «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты» (Душанбе, 2006 г.); II Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2006 г.); научно-практических конференциях, проводимых в Таджикском национальном университете (Душанбе, 2007-2008 г.); Республиканской научно-практической конференции «Инновация-эффективный фактор связи науки с производством» (Душанбе, 2008 г.); Международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвященной 60-летию Таджикского национального университета (Душанбе, 2008 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 6 статей в журнале, рекомендованном ВАК РФ.

Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в постановке задачи исследования, определении путей и методов их решения, 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 130 страницах компьютерного набора, включая 49 рисунков, 21 таблицу, 116 наименований источников литературы и 8 страниц приложений.

ГЛАВА 1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ РЗЭ - ВИСМУТ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТИДОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Из проведенного литературного обзора по диаграммам состояния систем РЗЭ – висмут следует, что наиболее надежные данные получены для систем РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом. Исключение составляет лишь диаграмма Yb – Bi, требующая ее уточнения. Диаграммы состояния РЗЭ цериевой подгруппы с висмутом изучены слабее. Система Eu – Bi не исследована, системы La – Bi, Ce – Bi и Sm – Bi нуждаются в повторном изучении.

Из обзора литературы по кристаллохимии висмутидов следует, что типичными соединениями систем РЗЭ – висмут являются Ln_2Bi , Ln_5Bi_3 , Ln_4Bi_3 , $LnBi$ и $LnBi_2$, кристаллизующиеся в тетрагональной, гексагональной, кубической и ромбической сингонии соответственно. Соединения других типов встречаются реже и известны в основном для европия и иттербия.

Среди висмутидов РЗЭ разных составов, наиболее полно, исследованы физико-химические свойства моновисмутидов. Физико-химические свойства других стехиометрических составов, в частности, составов Ln_2Bi , Ln_5Bi_3 , Ln_4Bi_3 и $LnBi_2$ изучены крайне мало. При этом в научной литературе отсутствуют сведения по исследованию гомогенных сплавов систем систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) и

твердых растворов, образующихся в системах, что являются объектами исследования в данной работе. Причиной тому, по нашему убеждению, является слабая обоснованность методик синтеза гомогенных образцов висмутидов, приведенных в научной литературе. Например, ампульный метод синтеза висмутидов или синтез их путем сплавления компонентов, с присутствиями им недостатками не всегда обеспечивают возможность получения гомогенных и достаточно чистых сплавов и индивидуальных соединений.

Что касается химических свойств висмутидов РЗЭ, то они, по сравнению с физическими свойствами, изучены крайне мало. Это можно объяснить тем, что исследователи с целью поиска новых материалов придают особое значение, именно, изучению физических свойств сплавов и соединений на основе РЗЭ.

Главная задача данной диссертационной работы - синтез и исследование электрофизических и магнитных свойств сплавов систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) и твердых растворов, образующихся в системах $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$), с целью получения новых магнитных материалов.

ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМ $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) И $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$)

2.1. Синтез сплавов систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$)

Как показали опыты, неправильная постановка синтеза сплавов РЗЭ с висмутом может вызвать следующие отрицательные явления: спекание, оплавление, испарение исходных компонентов из зоны реакции или их окисление.

С учетом сказанного, нами разработан метод получения сплавов и соединений систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) путем прямого взаимодействия РЗЭ и висмута в герметизированных тиглях из молибдена. Преимущество данного метода заключается в том, что он позволяет получать сплавы в одну стадию и, главное, до проведения физико-химических исследований исключается какой-либо их контакт с воздухом.

При синтезе сплавов указанных систем и твердых растворов в качестве исходных компонентов использовали дистилляты РЗЭ (ТУ 48-1303-173-76) и висмут марки ОСЧ 11-4 (ТУ 05-159-69).

Сплавы получали следующим образом. Рассчитанные количества исходных компонентов - РЗЭ (Pr, Nd, Gd, Tb) и висмута (массой 8-10 г.) смешивали, спрессовывали в цилиндрический штабик и помещали в герметизированный молибденовый тигель. Затем, с целью предотвращения активного взаимодействия РЗЭ с висмутом, тигель с образцом медленно нагревали (со скоростью 2.5 К/мин) от комнатной до температуры начала взаимодействия компонентов (573-713 К) и при этой температуре выдерживали 2-3 ч. После чего нагрев продолжали со скоростью 5-10 К/мин. до достижения оптимальной температуры синтеза (923-1723 К), при которой тигель с веществом выдерживали

2.5-4 ч. и затем охлаждали (со скоростью 10 К/мин.) до комнатной температуры.

Гомогенность синтезированных сплавов контролировали рентгенофазовым и микроструктурным анализом.

Исследования, проведенные по синтезу показали, что висмутиды отличные от эквИАтомного состава, в частности, состава Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) можно надежно получать и с применением в качестве висмута и РЗЭ содержащего компонента предварительно синтезированных моновисмутидов. Для этого порошок предварительно синтезированного моновисмутиды по вышеуказанной методике и РЗЭ в виде мелкой стружки, взятых в соотношении 57.14 ат.% РЗЭ и 42.86 ат.% Bi (массой 8-10 г.), тщательно перемешивали, спрессовывали в цилиндрический штабик, помещали в герметизированный молибденовый тигель и подвергали нагреванию.

Оптимальная температура синтеза висмутидов Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$) составляла 1523 ± 50 К, а Ln_4Bi_3 ($Ln = Gd, Tb$) 1673 ± 50 К. При этом время выдержки тигля с веществом при указанных температурах составляло 3-4 часа.

2.2. Синтез твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$)

Для определения оптимальных условий синтеза твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) ($x = 0.4-3.6$) методами ДТА и РФА был изучен процесс взаимодействия РЗЭ с висмутом. ДТА подвергали спрессованную в штабик смесь стружек РЗЭ (Gd, Pr, Gd, Nd, Gd, Tb) и висмута, отвечающую определенному стехиометрическому соотношению компонентов. ДТА осуществляли на установке ВДТА- 8МЗ в среде гелия марки ВЧ со скоростью нагрева 2.5-5 град/мин.

Установлено, что температура начала взаимодействия РЗЭ с висмутом не зависит от соотношения исходных компонентов. На всех термограммах наблюдаются один эндо- и два экзоэффекта. Эндоэффект на термограммах, относится к плавлению висмута, а два остальных к активному взаимодействию (Gd, Pr), (Gd, Nd) и (Gd, Tb) с висмутом.

По данным рентгенофазового анализа в диапазоне температур 545-723 К продукты взаимодействия РЗЭ с висмутом содержали висмутиды Ln_2Bi_3 , Ln_4Bi_3 и $LnBi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$), что свидетельствует о сложном процессе взаимодействия РЗЭ с висмутом. При этом начало образования твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$), в продуктах взаимодействия РЗЭ с висмутом, зафиксировано в диапазоне температур 1123-1173 К.

Опытами, проведенными нами по синтезу твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$), выявлено, что их можно получить прямым взаимодействием РЗЭ с висмутом или посредством предварительно синтезированных висмутидов Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$). Первым методом твердые растворы указанных систем получали следующим образом: навеску массой 5-8 г., состоящей из РЗЭ и висмута в виде мелкой стружки определенного стехиометрического состава, тщательно

перемешивали, а затем спрессовывали в цилиндрический штабик и помещали в герметизированный молибденовый тигель. После чего тигель с веществом подвергали постадийному нагреванию со скоростью 2.5-5 град./мин. до оптимальной температуры (1573-1673 К) и при этом выдерживали 3-4 часа.

При синтезе твердых растворов систем Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb$) вторым методом в качестве исходных компонентов использовали предварительно синтезированные висмутиды Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) по вышеприведенной методике. Для получения твердых растворов порошок Gd_4Bi_3 и одного из висмутидов Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb$), взятых в определенных соотношениях (масса навески до 10 г.), перемешивали, спрессовали в цилиндрический штабик, помещали в герметизированный тигель и подвергали нагреванию со скоростью 80 град./мин. до оптимальной температуры (1573-1673 К) с последующей выдержкой 2.5 \pm 0.5 ч. Затем тигель с образцом охлаждали до комнатной температуры, также со скоростью 80 град./мин.

В работе приведены кристаллохимические характеристики синтезированных сплавов систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) и твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) ($x = 0.4-3.6$).

2.3. Методы физико-химических исследований

Дифференциальный термический анализ (ДТА).

ДТА сплавов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) проводили на установке ВДТА-8МЗ 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. Точность измерения температуры составляла $\pm 1\%$ от измеряемой величины.

Рентгенофазовый анализ (РФА).
РФА сплавов выполняли на дифрактометре «ДРОН-2» с использованием отфильтрованного (фильтр -Ni) $CuK\alpha$ излучения. Погрешность в определении значений параметра элементарной ячейки сплавов и соединений составляла $\pm 0,0005$ нм.

Микроструктурный анализ (МСА) и измерение микротвердости.
МСА подвергали литые образцы. Микроструктуру образцов изучали на микроскопе «НЕОФОТ-21», а их микротвердость на микротвердомере ПМТ-3 по стандартной методике.

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

Измерение удельного электросопротивления и термо-э.д.с.
Измерения удельного электросопротивления и термо-э.д.с. образцов в диапазоне 298-773 К 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 ± 2.5 , а термо-э.д.с. $\pm 2\%$.

Исследование магнитной восприимчивости.

Молярную магнитную восприимчивость образцов исследовали в диапазоне температур 298-773 К на установке, работающей по принципу маятниковых весов, в магнитных полях 159-397 кА/м. Относительная погрешность измерений магнитной восприимчивости составляла $\pm 3\%$.

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$)

3.1. Результаты исследования электрофизических свойств сплавов и соединений систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$)

В данном разделе диссертационной работы приводятся

результаты исследования температурной и концентрационной зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. сплавов и соединений систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$). Установлено, что температурные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. соединений систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) в диапазоне температур 298-773 К изменяются линейно и качественно не отличаются друг от друга. Для примера на рис. 1 приведена температурная зависимость удельного электросопротивления соединений системы $Nd - Bi$ в диапазоне температур 298-773 К.

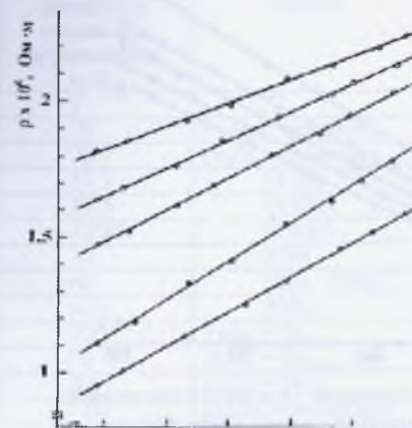


Рис. 1. Температурная зависимость удельного электросопротивления висмутидов: 1- Nd_3Bi , 2- Nd_3Bi_3 , 3- Nd_4Bi_3 , 4- $NdBi$, 5- $NdBi_2$, в

результаты исследования концентрации удельного электросопротивления и термо-э.д.с. сплавов и соединений при комнатной температуре коррелируют с диаграммами состояния систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$), поскольку кривые концентрационной зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. испытывают аномалии в точках, соответствующим химическим соединениям данных систем.

Удельное электросопротивление и термо-э.д.с. сплавов и соединений системы $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) в диапазоне концентраций 0-100 ат.% Bi изменяются в пределах $(0.60-2.89) \cdot 10^{-6}$, $(0.62-1.82) \cdot 10^{-6}$, $(1.09-7.46) \cdot 10^{-6}$, $(0.95-6.68) \cdot 10^{-6}$ Ом·м и (-2.0) - (-55) , (-2.2) - (-55) , (-1.2) - (-55) , (-0.98) - (-55) мкВ/К соответственно.

3.2. Результаты исследования магнитных свойств сплавов и соединений систем Ln - Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb)

Молярную магнитную восприимчивость (χ_m) сплавов и соединений систем Ln - Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) исследовали в диапазоне температур 298-773 К. Результаты исследования, показали, что во всем изученном диапазоне температур указанные сплавы и соединения систем Ln - Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) проявляют парамагнитные свойства. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости сплавов указанных систем во всем исследованном диапазоне температур подчиняется закону Кюри-Вейсса.

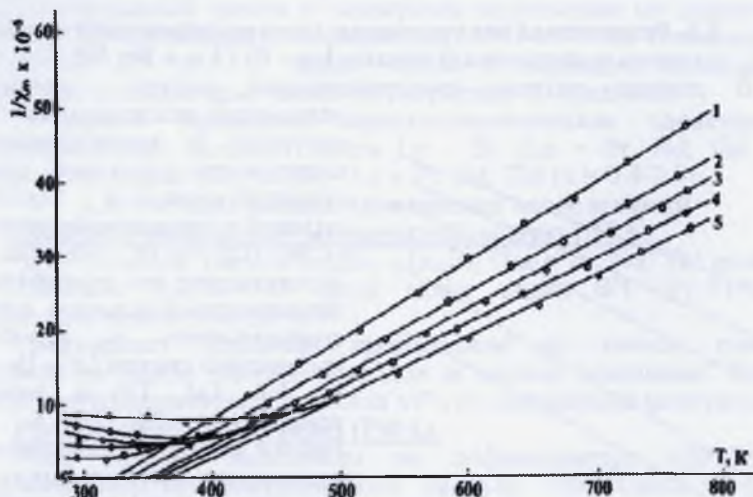


Рис. 2. Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Gd - Bi (ат.% Bi): 1-10, 2-20, 3-30, 4-37.5 (Gd_3Bi_3), 5-42.86 (Gd_4Bi_3) в диапазоне температур 298-773 К.

Исключение составляют лишь сплавы диапазона концентраций 10-42.86 ат.% Bi системы Gd - Bi, температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости которых в диапазоне температур 298-498 К не подчиняется закону Кюри-Вейсса (рис. 2).

Значения молярной магнитной восприимчивости при комнатной температуре и парамагнитной температуры Кюри (θ_p) сплавов и соединений систем Ln - Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb), определенной экстраполяцией линейной части зависимости $1/\chi_m - T$ к оси температур представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, среди сплавов системы Pr - Bi наибольшее значение молярной магнитной восприимчивости и парамагнитной температуры Кюри показывает соединение Pr_3Bi_3 , а в системе Nd - Bi, как и в системе Pr - Bi, с уменьшением концентрации

висмута в сплавах наблюдается увеличение значений парамагнитных температур Кюри. При этом парамагнитная температура Кюри сплавов диапазона 10-80 ат.% Bi больше θ_p чистого неодима (10 К).

Для сплавов системы Gd - Bi диапазона концентраций 10-42.86 ат.% Bi наблюдается рост парамагнитной температуры Кюри, которая больше, чем θ_p чистого гадолиния. При этом в системе Tb - Bi наибольшее значение парамагнитной температуры Кюри показывает сплав, содержащий 10 ат.% Bi.

По данным магнитных измерений рассчитаны эффективные моменты ионов РЗЭ.

Таблица 1.

Магнитные характеристики сплавов и соединений систем Ln - Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) при 298 К

Содержание висмута в сплавах и соединениях, ат. %.	Фазовый состав	$\chi_m \times 10^4$ при 298 К	θ_p , К	$\mu_{\text{эфф}} \times 10^{24}$, А·м ²
1	2	3	4	5
10	Pr ₂ Bi + эвтектика	5903	5	33.01
20	Pr ₂ Bi + эвтектика	6091.2	10	33.20
33.3	Pr ₃ Bi	6275.8	12	33.57
37.5	Pr ₅ Bi ₃	6539.3	13	34.22
42.86	Pr ₄ Bi ₃	5962	11	32.73
50	PrBi	5685	8	32.18
60	PrBi + PrBi ₂	4886.2	6	29.95
66.6	PrBi ₂	4458.6	5	28.65
70	PrBi ₂ + Bi _{ТВ.П}	3989.4	4	27.17
80	PrBi ₂ + Bi _{ТВ.П}	3008.8	3	23.64
90	PrBi ₂ + Bi _{ТВ.П}	1498.4	2	16.69
10	Nd ₂ Bi + эвтектика	6913.8	62	33.48
20	Nd ₂ Bi + эвтектика	7038.2	68	33.38
33.3	Nd ₃ Bi	7510.7	78	33.66
37.5	Nd ₃ Bi ₃	7299.2	72	33.66
42.86	Nd ₄ Bi ₃	6801.9	56	33.66
50	NdBi	6451.6	42	33.66
60	NdBi + NdBi ₂	4385.6	28	31.06
66.6	NdBi ₂	3426.8	21	25.5
70	NdBi ₂ + Bi _{ТВ.П}	2986.4	16	24.01
80	NdBi ₂ + Bi _{ТВ.П}	1984.6	11	19.75
90	NdBi ₂ + Bi _{ТВ.П}	1210.04	4	14.74
10	Gd ₅ Bi ₃ + эвтектика	288300	325	73.17
20	Gd ₅ Bi ₃ + эвтектика	204844.7	336	73.17
30	Gd ₅ Bi ₃ + эвтектика	147555.7	350	72.61
37.5	Gd ₅ Bi ₃	127881.6	358	72.7
42.86	Gd ₄ Bi ₃	116180.5	365	73.17
50	GdBi	35672.1	86	72.15
60	GdBi + Bi _{ТВ.П}	31314.7	60	71.60

1	2	3	4	5
70	GdBi + Bi _{1,8D}	28961.2	54	70.29
80	GdBi + Bi _{1,7D}	28777	48	70.48
90	GdBi + Bi _{1,6D}	28687.8	42	71.13
10	Tb ₅ Bi ₃ +эвтектика	185970	206	92.55
20	Tb ₅ Bi ₃ +эвтектика	130421	178	92.36
30	Tb ₅ Bi ₃ +эвтектика	103529.4	154	92.09
37.5	Tb ₅ Bi ₃	94580.1	142	92.36
42,86	Tb ₄ Bi ₁	85448.2	128	92.36
50	TbBi	76086.9	112	91.81
60	TbBi + Bi _{1,8D}	56279	58	91.25
70	TbBi + Bi _{1,7D}	53049.3	50	90.23
80	TbBi + Bi _{1,6D}	48000	28	89.95
90	TbBi + Bi _{1,5D}	45486.3	16	89.67

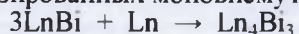
3.3. Обсуждение результатов

Разработан метод получения сплавов и соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) путем прямого взаимодействия РЗЭ и висмута в герметизированных тиглях из молибдена.

Преимущество данного метода заключается в том, что он позволяет надежно получать гомогенные сплавы в одну стадию и главное, до проведения физико-химических исследований, исключается какой-либо их контакт с воздухом. Кроме того, поскольку синтез проводится в герметизированных тиглях без потери массы исходной навески, это исключает необходимость проведения химического анализа полученных сплавов (установлено нами в процессе исследования).

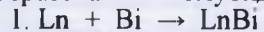
По данным РФА синтезированные сплавы и соединения вышеуказанных систем представляли собой гомогенные препараты, отвечающие по фазовому составу диаграммам состояния систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb).

Установлена возможность получения висмутидов отличных от эквиатного состава, в частности, Ln₄Bi₃ (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) посредством заранее синтезированных моновисмутидов по реакции:



Впоследствии этим методом были синтезированы поликристаллические висмутиды Ln₄Bi₃ (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb).

Таким образом, результаты исследования однозначно указывают на постадийный процесс при образовании висмутидов Ln₄Bi₃ по схеме:



Выявлено, что все висмутиды РЗЭ, отличные от эквиатного состава можно получить, используя в качестве компонента предварительно синтезированного моновисмутида соответствующего РЗЭ.

Исследования электрофизических свойств сплавов и соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) показали, что им характерна металлическая проводимость. Об этом свидетельствуют значения

удельного электросопротивления и термо-э.д.с сплавов и соединений как при комнатной температуре, так и линейное изменение этих свойств в диапазоне 298-773 К.

Установлено, что сплавы и соединения указанных систем по электрической проводимости занимают промежуточное положение между проводниками и полупроводниками. Электропроводность висмутидов систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) колеблется в пределах $1.34 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что на порядок меньше электропроводности самих РЗЭ. Следует отметить, что электропроводность висмутидов систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) оказалась на два порядка меньше электропроводности известных проводников - серебра, меди и алюминия ($6.80 \cdot 10^7$, $6.45 \cdot 10^7$, $4.0 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$).

Относительно низкая электропроводность, проявляемая висмутидами систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb), в диссертационной работе объясняется вкладом магнитной составляющей удельного электросопротивления в общее удельное электросопротивление и влиянием химической связи.

Результаты исследования магнитных свойств сплавов и соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) указывают на их парамагнитную природу.

В диапазоне 298-773 К зависимость $1/\chi_m$ -Т сплавов и соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) следует закону Кюри-Вейсса. Исключение составляют сплавы и соединения системы Gd – Bi, содержащие 10-42.86 % Bi зависимость $1/\chi_m$ -Т которых в диапазоне 298-498 К отклоняется от закона Кюри-Вейсса. По всей видимости до этих температур сплавы указанного состава, возможно, испытывают магнитное упорядочение (ферро- или ферримагнитное).

Среди изученных систем наименьшее значение парамагнитной температуры Кюри показывают сплавы и соединения системы Pr – Bi, а наибольшее - сплавы и соединения систем Ln – Bi (Ln = Gd, Tb). При этом самая высокая парамагнитная температура Кюри свойственна Gd₄Bi₃ (365 К), что характеризует его в исследованном диапазоне температур как сильного парамагнетика.

Установлено, что в тяжелых РЗЭ при определенных температурах образуются сложные магнитные структуры геликоидальные, циклоидальные и синусоидальные. При охлаждении РЗЭ парамагнитное их состояние переходит сначала в антиферромагнитное и при дальнейшем понижении температуры антиферромагнитное состояние сменяется на ферромагнитное, с обычным параллельным (коллинеарным) или непараллельным (неколлинеарным) расположением атомных моментов. Учитывая это можно предположить, что магнитные свойства Gd₄Bi₃, в отличие от Ln₄Bi₃ (Ln = Pr, Nd, Tb), определяются особенностью его магнитной структуры, которую в дальнейшем можно выявить, например, методом нейтронографии.

Исходя из результатов по исследованию магнитных свойств сплавов и соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb), можно констатировать, что магнитный порядок в них, также как и в чистых

РЗЭ, устанавливается под действием косвенного обмена 4f-электронов через электроны проводимости, так называемым взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ). Это подтверждается линейным изменением парамагнитной температуры Кюри сплавов указанных систем, являющейся мерой энергии обменного взаимодействия от фактора Де Жанна.

Сравнение электрофизических и магнитных свойств сплавов и соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) с такими же свойствами празеодима, неодима, гадолия, тербия и соединениями Ln_5Sb_3 (Ln = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho) показывает их близкое сходство, которое проявляется в следующем: во-первых, сплавы и соединения систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) как РЗЭ и Ln_5Sb_3 , по своим электрофизическим свойствам относятся к металлоподобным проводникам; во-вторых, сплавы и соединения систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb), как РЗЭ и Ln_5Sb_3 при комнатной температуре являются парамагнетиками с относительно высокими значениями парамагнитной температуры Кюри. По данным литературы неодим, гадолий, тербий и антимониды Ln_5Sb_3 (Ln = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho) при температурах ниже θ_p испытывают ферри- или ферромагнитное упорядочение. Учитывая близость магнитных свойств РЗЭ, антимонидов Ln_5Sb_3 и сплавов и соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb), можно предположить, что последние при температурах ниже θ_p , также магнитоупорядочены.

ГЛАВА 4. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb)

4.1. Результаты исследования диаграмм состояния систем $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb)

Диаграммы состояния данных систем исследовали методами ДТА, РФА и МСА. Кроме того, для уточнения диаграмм состояния дополнительно были изучены концентрационные зависимости некоторых физических свойств (удельного электросопротивления, термо-э.д.с., пикнометрической плотности и микротвердости) твердых растворов, образующихся в указанных системах.

Сплавы для исследования были приготовлены через каждые 10 мол.% с применением в качестве висмут и РЗЭ содержащего компонента предварительно синтезированных висмутидов Ln_4Bi_3 (Ln = Gd, Pr, Nd, Tb).

Диаграммы состояния системы $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb), построенные по совокупности данных физико-химического анализа сплавов, приведены на рис. 3. Как видно из рисунка, все диаграммы однотипны. Согласно результатам РФА и МСА во всем исследованном диапазоне концентраций образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb), кристаллизующихся как и висмутиды состава Ln_4Bi_3 (Ln = Gd, Pr, Nd, Tb), в кубической структуре

типа анти- Th_3P_4 и плавятся инконгруэнтно. В работе приводятся кристаллохимические характеристики всех полученных твердых растворов $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb), ($x = 0.4-3.6$). Установлена зависимость степени гомогенизации как отожженных, так и плавящихся твердых растворов от температуры синтеза и времени выдержки.

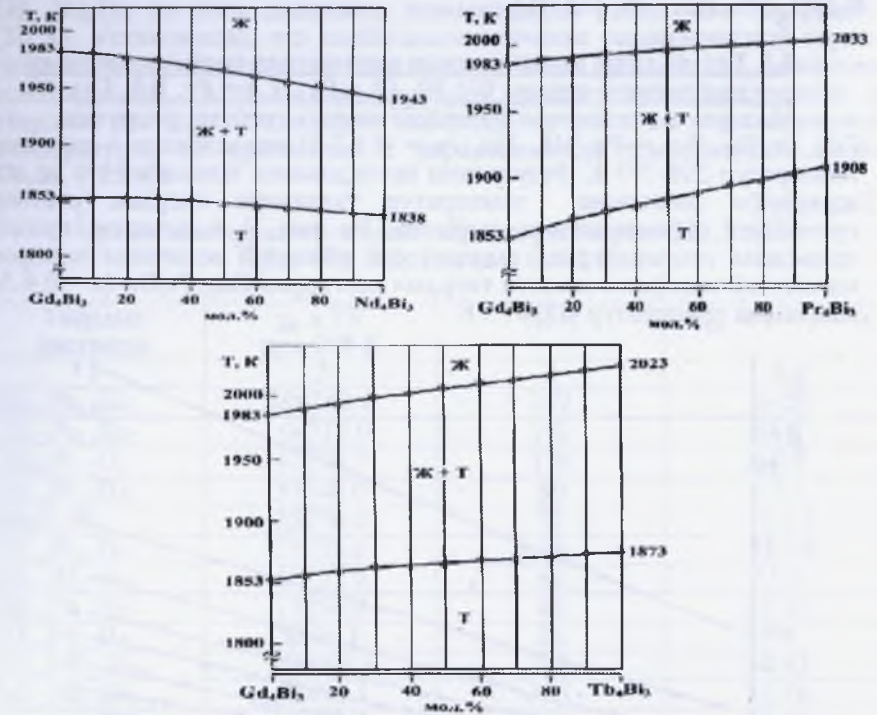


Рис.3. Диаграммы состояния систем $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb).

4.2. Результаты исследования электрофизических свойств твердых растворов систем $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb)

Исследования показали, что концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) ($x = 0.4-3.6$) при комнатной температуре изменяются почти линейно. Это указывает на их корреляцию с диаграммами состояния систем $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb). При этом в диапазоне концентраций 0-100 мол.% Ln_4Bi_3 (Ln = Pr, Nd, Tb) удельное электросопротивление и термо-э.д.с. твердых растворов $\text{Gd}_{4-x}\text{Pr}_x\text{Bi}_3$, $\text{Gd}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Bi}_3$ и $\text{Gd}_{4-x}\text{Tb}_x\text{Bi}_3$, при комнатной температуре, изменяется в пределах $(2.3-7.2) \cdot 10^{-6}$ Ом·м и $(-5.4)-(-6.8)$ мкВ/К, $(2.5-7.2) \cdot 10^{-6}$ Ом·м и $(-3.4)-(-6.8)$ мкВ/К соответственно.

Температурная зависимость удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов в диапазоне температур 298-773 К изменяется также линейно, что характерно для веществ с металлической проводимостью. Термо-э.д.с. во всем диапазоне концентраций и температур имеет отрицательное значение, свидетельствующее об n-типе проводимости твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$).

4.3. Результаты исследования магнитных свойств твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$)

Молярную магнитную восприимчивость твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$), ($x = 0.4-3.6$) исследовали в диапазоне температур 298-773 К. Результаты исследования показали, что во всем изученном диапазоне температур указанные твердые растворы проявляют парамагнитные свойства. На рис. 4 в качестве примера приведена температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $Gd_{4-x}Pr_xBi_3$ ($x = 0.4-3.6$) диапазона температур 400-773 К.

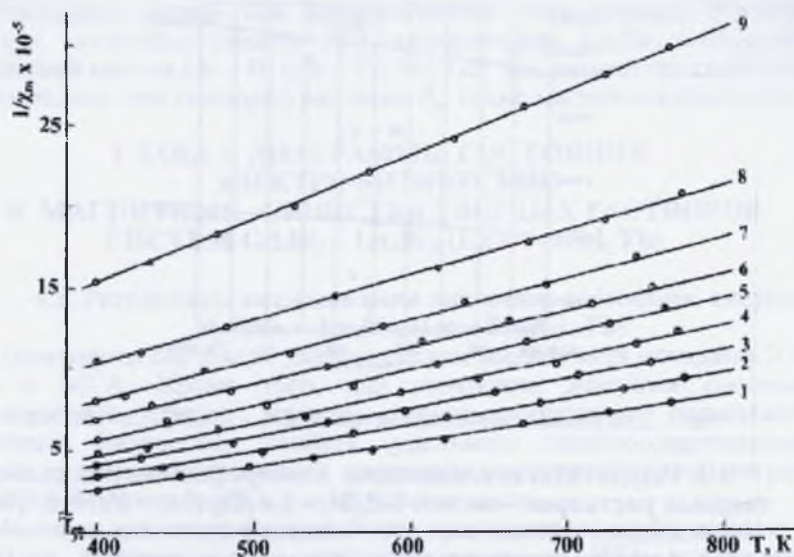


Рис. 4. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $Gd_{4-x}Pr_xBi_3$, содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80 и 9-90 мол.% Pr_3Bi_3 в диапазоне 298-773 К.

Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$), во всем диапазоне температур следует закону Кюри-Вейсса.

Значения молярной магнитной восприимчивости при комнатной температуре, парамагнитной температуры Кюри и значения эффективных магнитных моментов ионов РЗЭ твердых растворов представлены в табл. 2. Из таблицы видно, что θ_p твердых растворов $Gd_{4-x}Pr_xBi_3$ меньше $\theta_p Gd_4Bi_3$ (265 К), но превышают значение $\theta_p Pr_4Bi_3$ (11 К), а парамагнитная температура Кюри всех твердых растворов $Gd_{4-x}Nd_xBi_3$ во всем диапазоне концентраций выше, чем $\theta_p Nd_4Bi_3$ (56 К). Установлено, что наибольшее значение парамагнитной температуры Кюри показывают твердые растворы $Gd_{4-x}Tb_xBi_3$ диапазона концентраций 10-30 мол.% Tb_4Bi_3 . С увеличением содержания в твердых растворах гадолиния наблюдается рост их парамагнитной температуры, по сравнению с парамагнитной температурой Кюри Tb_4Bi_3 (128 К).

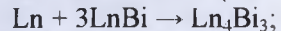
Таблица 2.

Магнитные характеристики твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$), ($x = 0.4-3.6$)

Твердые растворы	$\chi_m \times 10^5$ при 298 К	θ_p , К	$\mu_{эф.} \times 10^{24}$, А·м ²
1	2	3	4
$Gd_{3.6}Pr_{0.4}Bi_3$	106363.6	232	69.55
$Gd_{3.2}Pr_{0.8}Bi_3$	64717.0	192	68.7
$Gd_{2.8}Pr_{1.2}Bi_3$	41728.3	136	68.2
$Gd_{2.4}Pr_{1.6}Bi_3$	31340.0	89	67.1
$Gd_{2.0}Pr_{2.0}Bi_3$	25770.0	72	63.24
$Gd_{1.6}Pr_{2.4}Bi_3$	21025.6	64	58.14
$Gd_{1.2}Pr_{2.8}Bi_3$	18252.0	52	55.6
$Gd_{0.8}Pr_{3.2}Bi_3$	13254.0	46	47.94
$Gd_{0.4}Pr_{3.6}Bi_3$	8816.7	36	39.8
$Gd_{3.6}Nd_{0.4}Bi_3$	108690.5	294	54.62
$Gd_{3.2}Nd_{0.8}Bi_3$	98993.1	253	55.36
$Gd_{2.8}Nd_{1.2}Bi_3$	82438.7	240	57.31
$Gd_{2.4}Nd_{1.6}Bi_3$	65789.4	220	59.44
$Gd_{2.0}Nd_{2.0}Bi_3$	50506.8	190	71.68
$Gd_{1.6}Nd_{2.4}Bi_3$	42551.8	150	65.84
$Gd_{1.2}Nd_{2.8}Bi_3$	35068.2	130	59.72
$Gd_{0.8}Nd_{3.2}Bi_3$	25952.6	110	59.0
$Gd_{0.4}Nd_{3.6}Bi_3$	20950.4	72	57.03
$Gd_{3.6}Tb_{0.4}Bi_3$	102857.1	242	63.06
$Gd_{3.2}Tb_{0.8}Bi_3$	85570.0	219	68.16
$Gd_{2.8}Tb_{1.2}Bi_3$	73645.8	202	69.5
$Gd_{2.4}Tb_{1.6}Bi_3$	64912.2	184	71.4
$Gd_{2.0}Tb_{2.0}Bi_3$	62742.0	174	73.26
$Gd_{1.6}Tb_{2.4}Bi_3$	59259.2	163	74.28
$Gd_{1.2}Tb_{2.8}Bi_3$	52500.0	154	72.33
$Gd_{0.8}Tb_{3.2}Bi_3$	50580.6	143	73.45
$Gd_{0.4}Tb_{3.6}Bi_3$	49447.8	135	74.56

4.4. Обсуждение результатов

Проведенные исследования по синтезу однозначно указывают на поэтапный процесс образования твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) по следующим реакциям:



$$x = 0.4-3.6; y = 0.3-2.7.$$

Установление механизма образования твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) позволило разработать два способа их получения: прямым взаимодействием РЗЭ и висмута, посредством заранее синтезированных висмутидов Ln_4Bi_3 .

Как показали опыты, второй способ получения твердых растворов, по сравнению с первым, имеет ряд преимуществ. Во-первых, поскольку легкоплавкий висмут в процессе синтеза связан в висмутидах Ln_4Bi_3 , это исключает вероятность его испарения из реакционной зоны, а следовательно и изменение химического состава твердых растворов. Во-вторых, использование в качестве компонента висмутидов Ln_4Bi_3 позволяет вести более быстрый нагрев реакционной смеси, и следовательно сократить время синтеза.

Результаты исследования диаграмм состояния систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) указывают на их однотипность. Во всех системах образуются непрерывные твердые растворы типа $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$), плавящихся инконгруэнтно и кристаллизующихся, как и исходные компоненты - Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$), в кубической сингонии типа анти- Th_3P_4 .

Следует отметить, что сопоставление диаграмм состояния систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$), исследованных ранее, показывает их полное сходство. В системах $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ также образуется непрерывный ряд твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$), кристаллизующихся в кубической структуре типа анти- Th_3P_4 . Это объясняется близостью свойств сурьмы и висмута, являющимися электронными аналогами.

Рассмотрены факторы, способствующие образованию в исследованных системах твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$). Этими факторами являются размерный (близость значений радиусов РЗЭ и висмута), а также структурный фактор (подобие кристаллических решеток).

Висмутиды Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) и твердые растворы $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) изоструктурны и кристаллизуются в кубической решетке типа анти- Th_3P_4 .

Исследованием электрофизических твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$), 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 температур 298-773 К. Кроме того, о металлической природе твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) свидетельствует и их концентрационная зависимость микротвердости, которая описывается кривыми с максимумами, приходящимися на составы, содержащие 30 мол.% Pr_4Bi_3 , 40 мол.% Nd_4Bi_3 , 50 мол.% Tb_4Bi_3 .

Указанный характер изменения микротвердости свойствен всем металлическим системам, где образуются непрерывные твердые растворы, что объясняется усилением жесткости кристаллической решетки твердых растворов за счет сокращения межатомных расстояний в их кристаллической решетке. Если в висмутидах Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) длина связей Pr-Pr, Nd-Nd, Gd-Gd и Tb-Tb составляет 0.3662, 0.3657, 0.3622, 0.3585 нм соответственно, то в структуре твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) дисперсия длины этих связей составляет 2-3 процента. Добавим, что жесткость кристаллической решетки твердых растворов может придать и связь Ln-Bi, длина которой в среднем составляет 0.3508 нм. Поэтому не исключено, что максимальное влияние этой связи на жесткость кристаллической решетки твердых растворов приходится именно на твердые растворы, содержащие 30 мол.% Pr_4Bi_3 , 40 мол.% Nd_4Bi_3 и 50 мол.% Tb_4Bi_3 .

Результаты исследования магнитных свойств твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) показали, что они как сплавы и соединения систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) в диапазоне температур 298-773 К проявляют парамагнитные свойства с относительно высокими значениями парамагнитной температуры Кюри (θ_p).

Парамагнитная температура Кюри твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd$) во всем диапазоне концентраций выше θ_p висмутидов Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd$), а также θ_p празеодима и неодима (2,10 К). Парамагнитная температура Кюри твердых растворов системы $Gd_4Bi_3 - Tb_4Bi_3$ (табл. 4.3.) выше θ_p Tb_4Bi_3 , но за исключением твердого раствора, содержащего 10 мол.% Tb_4Bi_3 ниже θ_p тербия (232 К).

Проведенные исследования магнитных свойств твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$) указывают на то, что магнитный порядок в них, как и в сплавах систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$), устанавливается благодаря косвенному обмену 4f-электронов через электроны проводимости, так называемым взаимодействием РККИ.

Относительно высокие значения парамагнитных температур Кюри, проявляемые твердыми растворами систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$), по-видимому, можно объяснить разной энергией обмена связей Gd-Gd, Gd-Ln ($Ln = Pr, Nd, Tb$) Ln-Ln и Ln-Bi в их структуре. Так, рост значений парамагнитной температуры Кюри твердых растворов во всех исследованных системах наблюдается со стороны

Ln_4Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$), что свидетельствует об усилении обменного взаимодействия за счет образования в их структуре связи Gd-Ln ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$). С другой стороны, в твердых растворах максимальное значение парамагнитной температуры Кюри показывают твердые растворы $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$) диапазона концентраций 10-40 мол. % Ln_4Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$). При этом с ростом концентрации празеодима, неодима и тербия парамагнитная температура Кюри твердых растворов убывает. Это указывает на то, что энергия обменного взаимодействия ионов в твердых растворах в основном определяется связью Gd-Gd , поскольку в зависимости от изменения концентрации гадолиния в твердых растворах наблюдается рост или уменьшение значений парамагнитной температуры Кюри.

Следует отметить, что близкие свойства, в частности, магнитные к твердым растворам $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$) проявляют соединения Ln_5Sb_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$), твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) и $\text{Tm}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Sb}_3$, а также $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$), $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$. Указанные соединения и твердые растворы, как и $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$), показывают металлическую проводимость, в обычных условиях парамагнитны, а при низких температурах магнитоупорядочены (ферри- или ферромагнитное упорядочение). Исходя из этого есть все основания предположить, что твердые растворы $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$) при низких температурах, также испытывают магнитное упорядочение – ферри- или ферромагнитное.

Таким образом, в данной диссертационной работе получены и исследованы новые магнитные материалы – твердые растворы $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$) с повышенными магнитными свойствами, по сравнению с исходными компонентами – висмутидами Ln_4Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$).

Анализ полученных данных по электрофизическим и магнитным свойствам сплавов и соединений систем $\text{Ln} - \text{Bi}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$) указывает на перспективность их использования в электронной технике для изготовления термоэлементов и резисторов, а также в криогенной технике в качестве наконечников магнитных сверхпроводящих соленоидов, для повышения магнитного потока в устройствах, работающих при температуре жидкого азота, а также как добавки в магнитные материалы для повышения магнитной индукции.

ВЫВОДЫ

1. Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА), а также исследованием процесса начала взаимодействия редкоземельных элементов с висмутом выявлен механизм образования соединений отличных от эквиатомного состава, в частности, Ln_4Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($x = 0.4-3.6$) систем $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$).

2. Разработаны способы получения сплавов, соединений систем $\text{Ln} - \text{Bi}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$) ($x = 0.4-3.6$) как прямым взаимодействием редкоземельных элементов с висмутом, так и с применением в качестве висмутсодержащего компонента предварительно синтезированных соединений типа LnBi и Ln_4Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$).

3. На основании электрофизических исследований определено, что сплавам, соединениям систем $\text{Ln} - \text{Bi}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) и твердым растворам $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$) характерна металлическая проводимость. Установлена корреляция между концентрационной зависимостью электрофизических (удельное электросопротивление, термо-э.д.с.) свойств сплавов и твердых растворов с соответствующими им диаграммами состояния.

4. По совокупности данных физико-химического анализа построены полные диаграммы состояния систем $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$) и определены общие закономерности в их строении. Данные диаграммы однотипны и характеризуются образованием в них твердых растворов $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$), кристаллизующихся в кубической сингонии типа анти- Th_3P_4 .

5. Получены магнитные материалы – сплавы, соединения, образующихся в системах $\text{Ln} - \text{Bi}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) и твердые растворы $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ систем $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$). Определены значения их парамагнитных температур Кюри, эффективных магнитных моментов ионов редкоземельных элементов, а также оценен тип магнитного упорядочения.

6. Показана перспективность использования сплавов, соединений систем $\text{Ln} - \text{Bi}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$), в криогенной и электронной технике.

**Основное содержание диссертации
изложено в следующих публикациях**

1. Абулхаев В.Д., Холов Н., Аvezов С.К. Концентрационные зависимости электрофизических свойств сплавов системы Gd-Bi //Вестник педуниверситета им. К. Джураева. 2005. С. 32.
2. Холов Н., Абулхаев В.Д. Получение и некоторые физические свойства сплавов и соединений системы тербий-висмут //Сборник материалов республиканской конф. «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработки полезных ископаемых, экологические аспекты развития горнорудной промышленности» Душанбе.: 2005. С. 44-46.
3. Абулхаев В.Д., Холов Н.Ш., Назаров Х.Х. Закономерности, проявляющиеся в строении диаграмм состояния систем **РЗЭ – висмут** //Материалы международной конф. «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты» Душанбе. Дониш.: 2006. С. 113-115.
4. Абулхаев В.Д., Балаев М.А, Холов Н.Ш. Концентрационная зависимость некоторых физических свойства сплавов и соединений системы Pr –Bi // Материалы II международной научн.-практич. конф. «Перспективы развития науки и образования В XXI веке». Душанбе.: Эр-граф. 2006. С. 241-243.
5. Абулхаев В.Д., Балаев М.А, Холов Н.Ш. Магнитные и электрофизические свойства сплавов и соединений системы неодим-висмут //Материалы II международной научн.-практич. конф., «Перспективы развития науки и образования В XXI веке». Душанбе.: Эр-граф. 2006. С. 244-246.
6. Холов Н.Ш., Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н., Назаров Х.Х. Температурная и концентрационная зависимость электрофизических свойств сплавов и соединений системы Nd –Bi //Докл. АН РТ. 2007. Т. 50. № 5. С. 452-456.
7. Холов Н.Ш., Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н., Назаров Х.Х. Электрофизические свойства сплавов и соединений системы Pr-Bi //Известия АН РТ. 2007. № 4 (129) С. 26-30.
8. Холов Н.Ш, Абулхаев В.Д., Назаров Х.Х., Ганиев И.Н. Магнитные и электрофизические свойства сплавов и соединений системы тербий – висмут //Материалы республиканской научн.-практич. конф. «Инновация-эффективный фактор связи науки с производством». Душанбе.: Деваштич. 2008. С. 292-295.
9. Холов Н.Ш, Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н., Назаров Х.Х. Некоторые физические свойства сплавов и соединений системы Gd-Bi //Материалы республиканской научно-практической конференции «Инновация-эффективный фактор связи науки с производством». Душанбе.: Деваштич. 2008. С. 295-299.
10. Холов Н.Ш, Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н., Назаров Х.Х. Синтез, магнитные свойства сплавов и соединений системы Nd-Bi //Докл. АН РТ. 2008. Т. 51. № 3. С. 203-207.

11. Холов Н.Ш, Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н., Назаров Х.Х. Диаграмма состояния и магнитные свойства сплавов системы Nd₄Bi₃-Gd₄Bi₃// Докл. АН РТ. 2008. Т. 51. № 6. С. 436-441.

12. Холов Н.Ш, Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н., Назаров Х.Х. Диаграмма состояния и магнитные свойства твердых растворов системы Gd₄Bi₃ - Tb₄Bi₃// Докл. АН РТ. 2008. Т. 51. № 7. С. 526-531.

13. Холов Н.Ш, Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н., Назаров Х.Х. Синтез и магнитные свойства сплавов системы Gd –Bi// Докл. АН РТ. 2008. Т. 51. № 8. С. 610-614.

14. Холов Н.Ш, Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н., Назаров Х.Х. Синтез, электрофизические и магнитные свойства твердых растворов системы Gd₄Bi₃ – Pr₄Bi₃//Вестник технического университета им. академика М.С. Осими. 2008. № 3. С. 25-29.

15. Холов Н.Ш, Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н., Назаров Х.Х. Магнитные свойства сплавов и соединений системы Pr – Bi// Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвященной «17 годовщине независимости Республики Таджикистан, 1150-летию основоположника таджикско-персидской литературы Абуабдулло Рудаки и году Таджикского языка. Душанбе.: ТНУ. 2008. Ч. 1. С. 47.

16. Холов Н.Ш, Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н., Назаров Х.Х. Диаграмма состояния и некоторые свойства сплавов системы Pr₄Bi₃ - Gd₄Bi₃// Материалы научно-теоретической конференции профессорско преподавательского состава и студентов, посвященной «17 годовщине независимости Республики Таджикистан, 1150-летию основоположника таджикско-персидской литературы Абуабдулло Рудаки и году Таджикского языка. Душанбе.: ТНУ. 2008. Ч. 1. С. 49.

Разрешено к печати 22.04.2009 г.

Сдано в печать 23.04.2009 г.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитур Times New Roman.

Заказ № 06. Тираж 100 экз.

Отпечатано в ООО «Собириён»,
Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки-37.