

2006-154

На правах рукописи

НАЗАРОВ ХАЙРУЛЛО ХОЛНАЗАРОВИЧ

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СИСТЕМ $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$

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 – 2006

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

Научный руководитель: доктор химических наук
Абулхаев Владимир Джалолович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Пулатов Махмуджон Саиджанович
доктор технических наук, профессор
Хакдодов Махмадшариф Махмудович

Ведущая организация: Таджикский Государственный
Национальный Университет, кафедра
физической и коллоидной химии

Защита состоится « 16 » марта 2006 г. в 10⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д 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 « 10 » февраля 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ) и их сплавы с другими элементами периодической системы широко применяются в электровакуумной, электронной, атомной, авиационной, машиностроительной и металлургической промышленности. Применение сплавов и соединений в указанных областях основано на их особых свойствах. В вакуумной технике используется высокая газопоглащаемая способность, в электронной - малая работа выхода электронов и высокие магнитные свойства, в атомной - высокое поглощение тепловых нейтронов, в металлургической промышленности - высокая раскисляющая способность.

Согласно литературным данным, антимониды (соединения РЗЭ с сурьмой) тяжелых РЗЭ, в частности, состава Ln_3Sb_3 и Ln_4Sb_3 при низких температурах проявляют ферро- и ферромагнитные свойства. Исходя из этого, актуальной задачей представляется исследование диаграмм состояния систем $Ln_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$), $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ и изучение магнитных свойств сплавов, образующихся в соответствующих им системах.

Цель работы: разработка магнитных материалов с повышенными магнитными свойствами на основе антимонидов состава Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$).

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

- исследован процесс начала взаимодействия антимонидов Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$) при образовании твердых растворов состава $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$;
- построены полные диаграммы состояния систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$;
- разработаны способы получения твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$, образующихся в изученных системах;
- физико-химическими методами анализов проведена идентификация полученных твердых растворов изученных систем;
- изучены концентрационные зависимости молярной магнитной восприимчивости, удельного электросопротивления, термо-э.д.с., микротвердости при комнатной температуре, а также температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ в диапазоне 298-773 К.

Научная новизна работы:

- разработаны способы получения твердых растворов систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$;
- построены полные диаграммы состояния систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ и выявлена общая закономерность в их строении, которая проявляется в следующем:

изоструктурного ряда твердых растворов замещения;

-установлен характер проводимости, определены значения парамагнитных температур Кюри и тип магнитного упорядочения твердых растворов систем $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$;

- разработаны новые магнитные материалы с повышенными магнитными свойствами.

Практическая значимость работы:

- полученные магнитные материалы – твердые растворы $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ могут найти применение в криогенной технике;

-данные по диаграммам состояния систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$), $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$, физико-химическим, магнитным свойствам твердых растворов являются справочным материалом, и могут быть полезны лицам, занимающимся вопросами неорганической, физической химии и материаловедения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на Республиканской конференции «Достижения в области химии и химической технологии» (Душанбе, 2002 г.), межвузовской научно-практической конференции «Достижения в области металлургии и машиностроении Республики Таджикистан» (Душанбе, 2004 г.), Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2004 г.) и Республиканской конференции молодых ученых Республики Таджикистан (Душанбе, 2004 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 статей и 4 тезиса докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Диссертация изложена на 120 страницах компьютерного набора, включая 37 рисунков, 21 таблицу и 145 наименований источников литературы.

ГЛАВА 1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ P3Э – СУРЬМА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИМОНИДОВ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

Из проведенного литературного обзора следует, что к настоящему времени из шестнадцати возможных диаграмм состояния P3Э с сурьмой изучены четырнадцать. Имеющиеся по ним данные, можно считать достоверными, поскольку некоторые диаграммы $Ln - Sb$ ($Ln = Pr, Nd, Sm, Tm, Yb$) неоднократно изучались разными исследователями.

Согласно обзору литературы по кристаллохимии антимонидов, наиболее типичными соединениями систем P3Э – сурьма являются Ln_2Sb , Ln_3Sb_3 , Ln_4Sb_3 , $LnSb$ и $LnSb_2$, кристаллизующиеся в тетрагональной, гексагональной, кубической и ромбической сингонии соответственно.

Соединения других типов встречаются реже и известны в основном для иттрия, европия, иттербия и лютеция соответственно.

Следует отметить работы по исследованию твердых растворов состава $Gd_{5-x}Ln_xSb_3$, ($Ln = Tb, Dy, Ho$), образующихся в системах $Gd_5Sb_3 - Ln_5Sb_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho$), где впервые установлена их изоструктурность с исходными компонентами – антимонидами Ln_5Sb_3 , кристаллизующихся в гексагональной структуре типа Mn_5Si_3 (пр. групп. $P6_3/mcm$).

Среди работ по исследованию свойств антимонидов P3Э большую часть составляют работы по их физическим свойствам. Химические свойства антимонидов изучены крайне незначительно. Такая диспропорция понятна. Антимониды обладают интересными, а порой даже уникальными физическими свойствами, что обнадеживает исследователей в поиске новых перспективных материалов.

Значительное количество работ по исследованию физических свойств относится к моноантимонидам и некоторым антимонидам состава Ln_5Sb_3 ($Ln = Pr-Sm, Gd-Yb$). Физические свойства антимонидов других составов изучены гораздо меньше. Объясняется это, с нашей точки зрения, слабой обоснованностью методов синтеза гомогенных и достаточно чистых образцов антимонидов, приведенных в научной литературе. К примеру, ампульный метод синтеза антимонидов или синтез их путем сплавления компонентов, с присущими им недостатками, не всегда обеспечивает возможность получения гомогенных и достаточно чистых сплавов и индивидуальных соединений.

Заметим, что в направлении синтеза и исследований свойств антимонидов наметилась тенденция к проведению работ по улучшению физических свойств известных антимонидов. Так, на основе антимонидов Ln_5Sb_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho$) получены твердые растворы, обладающие повышенными магнитными свойствами.

Главной задачей данной диссертационной работы явилось также синтез и исследование магнитных свойств твердых растворов, образующихся в системах $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$, с целью получения новых магнитных материалов.

ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$

2.1. Синтез твердых растворов систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$

При синтезе антимонидов и твердых растворов в качестве исходных компонентов использовали дистилляты P3Э (ТУ 48-1303-173-76) и сурьму марки Су-18-4 (ТУ 48-14-18-76).

С целью разработки способа получения твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ ($x = 0,4-3,6$), методами

дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов было проведено исследование процесса взаимодействия РЗЭ с сурьмой.

ДТА показал, что температура начала взаимодействия РЗЭ с сурьмой носит экзотермический характер и не зависит от соотношения исходных компонентов. На всех термограммах наблюдаются до четырех экзотермических эффектов разной интенсивности, обусловленные началом и активным взаимодействием (Gd, Pr), (Gd, Nd), (Gd, Tb), (Gd, Dy), (Gd, Yb) и (Tb, Dy) с сурьмой.

РФА указывает на сложную схему взаимодействия РЗЭ с сурьмой при образовании твердых растворов систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$. Так, продукты взаимодействия РЗЭ с сурьмой, охлажденные от температур 753-853 К содержали антимониды Ln_3Sb_3 , Ln_4Sb_3 и $LnSb$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$). Образование твердых растворов зафиксировано в диапазоне температур 1123-1373 К.

Исходя из результатов исследования взаимодействия РЗЭ с сурьмой, установлена возможность получения твердых растворов систем $Gd_4Sb_3-Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ двумя методами:

1. Прямым взаимодействием компонентов – РЗЭ и сурьмы.
2. Посредством предварительно синтезированных антимонидов Ln_4Sb_3 .

Первым методом твердые растворы указанных систем получали следующим образом. Навеску до 10 г., состоящей из РЗЭ в виде мелкой стружки и порошка сурьмы определенного стехиометрического состава, тщательно перемешивали, а затем спрессовывали в цилиндрический штабик и помещали в герметизированный молибденовый тигель. После чего, тигель с веществом подвергали поэтапному нагреванию в вакууме (0,0133 Па) или в среде гелия марки ВЧ, со скоростью 2,5-5 град./мин., с последующей выдержкой при оптимальных температурах. Оптимальные температуры синтеза составляли 1473-1573 К, а время выдержки 6 ± 1 ч.

При синтезе твердых растворов систем $Gd_4Sb_3-Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ вторым методом, в качестве исходных компонентов использовали предварительно синтезированные антимониды Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$).

Для получения твердых растворов порошки Gd_4Sb_3 и одного из антимонидов Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) или порошки Tb_4Sb_3 и Dy_4Sb_3 , взятые в определенных соотношениях (масса навески до 10 г.), перемешивали, спрессовывали в цилиндрический штабик и помещали в герметизированный тигель. Затем, тигель с навеской нагревали (со скоростью 80 град/мин) в среде гелия марки ВЧ до 1473-1573 К, с последующей выдержкой в течение $2,5 \pm 0,5$ ч.

Антимониды Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) получали посредством моноантимонидов и соответствующих им РЗЭ. Для этого, порошок

57,14 ат.-% РЗЭ и 42,86 ат.-% Sb (массой 8-10 г.), тщательно перемешивали, спрессовывали в цилиндрический штабик, помещали в герметизированный молибденовый тигель и подвергали нагреванию. Оптимальная температура синтеза антимонидов Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Yb$) составляла 1473 ± 50 К, а время выдержки при этой температуре $2 \pm 0,5$ ч. Антимониды Ln_4Sb_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy$) получали при температуре 1573 ± 50 К и времени выдержки $2 \pm 0,5$ ч.

Получение моноантимонидов – $LnSb$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$) не вызывает затруднений. Моноантимониды получали прямым взаимодействием РЗЭ и сурьмы в герметизированных молибденовых тиглях при 653-853 К, с последующей выдержкой в течение $3 \pm 0,5$ ч.

По данным РФА и микроструктурного анализа, синтезированные антимониды Ln_4Sb_3 и $LnSb$ представляли собой однофазные соединения.

В работе приводятся кристаллохимические характеристики и значения микротвердости синтезированных нами антимонидов Ln_4Sb_3 и $LnSb$.

2.2. Методы физико-химических исследований.

Дифференциальный термический анализ (ДТА).

Дифференциальный термический анализ сплавов и соединений проводили на установке ВДТА-8МЗ в среде гелия марки ВЧ (Ту-51-681-75). Градуировку термопар производили по точкам плавления металлов и оксида алюминия: Sn-504,8; Bi-544,3; Pb-600,5; Zn-602,3; Sb-903,5; Cu-1356; Fe-1812; Al_2O_3 -2315 К. Точность измерения температуры составляла $\pm 1\%$ от измеряемой величины. Градуировку термопар и термический анализ образцов проводили при одинаковых условиях (одинаковых скоростях нагрева и охлаждения, масс образцов, давления гелия и т.д.).

Рентгенофазовый анализ (РФА).

РФА сплавов проводили 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 брегговских углах с отметками через 0,1 град. Погрешность при определении значений параметров элементарной ячейки составляла $\pm 0,0005$ нм.

Микроструктурный анализ (МСА).

МСА подвергали как литые, так и отожженные образцы. Шлифы для исследования полировали алмазной пастой АСМ 28/20-АСМ 2/1, нанесенной на нейлоновую ткань. Для выявления структуры и снятия наклепа поверхность шлифов травили экспозицией на воздухе, либо химическим травителем. Микроструктуру шлифов изучали на микроскопе «НЕОФОТ-21» в отраженном и поляризованном свете. Микротвердость шлифов измеряли на микротвердометре ПМТ-3 по стандартной методике.

Содержание РЗЭ в исследуемых образцах определяли весовым, а сурьму объемным методами. Точность весового метода анализа составляла $\pm 0,3$ мас.%, а объемного $\pm 0,5$ мас.%.
Измерение плотности.
 Плотность образцов измеряли пикнометрическим методом по стандартной методике, а также рассчитывали по рентгеновским данным.
Исследование магнитной восприимчивости
 Молярную магнитную восприимчивость твердых растворов 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 $\pm 3\%$.
Измерение удельного электросопротивления и термо-э.д.с.
 Измерения удельного электросопротивления и термо-э.д.с. образцов при комнатной температуре проводили четырехзондовым методом, при постоянном токе. Исследуемые образцы имели цилиндрическую форму диаметром 6-8 мм и высоту 10-12 мм. Относительная погрешность при измерении удельного электросопротивления составляла $\pm 2,5$, а термо-э.д.с. $\pm 2\%$.

ГЛАВА 3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$

3.1. Диаграммы состояния систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$

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

Диаграммы состояния системы $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$, построенные по совокупности данных физико-химического анализа сплавов, приведены на рис. 1.

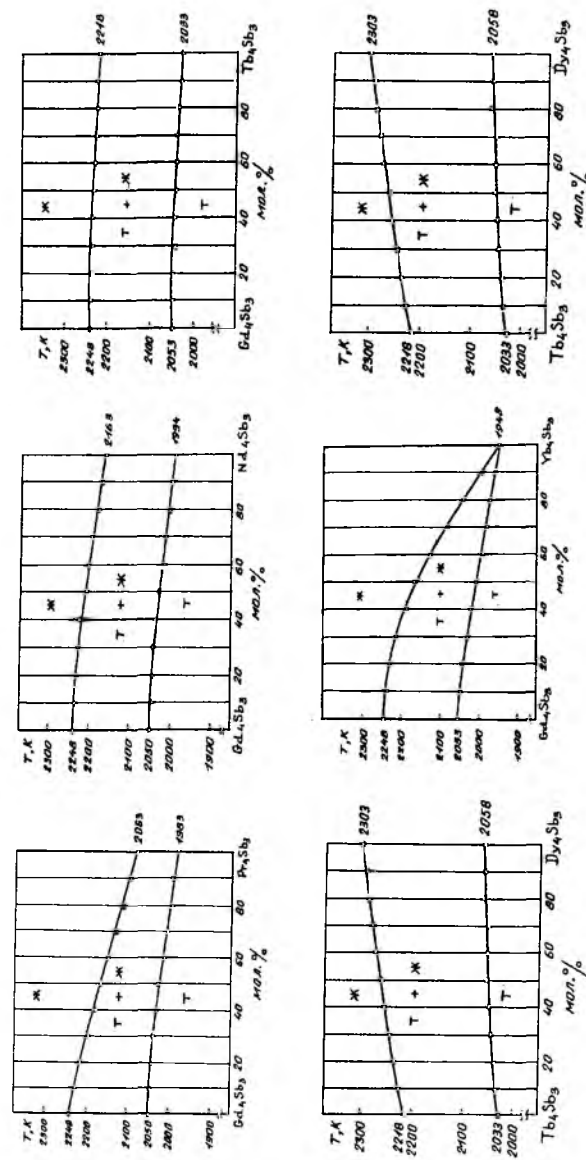


Рис. 1. Диаграммы состояния систем $Ln_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ – Ln_4Sb_3 .

Изученные диаграммы, характеризуются образованием в них непрерывного ряда твердых растворов с общей формулой $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$, плавящихся инконгруэнтно. Антимониды Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$), также плавятся инконгруэнтно, что не противоречит результатам работ других авторов.

РФА твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ ($x = 0,4-3,6$) показал, что они изоструктурны с антимонидами Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$) и кристаллизуются в кубической сингонии типа анти- Th_3P_4 . Для примера в табл.1. приведены кристаллохимические характеристики твердых растворов $Gd_{4-x}Pr_xSb_3$ и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$. МСА твердых растворов подтвердил результаты ДТА и РФА. Все синтезированные твердые растворы представляли собой однофазные образцы. Установлена зависимость степени гомогенизации твердых растворов от скорости их охлаждения в процессе проведения ДТА.

Таблица 1.

Кристаллохимические характеристики твердых растворов $Gd_{4-x}Pr_xSb_3$ и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ ($x=0,4-3,6$)

Твердые растворы	Сингония	Структурный тип	Параметр элементарной ячейки, $\pm 0,0005$ нм	Плотность, $кг/м^3$	
				а	экспер. / расчет.
$Gd_{3,6}Pr_{0,4}Sb_3$	кубич.	анти- Th_3P_4	0,9246	8342	8347
$Gd_{3,2}Pr_{0,8}Sb_3$	-/-	-/-	0,9263	8240	8246
$Gd_{2,8}Pr_{1,2}Sb_3$	-/-	-/-	0,9278	8148	8152
$Gd_{2,4}Pr_{1,6}Sb_3$	-/-	-/-	0,9284	8078	8081
$Gd_2Pr_2Sb_3$	-/-	-/-	0,9304	7972	7974
$Gd_{1,6}Pr_{2,4}Sb_3$	-/-	-/-	0,9315	7889	7893
$Gd_{1,2}Pr_{2,8}Sb_3$	-/-	-/-	0,9328	7792	7806
$Gd_{0,8}Pr_{3,2}Sb_3$	-/-	-/-	0,9340	7718	7722
$Gd_{0,4}Pr_{3,6}Sb_3$	-/-	-/-	0,9345	7646	7656
$Tb_{3,6}Dy_{0,4}Sb_3$	-/-	-/-	0,9154	8720	8728
$Tb_{3,2}Dy_{0,8}Sb_3$	-/-	-/-	0,9148	8756	8760
$Tb_{2,8}Dy_{1,2}Sb_3$	-/-	-/-	0,9146	8772	8777
$Tb_{2,4}Dy_{1,6}Sb_3$	-/-	-/-	0,9142	8798	8801
$Tb_2Dy_2Sb_3$	-/-	-/-	0,9140	8808	8819
$Tb_{1,6}Dy_{2,4}Sb_3$	-/-	-/-	0,9136	8838	8843
$Tb_{1,2}Dy_{2,8}Sb_3$	-/-	-/-	0,9132	8864	8868
$Tb_{0,8}Dy_{3,2}Sb_3$	-/-	-/-	0,9126	8892	8898
$Tb_{0,4}Dy_{3,6}Sb_3$	-/-	-/-	0,9122	8918	8921

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов при комнатной температуре во всем исследованном диапазоне концентраций изменяются почти линейно, что коррелирует с диаграммами состояния систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$.

В отличие от концентрационных зависимостей электрофизических свойств, концентрационная зависимость микротвердости твердых растворов описывается кривой с максимумом. При этом микротвердость твердых растворов изменяется в пределах 3860-5500 МПа.

В качестве примера на рис.2. приведена концентрационная зависимость электрофизических свойств твердых растворов $Gd_{4-x}Tb_xSb_3$ ($x = 0,4-3,6$).

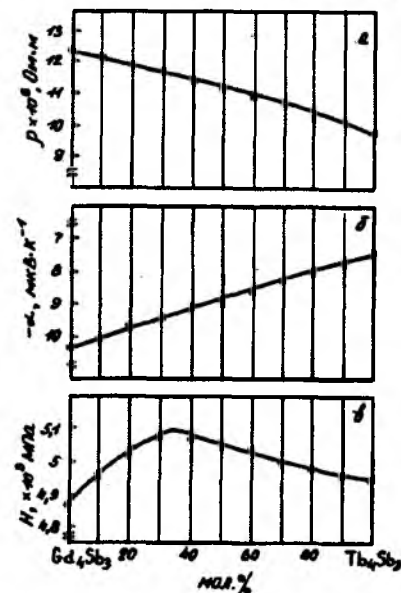


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельного сопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости (в) твердых растворов системы $Gd_4Sb_3 - Tb_4Sb_3$.

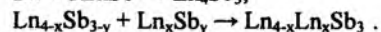
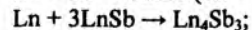
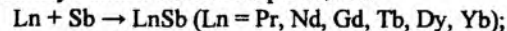
3.2. Обсуждение результатов

Одной из главных причин мало изученности сплавов и соединений РЗЭ с сурьмой является трудность получения чистых и гомогенных препаратов, связанная со способностью РЗЭ окисляться на воздухе и их возможным взаимодействием с материалом тигля.

исследование процесса взаимодействия РЗЭ с сурьмой при образовании твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ ($x = 0,4-3,6$), показало, что температура начала взаимодействия РЗЭ с сурьмой не зависит от соотношения компонентов.

По данным РФА фазовый состав продукта взаимодействия РЗЭ с сурьмой в основном зависит от температуры. При относительно низких температурах синтеза в составе продуктов взаимодействия преобладают моноантимониды — $LnSb$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$) и свободные РЗЭ. По мере роста температуры в составе продуктов взаимодействия наблюдается исчезновение моноантимонидов и появление антимонидов Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$), а также твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$.

Таким образом, проведенные исследования указывают на постадийный процесс взаимодействия РЗЭ с сурьмой при образовании твердых растворов изученных систем по реакциям:



$$x = 0,4-3,6; y = 0,3-2,7.$$

Основываясь на результатах, полученных при исследовании взаимодействия РЗЭ с сурьмой, нами разработаны два способа получения твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$:

- прямым взаимодействием РЗЭ и сурьмы;
- посредством заранее синтезированных антимонидов Ln_4Sb_3 .

Следует отметить, что в процессе получения твердых растворов предпочтение было отдано второму способу. Преимущество этого способа, по сравнению с первым, заключается в следующем:

- использование в качестве исходных компонентов предварительно синтезированных антимонидов Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$), изоструктурных с твердыми растворами $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ надежно обеспечивает получение последних в гомогенном состоянии;

- в процессе синтеза сурьма находится в связанной форме, это исключает возможность ее испарения из реакционной зоны, а, следовательно, изменение химического состава продукта реакции - твердых растворов;

- использование, в качестве компонента, связанную сурьму позволяет нагревать реакционную смесь с относительно большой скоростью и, тем самым значительно сократить время синтеза твердых растворов.

Сопоставление исследованных диаграмм состояния систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ показывает их однотипность. Во всех системах образуются непрерывные твердые

растворы типа $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$, плавящиеся инконгруэнтно и кристаллизующиеся в кубической сингонии типа анти- Th_3P_4 .

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

Образованию твердых растворов в системах $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$, по нашему убеждению, способствуют два фактора: размерный и структурный. Атомные радиусы РЗЭ разнятся не более, чем на 9%, что благоприятствует образованию твердых растворов. Структурный фактор также содействует образованию твердых растворов, поскольку исходные компоненты — Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$) и твердые растворы $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ кристаллизуются в одной и той же кристаллической решетке - кубической типа анти- Th_3P_4 .

Влиянием электрохимического фактора на образование твердых растворов, по-видимому, можно пренебречь по той причине, что они образуются от одного и того же типа соединений — Ln_4Sb_3 .

Концентрационные зависимости электрофизических свойств (удельное электросопротивление и термо-э.д.с.) твердых растворов коррелируют со всеми соответствующими им системами. Удельная электрическая проводимость и термо-э.д.с. твердых растворов изменяются в пределах $84746-263158 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, и $(-7,5)\div(-10,2) \text{ мкВ/К}$ соответственно, что свидетельствует об их металлической проводимости. О металлической проводимости твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ свидетельствует и их концентрационная зависимость микротвердости, описываемая кривыми с максимумами, приходящимися на составы, содержащие 20 мол.% Pr_4Sb_3 , 25 мол.% Nd_4Sb_3 , 35 мол.% Tb_4Sb_3 , 40, 45 мол.% Dy_4Sb_3 и 20 мол.% Yb_4Sb_3 .

Указанный характер изменения микротвердости свойственен всем металлическим системам, где образуются непрерывные твердые растворы. Объясняется это усилением жесткости кристаллической решетки твердых растворов, за счет сокращения межатомных расстояний в их кристаллической решетке. Так, если в антимониды Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$) длина связей $Pr-Pr, Nd-Nd, Gd-Gd, Tb-Tb, Dy-Dy$ и $Yb-Yb$ составляет 0,362, 0,364, 0,358, 0,354, 0,356, 0,388 нм соответственно, то в структуре твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ дисперсия длины этих связей составляет до 2%. Кроме того, в структуре твердых растворов жесткость кристаллической решетки может придать и связь $Ln-Sb$. В среднем длина связи $Ln-Sb$ в твердых растворах изученных систем составляет 0,3412 нм. По-видимому, максимальное влияние этой связи на жесткость кристаллической решетки твердых растворов приходится именно на твердые растворы, содержащие 20 мол.%

Pr₄Sb₃, 25 мол.% Nd₄Sb₃, 35 мол.% Tb₄Sb₃, 40, 45 мол.% Dy₄Sb₃ и 20 мол.% Yb₄Sb₃.

ГЛАВА 4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА АНТИМОНИДОВ Ln₄Sb₃ (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

4.1. Результаты исследования магнитных свойств антимонидов Ln₄Sb₃ (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) и твердых растворов на их основе в диапазоне температур 298-773 К.

Необходимость исследования магнитных свойств указанных антимонидов, возникла при построении концентрационных зависимостей некоторых физических, в частности, магнитных свойств твердых растворов Gd_{4-x}Ln_xSb₃ (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb) и Tb_{4-x}Dy_xSb₃. Следует отметить, что магнитные свойства антимонидов Ln₄Sb₃ (Ln = Pr, Nd, Yb) в данной работе исследованы впервые.

Молярную магнитную восприимчивость (χ_m) антимонидов Ln₄Sb₃ (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) исследовали в диапазоне температур 298-773 К. Результаты исследования, показали, что во всем изученном диапазоне температур указанные антимониды проявляют парамагнитные свойства. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости всех антимонидов, во всем исследованном диапазоне, подчиняется закону Кюри-Вейсса.

Значения молярной магнитной восприимчивости при комнатной температуре и парамагнитной температуры Кюри (θ_p) антимонидов состава Ln₄Sb₃, определенной экстраполяцией линейной части зависимости $1/\chi_m - T$ к оси температур, представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, среди изученных антимонидов состава Ln₄Sb₃ наиболее высокую температуру Кюри показывают Gd₄Sb₃, Tb₄Sb₃ и Dy₄Sb₃. При этом эффективные магнитные моменты ($\mu_{эфф.}$) ионов РЗЭ антимонидов Ln₄Sb₃ оказались близки к таковым, вычисленным по правилу Хунда для свободного трехзарядного иона РЗЭ.

Таблица 2.

Магнитные характеристики антимонидов состава Ln₄Sb₃

Антимониды	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	θ_p , К	$\mu_{эфф.} \times 10^{24}$, А·м ²	θ_p , К литерат.
Pr ₄ Sb ₃	6037,2	25	33,75	-
Nd ₄ Sb ₃	6594,0	38	34,30	-
Gd ₄ Sb ₃	122291,5	235	73,0	260
Tb ₄ Sb ₃	95087,4	175	90,05	170
Dy ₄ Sb ₃	86295,4	138	97,37	135
Yb ₄ Sb ₃	5811,6	8	32,44	-

Результаты исследования магнитных свойств твердых растворов Gd_{4-x}Ln_xSb₃ (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb) и Tb_{4-x}Dy_xSb₃ (x = 0,4-3,6) показали, что они, как и антимониды Ln₄Sb₃ (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb), проявляют

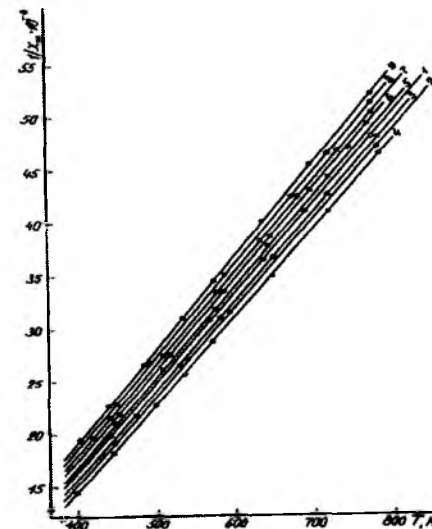


Рис. 3. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов Gd_{4-x}Tb_xSb₃, содержащих 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80 и 9-90 мол.% Tb₄Sb₃, в диапазоне температур 400 -773 К.

парамагнитные свойства. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости всех изученных твердых растворов во всем исследованном диапазоне температур, следует закону Кюри-Вейсса. В качестве примера на рис. 2. приведена зависимость $1/\chi_m - T$ твердых растворов Gd_{4-x}Dy_xSb₃ (x = 0,4-3,6) диапазона температур 400-773 К.

Установлено, что значения θ_p твердых растворов Gd_{4-x}Ln_xSb₃ (Ln = Pr, Nd, Yb) во всем диапазоне концентраций выше, чем θ соответствующих им антимонидов Ln₄Sb₃ (Ln = Pr, Nd, Yb) (табл. 3.).

Значения парамагнитных температур Кюри твердых растворов Gd_{4-x}Tb_xSb₃ диапазона концентраций 10-50 мол.% Tb₄Sb₃, оказались больше, чем θ_p Gd₄Sb₃, а во всем диапазоне концентраций больше, чем θ Tb₄Sb₃.

В системе Gd₄Sb₃ - Dy₄Sb₃, в диапазоне концентраций 10-40 мол.% Dy₄Sb₃, также наблюдается рост парамагнитной температуры Кюри тверды

растворов (табл.2.). θ_p твердых растворов $Gd_{4-x}Dy_xSb_3$ данного диапазона концентраций превышают значения θ_p Gd_4Sb_3 . При этом θ_p твердых растворов диапазона концентраций 10-90 мол.% Dy_4Sb_3 превышает θ_p Dy_4Sb_3 .

Таблица 3.
Магнитные характеристики твердых растворов
 $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($x = 0,4-3,6$)

Твердые растворы	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	θ_p , К	$\mu_{эфф.} \times 10^{24}$, А·м ²
1	2	3	4
$Gd_{3,6}Pr_{0,4}Sb_3$	11598,8	222	76,70
$Gd_{3,2}Pr_{0,8}Sb_3$	100327,7	207	79,57
$Gd_{2,8}Pr_{1,2}Sb_3$	84042,0	190	79,29
$Gd_{2,4}Pr_{1,6}Sb_3$	67760,0	173	76,60
$Gd_2Pr_2Sb_3$	56494,0	150	76,13
$Gd_{1,6}Pr_{2,4}Sb_3$	42966,0	138	69,0
$Gd_{1,2}Pr_{2,8}Sb_3$	32008,5	108	64,91
$Gd_{0,8}Pr_{3,2}Sb_3$	22127,6	84	57,31
$Gd_{0,4}Pr_{3,6}Sb_3$	12274,5	47	46,18
Nd_4Sb_3	6594,0	38	34,30
$Gd_{3,6}Nd_{0,4}Sb_3$	114948,0	230	73,63
$Gd_{3,2}Nd_{0,8}Sb_3$	104507,5	218	76,13
$Gd_{2,8}Nd_{1,2}Sb_3$	95394,0	207	77,53
$Gd_{2,4}Nd_{1,6}Sb_3$	85155,0	195	81,33
$Gd_2Nd_2Sb_3$	72615,0	184	75,76
$Gd_{1,6}Nd_{2,4}Sb_3$	60175,0	168	73,63
$Gd_{1,2}Nd_{2,8}Sb_3$	47880,0	146	71,03
$Gd_{0,8}Nd_{3,2}Sb_3$	34524,5	108	67,42
$Gd_{0,4}Nd_{3,6}Sb_3$	18944,0	68	54,9
Tb_4Sb_3	95087,4	175	90,05
$Gd_{3,6}Tb_{0,4}Sb_3$	150463,5	245	74,30
$Gd_{3,2}Tb_{0,8}Sb_3$	189156,4	254	75,95
$Gd_{2,8}Tb_{1,2}Sb_3$	216682,2	258	77,53
$Gd_{2,4}Tb_{1,6}Sb_3$	275615,2	265	79,38
$Gd_2Tb_2Sb_3$	164604,0	240	81,33
$Gd_{1,6}Tb_{2,4}Sb_3$	133286,4	226	81,61
$Gd_{1,2}Tb_{2,8}Sb_3$	116360,2	210	84,20
$Gd_{0,8}Tb_{3,2}Sb_3$	106957,2	198	86,24
$Gd_{0,4}Tb_{3,6}Sb_3$	98023,52	184	88,10
$Gd_{3,6}Dy_{0,4}Sb_3$	150463,5	238	77,62

$Gd_{3,2}Dy_{0,8}Sb_3$	189156,4	242	77,34
$Gd_{2,8}Dy_{1,2}Sb_3$	216682,2	254	70,76
$Gd_{2,4}Dy_{1,6}Sb_3$	275615,2	240	78,17
$Gd_2Dy_2Sb_3$	164604,0	228	80,2
$Gd_{1,6}Dy_{2,4}Sb_3$	133286,4	216	77,8
$Gd_{1,2}Dy_{2,8}Sb_3$	116360,2	186	83,18
$Gd_{0,8}Dy_{3,2}Sb_3$	106957,2	154	96,54
$Gd_{3,6}Yb_{0,4}Sb_3$	115791,2	224	76,97
$Gd_{3,2}Yb_{0,8}Sb_3$	108239,6	208	81,61
$Gd_{2,8}Yb_{1,2}Sb_3$	98787,0	188	8680
$Gd_{2,4}Yb_{1,6}Sb_3$	89180,0	158	93,01
$Gd_2Yb_2Sb_3$	80766,0	122	99,23
$Gd_{1,6}Yb_{2,4}Sb_3$	68370,0	98	97,37
$Gd_{1,2}Yb_{2,8}Sb_3$	51920,0	80	88,56
$Gd_{0,8}Yb_{3,2}Sb_3$	39180,0	64	79,66
$Gd_{0,4}Yb_{3,6}Sb_3$	24956,5	44	66,30
$Tb_{3,6}Dy_{0,4}Sb_3$	109252,8	190	90,42
$Tb_{3,2}Dy_{0,8}Sb_3$	125465,0	202	91,34
$Tb_{2,8}Dy_{1,2}Sb_3$	140728,0	210	92,74
$Tb_{2,4}Dy_{1,6}Sb_3$	140141,2	208	93,66
$Tb_2Dy_2Sb_3$	130536,0	197	94,60
$Tb_{1,6}Dy_{2,4}Sb_3$	115076,16	184	95,52
$Tb_{1,2}Dy_{2,8}Sb_3$	105375,9	172	95,98
$Tb_{0,8}Dy_{3,2}Sb_3$	96170,4	158	96,45
$Tb_{0,4}Dy_{3,6}Sb_3$	91224,0	146	97,37

Твердые растворы $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$, как и все твердые растворы, образующиеся в системах $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$), в диапазоне температур 298-773 К, проявляют парамагнитные свойства. Определено, что в диапазоне концентраций 10-60 мол. % Dy_4Sb_3 парамагнитная температура Кюри твердых растворов превышает θ_p Tb_4Sb_3 , а в дипазоне 10-90 мол.% Dy_4Sb_3 превышает θ_p Dy_4Sb_3 (табл. 3.).

Рассчитанные по экспериментальным данным эффективные магнитные моменты ионов РЗЭ твердых растворов представлены в табл. 3.

4.2. Обсуждение результатов

Результаты исследования магнитных свойств антимоноидов Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$), твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, , Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ ($x = 0,4-3,6$) однозначно указывают на их парамагнитную природу.

магнитного порядка в РЗЭ и сплавах на их основе объясняется косвенным обменом 4f-электронов через электроны проводимости, так называемым взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ). Сущность этого взаимодействия заключается в том, что 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.

Результаты исследования показали, что значения парамагнитных температур Кюри твердых растворов близки, а в некотором диапазоне концентраций даже выше, чем θ_p чистых РЗЭ. Исходя из этого, можно констатировать, что магнитный порядок в антимонидах Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$), твердых растворах $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, , Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$, также как и в чистых РЗЭ, устанавливается под действием косвенного обмена 4f-электронов через электроны проводимости. Такой характер взаимодействия подтверждается и линейным изменением парамагнитной температуры Кюри антимонидов Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$), твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, , Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$, являющейся мерой энергии обменного взаимодействия, от фактора Де Жанна.

Относительно высокие значения парамагнитных температур Кюри твердых растворов можно объяснить разной энергией обмена связей Gd-Gd, Gd-Ln ($Ln = Pr, Nd, , Tb, Dy, Yb$), Ln-Ln и Tb-Tb, Tb-Dy и Dy-Dy. Из табл. 3. следует, что рост значений θ_p твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Tb, Dy,$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ наблюдается как со стороны Ln_4Sb_3 ($Ln = Gd, Tb$), так и со стороны Ln_4Sb_3 ($Ln = Tb, Dy$), что свидетельствует об усилении обменного взаимодействия между ионами, за счет образования новой связи Gd-Ln ($Ln = Tb, Dy$), и Tb-Dy, которой нет в антимонидах Ln_4Sb_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy$). Сильное влияние этой связи на энергию обмена ионов приходится на твердые растворы $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$, содержащие 40 мол.% Tb_4Sb_3 и 30% Dy_4Sb_3 , то есть на твердые растворы со значительным содержанием ионов гадолиния.

В твердых растворах $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Yb$) энергия обменного взаимодействия ионов, по-видимому, в основном определяется связью Gd-

Gd, поскольку значение θ_p с уменьшением концентрации ионов празеодима, неодима и иттербия растет.

Сравнение свойств антимонидов состава Ln_5Sb_3 ($Ln = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho$) твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$, $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ и $Gd_{5-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho$) показывает их близкое сходство, которое проявляется в следующем. Во-первых, твердые растворы $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$, $Gd_{5-x}Ln_xSb_3$, антимониды Ln_5Sb_3 и Ln_4Sb_3 по своим электрофизическим свойствам относятся к металлоподобным проводникам. Во-вторых, указанные твердые растворы и антимониды при комнатной температуре являются парамагнетиками с относительно высокими значениями парамагнитной температуры Кюри. Антимониды Ln_5Sb_3 ($Ln = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho$) и твердые растворы $Gd_{5-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho$) при температурах ниже θ_p испытывают ферро- или ферромагнитное упорядочение. Учитывая близость магнитных свойств антимонидов Ln_5Sb_3 , твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xSb_3$, $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$, можно предположить, что последние, при температурах ниже парамагнитной температуры Кюри, также магнитоупорядочены.

Акт испытания, подтверждающий данные, полученные в настоящей работе по магнитным свойствам на примере твердых растворов $Gd_{4-x}Tb_xSb_3$ ($x = 0,4-3,6$), к диссертации прилагается.

Таким образом, в диссертационной работе решена важная техническая задача. Впервые получены и исследованы новые магнитные материалы - твердые растворы $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, , Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$, с повышенными магнитными свойствами, по сравнению с исходными компонентами - антимонидами Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$).

Сопоставление магнитных свойств твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, , Tb, Dy, Yb$), $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$, и чистых РЗЭ позволяет сделать ряд предположений о перспективности практического использования первых.

Среди РЗЭ наибольшие значения магнитных моментов имеют Tb, Dy и Ho ($85,78 \cdot 10^{-24}$, $94,59 \cdot 10^{-24}$, $89,95 \cdot 10^{-24}$ А·м², соответственно). При этом, значения магнитной индукции насыщения для этих металлов составляет 33,6, 37,7 и 33,7 кГс, что значительно больше, чем индукция железа (21,8 Кгс) и сплава 35 мол.% Со - 65мол.% Fe, обладающего наибольшим значением магнитной индукции (25 кГс) среди металлов группы железа. Это позволило использовать Tb, Dy и Ho в качестве концентраторов (наконечников) для специальных магнитных сверхпроводящих соленоидов, работающих при низких температурах, с целью повышения в них магнитного поля. Твердые растворы $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = , Tb, Dy,$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ с РЗЭ (Gd, Tb, Dy) проявляют близкие

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. Кроме того, твердые растворы, имеющие высокие значения парамагнитной температуры Кюри, можно будет использовать 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.

ВЫВОДЫ

1. Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов установлено, что процесс начала взаимодействия редкоземельных элементов с сурьмой при образовании твердых растворов систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ экзотермичен, а значения температур начала взаимодействия не зависят от соотношения компонентов.

2. Разработаны следующие способы получения твердых растворов с общей формулой $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Yb_xSb_3$ ($x = 0,4-3,6$): а) прямым взаимодействием исходных компонентов – РЗЭ и сурьмы; б) с использованием в качестве сурьмосодержащего компонента предварительно синтезированных антимонидов Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$).

3. По совокупности данных физико-химического анализа построены полные диаграммы состояния систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$. Определено, что данные системы характеризуются однотипностью, с образованием в них непрерывного ряда твердых растворов.

4. Установлена корреляция между диаграммами состояния $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ и концентрационной зависимостью электрофизических (удельной электропроводности, термо-э.д.с) свойств и микротвердостью твердых растворов, образующихся в этих системах.

5. Получены новые магнитные материалы - твердые растворы $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$. Определены характер проводимости, парамагнитные температуры Кюри, эффективные магнитные моменты ионов РЗЭ и тип магнитного упорядочения указанных

устанавливается по механизму обменного взаимодействия ионов РЗЭ.

6. Проведенные исследования позволяют рекомендовать твердые растворы $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ ($x = 0,4-3,6$) для практического использования в криогенной технике.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Назаров Х.Х., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С., Ганиев И.Н. Твердые растворы на основе антимонидов гадолиния и диспрозия состава 4:3 // *Материалы Республ. конф. «Достижения в области химии и химической технологии»*. Душанбе, 2002. С. 40-44.

2. Абулхаев В.Д., Назаров Х.Х., Эргашев О., Ганиев И.Н. Магнитные материалы на основе антимонидов редкоземельных элементов // *Материалы межвуз. научн-практич. конф. «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан»*. Душанбе. 2004. С. 45-46.

3. Авезов С.К., Абулхаев В.Д., Назаров Х.Х., Кадыров Б.А. Твердые растворы системы $Gd_4Sb_3 - Tb_4Sb_3$ // *Вестник педуниверситета им. К Джураева*. Душанбе, 2004. С. 30.

4. Назаров Х.Х., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С. Твердые растворы системы $Gd_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ // *Материалы шестой научной конференции молодых ученых Таджикистана, посвященной 80-летию г. Душанбе, «Чавонон ва чохони андеша»*, Душанбе.: Ирфон, 2004, С. 157-159.

5. Назаров Х.Х., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С., Ганиев И.Н. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Tb_4Sb_3$ // *Докл. АН РТ*. 2004. т. XLVII. №1-2. С. 52-55.

6. Назаров Х.Х., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С., Ганиев И.Н. Диаграмма состояния и некоторые физические свойства сплавов системы $Gd_4Sb_3 - Yb_4Sb_3$ // *Деп. В НИИЦентре Республики Таджикистан*. 2005. Вып. 5. №29 (1713). С. 1-6.

7. Назаров Х.Х., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С., Ганиев И.Н. Диаграмма состояния и магнитные свойства твердых растворов системы $Gd_4Sb_3 - Nd_4Sb_3$ // *Деп. В НИИЦентре Республики Таджикистан*. 2005. Вып. 5. №30 (1714). С. 1-5.

8. Назаров Х.Х., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С., Ганиев И.Н. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Pr_4Sb_3$ // *Деп. В НИИЦентре Республики Таджикистан*. 2005. Вып. 5. №31 (1715). С. 1-4.

Абулхаев В.Д., Назаров Х.Х., Азизов Ю.С. И.Н. Ганиев И.Н.
Диаграмма состояния и некоторые свойства сплавов системы $Tb_4Sb_3-Dy_4Sb_3$
// Докл. АН РТ. 2005. т. XLVIII. №1-2. С. 4-7.

10. Назаров Х.Х., Абулхаев В.Д., Азизов, Ю.С. И.Н. Ганиев И.Н.
Магнитные свойства сплавов системы $Gd_4Sb_3-Tb_4Sb_3$ // Докл. АН РТ. 2005. т.
XLVIII. №1-2. С. 48-52.

11. Назаров Х.Х., Абулхаев В.Д., Азизов, Ю.С. И.Н. Ганиев И.Н.
Магнитные свойства твердых растворов $Gd_{4-x}Dy_xSb_3$ ($x = 0,4-3,6$) // Докл. АН
РТ. 2005. т. XLVIII. №1-2. С. 70-73.

12. Абулхаев В.Д., Назаров Х.Х., И.Н. Ганиев И.Н. Магнитные
свойства некоторых антимонидов РЗЭ состава Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb,$
 Dy, Yb) // Докл. АН РТ. 2005. т. XLVIII. №1-2. С. 85-89.

13. Назаров Х.Х., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С. Диаграмма состояния и
свойства сплавов систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Tb, Dy$) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ //
Материалы первой международной научно-практической конференции
«Перспективы развития науки и образования в XXI веке». Душанбе. ЭР-
граф. 2005. с. 106-107.

14. Назаров Х.Х., Абулхаев В.Д., Ганиев И.Н. Магнитные свойства
сплавов системы $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ // Материалы первой международной
научно-практической конференции «Перспективы развития науки и
образования в XXI веке». Душанбе. ЭР-граф. 2005. с. 107-108.

Отпечатано в типографии ООО «ЭР-граф».
Бумага офсетная. Формат $60 \times 84^{1/16}$.
Объем 1,5 усл.печ.лист. Тираж 100 экз.
Заказ №8. Цена договорная.