

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ имени В.И. НИКИТИНА

На правах рукописи

РАХИМОВ ХУРШЕД АБДУЛЛОЕВИЧ

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

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Назарзода Хайрулло Холназар
кандидат технических наук.

Научный консультант:
Абулхаев Владимир Джалолович
доктор химических наук, профессор

Душанбе- 2018

О Г Л А В Л Е Н И Е

В В Е Д Е Н И Е	5
ГЛАВА 1 СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ РЗЭ – ВИСМУТ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)	11
1.1 Диаграммы состояния систем РЗЭ – висмут.....	11
1.1.1. Диаграмма состояния системы Gd – Bi.....	11
1.1.2. Диаграмма состояния системы Tb – Bi	12
1.1.3. Диаграмма состояния системы Dy –Bi	13
1.1.4 Диаграммы состояния систем Ln – Bi (Ln = Ho, Er, Tm, Lu).....	14
1.1.5 Диаграммы состояния других РЗЭ с висмутом.....	17
1.2 Соединения РЗЭ с висмутом.....	19
1.2.1 Соединения РЗЭ с висмутом типа Ln ₅ Bi ₃	19
1.2.2 Соединения РЗЭ с висмутом типа Ln ₄ Bi ₃	20
1.2.3 Соединения РЗЭ с висмутом типа LnBi.....	22
1.2.4 Соединения РЗЭ с висмутом других составов.....	22
1.3 Методы получения соединений и сплавов систем Ln – Bi.....	25
1.4. Электрофизические, магнитные, теплофизические и химические свойства висмутидов РЗЭ.....	26
1.4.1 Электрофизические и магнитные свойства соединений РЗЭ с висмутом.....	26
1.4.2 Теплофизические и химические свойства соединений РЗЭ с висмутом.....	30
1.5. Выводы по обзору литературы.....	32
ГЛАВА 2 СИНТЕЗ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ Gd₅Bi₃ – Ln₅Bi₃ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) И МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ	34
2.1 Синтез твердых растворов систем Gd ₅ Bi ₃ – Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu).....	34
2.2 Методы физико-химических исследований.....	41

2.2.1 Дифференциальный термический анализ.....	41
2.2.2 Рентгенофазовый анализ.....	43
2.2.3 Микроструктурный анализ (МСА) и измерение микротвердости.....	43
2.2.4 Измерение плотности.....	44
2.2.5 Измерение удельного электросопротивления и термо-э.д.с. в диапазоне температур 298-773 К.....	44
2.2.6 Исследование магнитной восприимчивости в диапазоне температур 298-773 К.....	46
ГЛАВА 3 ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТИДОВ Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) И ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$).....	
3.1 Диаграммы состояния систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$).....	48
3.1.1 Диаграмма состояния системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Tb}_5\text{Bi}_3$	48
3.1.2 Диаграмма состояния системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Dy}_5\text{Bi}_3$	51
3.1.3 Диаграмма состояния системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ho}_5\text{Bi}_3$	54
3.1.4 Диаграмма состояния системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Er}_5\text{Bi}_3$	54
3.1.5 Диаграмма состояния системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Tm}_5\text{Bi}_3$	59
3.1.6 Диаграмма состояния системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Lu}_5\text{Bi}_3$	62
3.2 Электрофизические свойства висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) и твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$).....	65
3.3 Обсуждение результатов.....	65
ГЛАВА 4 МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТИДОВ Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$).....	
4.1 Результаты исследования магнитных свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) и твёрдых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$).....	74

4.1.1 Магнитные свойства висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy},$ $\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) в диапазоне температур 298-773 К.....	74
4.1.2 Магнитные свойства твёрдых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$).....	77
4.2 Обсуждение результатов.....	86
ВЫВОДЫ	90
ЛИТЕРАТУРА	92
ПРИЛОЖЕНИЯ	103

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

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

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

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

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

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

Степень разработанности темы.

Анализ литературных источников свидетельствует о том, что среди соединений и сплавов РЗЭ с висмутом более подробно изучены моновисмутиды РЗЭ. Висмутиды других составов изучены весьма мало. При этом в научной литературе нет сведений по твердым растворам систем

$Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), которые являются объектами исследования в данной работе.

Цель и задачи работы.

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

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

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

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

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

- на основании данных физико-химического анализа построить диаграммы состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$);

- построить концентрационные зависимости электрофизических свойств (удельного электросопротивления, термо-э.д.с.) и микротвердости твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) при комнатной температуре;

- исследовать температурную зависимость электрофизических свойств (удельного электросопротивления, термо-э.д.с.) и молярной магнитной восприимчивости висмутидов Ln_5Bi_3 и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ в диапазоне температур 298-773 К.

Научная новизна работы:

- разработаны научно-обоснованные методы синтеза висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$);

- исследования диаграмм состояния систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) позволили установить закономерность в их строении, которая проявляется в образовании изоструктурного ряда твердых растворов замещения $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$) и однотипности систем;

- определены эффективные магнитные моменты ионов РЗЭ, парамагнитные температуры Кюри, характер проводимости и оценен тип магнитного упорядочения висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$);

- получены твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$), обладающие повышенными магнитными свойствами.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретические аспекты интерпретации данных по синтезу висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), электрофизическим и магнитным их свойствам можно использовать для объяснения физико-химических свойств других соединений и сплавов РЗЭ с висмутом.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- висмутиды Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$) могут найти применение в криогенной и электронной технике;

- данные по физико-химическим, электрофизическим, магнитным свойствам висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), твердым растворам $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$) и диаграммам состояния систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), являются справочным материалом. Этими данными могут пользоваться аспиранты и научные со-

трудники, в процессе выполнения научных работ. Кроме того, материалы данной диссертационной работы могут использоваться и в учебном процессе при чтении лекций по физической, неорганической химии, физико-химическому анализу и материаловедению.

Положения, выносимые на защиту:

- физико-химическое взаимодействие РЗЭ с висмутом в процессе образования висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твёрдых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5 \div 4.5$);

- методы получения висмутидов LnBi , Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5 \div 4.5$);

- результаты исследования диаграмм состояния систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и закономерности, проявляющиеся в их структуре;

- электрофизические и магнитные свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5 \div 4.5$).

Степень достоверности и апробация результатов.

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

Основные результаты работы доложены на: VI Нумановских чтениях (г. Душанбе, 2009 г.); республиканской научно-технической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (г. Душанбе, 2009 г.); областной научно-теоретической. конференции, посвящённой «Году образования и технической культуры» (г. Курган-Тюбе, 2010 г.); республиканской научно-теоретической конференция молодых учёных Таджикистана, посвященной 20 –летию 16-ой сессии Верховного Совета Республики Таджикистан (г. Душанбе, 2012 г.); республиканской научно-теоретической конференции: «Основы педагогико-технологической и

технической подготовки преподавателей технологии», посвященной 35-летию образования кафедры «Технической механики и черчения» ТГПУ им. С. Айни и 20-летию образования национальной армии (г. Душанбе, 2013 г.); международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию переработке угля» (г. Душанбе, 2013 г.); республиканской научно-практической конференции «Перспективы синтеза в области химии и технологии гетеросоединений», посвященной 20-летию кафедры высокомолекулярных соединений и химической технологии ТНУ (г. Душанбе, 2013 г.); республиканской научно-теоретической конференции: «Новые методы обучения технологических дисциплин в инновационном процессе» (г. Душанбе, 2013 г.); международной конференции: «Комплексные соединения и аспекты их применения» (г. Душанбе, 2013 г.); республиканской научной конференции на тему «Химия, технология и экология воды», посвященной году «Сотрудничество по водной проблеме» и 55-летию кафедры «Общая и неорганическая химия, ТГПУ им. С.Айни» (г. Душанбе, 2013 г.); республиканской научной конференции на тему: «Экология и вопросы обучения и воспитания», посвященной 70-летию заведующего кафедрой «Химическая технология и экология» ТГПУ им. С. Айни, доцента Шарипова И.Н. (г. Душанбе, 2014 г.); республиканской конференции «Применение современных технических средств в обучение предмета технологии», посвященной 20-летию конституции Республики Таджикистан (г. Душанбе, 2015 г.); апрельской конференции профессорско-преподавательского состава ТНУ (г. Душанбе, 2016 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 37 работ, включая 6 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ, а также получено три малых патента Республики Таджикистан.

Вклад автора заключался в анализе научной литературы по тематике диссертационной работы, решение задач исследований, выполненных в соавторстве, определение путей решения поставленных задач, обработке экспе-

риментальных данных, формулировке основных положений и выводов диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 126 страницах компьютерного набора, состоит из введения, четырех глав, выводов, библиографического списка, включающего 115 наименований и приложений. Диссертация содержит 43 рисунков, 20 таблиц и 24 страниц приложений.

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

1.1 Диаграммы состояния систем РЗЭ – висмут

Согласно литературным данным, в настоящее время, в полном диапазоне концентраций исследованы четырнадцать диаграммы состояния систем РЗЭ – Bi: La – Bi, Ce – Bi, Pr – Bi, Nd – Bi, Sm – Bi, Y – Bi, Gd – Bi, Tb – Bi, Dy – Bi, Ho – Bi, Er – Bi, Tm – Bi, Yb – Bi, Lu – Bi.

В данном разделе отдельно приводятся диаграммы состояния систем РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом, в которых образуются висмутиды Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), проявляющие магнитные свойства [1]. На основании этих висмутидов в данной диссертационной работе получены и исследованы твёрдые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; ($x=0.4-4.5$), образующихся в соответствующих им системах.

1.1.1 Диаграмма состояния системы Gd – Bi

Гипотетическая диаграмма состояния системы Gd – Bi приведена в [2]. Указывается на образование в системе соединений Gd_2Bi , Gd_4Bi_3 , и GdBi .

Соединения Gd_2Bi и Gd_4Bi_3 при 1548 и 1793 К, соответственно, образуются по перитектическим реакциям. GdBi при 2073 К плавится с открытым максимумом. По данным другой работы [3] это соединение плавится при 2047 К.

Результаты работ [4, 5, 6] не подтверждают образование в системе соединения Gd_2Bi . В [4] указывается на образование в системе, кроме соединений Gd_4Bi_3 и GdBi , еще и соединений $\text{Gd}_{5+x}\text{Bi}_3$ и Gd_5Bi_3 .

В [7, 8] диаграмма состояния системы Gd – Bi в полном диапазоне концентраций изучена методами дифференциального термического, рентгенофазового, металлографического и химического анализов. Показано образование в системе четырех химических соединений (рисунок 1.1). Соедине-

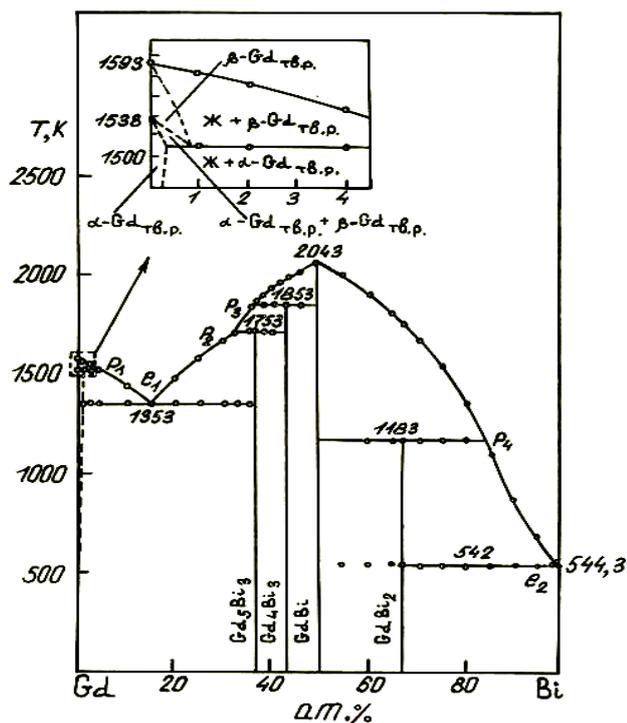


Рисунок 1.1 - Диаграмма состояния системы Gd – Bi [8].

ния Gd_5Bi_3 , Gd_4Bi_3 , и $GdBi_2$ при 1753 ± 10 , 1853 ± 15 и 1183 ± 10 К, соответственно, образуются по перитектическим реакциям. Самым угоплавким соединением является $GdBi$, которое при 2043 К плавится с открытым максимумом.

В системе Gd – Bi эвтектический сплав в точке e_1 содержит 15 ± 1 ат. % Bi., а в точке e_2 99.7 ат. % Bi.

В [8] впервые установлено образование в системе Gd – Bi соединения $GdBi_2$, при этом не подтверждено образование в системе соединений Gd_2Bi и $Gd_{5+x}Bi_3$, о которых сообщается в [2, 4].

1.1.2 Диаграмма состояния системы Tb – Bi

В [9, 10] данная диаграмма состояния построена с привлечением дифференциального термического, рентгенофазового и металлографического анализов (рисунок 1.2).

Указывается на образование в системе соединений $\alpha-Tb_5Bi_3$, Tb_4Bi_3 ,

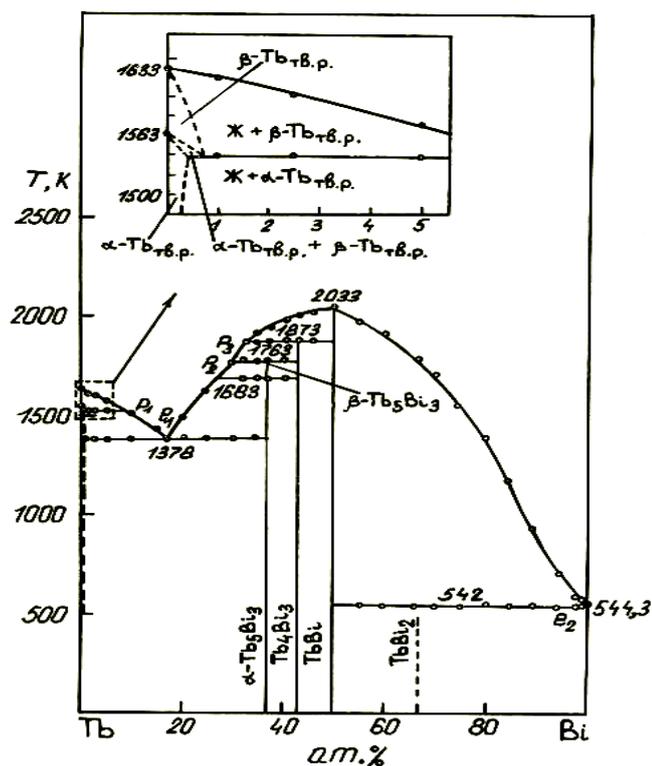


Рисунок 1.2 - Диаграмма состояния системы Tb – Vi [10].

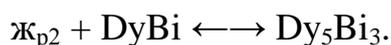
TbVi, а также на вероятность образования соединения TbVi₂.

α-Tb₅Vi₃ и Tb₄Vi₃ при 1763 и 1873 К, соответственно, образуются по перитектическим реакциям. TbVi при 2033 К TbVi плавится с открытым максимумом. Установлено, что соединение α-Tb₅Vi₃ проявляет полиморфизм. Высокотемпературная модификация β-Tb₅Vi₃ существует при 1683 К и выше.

В точке e₁ эвтектический сплав содержит 17 ат. % Vi, а в точке e₂ 99.8 ат. % Vi.

1.1.3 Диаграмма состояния системы Dy – Vi

Диаграмма состояния системы Dy – Vi, построенная по совокупности данных физико-химического анализа [11, 12], показана на рисунке 1.3. В системе идентифицированы два соединения - Dy₅Vi₃ и DyVi. Соединение Dy₅Vi₃ при 1723 К образуется по перитектической реакции:



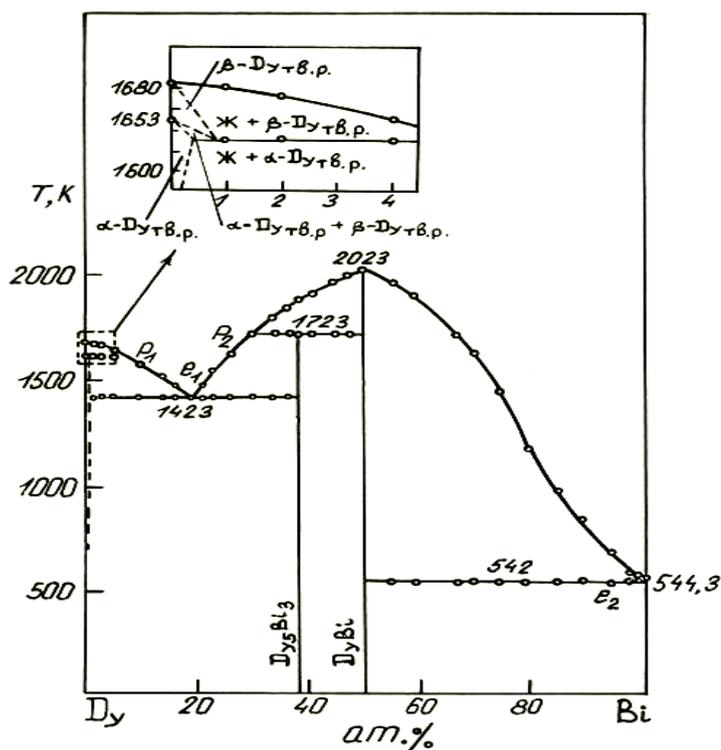


Рисунок 1.3 - Диаграмма состояния системы Dy– Bi [12].

DyBi при 2020 К плавится с открытым максимумом.

Эвтектика (e_1) с концентрацией 19 ат. % Bi и этектика (e_2) с концентрацией 99,8 ат.% Bi проявляются при температуре 1423 и 542 К, соответственно.

Следует отметить, что в [11, 12] не указывается на образование в системе соединения Dy_3Bi_2 . Это соединение не зафиксировано и в [4, 12, 13].

1.1.4 Диаграммы состояния систем Ln – Bi (Ln = Ho, Er, Tm, Lu)

Диаграммы состояния указанных систем, изученных в [14-19], приведены на рисунке 1.4-1.7. Как видно из рисунков, диаграммы состояния систем Ln – Bi (Ln = Ho, Er, Tm, Lu) качественно не отличаются друг от друга. Во всех системах образуются по два соединения – Ln_5Bi_3 и $LnBi$ (Ln = Ho, Er, Tm, Lu). Соединения Ln_5Bi_3 (Ln = Ho, Er, Tm, Lu) при 1693, 1703, 1688, и

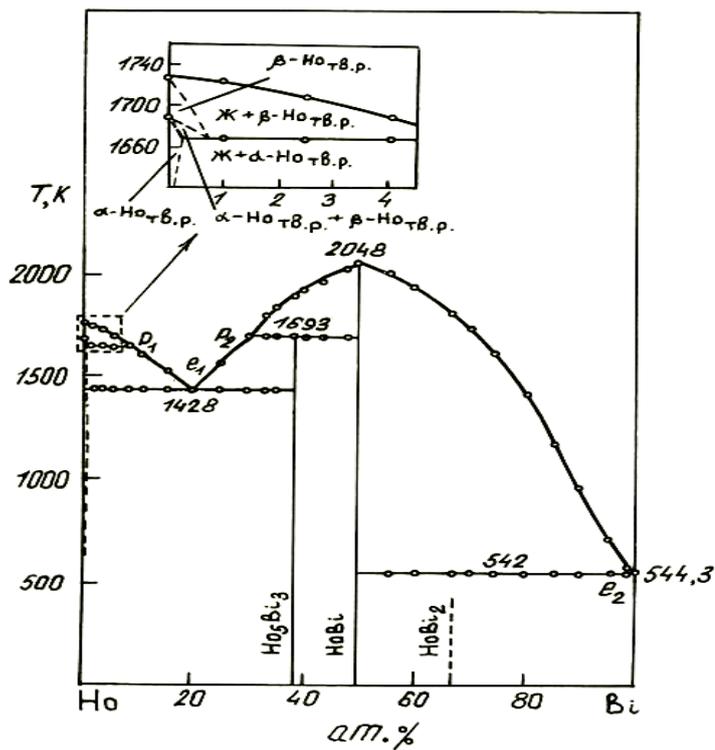


Рисунок 1.4 - Диаграмма состояния системы Ho – Bi [15].

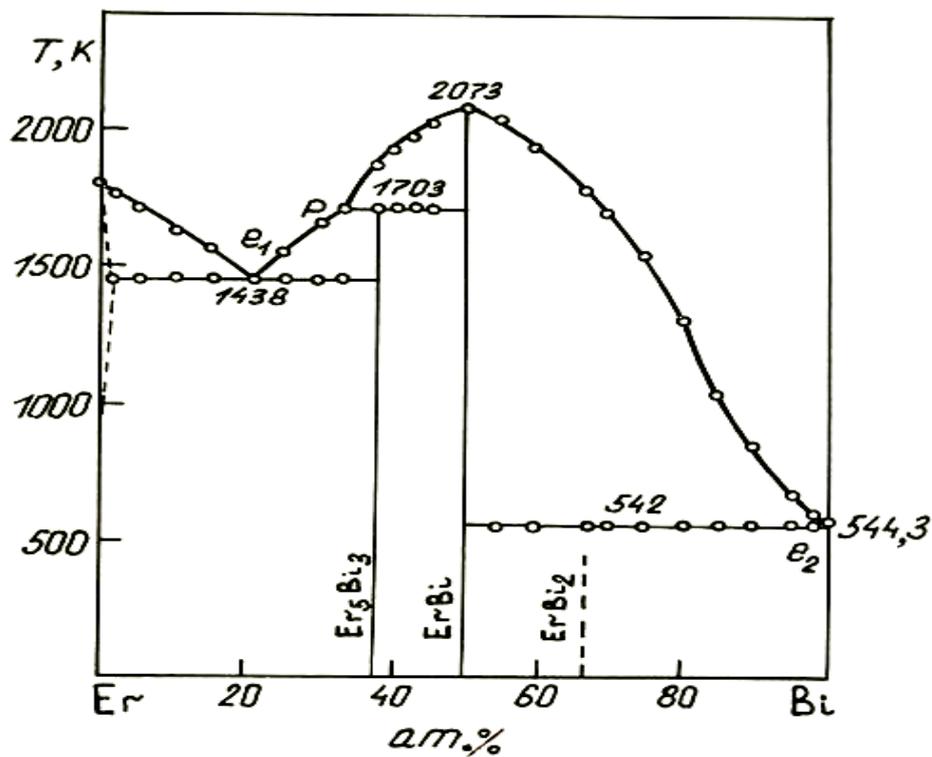


Рисунок 1.5 - Диаграмма состояния системы Er – Bi [17].

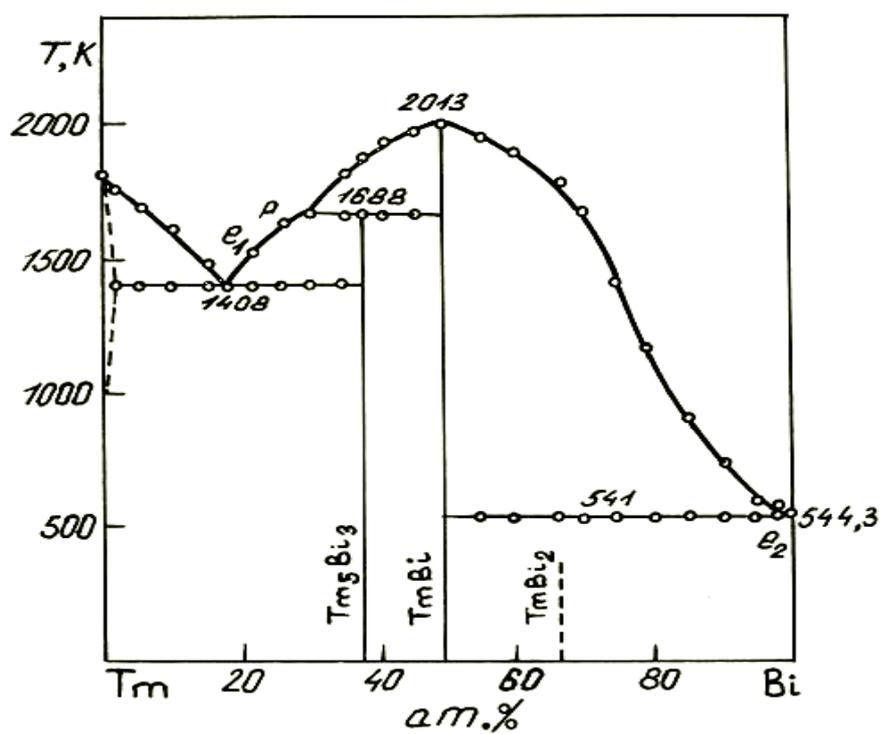


Рисунок 1.6 - Диаграмма состояния системы Tm – Bi [18].

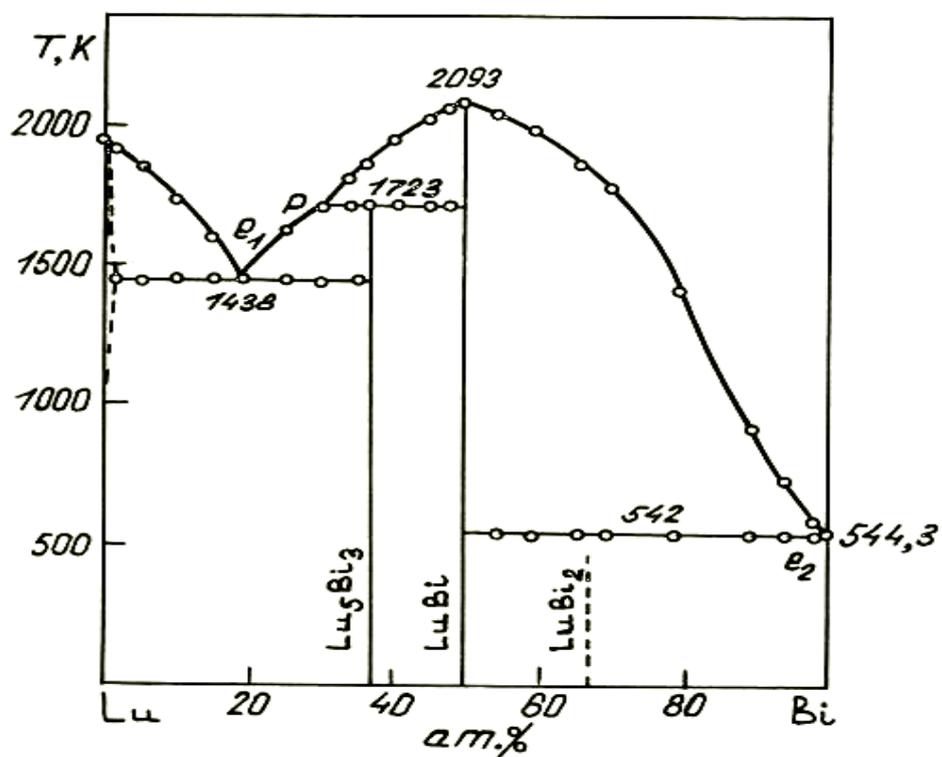


Рисунок 1.7 - Диаграмма состояния системы Lu – Bi [19].

1723 К, соответственно, образуются по перитектическим реакциям:



Взаимная растворимость РЗЭ и висмута во всех диаграммах состояния составляет менее 1 ат.%. При этом концентрация эвтектического сплава (e_1) колеблется в пределах 18-21 ат. % Вi. Этектика со стороны висмута на диаграммах состояниях вырождена и содержит 99.7-99.8 ат% Вi.

Следует отметить, что в [14-19] отмечается вероятность образования в системах Ln – Вi дивисмутидов типа $LnBi_2$.

1.1.5 Диаграммы состояния других РЗЭ с висмутом

В [20] исследована диаграмма состояния системы La – Вi. Установлено существование в системе соединений La_2Bi , La_5Bi_3 , La_4Bi_3 , $LaBi$ и $LaBi_2$. La_2Bi , La_5Bi_3 , $LaBi$ и $LaBi_2$ при 1525, 1623, 1888 и 1205 К, соответственно, образуются по перитектическим реакциям. La_4Bi_3 при 1943 К плавится конгруэнтно.

Эвтектика со стороны лантана проявляется при концентрации 21.5 ат. % Вi, при температуре 1096 К, а со стороны висмута эвтектика вырождена.

По данным [21, 22] первоначально система Се – Вi была исследована Фогелем методами термического и микроструктурного анализов. В системе идентифицированы соединения Ce_3Bi , Ce_4Bi_3 , $CeBi$ и $CeBi_2$, плавящиеся, за исключением соединения Ce_4Bi_3 , при 1673, 1798 и 1183 К, соответственно, инконгруэнтно. Соединение Ce_4Bi_3 при 1903 К плавится конгруэнтно.

При исследовании участка системы Се – Вi диапазона концентраций 76-100 ат. % Вi в [22] было установлено образование соединения $CeBi_3$. При этом в других работах [4, 23, 24] существование этого соединения в системе не подтвердилось.

Система Pr – Вi была исследована в [25]. Установлено существование в ней соединений Pr_2Bi , Pr_5Bi_3 , Pr_4Bi_3 , $PrBi$ и $PrBi_2$, которые, за исключением $PrBi$, при 1408, 1663, 1908 и 1083 К, соответственно, плавятся инконгруэнтно.

Самым тугоплавким соединением системы является PrBi , плавящиеся при 2093 К конгруэнтно.

Согласно расчету по методике [26], концентрация эвтектики со стороны висмута составляет 99.7 ат. % Bi , а со стороны празеодима 12 ат. % Bi .

Система $\text{Nd} - \text{Bi}$ первоначально была исследована в [27, 28]. По данным [27] в системе образуются соединения Nd_3Bi , Nd_5Bi_3 , Nd_4Bi_3 и NdBi_2 , плавящиеся при 1423, 1493, 2023 и 1873 К, соответственно, инконгруэнтно, а также соединение NdBi , которое при 2173 К плавится конгруэнтно.

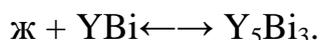
Позже в [28], существование в системе соединения Nd_3Bi не подтвердилось.

Диаграмма состояния $\text{Nd} - \text{Bi}$ в полном диапазоне концентраций была изучена в [29-31], где подтверждено образование в системе соединений Nd_2Bi , Nd_5Bi_3 , Nd_4Bi_3 , NdBi и NdBi_2 , о которых сообщается в [27, 28].

В [32] методами термического, рентгенофазового и металлографического анализов построена диаграмма сост $\text{Sm} - \text{Bi}$ состояния системы $\text{Sm} - \text{Bi}$. В системе идентифицированы соединения Sm_2Bi , Sm_5Bi_3 , Sm_4Bi_3 , и SmBi_2 , плавящиеся при 1570, 1870, 1970 и 1685 К, соответственно, инконгруэнтно и соединение SmBi , плавящиеся при 2090 К конгруэнтно. По данным других авторов [3, 33] это соединение при 1843 К плавится инконгруэнтно.

Следует отметить, что диаграмма состояния системы $\text{Sm} - \text{Sb}$ исследованная в [34], качественно не отличается от диаграммы состояния системы $\text{Sm} - \text{Bi}$, построенной в [32]. Сходство двух диаграмм проявляется в том, что как в системе $\text{Sm} - \text{Sb}$, так и в системе $\text{Sm} - \text{Bi}$ образуются одни и те же типы соединений.

Диаграмму состояния системы $\text{Y} - \text{Bi}$ изучали в [35]. Идентифицированы два соединения - Y_5Bi_3 и YBi . Y_5Bi_3 при 1803 К образуется по перитектической реакции:



YBi при 2293 К плавится с открытым максимумом. Взаимная растворимость иттрия и висмута составляет не более 1 ат.%. Данные [35] подтверждают и

и результаты работы [36].

Впервые диаграмму состояния системы Yb – Bi исследовали в [37], где выявлено существование в системе соединений Yb_5Bi_2 , Yb_5Bi_3 , Yb_4Bi_3 , Yb_5Bi_4 и YbBi_2 . Среди указанных соединений Yb_4Bi_3 и YbBi_2 при 1773 и 973 К, соответственно, плавятся конгруэнтно. Остальные соединения - Yb_5Bi_2 , Yb_5Bi_3 и Yb_5Bi_4 при 1558, 1673, 1608 К, соответственно, плавятся инконгруэнтно.

В [38] диаграмма состояния системы Yb – Bi была исследована еще раз. Не подтвердилось образование в системе соединения Yb_5Bi_2 . При этом найдены соединения Yb_2Bi и $\text{Yb}_{11}\text{Bi}_{10}$, о которых не сообщается в [37],

Методами термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов в [39] исследовали диаграммы состояния систем $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$). Согласно результатам проведенных анализов, во всех системах образуется изоструктурный ряд твердых растворов замещения $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$); ($x = 0.4-3.6$), кристаллизующихся в кубической структуре типа анти- Th_3P_4 .

На рис.1.8, для примера, приведена диаграмма состояния системы $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Tb}_4\text{Bi}_3$.

1.2 Соединения РЗЭ с висмутом

В системах РЗЭ – висмут в основном образуются висмутиды типа Ln_5Bi_3 , Ln_4Bi_3 , LnBi и LnBi_2 (Ln – ион РЗЭ), кристаллизующихся в разных структурах.

1.2.1 Соединения РЗЭ с висмутом типа Ln_5Bi_3

Висмутиды типа Ln_5Bi_3 образуются как в системах РЗЭ цериевой подгруппы, так и в системах РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом. Все известные висмутиды РЗЭ цериевой подгруппы кристаллизуются в гексагональной структуре типа Mn_5Si_3 [4, 12, 25, 27, 28, 31]. Исключение составляет висмутид европия - Eu_5Bi_3 , кристаллизующийся в ромбической сингонии типа анти- U_3S_5 [40].

По данным [4] Gd_5Bi_3 и Tb_5Bi_3 , могут кристаллизоваться в двух структу-

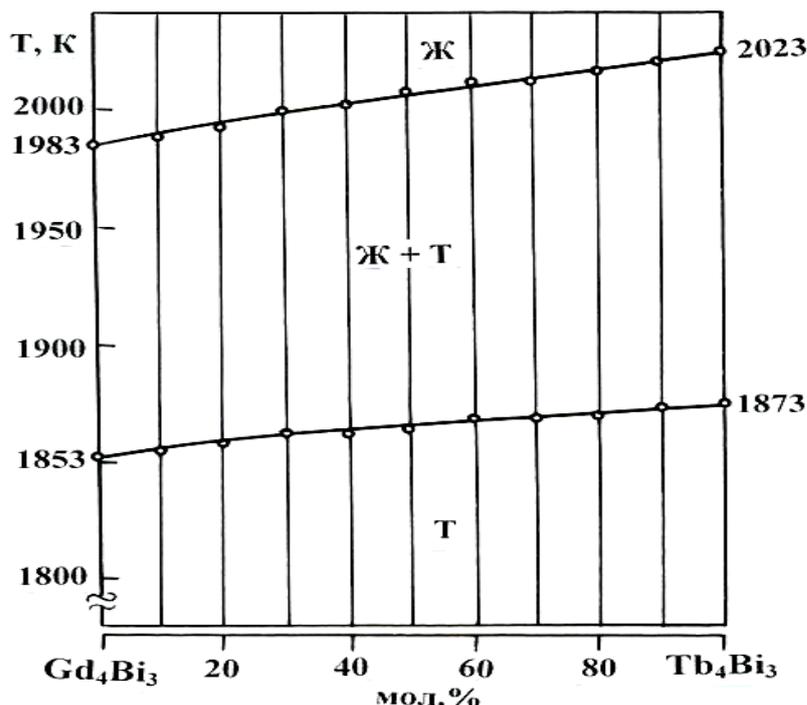


Рисунок 1.8 - Диаграмма состояния системы $Gd_4Bi_3 - Tb_4Bi_3$ [39].

Рах - в гексагональный тип Mn_5Si_3 и ромбической типа Y_5Bi_3 [4], в зависимости от концентрации в них гадолиния и тербия.

В диапазоне концентраций 25-33.3 ат. % Вi систем РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом, кроме систем иттербия и лутеция с висмутом, сообщается об образовании в них висмутидов типа $Ln_{5+x}Bi_3$, кристаллизующихся в ромбической сингонии типа Y_5Bi_3 [4]. Образование этих висмутидов в последующих работах [7, 10, 17, 18, 19, 22, 32] не нашло подтверждения.

Связь между структурами Y_5Bi_3 , Mn_5Si_3 и Yb_5Sb_3 . рассматривается в [41].

В таблице 1.1 приведены значения параметров элементарной ячейки соединений РЗЭ типа Ln_5Bi_3 .

1.2.2 Соединения РЗЭ с висмутом типа Ln_4Bi_3

Образование соединений типа Ln_4Bi_3 преимущественно свойственно в системах РЗЭ цериевой подгруппы с висмутом [2, 4, 23, 25, 30, 42]. В системах РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом только в трех системах- Gd – Вi,

Таблица 1.1 – Значения параметров элементарной ячейки соединений РЗЭ типа Ln_5Bi_3

Висмутиды РЗЭ	Параметры элементарной ячейки, нм			Литература
	a	b	c	
Гексагональная структура типа Mn_5Si_3				
La_5Bi_3	0.96585		0.66970	[4]
	0.9614		0.6694	
Ce_5Bi_3	0.95313		0.65871	[4]
Pr_5Bi_3	0.94495		0.65553	[4]
	0.9452		0.6542	[25]
Nd_5Bi_3	0.93696		0.65126	[4]
	0.9370		0.6528	[31]
Sm_5Bi_3	0.930		0.648	[32]
$\beta\text{-Tb}_5\text{Bi}_3$	0.91006		0.63651	[4]
	0.9112		0.6364	[10]
Ромбическая структура типа анти – U_3S_5				
Eu_5Bi_3	1.31522	1.01219	0.87544	[40]
Ромбическая структура типа Y_5Bi_3				
Y_5Bi_3	0.8179	0.9401	1.1957	[35]
Gd_5Bi_3	0.8230	0.9526	1.2110	[8]
$\alpha\text{-Tb}_5\text{Bi}_3$	0.8202	0.9482	1.1988	[10]
Dy_5Bi_3	0.8153	0.9412	1.1956	[22]
Ho_5Bi_3	0.8114	0.9360	1.1873	[15]
Er_5Bi_3	0.8090	0.9340	1.1813	[17]
Tm_5Bi_3	0.8061	0.9286	1.1724	[18]
Lu_5Bi_3	0.8046	0.9768	1.1718	[19]

$\text{Tb} - \text{Bi}$ и $\text{Yb} - \text{Bi}$ образуются висмутиды Ln_4Bi_3 [8, 10, 37]. Висмутиды Ln_4Bi_3 РЗЭ цериевой и иттриевой подгруппы кристаллизуются в одной структуре – кубической типа анти- Th_3P_4 (пр. груп. $I43d$, $Z=4$) [40-44].

Значения параметров элементарной ячейки соединений типа Ln_4Bi_3 представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Значения параметров элементарной ячейки соединений РЗЭ типа Ln_4Bi_3

Висмутиды РЗЭ	Параметр элементарной ячейки а, нм	Литература	Висмутиды РЗЭ	Параметр элементарной ячейки а, нм	Литература
Кубическая структура типа анти-Th_3P_4					
La_4Bi_3	0.9759	[2]	Sm_4Bi_3	0.9490	[32]
	0.9768	[4]		0.98167	[23]
Ce_4Bi_3	0.9640	[2]	Gd_4Bi_3	0.9383	[43]
	0.96736	[4]		0.9382	[8]
Pr_4Bi_3	0.9611	[23]	Tb_4Bi_3	0.93215	[23]
	0.9622	[2]		0.9316	[10]
Nd_4Bi_3	0.95541	[4]	Yb_4Bi_3	0.952	[2]
	0.9552	[31]		0.9312	[23]

1.2.3 Соединения РЗЭ с висмутом типа LnBi

Моновисмутиды LnBi , среди висмутидов РЗЭ разных составов, являются самыми изученными соединениями [45-57]. Много работ исследованию кристаллохимии моновисмутидов посвятил Ианделли [45-48]. Определено, что, за исключением европия и иттербия, все РЗЭ с висмутом образуют моновисмутиды LnBi .

Кристаллическая решетка моновисмутидов -кубическая типа NaCl (пр. групп. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $Z = 4$) [58].

Значения параметров элементарной ячейки соединений РЗЭ типа LnBi приведены в таблице. 1.3.

1.2.4 Соединения РЗЭ с висмутом других составов

В [22, 27] указывается об образовании в системах Ce-Bi и Nd-Bi сое-

Таблица 1.3 – Значения параметров элементарной ячейки соединений РЗЭ типа LnBi

Висмутиды РЗЭ	Параметр элементарной ячейки а, нм	Литература	Висмутиды РЗЭ	Параметр элементарной ячейки а, нм	Литература
Кубическая структура типа NaCl					
ScBi	0.5954	[52]	GdBi	0.6316 0.6300	[53] [8]
LaBi	0.6578 0.6250	[54] [57]	TbBi	0.6280 0.6281	[54] [10]
CeBi	0.6500	[54]	DyBi	0.6251 0.6272	[54] [21]
PrBi	0.6461 0.6465	[53] [2]	HoBi	0.6228 0.6226	[54] [21]
NdBi	0.6428 0.6424	[27] [28]	ErBi	0.6202 0,6186	[54] [17]
SmBi	0.6380 0.6370	[32] [57]	TmBi	0.6190 0.6186	[57] [18]
YbBi	0.6233 0.6259	[52] [53]	LuBi	0.6120 0.6188	[57] [19]

динений Ce_3Bi и Nd_3Bi . Образование этих соединений в указанных системах в [4,24,28-31] не подтвердилось.

В системах РЗЭ цериевой подгруппы с висмутом выявлено образование соединений типа Ln_2Bi [2, 4, 27, 59, 60]. При этом образование соединения этого типа в системах РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом установлено лишь в системе Yb – Bi [37, 38]. По данным этих работ Yb_2Bi кристаллизуется в тетрагональной структуре типа Cu_2Sb (таблица 1.4).

Соединения типа Ln_2Bi РЗЭ цериевой подгруппы, в отличие от Yb_2Bi , кристаллизуются в тетрагональной структуре типа Ti_2P [42], (таблица 1.4).

Таблица 1.4 - Параметры элементарной ячейки соединений РЗЭ с висмутом разных типов

Висмутиды РЗЭ	Параметры элементарной ячейки, нм			Литература
	a	b	c	
Тетрагональная структура типа Ti_2P				
La_2Bi	0.4674		1.8390	[35]
	0.4637		1.83952	[4]
Ce_2Bi	0.4511		1.81539	[4,13]
Pr_2Bi	0.45872		1.80107	[4]
	0.4602		1.7988	[25]
Nd_2Bi	0.45619		1.78698	[4]
	0.4542		1.7872	[31]
Sm_2Bi	0.452		1.760	[32]
Тетрагональная структура типа $Ho_{11}Bi_{10}$				
$Yb_{11}Bi_{10}$	1.26103		1.82598	[39]
Ромбическая структура типа $LnSb_2$				
$LaBi_2$	0.4737	1.751	0.4546	[35]
	0.65748	1.1398	1.19762	[4]
$CeBi_2$	0.6528	1.30171	1.18218	[4]
$PrBi_2$	0.65096	1.30564	1.18218	[4]
	0.6512	1.3022	1.1821	
$NdBi_2$	0.64682	1.29796	1.18576	[4]
	0.6470	1.2982	1.1864	[31]
$SmBi_2$	0.6420	1.280	1.164	[32]

По данным [37] в системе Yb – Bi образуется висмутид Yb_5Bi_4 , который кристаллизуется в ромбической структуре собственного типа. При этом в [37] не приведены значения параметров элементарной ячейки Yb_5Bi_4 .

Известно соединение $Yb_{11}Bi_{10}$, кристаллизующиеся в тетрагональной структуре типа $Ho_{11}Bi_{10}$ (таблица.1.4). Это соединение образуется только в системе Yb – Bi [38].

Соединения типа LnBi_2 в основном образуются в системах РЗЭ цериевой подгруппы с висмутом [4, 61] (таблица. 1.4). В [8, 10, 15, 17-19] предполагается образование соединений типа LnBi_2 и в системах РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом.

1.3 Методы получения соединений и сплавов систем Ln - Bi

Обзор научной литературы указывает на то, что соединения и сплавы систем Ln – Bi преимущественно получали ампульным методом или сплавлением компонентов –РЗЭ и висмута. Так, в [50-54, 56, 61] все соединения РЗЭ типа LnBi получены ампульным методом. Синтез проводили следующим образом. Смесь стружек РЗЭ с висмутом стехиометрического состава 1:1 помещали в ампулу из кварца, которую вакуумировали, а затем подвергали медленному нагреванию до температур 773-973 К. Далее, для гомогенизации полученного продукта его подаергали отжигу при 1273-1723 К. Гомогенизирующий отжиг проводили в двойных ампулах. В качестве геттера использовали титан.

В [32] ампульным методом были синтезированы и сплавы системы Sm – Bi.

В [62, 63] несколько иным способом получены соединения типа Ln_4Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$). Смесь стружек РЗЭ и висмута стехиометрического состава (57.5 ат% Ln и 42.86 ат% Bi) спрессовывали, помещали в танталовый тигель и нагревали до 673-773 К. Затем для получения гомогенных образцов их подвергали отжигу при 1673-1873 К.

В [39] прямым взаимодействием РЗЭ и висмута в герметизированных тиглях из молибдена получены соединения и сплавы систем Ln - Bi ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$). Синтез проводили следующим образом. Исходные компоненты – РЗЭ (Pr, Nd, Gd, Tb) и висмут в виде стружек, взятые в определённом стехиометрическом соотношении, спрессовывали и подвергали нагреванию в герметизированных молибденовых тиглях до 923-1723 К со скоростью нагревания

и охлаждения 10 К/мин., с последующей выдержкой при этих температурах в течение 2.5-4 часов.

В [39] разработан и способ получения твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$, ($x=0.4-3.6$) систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$, где в качестве исходных компонентов используются предварительно синтезированные соединения Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$).

Соединения и сплавы систем $Ln - Bi$ получены также путём сплавления исходных компонентов. Например, сплавы системы $Y - Bi$, диапазона концентраций до 30 ат. % Bi , получали сплавлением в герметичных танталовых тиглях стружек иттрия и висмута [35,36].

В [27] соединения и сплавы системы $Nd - Bi$ получали сплавлением исходных компонентов в среде очищенного аргона под давлением 140 кПа, в электродуговой печи.

В [4, 6, 23, 60] соединения типа Ln_5Bi_3 и Ln_4Bi_3 , также получены сплавлением исходных компонентов в электродуговой печи.

В [8, 10, 15, 17-19], при исследовании диаграмм состояния систем $Ln - Bi$ ($Ln = Gd, Tb, Ho, Er, Tm, Lu$), сплавы получали спеканием стружек исходных компонентов, с последующим гомогенизирующим отжигом.

1.4 Электрофизические, магнитные, теплофизические и химические свойства соединений систем $Ln - Bi$

Обзор научной литературы показывает, что среди соединений РЗЭ с висмутом наиболее полно изучены физико-химические свойства соединений типа $LnBi$. Физико-химические свойства других типов соединений РЗЭ с висмутом изучены крайне мало.

1.4.1 Электрофизические и магнитные свойства соединений РЗЭ с висмутом

В [57, 64, 65, 66, 67, 68, 69] исследовали электрофизические свойства соединений РЗЭ с висмутом типа $LnBi$. Определено, что этим соединениям

свойственна металлическая проводимость.

Следует отметить, что по вопросу проводимости соединений LnBi пока нет однозначного ответа. Так, согласно расчетам электронного спектра, методом МО-ЛКАО [69], соединения типа LnBi проявляют полупроводниковые свойства, ширина запрещенной зоны которых в среднем составляет $0.32 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Электрофизические свойства Gd_4Bi_3 и Dy_4Bi_3 исследовали в [42, 43, 69], где определено, что они проявляют металлическую проводимость.

Температурную зависимость удельного электросопротивления (ρ) и термо-э.д.с (α) соединений и сплавов систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb), а также твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) исследовали в диапазоне температур 298-773 К [39]. Определено, что во всем исследованном диапазоне температур удельное электросопротивление и термо-э.д.с. соединений, сплавов и твердых растворов указанных систем изменяются линейно, что характерно металлическим проводникам.

Электрофизические свойства некоторых твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb), при комнатной температуре, приведены в таблице 1.5.

В [27], при комнатной температуре, исследовали концентрационную зависимость удельного электросопротивления, термо-э.д.с. и коэффициента Холла сплавов системы Nd – Bi. Отметим, что отсутствие в данной работе сведений по гомогенности и чистоте использованных образцов затрудняет

Таблица 1.5 - Электрофизические свойства некоторых твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb) при комнатной температуре [40]

Твердые растворы	Удельное электросопротивление, $\rho \times 10^6$, Ом · м	Электропроводность, $\sigma \times 10^{-5}$, Ом ⁻¹ · м ⁻¹	Термо-э.д.с., - α , мкВ/К
1	2	3	4
$Gd_{3.6}Pr_{0.4}Bi_3$	6.4	1.56	6.5

1	2	3	4
Gd _{3.2} Pr _{0.8} Bi ₃	5.9	1.69	6.4
Gd _{2.8} Pr _{1.2} Bi ₃	5.0	2.0	6.2
Gd _{2.4} Nd _{1.6} Bi ₃	4.7	2.12	6.9
Gd ₂ Nd ₂ Bi ₃	4.2	2.38	7.0
Gd _{1.6} Nd _{2.4} Bi ₃	3.4	2.94	6.8
Gd _{1.2} Tb _{2.8} Bi ₃	5.8	1.72	3.6
Gd _{0.8} Tb _{3.2} Bi ₃	5.7	1.75	3.4
Gd _{0.4} Tb _{3.6} Bi ₃	5.6	1.78	3.0

оценить достоверность полученных в [27] результатов.

Магнитные свойства соединений РЗЭ типа LnBi в диапазоне температур 77-523 К и напряженности магнитного поля $3.66 \cdot 10^5$ А/м были исследованы в [55], где определено, что их температурная зависимость магнитной восприимчивости, за исключением SmBi, во всем диапазоне температур следует закону Кюри-Вейсса.

Магнитные свойства соединений РЗЭ типа LnBi от лантана до лютеция в [70] были также изучены в диапазоне температур 1.5-750 К и магнитных полях напряженностью $10.34-63.65 \cdot 10^5$ А/м. Установлено, что указанные соединения при низких температурах являются антиферромагнетиками.

Магнитные свойства Gd₄Bi₃ изучены в [42, 43]. Определена его температура Кюри, которая составляет 340 К.

По данным [71] соединения и сплавы системы Nd – Bi в диапазоне температур 100-350 К являются парамагнитными.

Магнитные свойства соединений и сплавов систем Ln - Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) и твердых растворов систем Gd₄Bi₃ – Ln₄Bi₃ (Ln = Pr, Nd, Tb) в [39] изучали в диапазоне температур 298-773 К. Согласно данным этой работы, соединения, сплавы систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) и твердые растворы Gd_{4-x}Ln_xBi₃ (Ln = Pr, Nd, Tb); (x=0.4-3.6) проявляют парамагнитную природу.

Зависимость $1/\chi_m - T$ (χ_m – молярная магнитная восприимчивость) соеди-

нений, сплавов систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) и твёрдых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb); (x=0.4-3.6) в диапазоне температур 298-773 К подчиняется закону Кюри-Вейсса. При этом температурная зависимость $1/\chi_m-T$ сплавов диапазона концентраций 10-42.86 % Bi системы Gd – Bi в диапазоне температур 298-498 К не следует закону Кюри-Вейсса. Автор работы [39] объясняет это тем, что в указанном диапазоне температур сплавы системы Gd – Bi, возможно, испытывают ферро- или ферромагнитное упорядочение.

Таблица 1.6 - Магнитные свойства соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Tb) и твёрдых растворов $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb); (x=0.4÷3.6) [39]

Висмутиды РЗЭ и твердые растворы	Молярная магнитная восприимчивость, $\chi_m \cdot 10^6$ при 298 К	Парамагнитная температура Кюри, θ_p , К	Эффективный магнитный момент, $\mu_{эфф.} \times 10^{24}$, А·м ²
1	2	3	4
Pr ₂ Bi	6275.8	12	33.57
Pr ₅ Bi ₃	6539.3	13	34.22
Pr ₄ Bi ₃	5962	11	32.73
Pr Bi	5685	8	32.18
PrBi ₂	4458.6	5	28.65
Nd ₂ Bi	7510.7	78	33.66
Nd ₅ Bi ₃	7299.2	72	33.66
Nd ₄ Bi ₃	6801.9	56	33.66
NdBi	6451.6	42	33.66
NdBi ₂	3426.8	21	25.5
Gd ₅ Bi ₃	127881.6	358	72.7
Gd ₄ Bi ₃	116180.5	365	73.17
GdBi	35672.1	86	72.15
Tb ₅ Bi ₃	94580,1	142	92,36

1	2	3	4
Tb ₄ Bi ₃	85448,2	128	92,36
TbBi	76086.9	112	91,81
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 _{2,8} 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 Nd ₂ Bi ₃	50506.8	190	71.68
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

Примечание: χ_m – молярная магнитная восприимчивость;
 θ_p – парамагнитная температура Кюри;
 $\mu_{эфф}$ – эффективный магнитный момент ионов РЗЭ.

В таблице 1.6. приведены магнитные свойства соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Tb) и твёрдых растворов Gd_{4-x}Ln_xBi₃ (Ln = Pr, Nd, Tb); (x=0.4-3.6).

Из таблицы 1.6. видно, что наименьшие значения парамагнитной температуры Кюри проявляют соединения и сплавы системы Pr – Bi, а наибольшие сплавы и соединения систем Ln – Bi (Ln = Gd, Tb). При этом в системе Gd – Bi, среди других соединений и сплавов, самую высокую парамагнитную температуру Кюри (365 К) проявляет Gd₄Bi₃.

1.4.2 Теплофизические и химические свойства соединений РЗЭ

с висмутом

Теплопроводность соединений РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом исследовали в [72]. Установлено, что фоновая составляющая общей теплопроводности с ростом температуры возрастает.

В [73] было изучено термическое расширение (КТР) соединений РЗЭ

типа LnBi в диапазоне температур 298-1073 К. Результаты исследования позволили авторам данной работы вычислить характеристическую температуру Дебая и определить величины среднеквадратичных смещений ионов соединений LnBi. Кроме того, установлено, что от лантана к церию КТР соединений CeBi, как и КТР фосфидов РЗЭ [74], возрастает, а от церия к празеодиму КТР соединения PrBi уменьшается. В дальнейшем, с увеличением порядкового номера РЗЭ, КТР соединений LnBi растет.

Термодинамические свойства висмутидов РЗЭ исследовали двумя методами - методом калориметрии и измерением электродвижущей силы гальванического элемента с жидким электролитом [2,5,28,38,75-77].

В указанных работах выявлено, что наиболее отрицательные значения энтальпий образования свойственны висмутидам, обладающими наибольшими значениями температур плавления. Заметим, что этот вывод не выполняется для соединений систем Ln –Bi (Ln = La, Ce). Так, самыми тугоплавкими соединениями этих систем являются соединения La_4Bi_3 и Ce_4Bi_3 [78], а наибольшие значения энтальпий образования проявляют соединения LnBi (Ln = La, Ce) [77, 78, 79].

Эффузионным методом Кнудсена в режиме полного изотермического испарения с масс-спектрометрическим анализом пара в [80-82] изучали термодинамические свойства соединений LnBi (Ln = La, Pr, Nd, Gd). Это позволила авторам рассчитать стандартные энтальпии образования указанных соединений.

Химические свойства соединений РЗЭ с висмутом, по сравнению с физическими, изучены крайне мало.

В [83] изучен процесс окисления соединений LnBi РЗЭ на воздухе методами дериватографии и рентгенофазового анализа. Установлено, что продуктами окисления являются оксиды РЗЭ и висмута, а также висмутитов - $LnBiO_3$.

Растворимость соединений LnBi в разных средах изучали в [84]. Выявлено, что эти соединения растворяются в азотной кислоте, а в серной только

при нагревании. Соединения LnBi также не растворяются в органических растворителях и в растворах щелочей как в обычных условиях, так и при нагревании.

В [27] исследовали коррозионные свойства сплавов системы $\text{Nd} - \text{Bi}$ воздействием разбавленной серной кислоты (1:1). Выявлено, что среди соединений данной системы наименее коррозионностойким является соединение NdBi .

1.5 Выводы по обзору литературы

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

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

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

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

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

Из обзора литературы по физическим и химическим свойствам сплавов

и соединений систем РЗЭ - Вi явствует, что до настоящего времени наиболее полно изучены физико-химические свойства моновисмутидов РЗЭ -LnBi.

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

Крайне незначительно изучены физико-химические свойства соединений Ln_2Bi , Ln_5Bi_3 , Ln_4Bi_3 и $LnBi_2$. С нашей точки зрения, это объясняется слабой разработанностью методик синтеза соединений и сплавов систем РЗЭ с висмутом, приведенных в научной литературе, не позволяющих надёжно получать гомогенные и достаточно чистые образцы. Так, синтез висмутидов ампульным методом или путем сплавления компонентов, с присущими им недостатками, вряд ли способствуют получению гомогенных индивидуальных соединений и сплавов.

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

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

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

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

В качестве исходных компонентов при синтезе твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) применяли дистилляты РЗЭ и висмут марки ОСЧ 11-4. Химический состав РЗЭ и висмута приведены в Приложении, таблицах 1 и 2.

Вследствие близких значений температур плавления висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), (Глава 3, рисунки 3.1, 3.3, 3.5, 3.7, 3.9, 3.11) процесс взаимодействия РЗЭ с висмутом и Gd_5Bi_3 с Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) исследовали при одном и том же температурном и временном режиме, в диапазоне температур $573 \div 1673$ К и времени выдержки при этих температурах $3 \div 4$ ч.

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

Следует отметить, что в [85] процесс взаимодействия РЗЭ с висмутом изучен методом дифференциального термического анализа. Это исключало необходимость его проведения в данной диссертационной работе.

В таблице 2.1 приведен фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом при образовании твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$

Таблица 2.1 - Фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом

Исходные компоненты	Температура синтеза, ± 50 К	Время выдержки, ч.	Фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом
1	2	3	4
(5-x) Gd + xTb + 3Bi x = 0.5÷4.5.	573	4±1	Gd, Tb, LnBi (Ln = Gd, Tb)
	673	4±1	Gd, Tb, LnBi (Ln = Gd, Tb)
	823	4±1	Gd, Tb, LnBi (Ln = Gd, Tb)
	973	3.5±0.5	LnBi, Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Tb)
	1173	3.5±0.5	LnBi, Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Tb), Gd _{5-x} Tb _x Bi ₃
	1373	3±0.5	Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Tb), Gd _{5-x} Tb _x Bi ₃
	1573	3±0.5	Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Tb), Gd _{5-x} Tb _x Bi ₃
	1673	3±0.5	Gd_{5-x}Tb_xBi₃
(5-x) Gd + xDy + 3Bi x = 0.5÷4.5	573	4±1	Gd, Dy, LnBi (Ln = Gd, Dy)
	673	4±1	Gd, Dy, LnBi (Ln = Gd, Dy)
	823	4±1	Gd, Dy, LnBi (Ln = Gd, Dy)
(5-x) Gd + xDy + 3Bi x = 0.5÷4.5	973	3.5±0.5	LnBi, Ln ₅ Bi ₃ , (Ln = Gd, Dy)
	1173	3.5±0.5	LnBi, Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Dy), Gd _{5-x} Dy _x Bi ₃
	1373	3±0.5	Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Dy), Gd _{5-x} Dy _x Bi ₃
	1573	3±0.5	Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Dy), Gd _{5-x} Dy _x Bi ₃
	1673	3±0.5	Gd_{5-x}Dy_xBi₃

1	2	3	4
(5-x)Gd + xHo+3Bi x = 0.5÷4.5	573	4±1	Gd, Ho, LnBi (Ln = Gd, Ho)
	673	4±1	Gd, Ho, LnBi (Ln = Gd, Ho)
	823	4±1	Gd, Ho, LnBi (Ln = Gd, Ho)
	973	3.5±0.5	LnBi, Ln ₅ Bi ₃ , (Ln = Gd, Ho)
	1173	3.5±0.5	LnBi, Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Ho), Gd _{5-x} Ho _x Bi ₃
	1373	3±0.5	Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Ho), Gd _{5-x} Ho _x Bi ₃
	1573	3±0.5	Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Ho), Gd _{5-x} Ho _x Bi ₃
	1673	3±0.5	Gd_{5-x}Ho_xBi₃
(5-x)Gd + xEr+3Bi x = 0.5÷4.5	573	4±1	Gd, Er, LnBi (Ln = Gd, Er)
	673	4±1	Gd, Er, LnBi (Ln = Gd, Er)
	823	4±1	Gd, Er, LnBi (Ln = Gd, Er
	973	3.5±0.5	LnBi, Ln ₅ Bi ₃ , (Ln = Gd, Er)
	1173	3.5±0.5	LnBi, Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Er), Gd _{5-x} Er _x Bi ₃
	1373	3±0.5	Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Er), Gd _{5-x} Er _x Bi ₃
	1573	3±0.5	Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Er), Gd _{5-x} Er _x Bi ₃
	1673	3±0.5	Gd_{5-x}Er_xBi₃
(5-x)Gd + xTm+3Bi x = 0.5÷4.5	573	4±1	Gd, Tm, LnBi (Ln = Gd, Tm)
	673	4±1	Gd, Tm, LnBi (Ln = Gd, Tm)
	823	4±1	Gd, Tm, LnBi (Ln = Gd, Tm)
	973	3.5±0.5	LnBi, Ln ₅ Bi ₃ , (Ln = Gd, Tm)
	1173	3.5±0.5	LnBi, Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Tm), Gd _{5-x} Tm _x Bi ₃

1	2	3	4
(5-x)Gd + xTm+3Bi x = 0.5÷4.5	1373	3±0.5	Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Tm), Gd _{5-x} Tm _x Bi ₃
	1573	3±0.5	Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Tm), Gd _{5-x} Tm _x Bi ₃
	1673	3±0.5	Gd_{5-x}Tm_xBi₃
(5-x)Gd + xLu+3Bi x = 0.5÷4.5	573	4±1	Gd, Lu, LnBi (Ln = Gd, Lu)
	673	4±1	Gd, Lu, LnBi (Ln = Gd, Lu)
	823	4±1	Gd, Lu, LnBi (Ln = Gd, Lu
	973	3.5±0.5	LnBi, Ln ₅ Bi ₃ , (Ln = Gd, Lu)
	1173	3.5±0.5	LnBi, Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Lu), Gd _{5-x} Lu _x Bi ₃
	1373	3±0.5	Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Lu), Gd _{5-x} Er _x Bi ₃
	1573	3±0.5	Ln ₅ Bi ₃ (Ln = Gd, Lu), Gd _{5-x} Lu _x Bi ₃
	1673	3±0.5	Gd_{5-x}Lu_xBi₃

(Ln =Tb, Dy, Ho Er, Tm, Lu, x = 0.4÷4.5). Из таблицы следует, что в диапазоне температур 573-823 К продукты взаимодействия РЗЭ с висмутом состоят из моновисмутидов и свободных РЗЭ.

Образование висмутидов Ln₅Bi₃ и твердых растворов Gd_{5-x}Ln_xBi₃ (Ln = Tb, Dy, Ho Er, Tm, Lu; x= 0.4÷4.5) зафиксировано в диапазоне температур 973-1573 К. При этом однофазные твёрдые растворы Gd_{5-x}Ln_xBi₃ (Ln = Tb, Dy, Ho Er, Tm, Lu; x = 0.4÷4.5) образуются при температуре 1673 К и времени выдержки 3±0.5 ч.

Микроструктурный анализ подтверждает результаты рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом. В качестве примера на рисунке 2.1 приведены фотографии микроструктур продуктов взаимодействия гадолиния, тербия и висмута при образовании твердого раст-

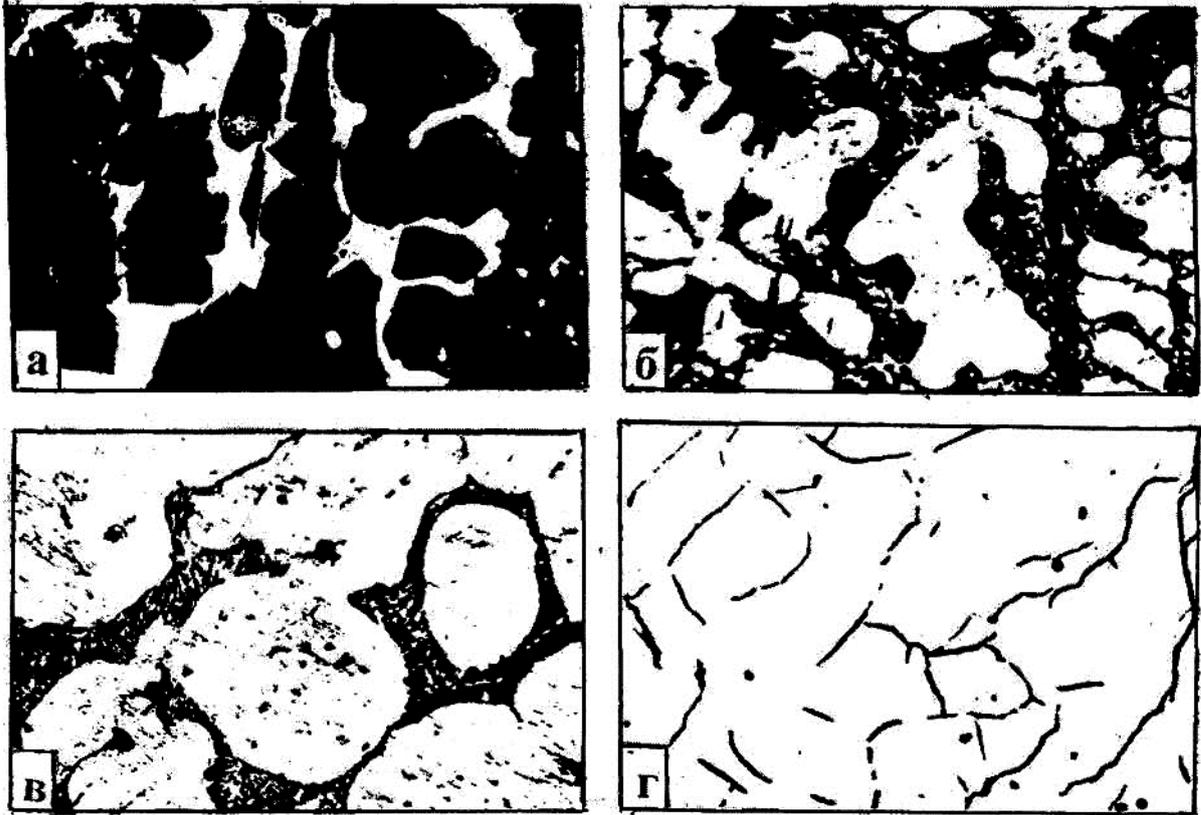


Рисунок 2.1 - Микроструктура продуктов взаимодействия гадолиния, тербия с висмутом при температурах 1173 (а), $\times 120$, 1373 (б), $\times 120$, 1573 (в), $\times 180$, 1673 К (г), $\times 110$ и времени выдержки 3.5 ± 0.5 ч.

При температуре синтеза 1173 К и времени выдержки 3.5 ± 0.5 ч. продукт трехфазен (рисунок 1, а). Темная часть фотографии микроструктуры включает две фазы - Gd_5Vi_3 с (микротвердостью 2250 ± 100 МПа) и Tb_5Vi_3 (с микротвердостью 2045 ± 50 МПа). Светлая фаза - твердый раствор $Gd_3Tb_2Vi_3$ (с микротвердостью 3860 ± 100 МПа). При температуре 1373 и 1573 К и времени выдержки 3.5 ± 0.5 ч (рисунок 1, б, в) доля фазы $Gd_3Tb_2Vi_3$ в продукте растет, а доля фаз Gd_5Vi_3 и Tb_5Vi_3 уменьшается. При этом при 1673К и времени выдержки 3.5 ± 0.5 ч образуется однофазный твердый раствор $Gd_3Tb_2Vi_3$ (рисунок 1, г). Темные полосы на микроструктуре – микротрещины, возник-

шие в процессе полировки образца.

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

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

Первым способом твердые растворы систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) получали следующим образом. Спресованную смесь стружек РЗЭ и висмута, определенного стехиометрического состава массой 15-20 г спрессовывали, помещали в герметизированный молибденовый тигель и подвергали нагреванию со скоростью 5-10 град./мин в вакууме (0,0133 Па), с выдержкой при определенных температурах.

Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) непосредственным взаимодействием РЗЭ с висмутом приведены в таблице 2.2.

Вторым способом указанные твердые растворы получали взаимодействием предварительно синтезированных Gd_5Bi_3 с Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). Для этого навеску (массой 15-20 г), состоящей из порошка Gd_5Bi_3 и порошка одного из Ln_5Bi_3 спрессовывали и в герметизированном молибденовом тигле в вакууме (0,0133 Па) подвергали нагреванию со скоростью нагревания и охлаждения 80 град/мин. Нагревание тигля с навеской проводили на установке ВДТА-8МЗ.

Установлено, что для всех твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) оптимальные условия синтеза одинаковы (таблица 2.3).

Соединения Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) получали с применением в качестве исходных компонентов моносоединений - $LnBi$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и РЗЭ. Для проведения синтеза данных соединений навеску (массой до 20 г), состоящей из порошка моносоединения и стружки соответствующего РЗЭ, стехиометрического состава 62.5 ат.% РЗЭ

и 37.5 ат% Вi спрессовывали, помещали в герметизированный тигель и нагревали до оптимальной температуры с последующей выдержкой при ней.

Таблица 2.2 - Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) прямым взаимодействием компонентов – РЗЭ и висмута

Исходные компоненты	Температура синтеза, ± 50 К	Время выдержки, ч	Твердые растворы
$(5-x)Gd + xLn + 3Bi$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), $x = 0.5 \div 4.5$	573	4 ± 1	$Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$)
	673	4 ± 1	
	873	4 ± 1	
	1073	3 ± 0.5	
	1273	3 ± 0.5	
	1473	3 ± 0.5	
	1673	4 ± 0.5	

Таблица 2.3 - Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ посредством висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$)

Исходные компоненты	Температура синтеза, ± 50 К	Время выдержки, ч	Твёрдые растворы
$Gd_{5-x}Bi_{3-y} + Ln_xBi_y$ $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5, y = 0.3 \div 2.7$	1673	2 ± 1	$Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$)

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

Условия синтеза соединений Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и

моновисмутидов приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Оптимальные условия синтеза висмутидов Ln_5Bi_3 и моновисмутидов LnBi ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$)

Исходные компоненты	Температура синтеза, $\pm 50 \text{ K}$	Время выдержки, ч	Твёрдые растворы и висмутиды РЗЭ
$2\text{Ln} + 3\text{LnBi}$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Lu}$)	1623	3 ± 1	Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Lu}$)
$2\text{Ln} + 3\text{LnBi}$ ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm}$)	1573	3 ± 0.5	Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm}$)
$\text{Ln} + \text{Bi}$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Lu}$)	1373	4 ± 1	LnBi ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Lu}$)
$\text{Ln} + \text{Bi}$ ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm}$)	1173	4 ± 1	LnBi ($\text{Ln} = \text{Ho, Er, Tm}$)

($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) подвергали аттестации на однофазность методами рентгенофазового и микроструктурного анализов.

Кристаллохимические характеристики синтезированных висмутидов РЗЭ приведены в таблице 2.5, а твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) в Главе 3, таблицах 3.1- 3.6.

Следует отметить, что твердые растворы систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Ho}$), как магнитный материал защищены тремя малыми патентами Республики Таджикистан (см. Приложения).

2.2 Методы физико-химических исследований

2.2.1 Дифференциальный термический анализ

Дифференциальному термическому анализу (ДТА) подвергали синтезированные соединения Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$, $x = 0.4-4.5$) и твердые растворы систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$).

Таблица 2.5 - Кристаллохимические характеристики висмутидов РЗЭ

Висмутиды	Сингония	Структурный тип	Пространственная группа	Параметр элементарной ячейки, $\pm 0,0005$ нм			Плотность расчетная, кг/м^3	Микротвердость, МПа
				а	в	с		
GdBi	кубич.	NaCl	Fm3m	0.6300			9776	1100±50
TbBi	-//-	-//-	-//-	0.6280			9925	1250±100
DyBi	-//-	-//-	-//-	0.6272			10052	1400±100
HoBi	-//-	-//-	-//-	0.6226			10324	1300±150
ErBi	-//-	-//-	-//-	0,6186			10617	980±130
TmBi	-//-	-//-	-//-	0.6188			10655	920±135
LuBi	-//-	-//-	-//-	0.6154			11004	980±115
Gd ₅ Bi ₃	ромбич.	Y ₅ Bi ₃	Pnma	0.8230	0.9526	1.2110	9730	2250±100
Tb ₅ Bi ₃	-//-	-//-	-//-	0.8202	0.9482	1.1988	10185	2045±50
Dy ₅ Bi ₃	-//-	-//-	-//-	0.8153	0.9412	1.1956	10480	2000±150
Ho ₅ Bi ₃	-//-	-//-	-//-	0.8114	0.9860	1.1873	10720	2100±100
Er ₅ Bi ₃	-//-	-//-	-//-	0.8090	0.9840	1.1813	10950	2050±80
Tm ₅ Bi ₃	-//-	-//-	-//-	0.8061	0.9286	1.1724	11201	1975±120
Lu ₅ Bi ₃	-//-	-//-	-//-	0.8046	0.9768	1.1718	10894	1900±140

ДТА осуществляли на установке ВДТА-8МЗ, (модернизированный вариант установки ВДТА [86]), в среде гелия марки ВЧ (Ту-51-681-75).

В качестве датчика температуры использовалась W –W (Re 20%) термопара. Термопару градуировали по значениям температур плавлений особо чистых металлов и оксида алюминия: Bi – 544.3; Pb – 600.5; Zn – 692.3; Sb – 903.6; Cu – 1356; Fe – 1812; Al₂O₃ – 2315 К [87, 88].

В процессе выполнения ДТА исследования нами были учтены рекомендации по проведению анализа, описанных в [89, 90].

Точность измерения температуры составляла $\pm 1\%$ от измеряемой величины. В процессе проведения ДТА использовались образцы массой 1.5-2 г.

2.2.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) соединений и твердых растворов систем Gd₅Bi₃ –Ln₅Bi₃ (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) проводили на дифрактометре «ДРОН – 2». Излучение отфильтрованное (фильтр –никель) CuK_α.

Дифрактограммы были прописаны в брэгговских углах с отметками через 0.1 град. Межплоскостные расстояния d_{hkl} , в зависимости от углов скольжения θ , находили по таблицам [91,92].

Погрешность в определении значений параметра элементарной ячейки составляла ± 0.0005 нм.

2.2.3 Микроструктурный анализ (МСА) и измерение микротвердости

Для исследования микроструктуры образцы полировали следующим образом. На начальной стадии образец полировали наждачной бумагой К3100- К3320, а затем алмазной пастой АП80П, АП28П и АП1П. После этого, для выявления структуры, поверхность образца травили травителем (0.5 об. % HCl + 1 об. % HNO₃ в спирте).

Микроструктуру образцов исследовали на микроскопе «НЕОФОТ-21».

Микротвердость образцов измеряли на микротвердомере ПМТ-3, учи-

тывая методические особенности по измерению микротвердости, указанных в [93]. На каждый шлиф наносили 15-20 отпечатков. Время нагружения составляло 6-8 с, а время выдержки под нагрузкой 10-12 с.

2.2.4 Измерение плотности

Плотность образцов определяли, как пикнометрическим методом, так и расчётом, исходя из рентгеновских данных. Измерения плотности пикнометрическим методом проводили на порошках по стандартной методике.

Расчетную (рентгеновскую) плотность рассчитывали по формуле [91]:

$$\rho_{\text{рент.}} = N \cdot M / N_A \cdot V, \quad (2.1)$$

где $\rho_{\text{рент.}}$ – рентгеновская плотность, кг/м³;

N – число формульных единиц в элементарной ячейке;

M – молекулярная масса, кг;

N_A – число Авогадро;

V – объем элементарной ячейки, м³.

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

Исследования удельного электросопротивления и термо-э.д.с. образцов проводили в диапазоне 298-773 К четырехзондовым методом на установке, сконструированной с участием автора данной работы Рахимова Х.А.

(рисунок 2.1).

Держатель (1) и исследуемый образец (2) размещен в камере. Камера охлаждается водой, протекающая по трубке, намотанную на внешнюю ее поверхность. Нагреватель (3) служит для нагревания образца. Величину тока, подаваемого на токовводы (4), изменяли регулятором тока (до 20 А). Для создания в образце градиента температуры служит печь (5), изготовленная из алундовой трубки на которую бифилярно намотана нихромовая проволока диаметром 0.25 мм. Термопарами WRe (5%) - WRe (20%) (6) измеряли температуру образца. Контакт между токоподводом (8) и исследуемым образцом

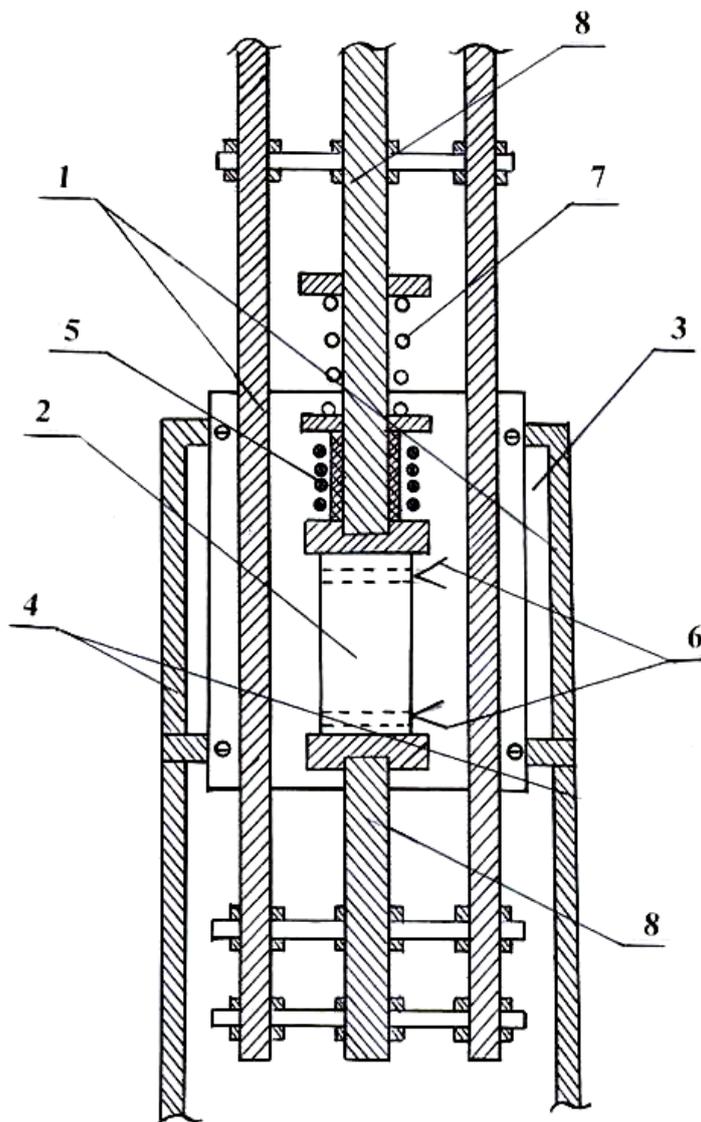


Рисунок 2.2 - Установка для измерения удельного электросопротивления и термо-э.д.с. (Пояснения в тексте).

создается пружиной (7). WRe (5%) ветвь термопар в этой установке используется как потенциметрические зонды.

Измерения электрофизических свойств на данной установке проводили в вакууме порядка $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па.

Для исследования использовались образцы цилиндрической формы диаметром 6 мм и высотой 10 мм.

Удельное электросопротивление рассчитывали по известной формуле [39]:

$$\rho = U/I \cdot S/L, \quad (2.2)$$

где ρ - удельное электросопротивление, Ом · м

U – падение напряжения, мкВ;

I – ток, проходящий через образец, мА;

S – площадь образца, м²;

L - расстояние между зондами, м.

Электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = 1/\rho, \quad (2.3)$$

где σ – электропроводность, Ом⁻¹ · м⁻¹.

Термо-э.д.с. образцов измеряли с одноименных ветвей термопар.

Коэффициент термо-э.д.с. рассчитывали по формуле [39]:

$$\alpha = \Delta U / \Delta T, \quad (2.4)$$

где α - коэффициент термо-э.д.с., мкВ/град;

ΔU – разность потенциалов на образце относительно одноименных ветвей термопар, мкВ;

ΔT - разность температур, К.

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

2.2.6. Исследование магнитной восприимчивости в диапазоне температур 298-773 К

Исследования магнитной восприимчивости образцов проводили в магнитных полях 159-238,7 кА/м, в диапазоне температур 298-773 К, на установке и по методике, приведенной в [94].

Удельную магнитную восприимчивость определяли относительным методом по формуле [94]:

$$\chi_{уд.} \cdot F_o \cdot m / \chi_o \cdot F \cdot m_o, \quad (2.5)$$

где $\chi_{уд.}$ – удельная магнитная восприимчивость исследуемого образца;

χ_o – удельная магнитная восприимчивость эталонного образца;

F, F_o – силы, действующие на измеряемый и эталонный образцы;

m, m_o – масса образца и эталона.

В качестве эталонных образцов использовали соль Мора ($\chi_{уд} = 32 \cdot 10^{-6}$) и медный купорос ($\chi_{уд} = 6 \cdot 10^{-6}$).

Молярную магнитную восприимчивость рассчитывали по формуле:

$$\chi_m = \chi_{уд} \cdot M, \quad (2.6)$$

где χ_m – молярная магнитная восприимчивость;

M – молекулярная масса образца в пересчете на грамм-атом металла.

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

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

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

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

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

В диапазоне температур 298-773 К изучены, также электрофизические (удельное электросопротивление, термо-э.д.с.) свойства твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и соединений Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$).

Для исследования диаграмм состояния указанных систем и электрофизических свойств, твердые растворы получали по методике, приведенной в Главе 2, разделе 2.1, таблице 2.3, через каждые 10 мол. % Ln_5Bi_3 .

Соединения Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) получены посредством моносоединений (Глава 2, раздел 2.1, таблица 2.4).

3.1.1 Диаграмма состояния системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Tb}_5\text{Bi}_3$

Диаграмма состояния системы $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Tb}_5\text{Bi}_3$, построенная по данным ДТА, РФА и МСА сплавов, приведена на рисунке 3.1.

Из диаграммы видно, что в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Tb}_x\text{Bi}_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$), плавящихся, как и исходные компоненты - Gd_5Bi_3 и Tb_5Bi_3 , инконгруэнтно. Согласно РФА, твердые растворы

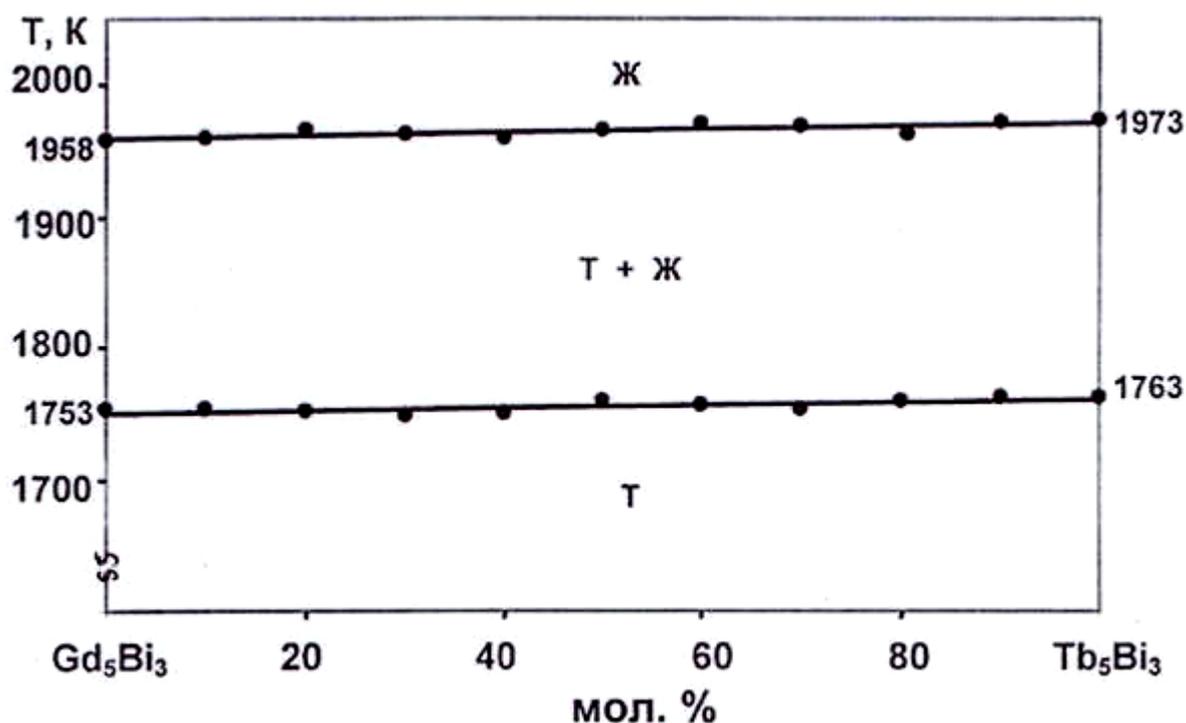


Рисунок 3.1 - Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$.

Таблица 3.1 - Кристаллохимические характеристики твердых растворов системы $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$. Сингония -ромбическая типа Y_5Bi_3

Твердые раство- ры	Параметр элементарной ячейки, ± 0.0005 нм			Плотность, $кг/м^3$	
	а	в	с	экспер.	расчет.
$Gd_{4.5}Tb_{0.5}Bi_3$	0.8235	0.9612	1.2048	9846	9850
Gd_4TbBi_3	0.8230	0.9582	1.1983	9941	9946
$Gd_{3.5}Tb_{1.5}Bi_3$	0.8250	0.9576	1.2024	9892	9898
$Gd_3Tb_2Bi_3$	0.8224	0.9562	1.1902	10048	10052
$Gd_{2.5}Tb_{2.5}Bi_3$	0.8215	0.9538	1.1882	10110	10112
$Gd_2Tb_3Bi_3$	0.8222	0.9542	1.1824	10152	10155
$Gd_{1.5}Tb_{3.5}Bi_3$	0.8200	0.9512	1.1826	10230	10238
$GdTb_4Bi_3$	0.8218	0.9480	1.1932	10140	10145
$Gd_{0.5}Tb_{4.5}Bi_3$	0.8214	0.9478	1.1974	10120	10125

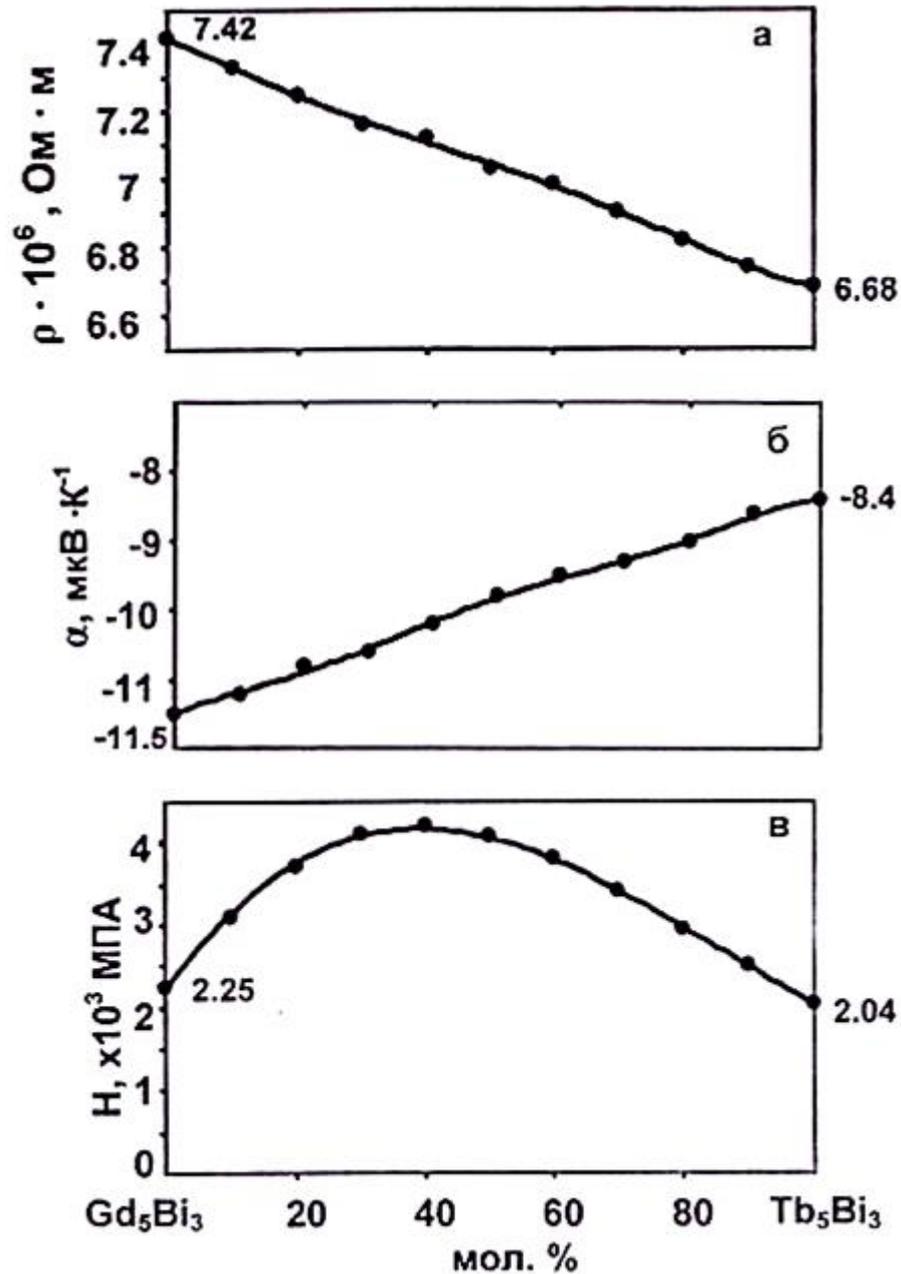


Рисунок 3.2 - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости (в) твердых растворов $Gd_{5-x}Tb_xBi_3$ ($x = 0.5 \div 4.5$), при 298 К.

указанной системы изоструктурны с исходными компонентами и кристаллизуются в ромбической структуре типа Y_5Bi_3 , с пространственной группой $Rnma$ [92].

Кристаллохимические характеристики твердых растворов системы $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$ представлены в таблице 3.1.

Для примера в Приложении, таблица 5 показан расчет дифрактограммы

твёрдого раствора $Gd_{3.5}Tb_{1.5}Bi_3$ (30 мол. % Tb_5Bi_3).

На кривых концентрационных зависимостях удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твёрдых растворов $Gd_{5-x}Tb_xBi_y$; ($x=0.5\div 4.5$), при комнатной температуре (рисунок 3.2, а, б), экстремальные точки не проявляются, что свидетельствует об их корреляции с диаграммой состояния системы $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$.

Установлено, что удельное электросопротивление твёрдых растворов $Gd_{5-x}Tb_xBi_y$, ($x=0.5\div 4.5$) в диапазоне концентраций 0-100 мол. % Tb_5Bi_3 изменяется в пределах $6.68\div 7.42 \cdot 10^{-6}$ Ом · м, а термо-э.д.с. в пределах $(-8.4) \div (-11.5)$ мкВ/К.

На кривой концентрационной зависимости микротвёрдости твёрдых растворов $Gd_{5-x}Tb_xBi_3$; ($x=0.5\div 4.5$) (рисунок 3.2, в), при комнатной температуре, максимальная микротвёрдость приходится на твёрдый раствор, содержащий 40 мол % Tb_5Bi_3 .

3.1.2. Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$

Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$ приведена на рисунке 3.3. Как видно из рисунка, эта система качественно не отличается диаграммы состояния системы $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$.

В системе $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$ также, как и в системе $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$, образуется непрерывный ряд изоструктурных твёрдых растворов $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$, ($x=0.5\div 4.5$), плавящихся инконгруэнтно и кристаллизующихся в ромбической сингонии типа Y_5Bi_3 (таблица 3.2.). В Приложении, таблица 6 представлены результаты расчета дифрактограммы порошка твёрдого раствора $GdDy_4Bi_3$ (80 мол. % Dy_5Bi_3).

Также, как и для системы $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$, концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твёрдых растворов изменяются почти линейно, что коррелирует с диаграммой состояния системы $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$. При этом удельное электросопротивление и термо-э.д.с.

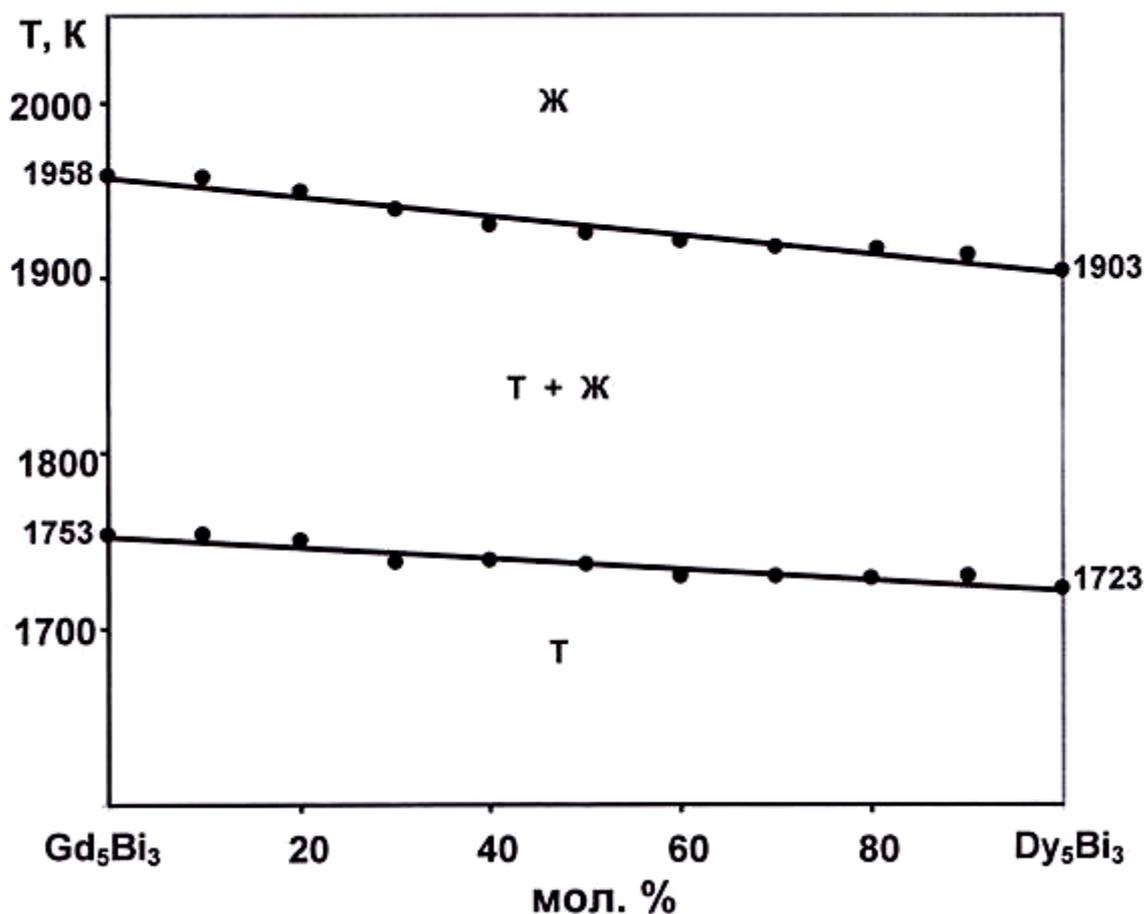


Рисунок 3.3 - Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$.

Таблица 3.2 - Кристаллохимические характеристики твердых растворов системы $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$. Сингония – ромбическая типа Y_5Bi_3

Твердые растворы	Параметр элементарной ячейки, ± 0.0005 нм			Плотность, $кг/м^3$	
	а	в	с	экспер.	расчет.
1	2	3	4	5	6
$Gd_{4.5}Dy_{0.5}Bi_3$	0.8226	0.9606	1.2156	9788	9791
Gd_4DyBi_3	0.8208	0.9582	1.1998	9980	9985
$Gd_{3.5}Dy_{1.5}Bi_3$	0.8212	0.9564	1.2024	9992	9995
$Gd_3Dy_2Bi_3$	0.8184	0.9542	1.2012	10078	10082
$Gd_{2.5}Dy_{2.5}Bi_3$	0.8168	0.9516	1.2084	10084	10087

1	2	3	4	5	6
$Gd_2Dy_3Bi_3$	0.8152	0.9496	1.2076	10148	10154
$Gd_{1.5}Dy_{3.5}Bi_3$	0.8148	0.9478	1.2072	10212	10218
$GdDy_4Bi_3$	0.8134	0.9452	1.2124	10202	10206
$Gd_{0.5}Dy_{4.5}Bi_3$	0.8128	0.9438	1.1958	10400	10404

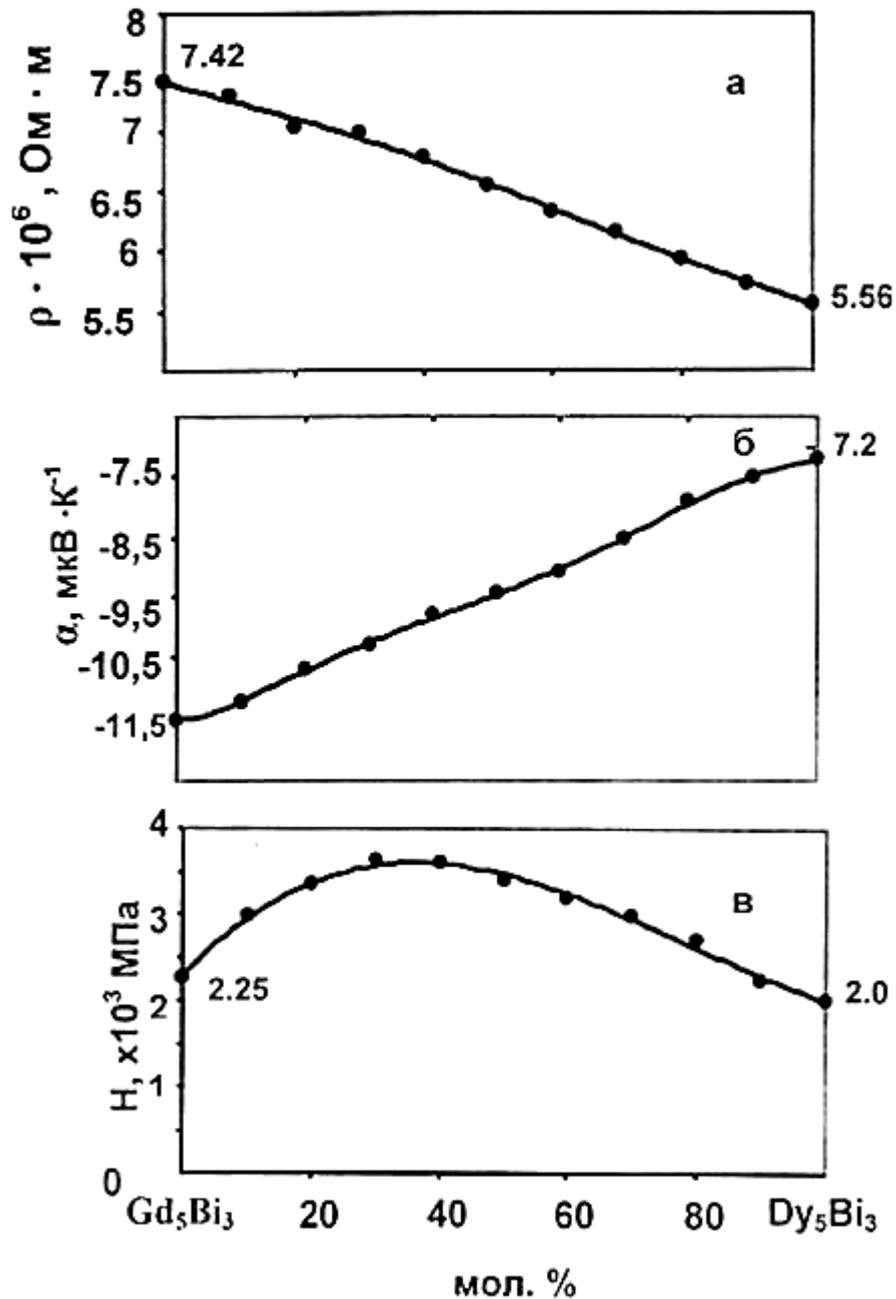


Рисунок 3.4 - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости (в) твердых растворов $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$; ($x = 0.5 \div 4.5$) при 298 К.

$Gd_{5-x}Dy_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$), в диапазоне концентраций 0-100 мол. % Dy_5Bi_3 , изменяются в пределах $(5.56 \div 7.42) \cdot 10^{-6}$ Ом·м и $(-7.2) \div (-11.5)$ мкВ/К, соответственно.

Концентрационная зависимость микротвердости $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$) (рис. 3.4, в) описывается максимумом, приходящий на твердый раствор, содержащий 30 мол. % Dy_5Bi_3 .

3.1.3 Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Ho_5Bi_3$

Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Ho_5Bi_3$ представлена на рисунке 3.5.

В данной системе, как и в системах $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ (Tb, Dy), в диапазоне концентраций 0-100 мол.% Ho_5Bi_3 образуется непрерывный ряд изоструктурных твердых растворов $Gd_{5-x}Ho_xBi_3$, $x = 0.4 \div 4.5$, с ромбической решеткой типа Y_5Bi_3 (таблица 3.3). В Приложении, таблица 7 приведены результаты расчета дифрактограммы порошка твердого раствора $Gd_{1.5}Ho_{3.5}Bi_3$ (70 мол. % Ho_5Bi_3).

Результаты исследований концентрационных зависимостей удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов $Gd_{5-x}Ho_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$), при комнатной температуре (рисунок 3.6, а, б.), свидетельствуют об их корреляции с диаграммой состояния системы $Gd_5Bi_3 - Ho_5Bi_3$. При этом удельное электросопротивление и термо-э.д.с. твердых растворов $Gd_{5-x}Ho_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$) во всем диапазоне концентраций изменяется в пределах $(5,48 \div 7,42) \cdot 10^{-6}$ Ом·м и $(-7,6) \div (-11,5)$ мкВ/К, соответственно.

Наибольшую микротвердость показывает твердый раствор $Gd_{5-x}Ho_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$), содержащий 35 мол. % Ho_5Bi_3 .

3.1.4 Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$

Данная диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$ (рисунок 3.5) качественно не отличается от диаграмм состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho$). В указанной системе, также образуется изоструктурный ряд

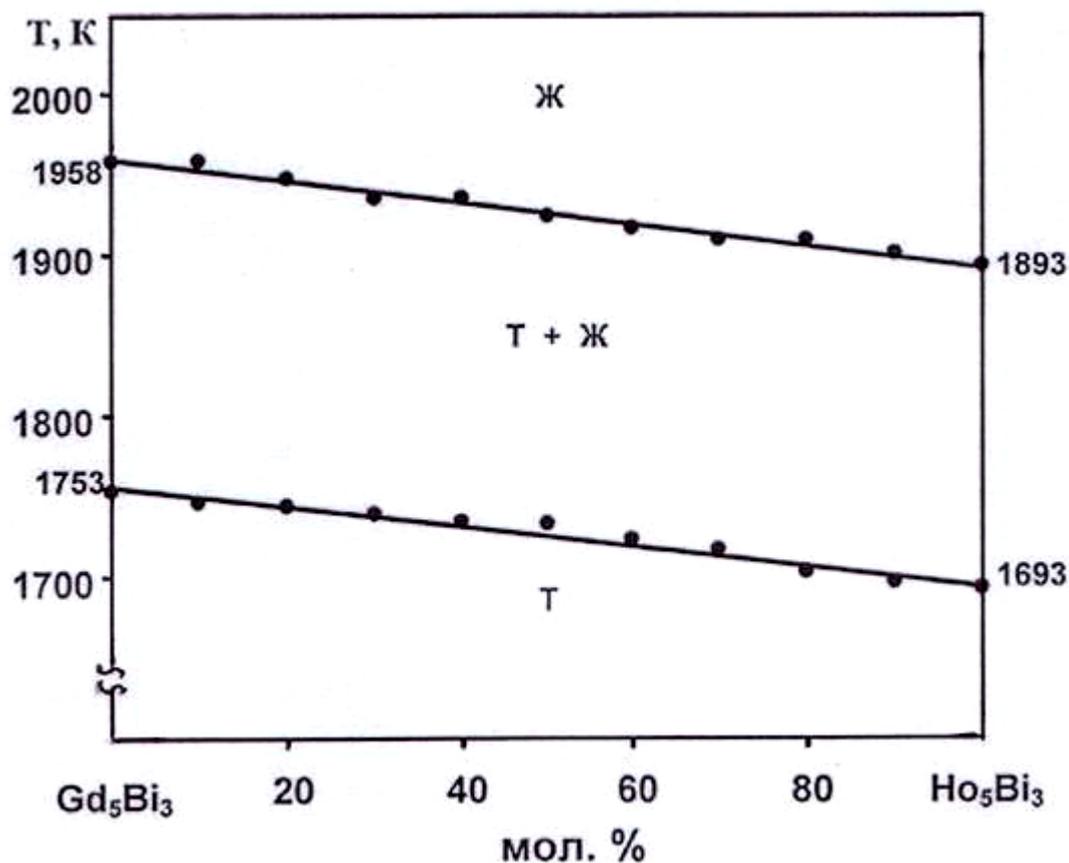


Рисунок 3.5 - Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Ho_5Bi_3$.

Таблица 3.3 - Кристаллохимические характеристики твердых растворов системы $Gd_5Bi_3 - Ho_5Bi_3$. Сингония – ромбическая типа Y_5Bi_3

Твердые растворы	Параметр элементарной ячейки, ± 0.0005 нм			Плотность, $кг/м^3$	
	а	в	с	расчет.	экспер.
1	2	3	4	5	6
$Gd_{4.5}Ho_{0.5}Bi_3$	0.8228	0.9664	1.1962	9896	9845
Gd_4HoBi_3	0.8216	0.9668	1.2082	9933	9888
$Gd_{3.5}Ho_{1.5}Bi_3$	0.8185	0.9693	1.2013	9930	9872
$Gd_3Ho_2Bi_3$	0.8176	0.9725	1.1982	9960	9952
$Gd_{2.5}Ho_{2.5}Bi_3$	0.8168	0.9748	1.1875	10062	10048
$Gd_2Ho_3Bi_3$	0.8153	0.9766	1.2195	9825	9798
$Gd_{1.5}Ho_{3.5}Bi_3$	0.8148	0.9794	1.1987	10018	10012

1	2	3	4	5	6
Gd Ho ₄ Bi ₃	0.8132	0.9807	1.1787	10203	10188
Gd _{0.5} Ho _{4.5} Bi ₃	0.8125	0.9835	1.1994	10034	10022

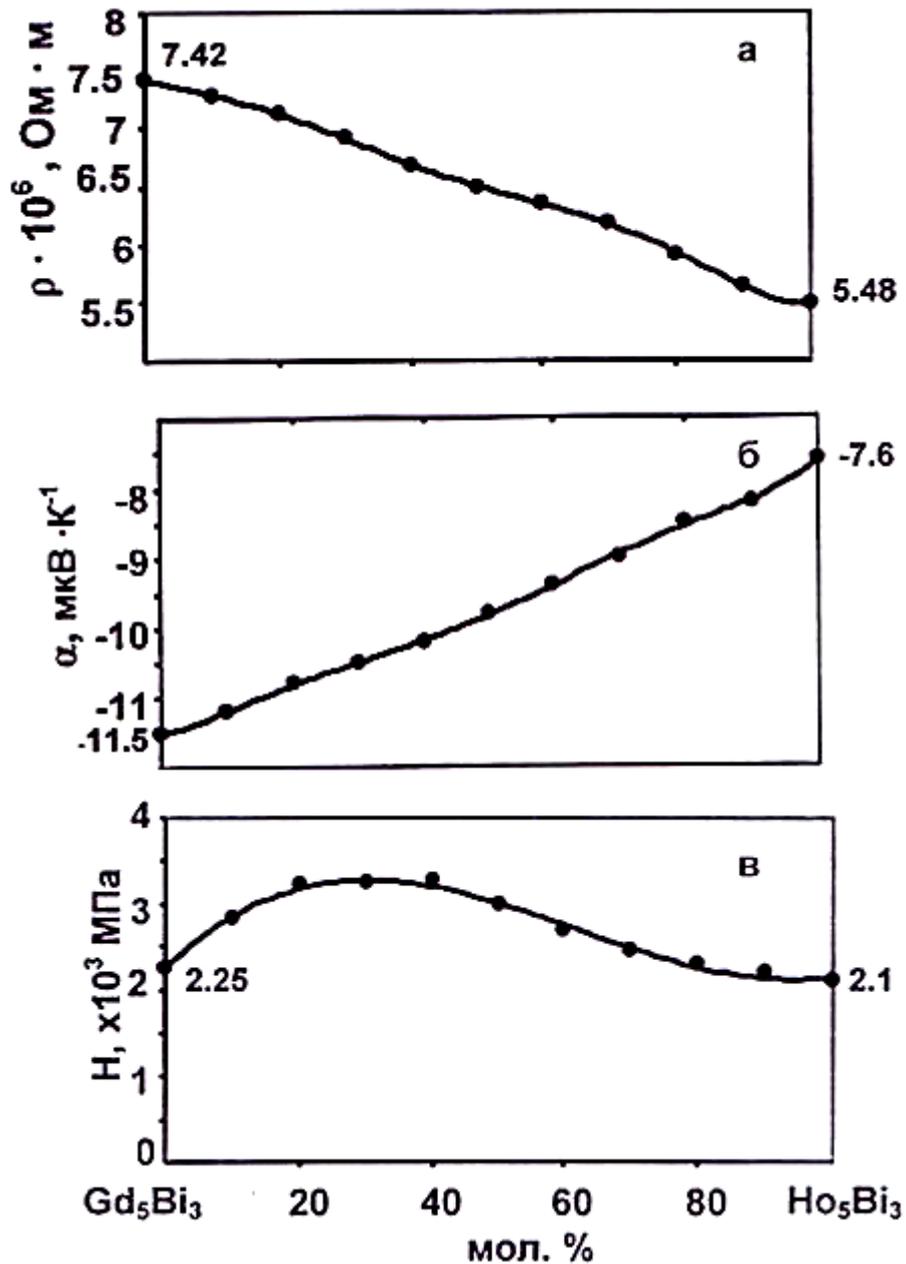


Рисунок 3.6 - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости (в) твердых растворов $Gd_{5-x}Ho_xBi_3$; ($x = 0.5 \div 4.5$) при 298 К.

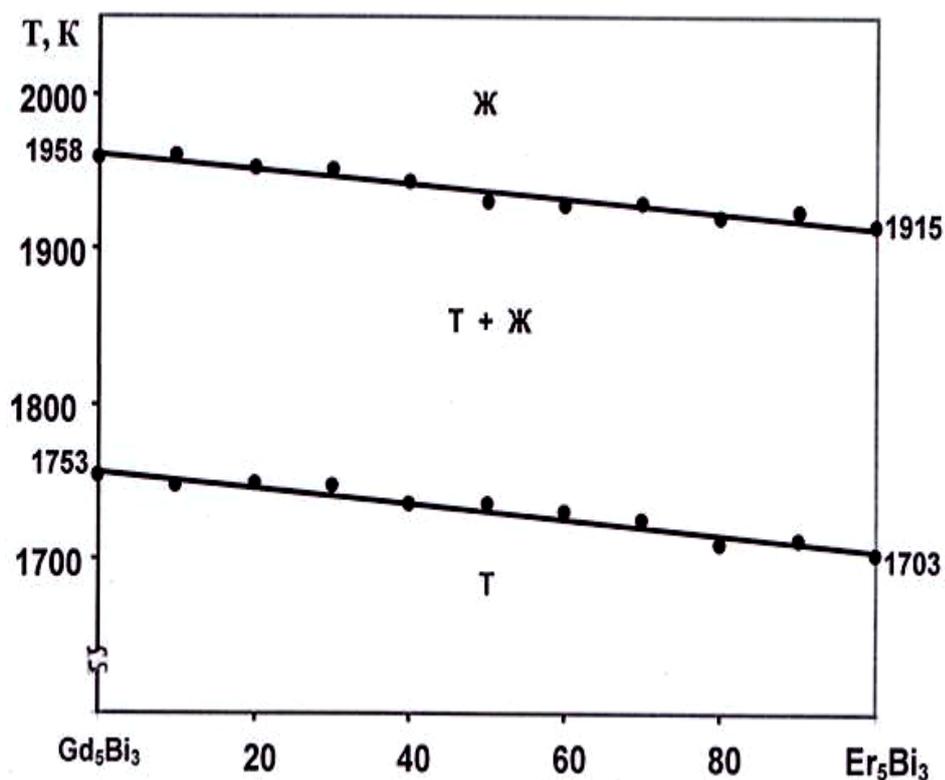


Рис. 3.7- Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$.

Таблица 3.4 - Кристаллохимические характеристики твердых растворов системы $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$. Сингония – ромбическая типа Y_5Bi_3

Твердые растворы	Параметр элементарной ячейки, ± 0.0005 нм			Плотность, $кг/м^3$	
	а	в	с	расчет.	экспер.
$Gd_{4.5}Er_{0.5}Bi_3$	0.8218	0.9642	1.2024	9888	9824
Gd_4ErBi_3	0.8206	0.9672	1.1922	9991	9938
$Gd_{3.5}Er_{1.5}Bi_3$	0.8200	0.9684	1.2046	9918	9882
$Gd_3Er_2Bi_3$	0.8188	0.9698	1.1886	10086	9998
$Gd_{2.5}Er_{2.5}Bi_3$	0.8166	0.9716	1.2182	9884	9788
$Gd_2Er_3Bi_3$	0.8134	0.9744	1.1864	10195	10178
$Gd_{1.5}Er_{3.5}Bi_3$	0.8124	0.9758	1.1952	10172	10158
$GdEr_4Bi_3$	0.8118	0.9782	1.1788	10313	10304
$Gd_{0.5}Er_{4.5}Bi_3$	0.8106	0.9794	1.1952	10209	10202

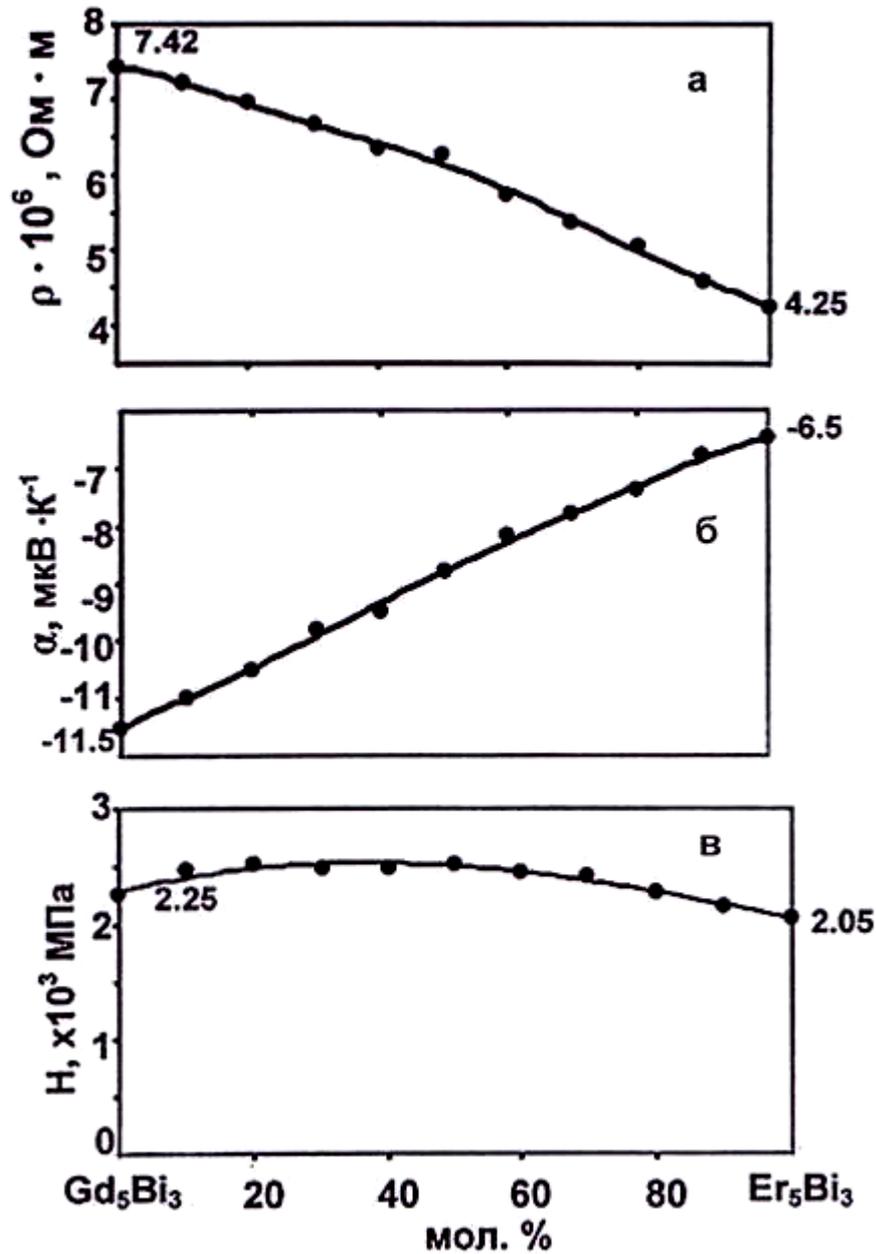


Рисунок 3.8 - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости твердых растворов $Gd_{5-x}Er_xBi_3$; ($x=0.5\div4.5$) (в) при 298 К.

твердых растворов $Gd_{5-x}Er_xBi_3$, $x=0.4\div4.5$, кристаллизующихся в ромбической структуре типа Y_5Bi_3 (таблица 3.4).

В Приложении, таблица 8 приведены результаты расчета дифрактограммы твердого раствора $Gd_2Er_3Bi_3$ (60 мол. % Er_5Bi_3).

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления, термо-э.д.с. и микротвердости твердых растворов $Gd_{5-x}Er_xBi_3$ ($x = 0.5 \div 4.5$) коррелируют с диаграммой состояния системы $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$ (рисунок 3.8, а, б, в).

Удельное электросопротивление и термо-э.д.с. твердых растворов $Gd_{5-x}Er_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$) в диапазоне концентраций 0-100 мол. % Er_5Bi_3 составляют $(4.25 \div 7.42) \cdot 10^{-6}$ Ом·м, и $(-6,5) \div (-11)$ мкВ/К, соответственно.

Максимальное значение микротвердости показывает твердый раствор, содержащий 20 мол. % Er_5Bi_3 .

3.1.5 Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Tm_5Bi_3$

Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Tm_5Bi_3$ приведена на рисунке 3.9.

Указанная диаграмма состояния схожа с вышерассмотренными диаграммами состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er$). В системе $Gd_5Bi_3 - Tm_5Bi_3$ также, как и в системах $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er$), во всем диапазоне концентраций образуется непрерывный ряд изоструктурных твердых растворов $Gd_{5-x}Tm_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$), (таблица 3.10).

В Приложении, таблица 9 приведены результаты расчета дифрактограммы твердого раствора $Gd_{2.5}Tm_{2.5}Bi_3$ (50 мол. % Tm_5Bi_3).

На рисунке 3.10, а, б, в представлены концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов $Gd_{5-x}Tm_xBi_3$; ($x = 0.5 \div 4.5$), которые указывают на их корреляцию с диаграммой состояния системы $Gd_5Bi_3 - Tm_5Bi_3$.

Следует отметить, что концентрационная зависимость микротвердости твердых растворов $Gd_{5-x}Tm_xBi_3$; ($x = 0.5 \div 4.5$), в отличие от аналогичной зависимости твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er$), изменяется почти линейно (рисунок 3.10, в).

Во всем диапазоне концентраций удельное электросопротивление и

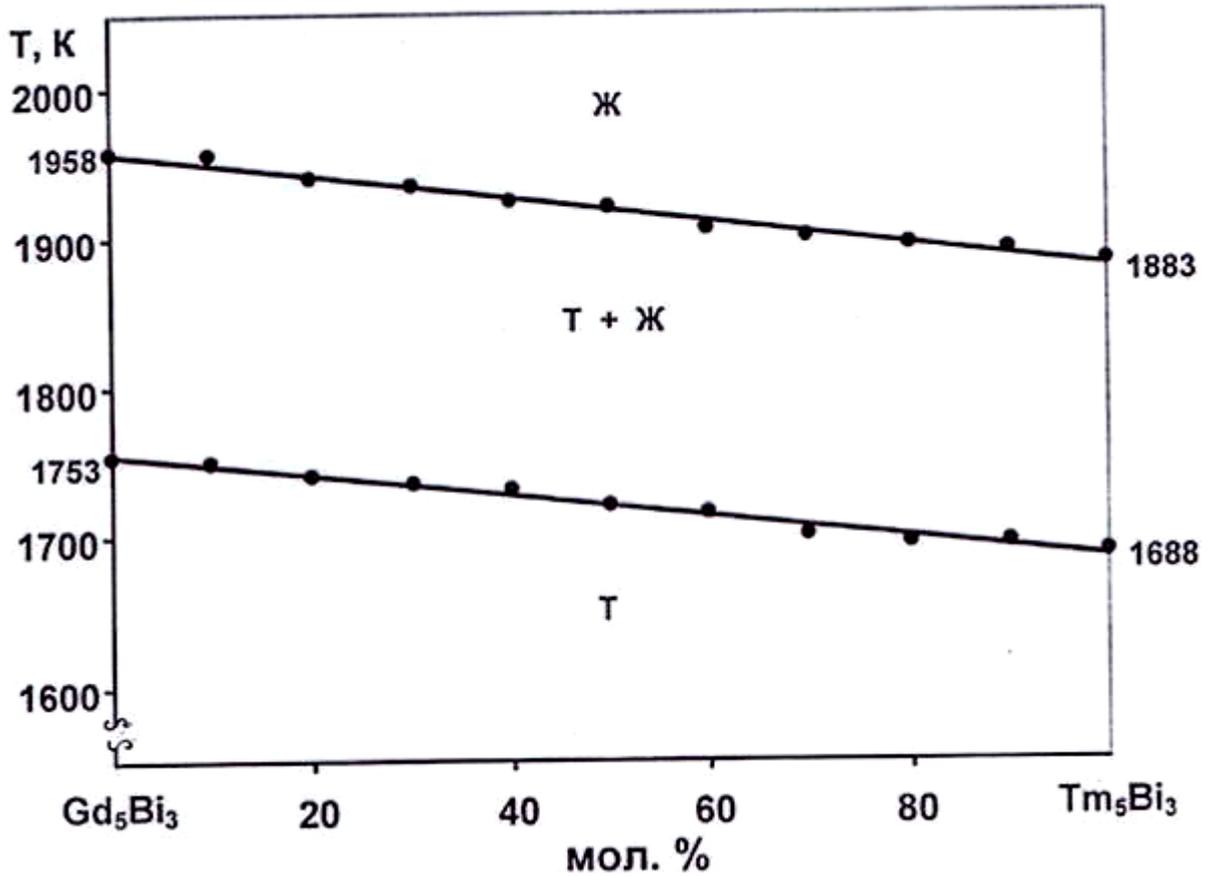


Рисунок 3.9- Диаграмма состояния системы Gd₅Bi₃ – Tm₅Bi₃

Таблица 3.5 Кристаллохимические характеристики твердых растворов системы Gd₅Bi₃ – Tm₅Bi₃. Сингония – ромбическая типа Y₅Bi₃

Твердые растворы	Параметр элементарной ячейки, ±0.0005 нм			Плотность, кг/м ³	
	а	в	с	расчет.	экспер.
1	2	3	4	5	6
Gd _{4.5} Tm _{0.5} Bi ₃	0.8204	0.9578	1.1880	10096	10092
Gd ₄ TmBi ₃	0.8204	0.9576	1.1842	10173	10168
Gd _{3.5} Tm _{1.5} Bi ₃	0.8182	0.9516	1.1778	10363	10357
Gd ₃ Tm ₂ Bi ₃	0.8186	0.9474	1.1986	10265	10262
Gd _{2.5} Tm _{2.5} Bi ₃	0.8158	0.9438	1.2066	10313	10310
Gd ₂ Tm ₃ Bi ₃	0.8136	0.9418	1.1972	11212	11208
Gd _{1.5} Tm _{3.5} Bi ₃	0.8114	0.9376	1.1804	10774	10772

1	2	3	4	5	6
GdTm_4Bi_3	0.8102	0.9348	1.1686	10958	10954
$\text{Gd}_{0.5}\text{Tm}_{4.5}\text{Bi}_3$	0.8088	0.9304	1.1644	11112	11110

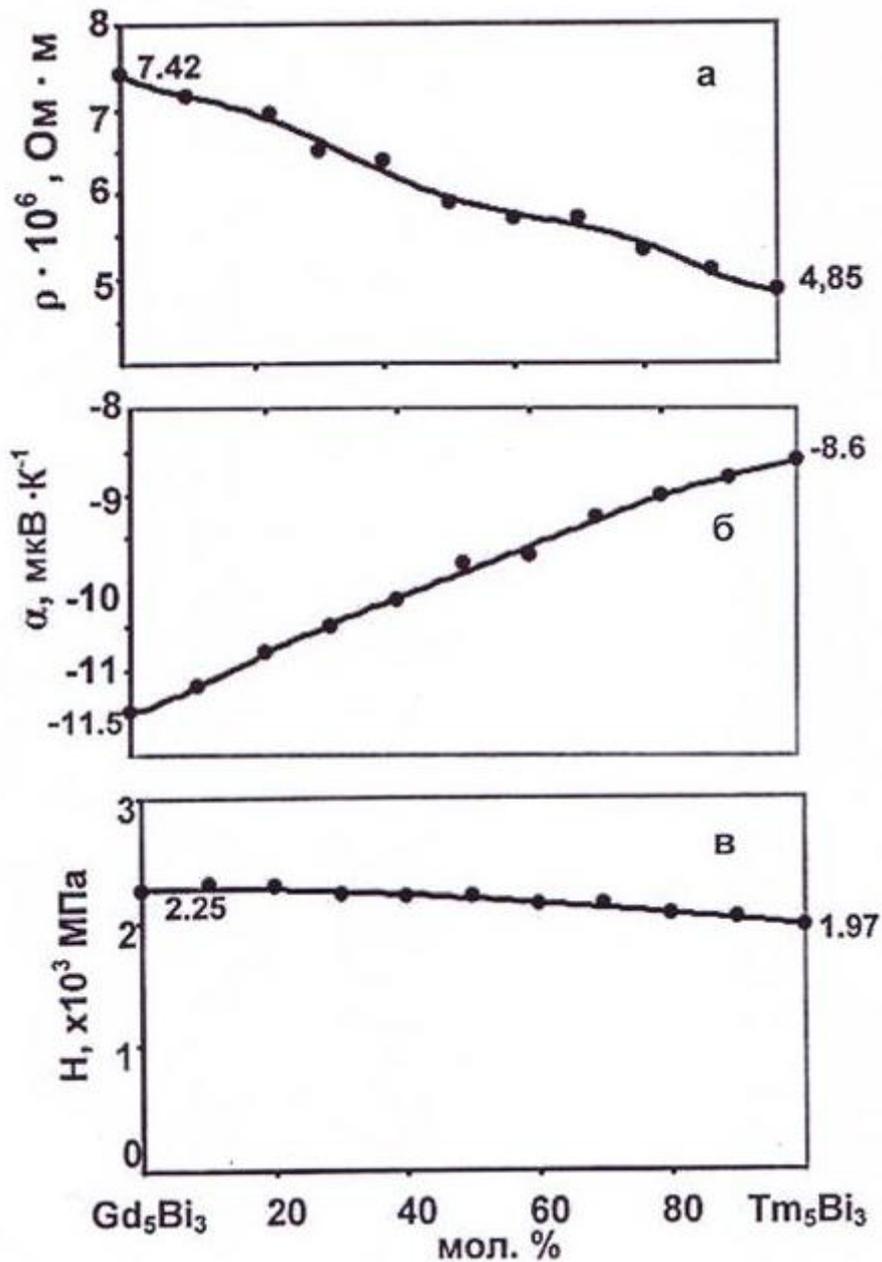


Рисунок 3.10 - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Tm}_x\text{Bi}_3$; ($x = 0.5 \div 4.5$) (в) при 298 К.

На рисунке 3.10, а, б, в представлены концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов $Gd_{5-x}Tm_xBi_3$; ($x = 0.5 \div 4.5$), которые указывают на их корреляцию с диаграммой состояния системы $Gd_5Bi_3 - Tm_5Bi_3$.

Следует отметить, что концентрационная зависимость микротвердости твердых растворов $Gd_{5-x}Tm_xBi_3$; ($x = 0.5 \div 4.5$), в отличие от аналогичной зависимости твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er$), изменяется почти линейно (рисунок 3.10, в).

Во всем диапазоне концентраций удельное электросопротивление и термо-э.д.с. твердых растворов $Gd_{5-x}Tm_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$), составляет $4.85 \div 7.42 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, $(-8.6) \div (11.5)$ мкВ/К, соответственно.

3.1.6 Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$

Диаграмм состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$, построенная по данным ДТА, РФА и МСА приведена на рисунке 3.11.

Как видно из рисунка, данная диаграмма схожа с диаграммами состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$). В системе образуется ряд изоструктурных твердых растворов $Gd_{5-x}Lu_xBi_3$; ($x = 0.5-4.5$), (таблица 3.6).

В Приложении, таблица 10 приведены результаты расчета дифрактограммы твердого раствора $Gd_3Lu_2Bi_3$ (40 мол. % Lu_5Bi_3).

Удельное электросопротивление и термо-э.д.с. твердых растворов $Gd_{5-x}Lu_xBi_3$; ($x = 0.5 \div 4.5$), во всем диапазоне концентраций, изменяется в пределах $(3,75 \div 7,42) \cdot 10^{-6}$ Ом·м, $(-7.8) \div (-11,5)$ мкВ/К, соответственно. При этом концентрационные зависимости удельного электросопротивлени и термо-э.д.с. твердых растворов коррелируют с диаграммой состояния системы $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$.

Концентрационная зависимость микротвердости твердых описывается максимумом, приходящий на твердый раствор, содержащий 10 мол. % Lu_5Bi_3 .

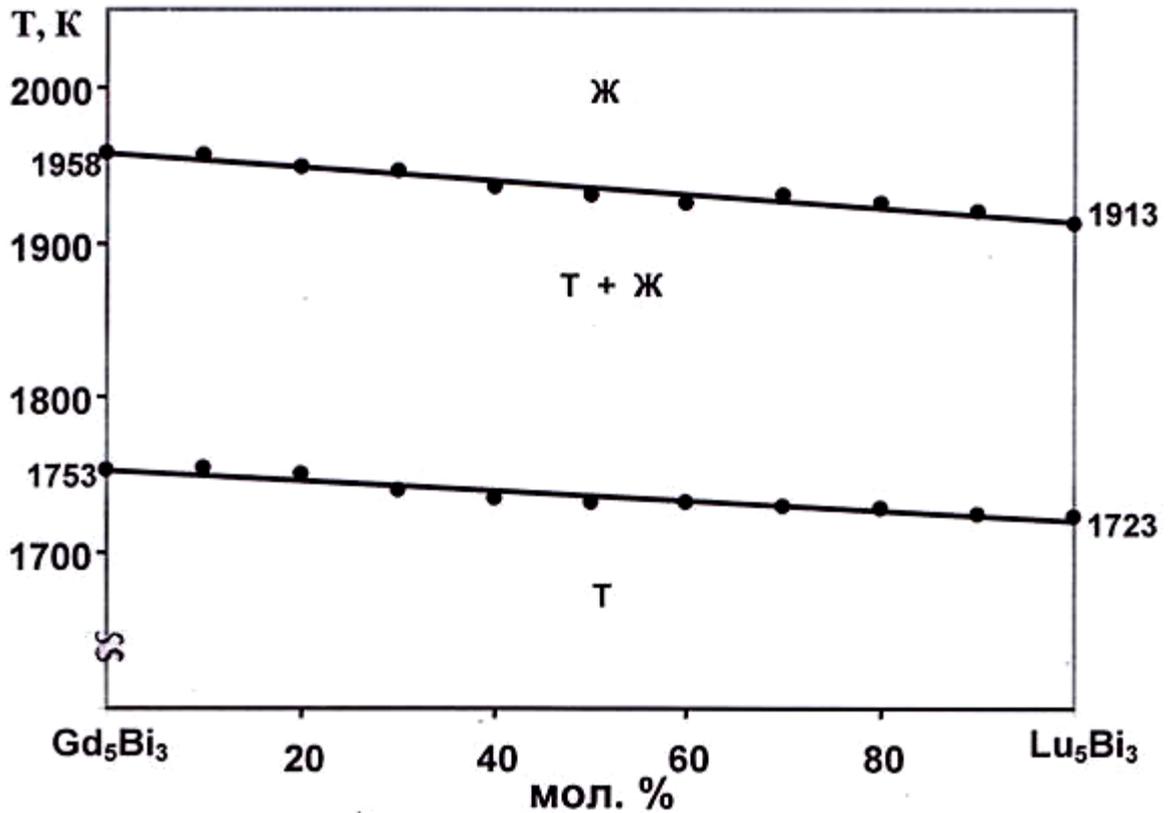


Рисунок 3.11 - Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$.

Таблица 3.6 - Кристаллохимические характеристики твердых растворов системы $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$. Сингония – ромбическая типа Y_5Bi_3

Твердые растворы	Параметр элементарной ячейки, ± 0.0005 нм			Плотность, $кг/м^3$	
	а	в	с	расчет.	экспер.
1	2	3	4	5	6
$Gd_{4.5}Lu_{0.5}Bi_3$	0.8216	0.9642	1.2642	9432	9428
Gd_4LuBi_3	0.8198	0.9654	1.2498	9609	9588
$Gd_{3.5}Lu_{1.5}Bi_3$	0.8172	0.9672	1.2386	9768	9748
$Gd_3Lu_2Bi_3$	0.8152	0.9676	1.2288	9928	9912
$Gd_{2.5}Lu_{2.5}Bi_3$	0.8138	0.9692	1.2196	10063	10060
$Gd_2Lu_3Bi_3$	0.8116	0.9705	1.1976	10325	10316
$Gd_{1.5}Lu_{3.5}Bi_3$	0.8096	0.9716	1.2022	10380	10372

1	2	3	4	5	6
GdLu_4Bi_3	0.8075	0.9736	1.1776	10647	10642
$\text{Gd}_{0.5}\text{Lu}_{4.5}\text{Bi}_3$	0.8062	0.9742	1.1648	10839	10834

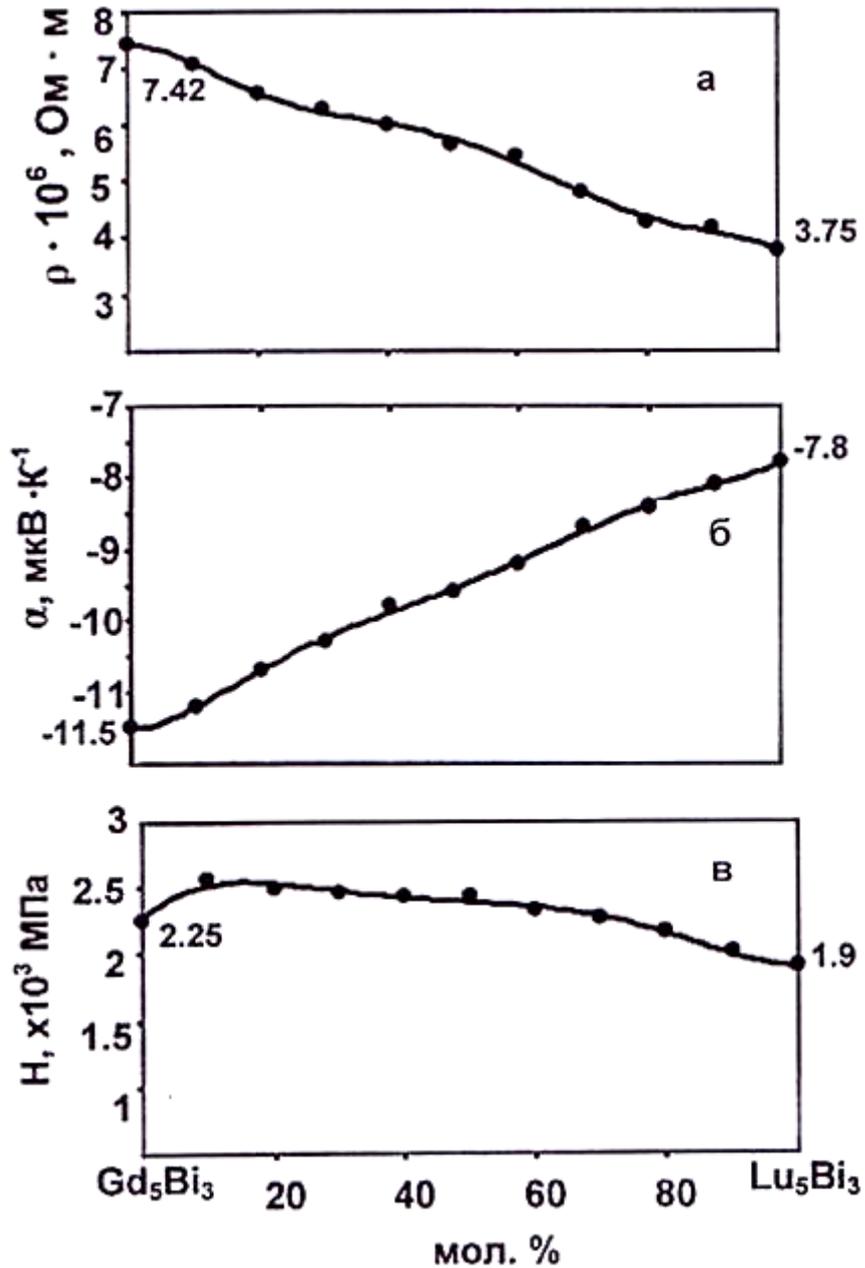


Рис. 3.12. - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Lu}_x\text{Bi}_3$; ($x=0.5 \div 4.5$) (в) при 298 К.

3.2 Электрофизические свойства висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$)

С целью установления электропроводности висмутидов Ln_5Bi_3 , ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов, систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), изучены их электрофизические свойства (удельное электросопротивление и термо-э.д.с.) в диапазоне температур 298-773 К.

Исследования температурной и коцентрационной зависимости электросопротивления (ρ) и термо-э.д.с. (α) висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), проводили на установке, приведенной в Главе.2, разд. 2.2.5.

На рисунках 3.13-3.16 и в таблице. 3.7 приведены результаты исследования электрофизических свойств висмутидов Ln_5Bi_3 , ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и некоторых твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) в диапазоне температур 298-773 К.

Как видно из рисунков, температурная зависимость удельного электросопротивления и термо-э.д.с. указанных висмутидов и твердых растворов в диапазоне 298-773 К изменяется линейно, что указывает на их металлическую проводимость.

В таблице 3.7. приведены значения удельного сопротивления, термо-э.д.с. РЗЭ, висмутидов Ln_5Bi_3 , ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) при комнатной температуре. Из таблицы следует, что электропроводность висмутидов и твердых растворов на порядок меньше электропроводности РЗЭ.

3.3 Обсуждение результатов

Малоизученность висмутидов РЗЭ отличных от эквиатомного состава, с нашей точки зрения, объясняется слабой разработкой методик их синтеза.

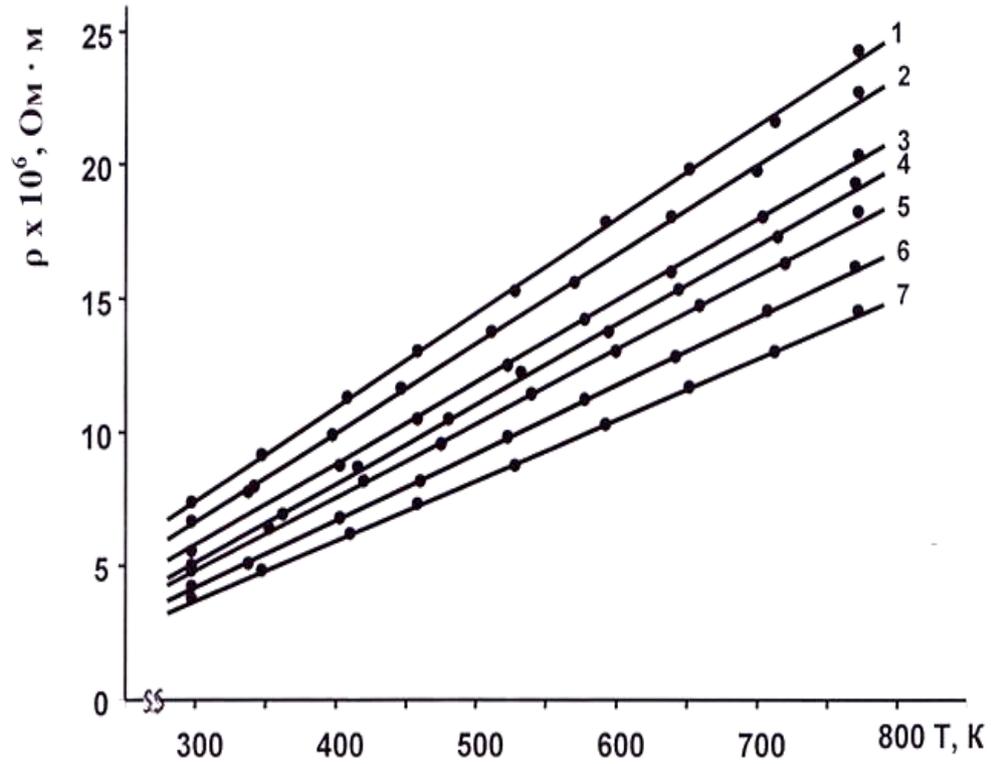


Рисунок 3.13 - Температурная зависимость удельного электросопротивления висмутидов в диапазоне 298-773 К: 1- Gd_5Bi_3 , 2- Tb_5Bi_3 , 3- Dy_5Bi_3 , 4- Ho_5Bi_3 , 5- Er_5Bi_3 , 6- Tm_5Bi_3 , 7- Lu_5Bi_3 .

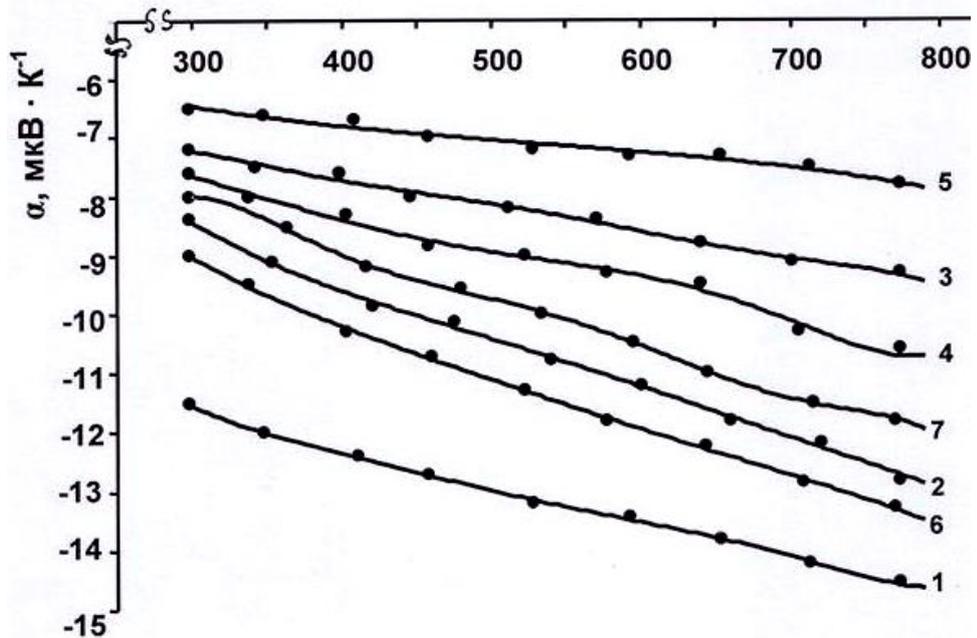


Рисунок 3.14 - Температурная зависимость термо-э.д.с. висмутидов в диапазоне 298-773 К: 1- Gd_5Bi_3 , 2- Tb_5Bi_3 , 3- Dy_5Bi_3 , 4- Ho_5Bi_3 , 5- Er_5Bi_3 , 6- Tm_5Bi_3 , 7- Lu_5Bi_3 .

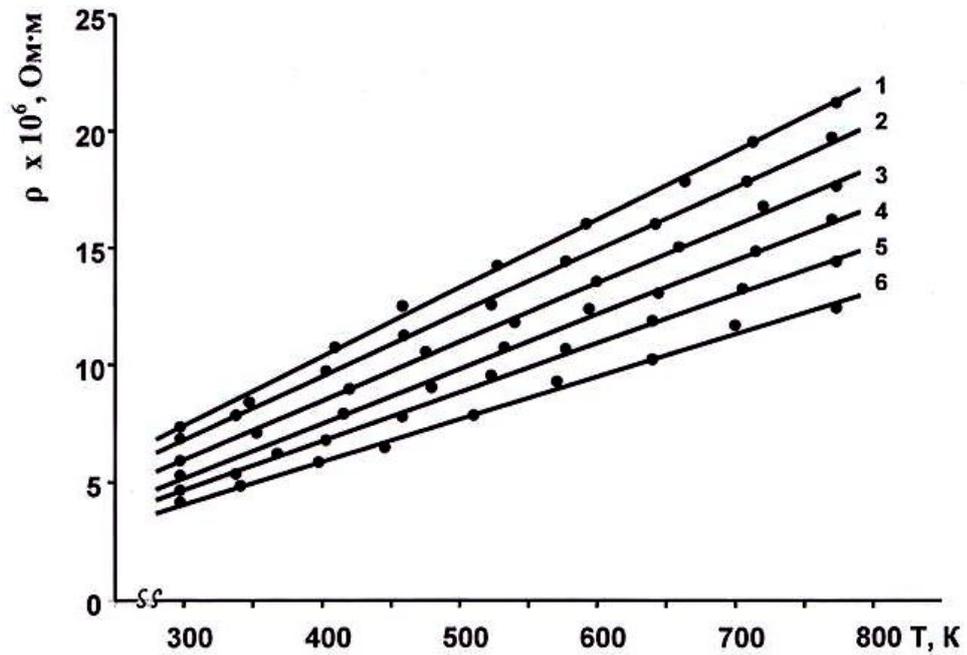


Рисунок 3.15- Температурная зависимость удельного электросопротивления твердых растворов в диапазоне 298-773 К: 1- $\text{Gd}_{4.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Bi}_3$, 2- $\text{Gd}_{3.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Bi}_3$, 3- GdHo_4Bi_3 , 4- $\text{Gd}_2\text{Er}_3\text{Bi}_3$, 5- $\text{Gd}_{1.5}\text{Tm}_{3.5}\text{Bi}_3$, 6- $\text{Gd}_{0.5}\text{Lu}_{4.5}\text{Bi}_3$.

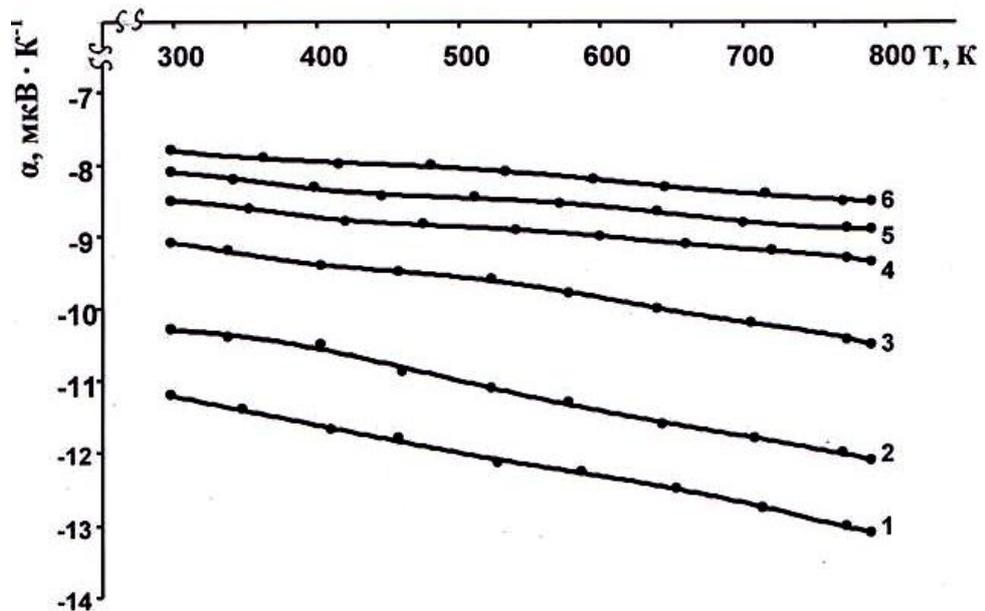


Рисунок 3.16 - Температурная зависимость термо-э.д.с. твердых растворов в диапазоне 298-773 К: 1- $\text{Gd}_{4.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Bi}_3$, 2- $\text{Gd}_{3.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Bi}_3$, 3- GdHo_4Bi_3 , 4- $\text{Gd}_2\text{Er}_3\text{Bi}_3$, 5- $\text{Gd}_{1.5}\text{Tm}_{3.5}\text{Bi}_3$, 6- $\text{Gd}_{0.5}\text{Lu}_{4.5}\text{Bi}_3$.

Таблица 3.7 - Электрофизические свойства РЗЭ, висмутидов Ln_5Bi_3 и некоторых твердых растворов систем Gd_5Bi_3 – Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) при 298 К

РЗЭ, антимониды и висмутиды РЗЭ	$\rho \times 10^6,$ $\text{Ом} \cdot \text{м}$	$\sigma \times 10^{-5},$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$	$\alpha,$ мкВ/К
РЗЭ [95]			
Gd	1.40	7.14	-2.0
Tb	1.16	8.62	-2.1
Dy	0.91	10.98	
Ho	0.94	10.63	
Er	0.86	11.62	
Tm	0.90	11.11	
Lu	0.68	14.70	
висмутиды РЗЭ			
Gd_5Bi_3	7.42	1.34	-11.5
Tb_5Bi_3	6.68	1.49	-8.4
Dy_5Bi_3	5.56	1.79	-7.2
Ho_5Bi_3	5.48	1.82	-7.6
Er_5Bi_3	4.25	2.35	-6.5
Tm_5Bi_3	4.85	2.06	-8.6
Lu_5Bi_3	3.75	2.66	-7.8
Твердые растворы			
$\text{Gd}_{4.5}\text{Tb}_{0.5}\text{Bi}_3$	7.30	1.37	-11.2
$\text{Gd}_{3.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Bi}_3$	6.80	1.47	-10.3
GdHo_4Bi_3	5.90	1.69	-8.5
$\text{Gd}_2\text{Er}_3\text{Bi}_3$	5.70	1.75	-7.8
$\text{Gd}_{1.5}\text{Tm}_{3.5}\text{Bi}_3$	5.50	1.82	-9.0
$\text{Gd}_{0.5}\text{Lu}_{4.5}\text{Bi}_3$	4.14	2.41	-8.1

Известно, что синтез гомогенных и чистых образцов требует соблюдения ряда требований:

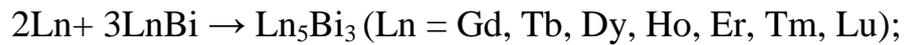
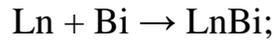
- синтез висмутидов должен проводиться в условиях вакуума или инертной среды, исключающих окисление РЗЭ и висмута;
- материал тигля не должен взаимодействовать с исходными компонентами -РЗЭ и висмутом, а также с продуктом реакции;
- поскольку при относительно высоких температурах давление паров легкоплавкого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

Установлено, что продукты непосредственного взаимодействия РЗЭ с висмутом в процессе образования твёрдых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$), в диапазоне температур 673-823 К (Глава 2, таблица 2.1) в основном состоят из РЗЭ и моновисмутидов соответствующих РЗЭ. По мере роста температуры, наряду с моновисмутидами, образуются висмутиды Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), доля которых в продуктах взаимодействия РЗЭ с висмутом в диапазоне температур 973-1173 К растёт.

Образование твёрдых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$), в продуктах взаимодействия РЗЭ с висмутом, зафиксировано при температуре 1173 К.

В диапазоне температур 1375-1573 К продукты взаимодействия РЗЭ с висмутом двухфазны и состоят из висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твёрдых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$). При этом продукты взаимодействия, выдержанные при температуре 1673 К в течение 3 ± 0.5 часов, представляют собой однофазные образцы твёрдых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$).

Таким образом, проведенное исследование указывает на постадийный процесс образования твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) по реакциям:



$$x = 0.5 \div 4.5; y = 0.3 \div 2.7)$$

Полученные результаты по исследованию процесса взаимодействия РЗЭ с висмутом, дали нам возможность разработать следующие способы получения твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5 \div 4.5$). (см. Главу 2, раздел 2.1):

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

Отметим, что физико-химические свойства твердых растворов

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

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

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

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

Согласно существующей теории [44], образование твердых растворов в системах определяется геометрическим, включающий размерный и структурный фактор, а также электрохимическим. Размерный фактор – фактор Юм-Розери способствует образованию твердых растворов, если атомные ра-

диусы компонентов разнятся не более чем на 10- 15%. По требованию структурного фактора кристаллические структуры компонентов должны быть подобными или иметь близкое строение.

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

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

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

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

Результаты исследования электрофизических свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), и твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), (таблица 3.7 и рисунки 3.13-3.16), показали, что им свойственна металлическая проводимость. При этом установлена корреляция концентрационной зависимости электрофизических свойств (удельное электросопротивление и термо- э.д.с.) твердых растворов (рисунки 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 3.10, 3.12) с соответствующими им системами.

Согласно таблицы 3.7, электропроводность твердых растворов

$Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5-4.5$), близка к электропроводности висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), но меньше электропроводности РЗЭ, а также серебра, меди и алюминия ($6.80 \cdot 10^7$, $6.45 \cdot 10^7$, $4.0 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) [96].

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

Известно, что в парамагнитной области общее удельное электросопротивление РЗЭ складывается из остаточного, фононного и магнитного удельного сопротивления [97]. Температурнезависимое остаточное удельное электросопротивление возникает от рассеяния электронов на нейтральных примесях и дефектах кристаллической решетки; Фононное электросопротивление связано с рассеянием электронов на акустических колебаниях решетки (фононах). Магнитное удельное электросопротивление возникает в результате взаимодействия электронов проводимости с локализованными магнитными моментами 4f – электронов ионов РЗЭ. Это взаимодействие зависит, во-первых, от относительной ориентации спина s- проводимости и, во-вторых, от результирующего спина 4f – слоя.

Согласно существующей теории [97], из-за того, что при 0 К 4f – электроны упорядочены магнитное сопротивление равно нулю. При этом магнитный порядок, с повышением температуры, нарушается и появляется магнитное сопротивление, которое растет при приближении к точке магнитного упорядочения. В парамагнитной области упорядочение 4f-слоя разрушается и магнитное сопротивление приобретает свое максимальное значение и при этом становится постоянным.

Гетеродесмичный характер их химической связи в структурах висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5-4.5$), может также оказать

влияние на их электрофизические свойства.

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

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

Кроме того, на металлическую природу твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; $x = 0.5-4.5$) указывают и концентрационные зависимости микротвердости (рисунки 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 3.10, 3.12). Кривые концентрационной зависимости микротвердости твердых растворов описываются максимумами, соответствующие составам, содержащим 40 мол.% Tb_5Bi_3 , 30 мол.% Dy_5Bi_3 , 35 мол.% Ho_5Bi_3 , 20 мол.% Er_5Bi_3 и 10 мол.% Lu_5Bi_3 , что свойственно металлическим системам [93]. Согласно этой работы такое изменение микротвердости связано с усилением жесткости кристаллической решетки.

Длина связей Gd-Gd, Tb-Tb, Dy-Dy, Ho-Ho, Er-Er, Tm-Tm и Lu-Lu в висмутидах Ln_5Bi_3 (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) в среднем составляет 0.364 нм, а в структуре твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; $x = 0.5-4.5$) дисперсия длины этих же связей составляет до 2%. Добавим, что жесткость кристаллической решетки в твердых растворах может придать и связь Ln- Bi, которая в среднем составляет 0.308 нм. Возможно, наибольшее влияние этой связи на жесткость кристаллической решетки твердых растворов приходится на составы, содержащие 40 мол. % Tb_5Bi_3 , 30 мол.% Dy_5Bi_3 , 35 мол.% Ho_5Bi_3 , 20 мол.% Er_5Bi_3 и 10 мол.% Lu_5Bi_3 .

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

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

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

Указанные твердые растворы и висмутиды, для проведения исследований, получали по методике, приведенной в Главе 2, разделе 2.1, таблицах 2.3 и 2.4.

4.1.1 Магнитные свойства висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy},$ $\text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) в диапазоне температур 298-773 К.

На рисунках 4.1- 4.4. представлены температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), для которых во всем исследованном диапазоне температур выполняется закон Кюри-Вейсса, свойственный парамагнитным веществам и выражающийся формулой [98]:

$$\chi_m = C/T - \theta_p, \quad (4.1)$$

где χ_m – молярная магнитная восприимчивость;

C – константа;

T – температура;

θ_p – парамагнитная температура Кюри.

Парамагнитную температуру Кюри висмутидов РЗЭ определяли экстраполяцией линейной части зависимости обратной молярной восприимчивости к оси температур.

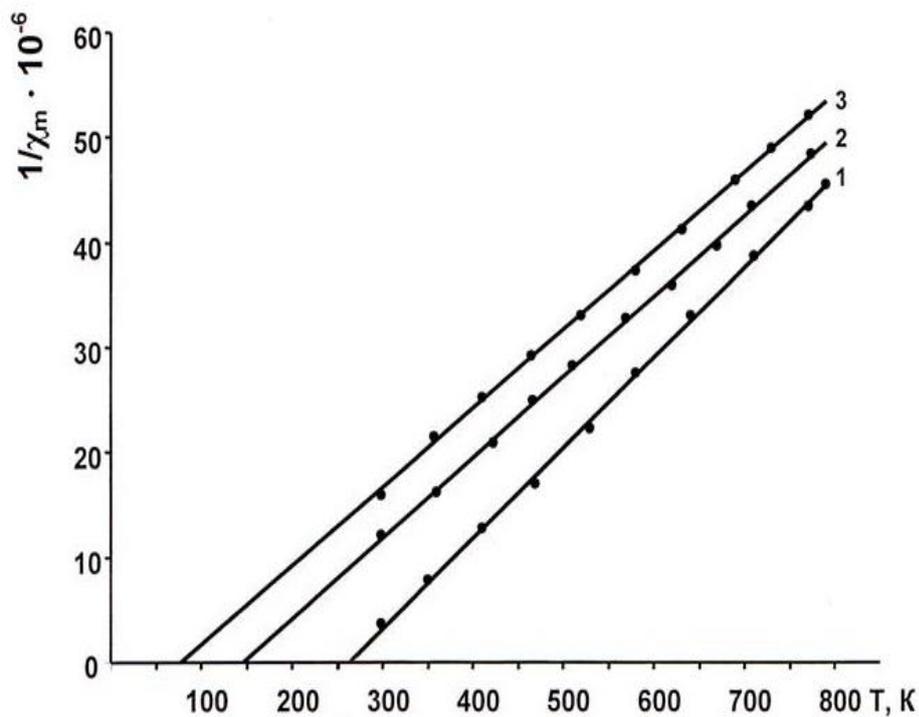


Рисунок 4.1 - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости Gd_5Bi_3 (1), Tb_5Bi_3 (2), Dy_5Bi_3 (3) в диапазоне температур 298-773 К.

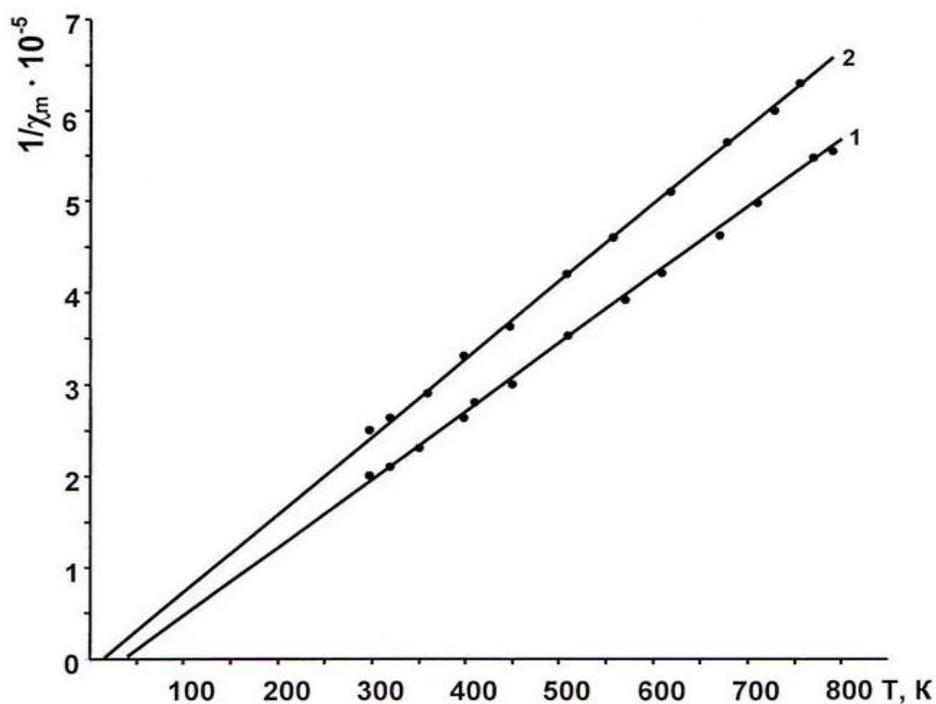


Рисунок 4.2 - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости Ho_5Bi_3 (1), Er_5Bi_3 (2) в диапазоне температур 298-773 К.

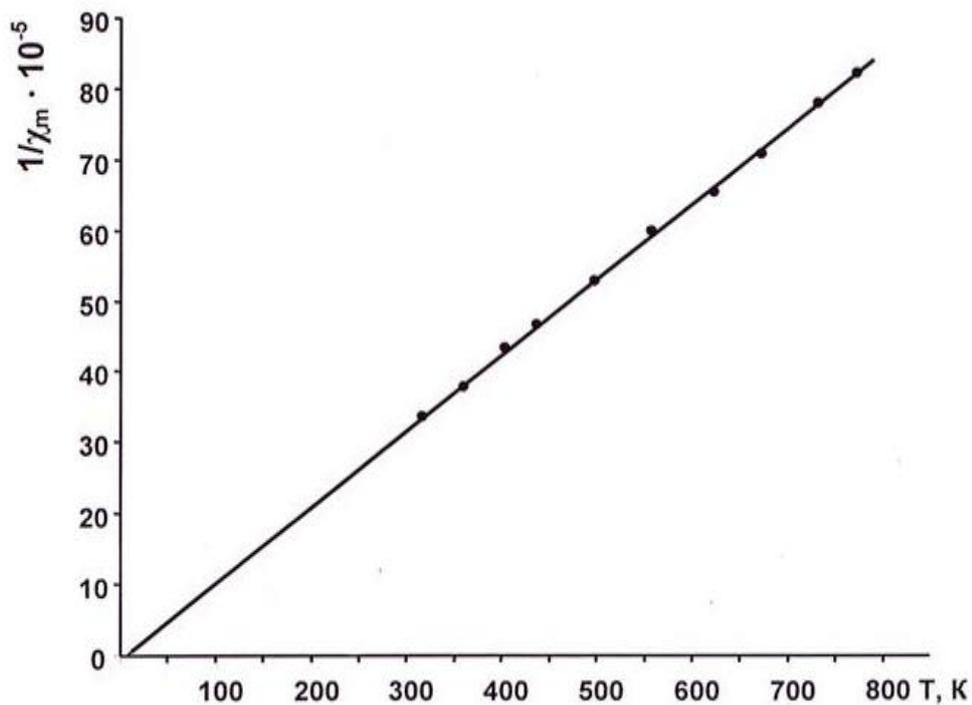


Рисунок 4.3 - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости Tm_5V_{13} в диапазоне температур 298-773 К.

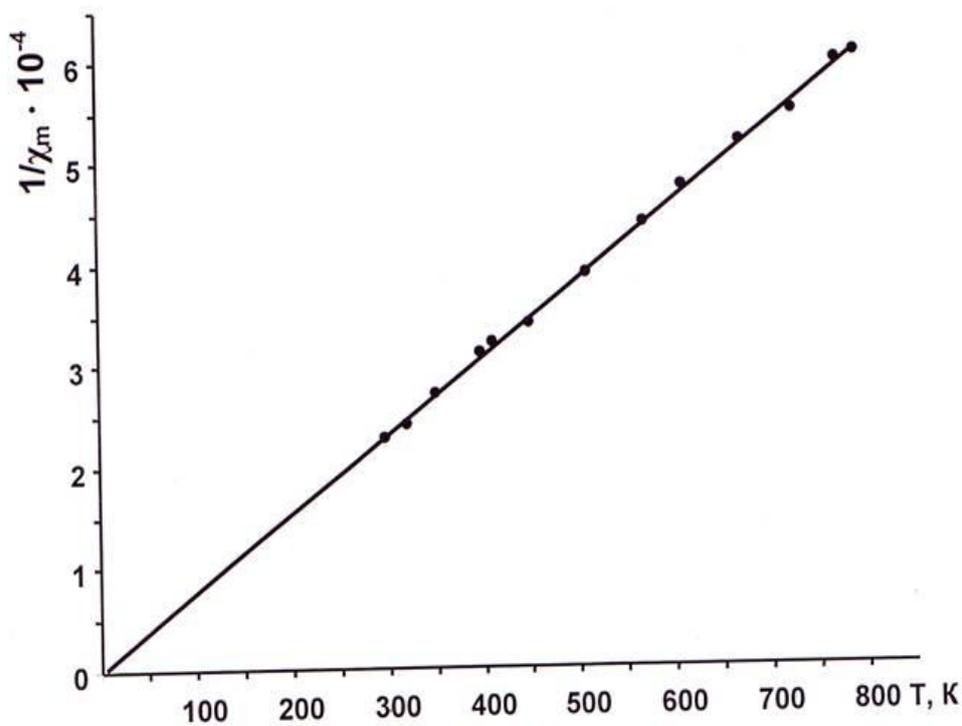


Рисунок 4.4 - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости Lu_5V_{13} в диапазоне температур 298-773 К.

Магнитные характеристики висмутидов приведены в таблице 4.1. Из таблицы видно, что среди висмутидов РЗЭ наиболее высокая температура Кюри свойственна висмутидам Gd_5Bi_3 , Tb_5Bi_3 , и Dy_5Bi_3 .

Таблица 4.1 - Магнитные характеристики висмутидов РЗЭ

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

Рассчитанные по формуле $\mu_{эфф.} = 26,32 \cdot 10^{-24} \cdot [\chi_m \cdot (T - \theta_p)]^{1/2} \text{ А} \cdot \text{м}^2$, [95] эффективные магнитные моменты ($\mu_{эфф.}$) ионов РЗЭ оказались близки к теоретическим значениям трехзарядных ионов РЗЭ (таблица. 4.1).

4.1.2 Магнитные свойства твёрдых растворов систем

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

Твердые растворы $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$) в диапазоне температур 298-773 К проявляют парамагнитные свойства. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов во всем диапазоне температур подчиняется закону Кюри-Вейсса (рисунки 4.5-4.10, а, б).

Магнитные характеристики твердых растворов приведены в таблице 4.2. Из таблицы следует, что с ростом концентрации гадолиния в твердых растворах наблюдается увеличение значений парамагнитных температур Кюри. При этом парамагнитная температура Кюри (θ_p) твердых рас-

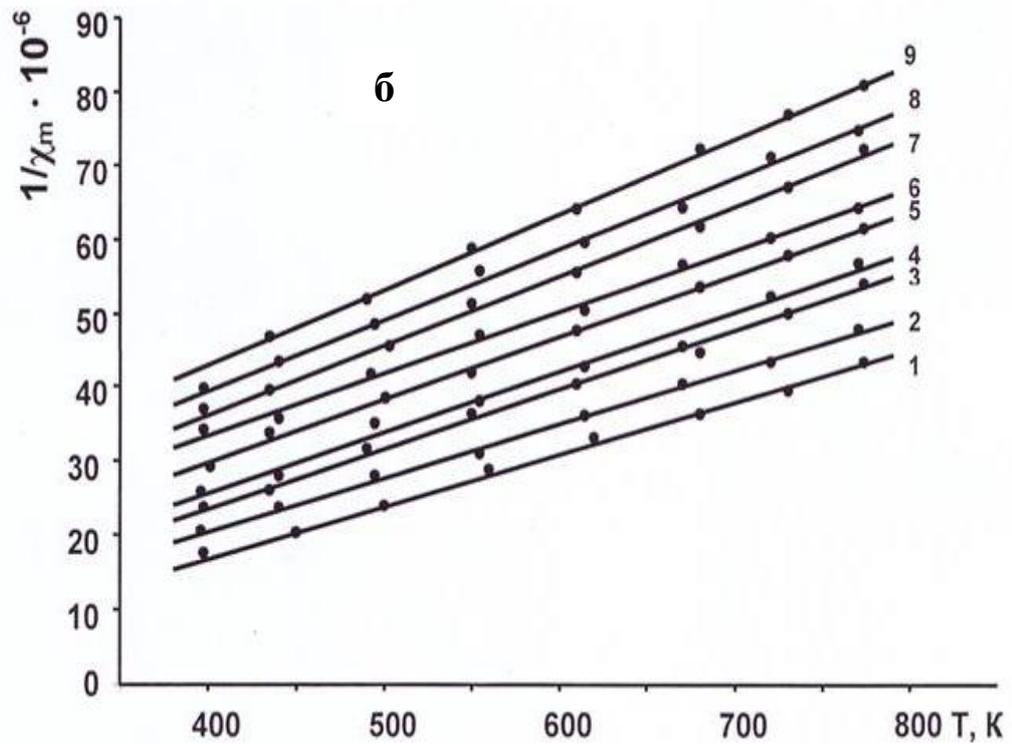
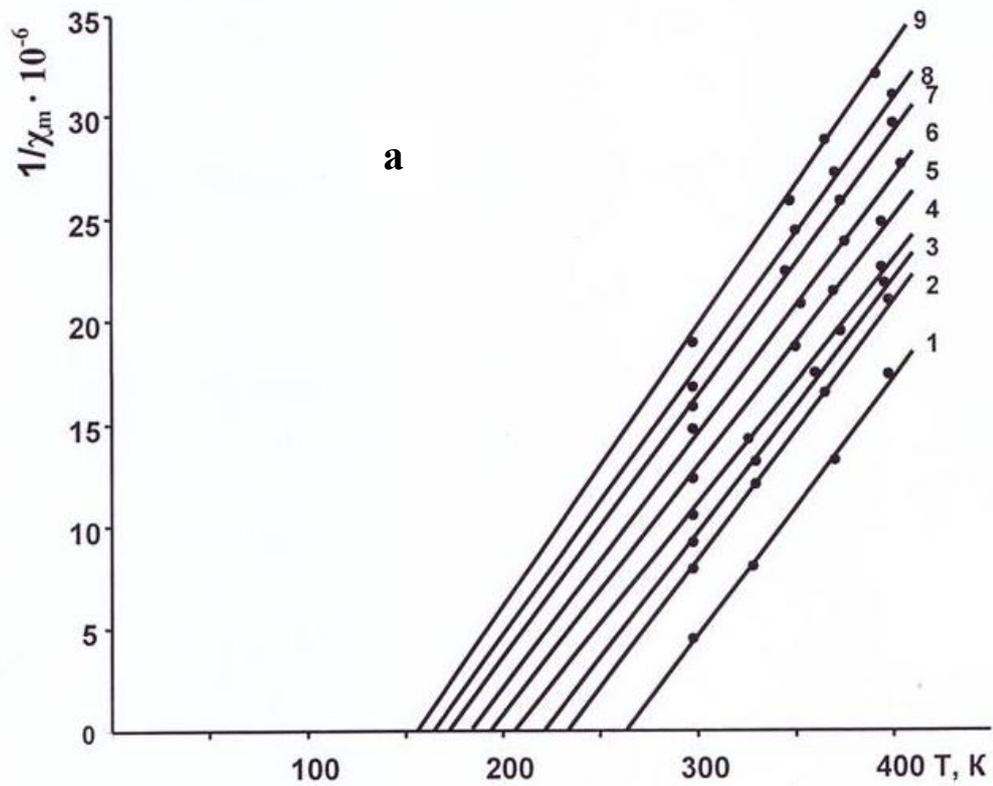


Рисунок 4.5 - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $Gd_{5-x}Tb_xVi_3$, содержащих (1) -10, (2) -20, (3) -30, (4) -40, (5) -50, (6) -60, (7) -70, (8) -80, (9) -90 мол. % Tb_5Vi_3 , в диапазоне 298-400 К (а) и 400-773 К (б).

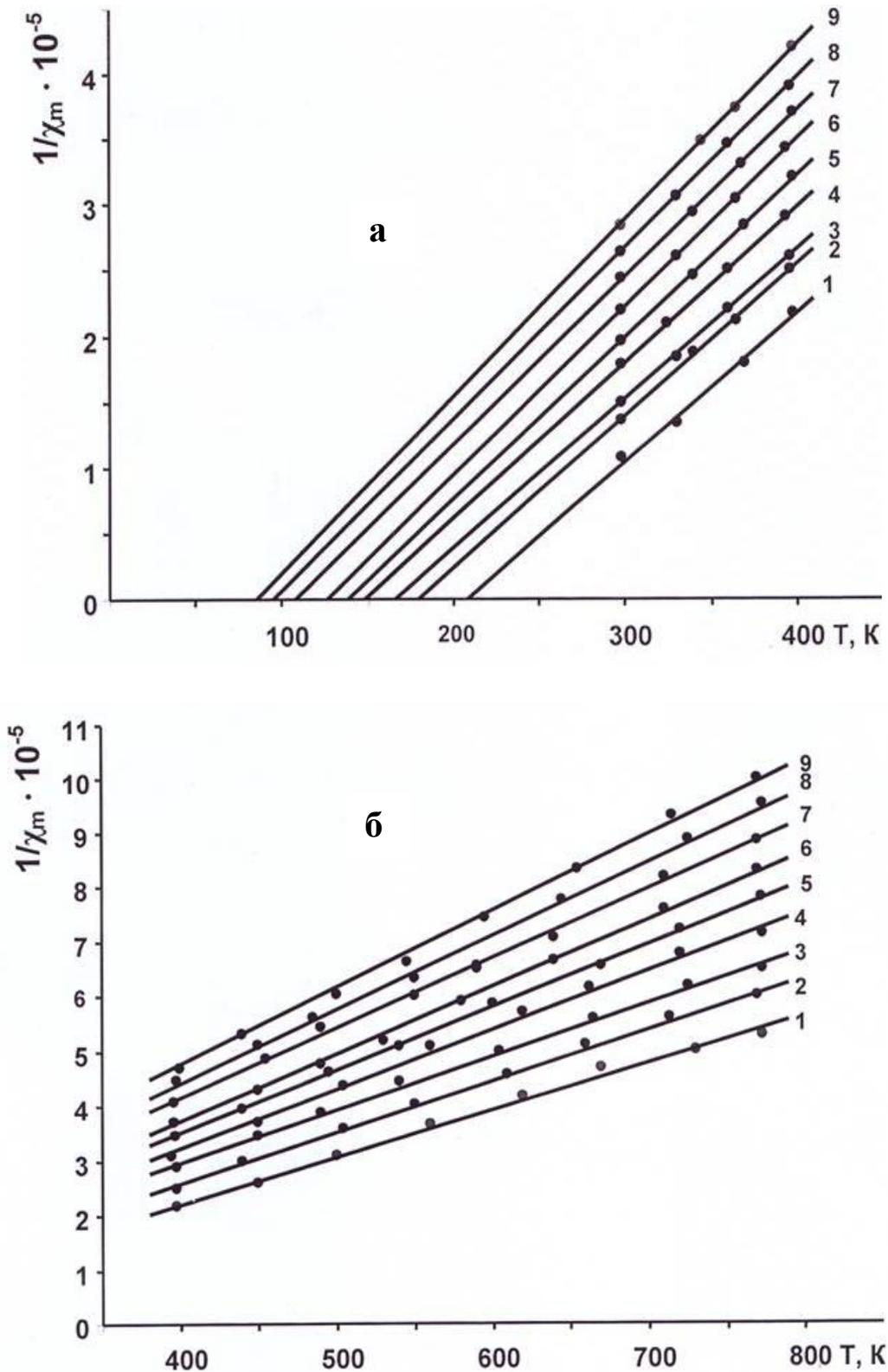


Рисунок 4.6 - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$, содержащих (1)-10, (2)-20, (3)-30, (4)-40, (5)-50, (6)-60, (7)-70, (8)-80, (9)-90 мол.% Dy_5Bi_3 в диапазоне 298-400 К (а) и 400-773 К (б).

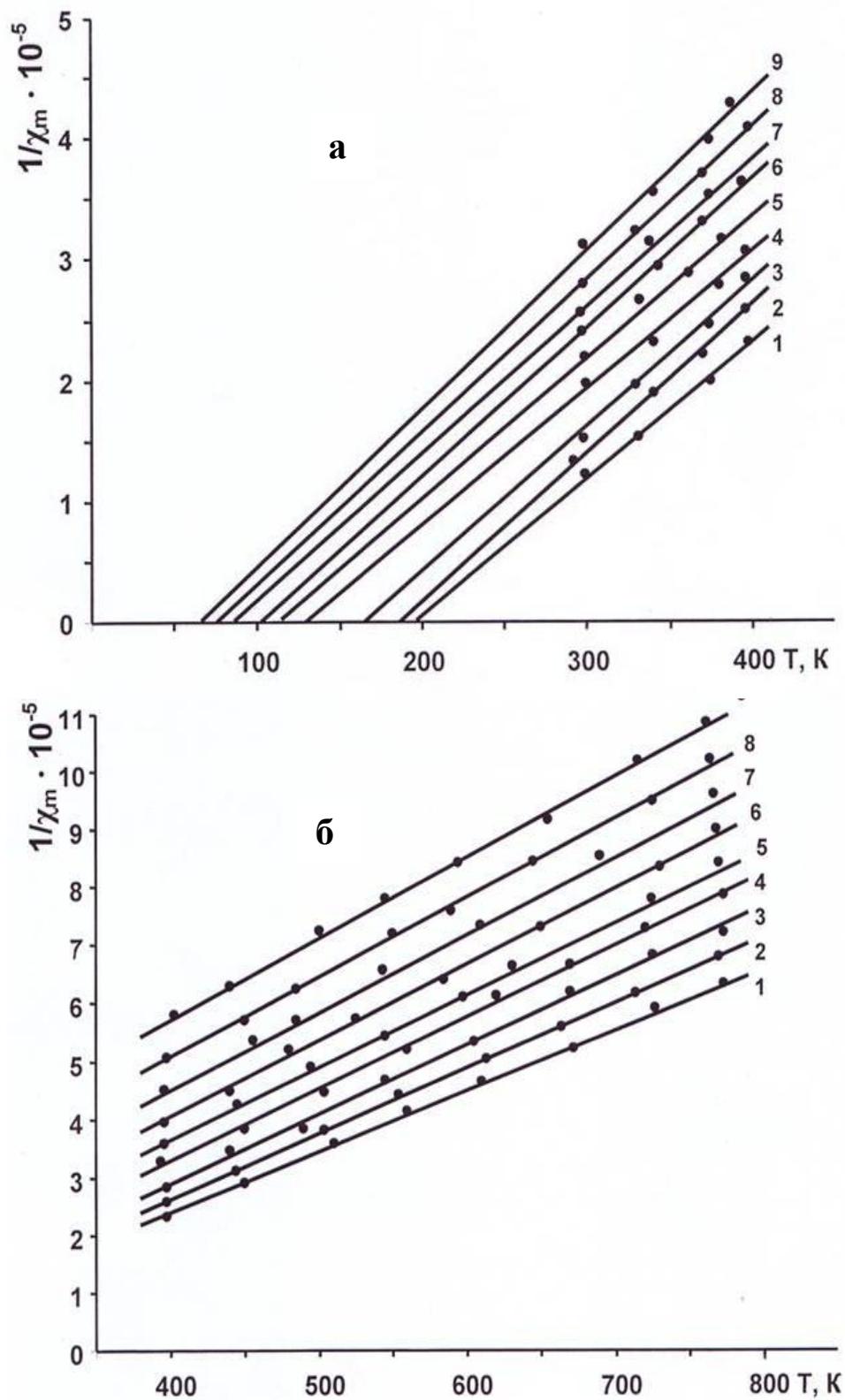


Рисунок 4.7 - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $Gd_{5-x}Ho_xV_i_3$, содержащих (1)-10, (2)-20, (3)-30, (4)-40, (5)-50, (6)-60, (7)-70, (8)-80, (9) -90 мол. % $Ho_5V_i_3$ в диапазоне 298-400 К (а) и 400-773 К (б).

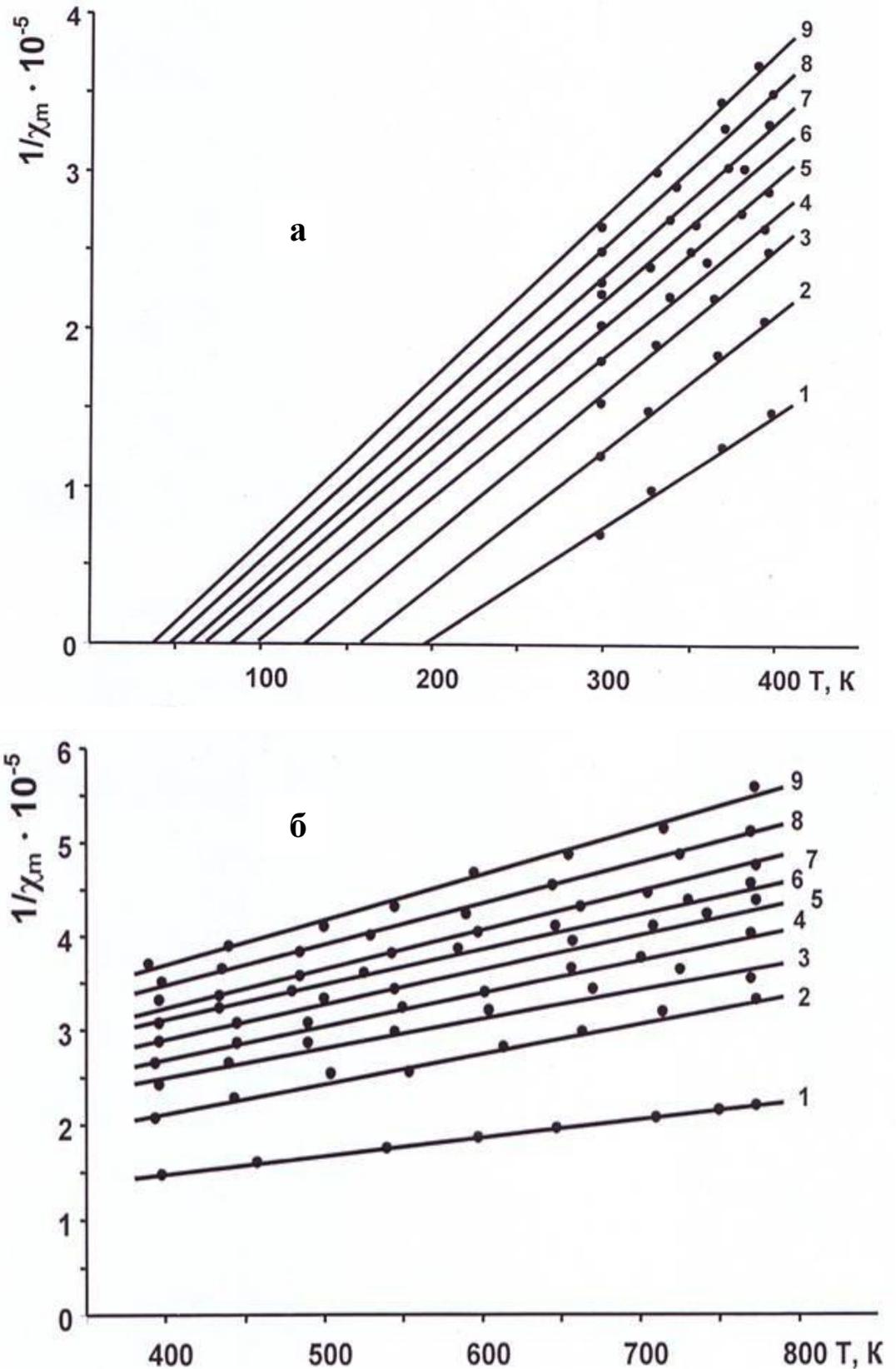


Рисунок 4.8 - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $Gd_{5-x}Er_xBi_3$, содержащих (1)-10, (2)-20, (3)-30, (4)-40, (5)-50, (6)-60, (7)-70, (8)-80, (9)-90 мол.% Er_5Bi_3 , в диапазоне 298-400 К (а) и 400-773 К (б).

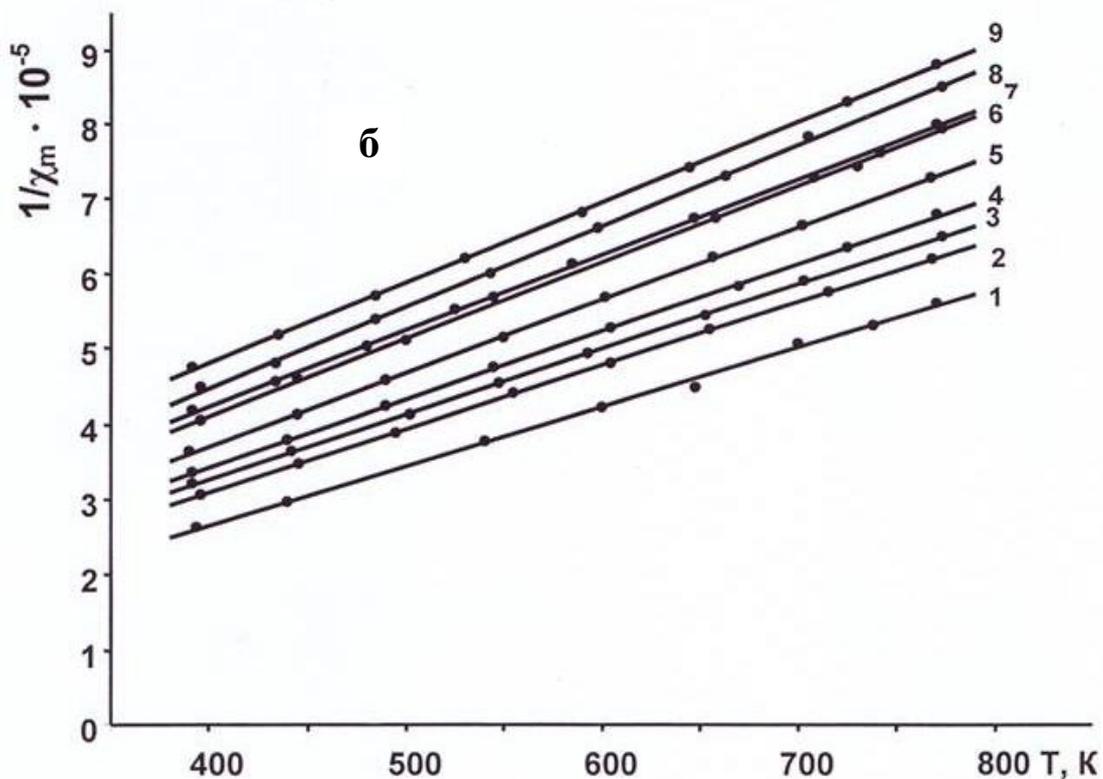
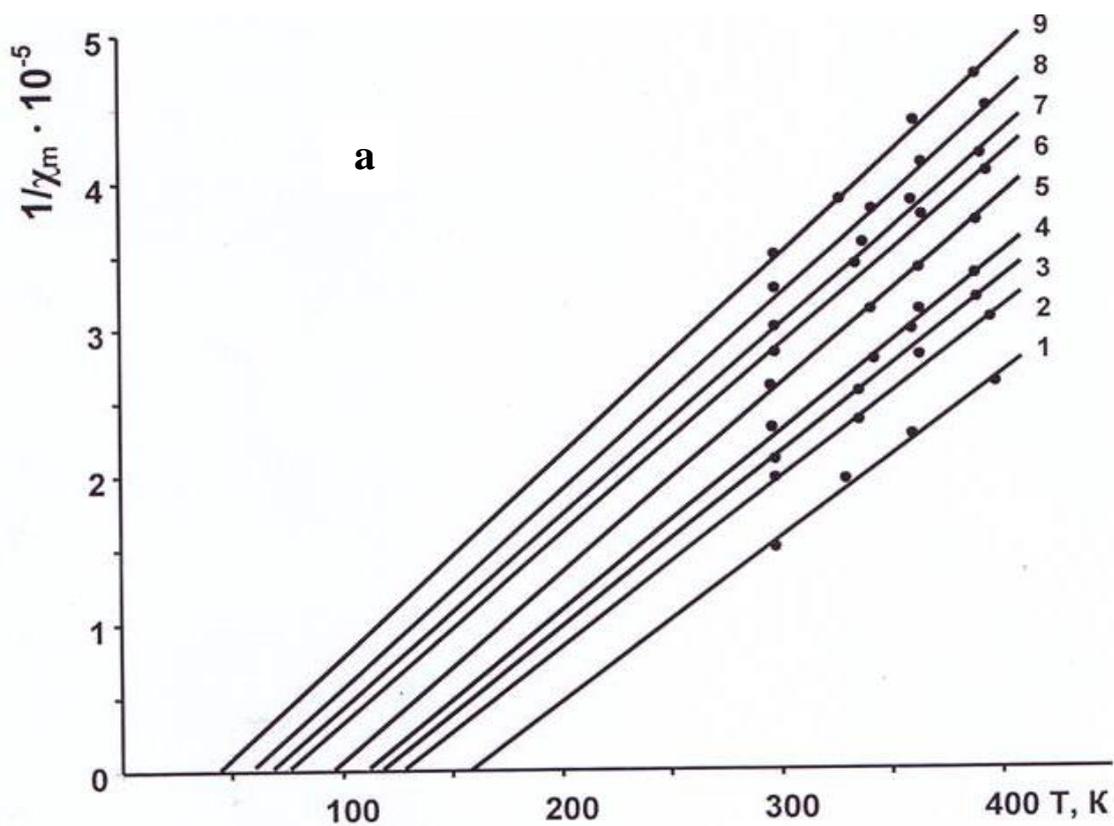


Рисунок 4.9 - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $Gd_{5-x}Tm_xBi_3$, содержащих (1) -10, (2) -20, (3) -30, (4) -40, (5) -50, (6) -60, (7) -70, (8) -80, (9) -90 мол. % Tm_5Bi_3 в диапазоне 298-400 К (а) и 400-773 К.

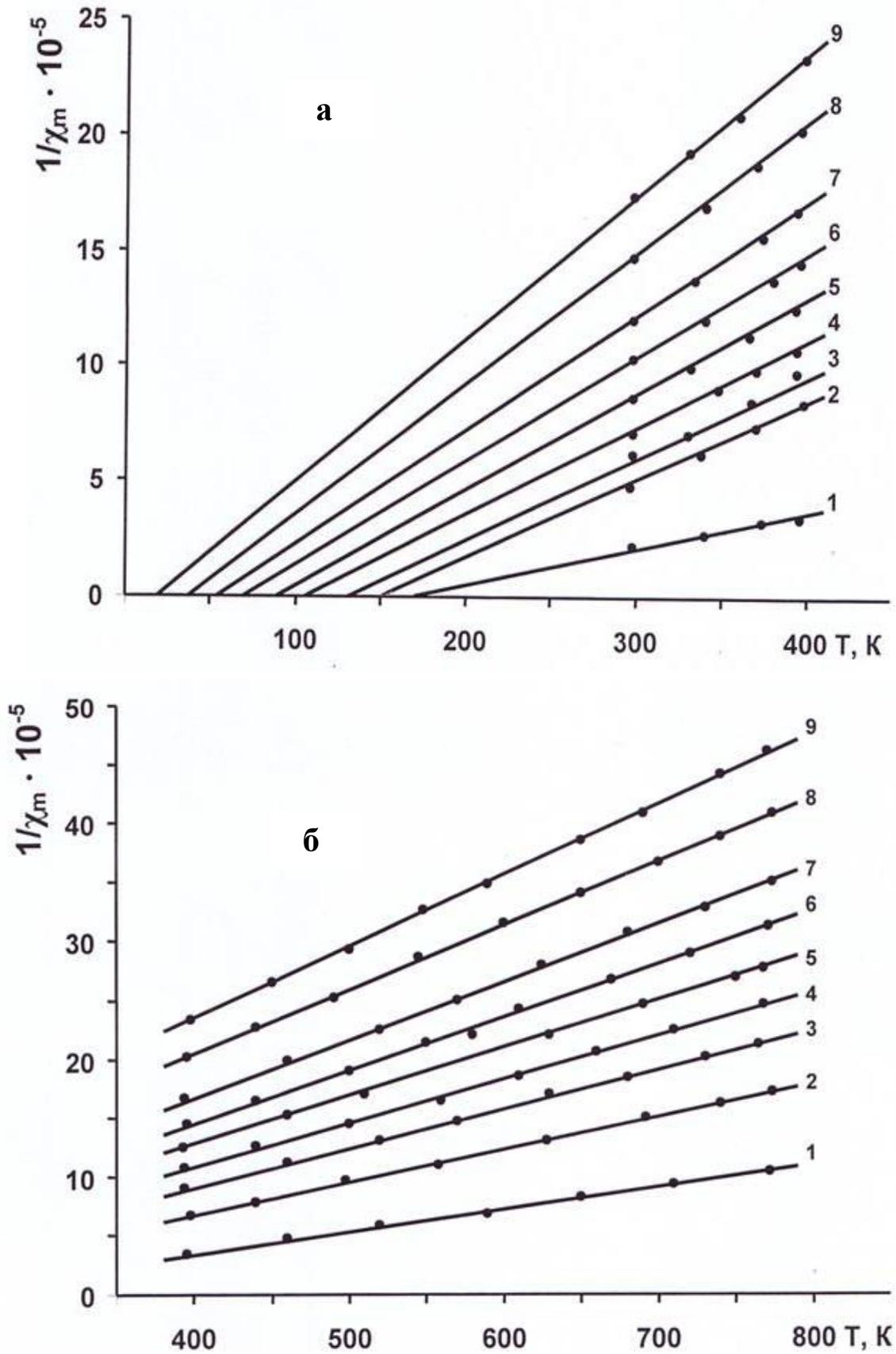


Рисунок 4.10 - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов $Gd_{5-x}Lu_xBi_3$, содержащих (1)-10, (2)-20, (3)-30, (4)-40, (5)-50, (6)-60, (7)-70, (8)-80, (9)-90 мол.% Lu_5Bi_3 в диапазоне 298-400 К (а) и 400-773 К (б).

Таблица - 4.2. Магнитные характеристики твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$;
(Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; $x = 0.5 \div 4.5$)

Твердые раство- ры	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	θ_p , К	$\mu_{эфф.} \times 10^{24}$, А·м ²
1	2	3	4
$Gd_{5-x}Tb_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$)			
$Gd_{4.5}Tb_{0.5}Bi_3$	225555.5	262	74.7
Gd_4TbBi_3	127424.2	232	76.0
$Gd_{3.5}Tb_{1.5}Bi_3$	108695.6	220	76.4
$Gd_3Tb_2Bi_3$	95238.2	204	78.4
$Gd_{2.5}Tb_{2.5}Bi_3$	81300.0	192	76.9
$Gd_2Tb_3Bi_3$	68493.2	184	73.2
$Gd_{1.5}Tb_{3.5}Bi_3$	63291.4	172	73.4
$GdTb_4Bi_3$	59523.8	162	74.6
$Gd_{0.5}Tb_{4.5}Bi_3$	52910.3	154	72.4
$Gd_{5-x}Dy_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$)			
$Gd_{4.5}Dy_{0.5}Bi_3$	92801.4	208	75.76
Gd_4DyBi_3	73336.2	178	77.25
$Gd_{3.5}Dy_{1.5}Bi_3$	65789.4	165	77.6
$Gd_3Dy_2Bi_3$	56179.9	148	76.1
$Gd_{2.5}Dy_{2.5}Bi_3$	51020.4	138	74.9
$Gd_2Dy_3Bi_3$	45454.5	126	73.3
$Gd_{1.5}Dy_{3.5}Bi_3$	40983.6	108	73.1
$GdDy_4Bi_3$	37878.7	95	72.7
$Gd_{0.5}Dy_{4.5}Bi_3$	35211.2	85	71.8
$Gd_{5-x}Ho_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$)			
$Gd_{4.5}Ho_{0.5}Bi_3$	104102.5	220	77.74
Gd_4HoBi_3	76607.1	186	74.74
$Gd_{3.5}Ho_{1.5}Bi_3$	66089.8	160	79.2
$Gd_3Ho_2Bi_3$	54945.0	128	80.2
$Gd_{2.5}Ho_{2.5}Bi_3$	52631.5	114	81.06

1	2	3	4
$Gd_2Ho_3Bi_3$	45045,0	102	77.9
$Gd_{1.5}Ho_{3.5}Bi_3$	40816,3	86	77.15
$GdHo_4Bi_3$	36496.3	74	75.02
$Gd_{0.5}Ho_{4.5}Bi_3$	34013.6	66	73.63
$Gd_{5-x}Er_xBi_3, (x = 0.5 \div 4.5)$			
$Gd_{4.5}Er_{0.5}Bi_3$	77500.4	194	74.4
Gd_4ErBi_3	60071.4	158	85.3
$Gd_{3.5}Er_{1.5}Bi_3$	51282.0	124	78.3
$Gd_3Er_2Bi_3$	48309.2	98	81.51
$Gd_{2.5}Er_{2.5}Bi_3$	46511.6	82	83.18
$Gd_2Er_3Bi_3$	44843.0	68	84.2
$Gd_{1.5}Er_{3.5}Bi_3$	43478.2	58	84.76
$GdEr_4Bi_3$	41386.8	46	84.76
$Gd_{0.5}Er_{4.5}Bi_3$	40874.5	35	86.0
$Gd_{5-x}Tm_xBi_3, (x = 0.5 \div 4.5)$			
$Gd_{4.5}Tm_{0.5}Bi_3$	53571.4	158	69.55
Gd_4TmBi_3	44470.5	128	72.15
$Gd_{3.5}Tm_{1.5}Bi_3$	41388.8	118	71.6
$Gd_3Tm_2Bi_3$	39462.3	112	71.03
$Gd_{2.5}Tm_{2.5}Bi_3$	36089.2	96	70.85
$Gd_2Tm_3Bi_3$	32117.2	76	70.0
$Gd_{1.5}Tm_{3.5}Bi_3$	30521.7	68	69.55
$GdTm_4Bi_3$	29075.6	60	68.9
$Gd_{0.5}Tm_{4.5}Bi_3$	27007.6	44	68.7
$Gd_{5-x}Lu_xBi_3, (x = 0.5 \div 4.5)$			
$Gd_{4.5}Lu_{0.5}Bi_3$	61590.9	210	61.01
Gd_4LuBi_3	25069.4	154	49.80
$Gd_{3.5}Lu_{1.5}Bi_3$	17200.0	126	45.07
$Gd_3Lu_2Bi_3$	14059.2	102	43.49

1	2	3	4
$Gd_{2.5}Lu_{2.5}Bi_3$	11626.8	86	41.17
$Gd_2Lu_3Bi_3$	9652.6	68	39.13
$Gd_{1.5}Lu_{3.5}Bi_3$	8196.7	52	37.28
$GdLu_4Bi_3$	6801.5	34	35.14
$Gd_{0.5}Lu_{4.5}Bi_3$	5760.3	18	33.29

ратворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$) меньше, чем $\theta_p Gd_5Bi_3$, но превышает значение $\theta_p Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

4.2 Обсуждение результатов

Исследованием магнитных свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) установлено, что они с РЗЭ проявляют близкие магнитные свойства. Указанные висмутиды и твердые растворы, как и РЗЭ, в обычных условиях являются парамагнитными. Это даёт право считать, что магнетизм висмутидов и твердых растворов, также, как и в РЗЭ определяется взаимодействием РККИ (Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды) [98-101].

Согласно теории РККИ [98], магнетизм РЗЭ возникает под влиянием косвенного обменного взаимодействия, посредством электронов проводимости. Из-за того, что радиус 4f-оболочки РЗЭ составляет около 1/10 межатомного расстояния, прямое взаимодействие между 4f-оболочками соседних атомов невозможно. Поэтому взаимодействие 4f-электронов осуществляется путем поляризации s и p электронов проводимости, посредством спина 4f-электрона.

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

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

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

В пользу этой точки зрения свидетельствуют значения парамагнитных температур Кюри (θ_p) твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$) (таблицы 4.1-4.8), которые за счет наличия в структуре обменного взаимодействия ионов по связи $\text{Gd} - \text{Gd}$, превышают значения θ_p висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), (таблица 4.1-4.8) и РЗЭ – $\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$, составляющих 232, 120, 85, 20, 10, 5 К [95], соответственно. Данное предположение подтверждает и рисунок 4.11, где видно, что с увеличением концентрации ионов гадолиния в твердых растворах $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$) их парамагнитная температура растет, за счет обменного взаимодействия ионов по связи $\text{Gd} - \text{Gd}$.

Сопоставление магнитных и электрофизических свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$), полученных и исследованных в данной работе, с другими твердыми растворами, например, систем $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Sb}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$), $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$), $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$), $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) и твердыми растворами систем $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$) [39, 102-115], показывает их близкое сходство. Исходя из этого, можно предположить, что твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$), как РЗЭ и твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) [104], которые при низких

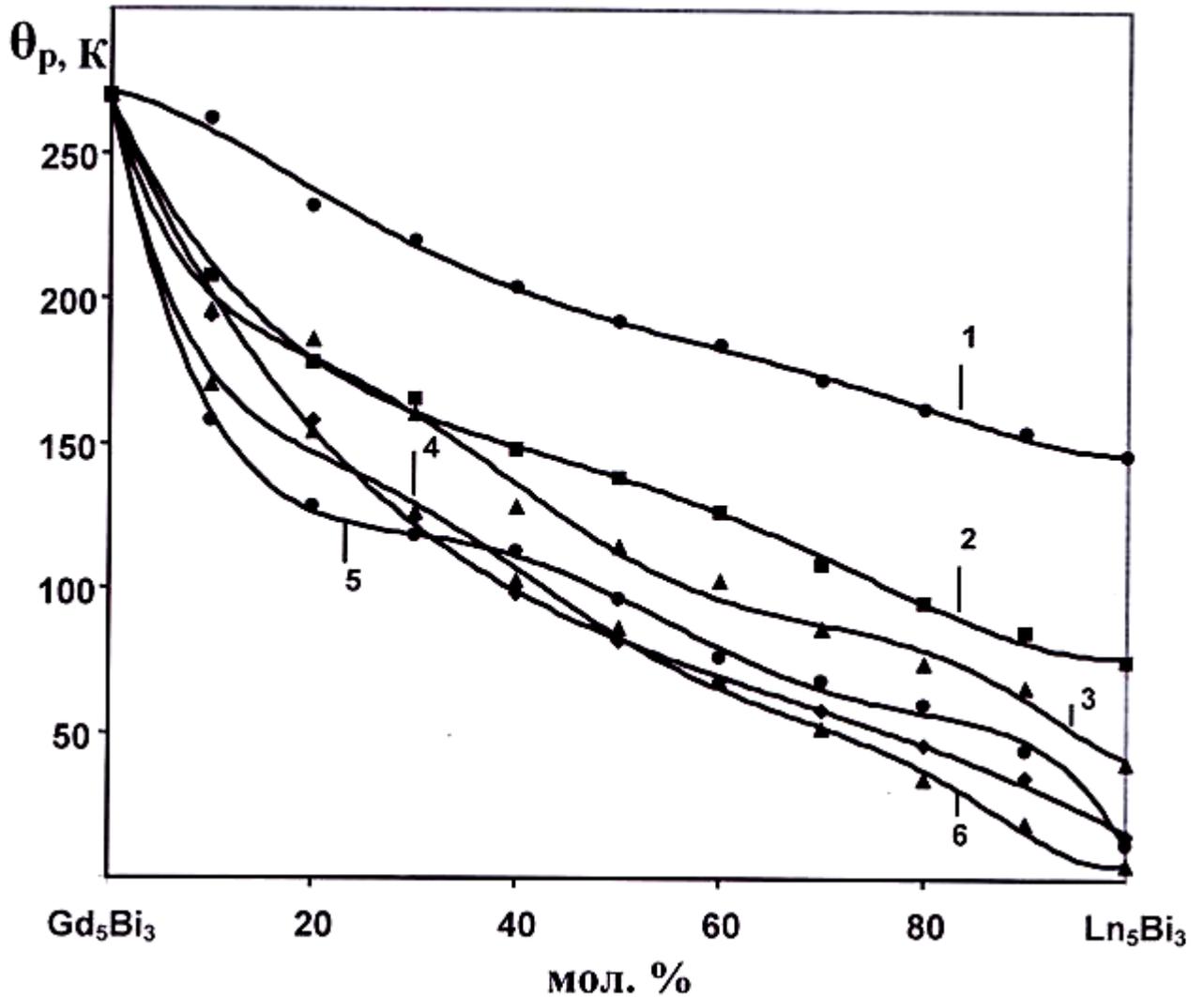


Рисунок 4.11 - Концентрационная зависимость парамагнитной температуры Кюри твердых растворов систем: $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$ (1), $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$ (2), $Gd_5Bi_3 - Ho_5Bi_3$ (3), $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$ (4), $Gd_5Bi_3 - Tm_5Bi_3$ (5), $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$ (6).

температурах проявляют ферромагнитное упорядочение, также при температурах ниже парамагнитной температуры Кюри магнетоупорядочены.

Из сказанного следует, что в диссертационной работе получены новые магнитные материалы – твердые растворы $Gd_5Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$).

Полученные результаты по электрофизическим и магнитным свойствам висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов

$Gd_5.Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5\div 4.5$) позволяют дать некоторые рекомендации о перспективности их практического использования.

Как отмечалось выше, висмутиды Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердые растворы $Gd_5.Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5\div 4.5$) проявляют близкие магнитные свойства с РЗЭ. Поэтому можно предположить об их использовании взамен РЗЭ, например, в криогенной технике в устройствах, работающих при температурах жидкого азота и гелия для усиления в них магнитного потока, а также как добавки в магнитные материалы для повышения магнитной индукции.

Висмутиды Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердые растворы $Gd_5.Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5\div 4.5$) по электропроводности, занимающие промежуточное положение между проводниками и полупроводниками, могут быть использованы в электронной технике для создания термоэлементов и резисторов.

Акт по использованию материала диссертации в учебном процессе, а также акт испытания твердых растворов $Gd_5.Tb_xBi_3$ ($x = 0.5\div 4.5$) приведены в Приложении диссертации.

ВЫВОДЫ

1. Методами физико-химического анализа (рентгенофазовым и микроструктурным) исследован фазовый состав продуктов непосредственного взаимодействия РЗЭ с висмутом в широком диапазоне температур. Это позволило установить механизм образования твёрдых растворов в системах $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

2. Разработаны два способа получения твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$): непосредственным взаимодействием РЗЭ с висмутом; с использованием в качестве висмутсодержащих компонентов, предварительно синтезированных висмутидов $LnBi$ и Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

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

4. Исследованием электрофизических свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$) установлено, что они проявляют металлическую проводимость. При этом концентрационная зависимость удельного электросопротивления термо-э.д.с. и микротвердости твердых растворов коррелирует с диаграммами состояния соответствующих им систем.

5. Разработаны магнитные материалы – твердые растворы $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$) с повышенными магнитными свойствами относительно висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). Определены значения парамагнитных температур Кюри, эффективных магнитных моментов ионов РЗЭ указанных висмутидов и твердых растворов. Оценен

тип магнитного упорядочения твердых растворов, а также выявлено, что магнитный порядок в них устанавливается по механизму обменного взаимодействия ионов РЗЭ - взаимодействию РККИ.

6. Показано, что висмутиды Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$), могут быть использованы в криогенной технике для усиления магнитного потока и магнитной индукции в магнитных материалах и в электронной технике для создания термоэлементов и резисторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рахимов, Х.А. Магнитные свойства висмутидов состава Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, С.О. Убайдов // Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» - Душанбе, 2013. -С. 91- 93.
2. Gambino, R.J. Rare-earth-Sb and -Bi compounds with the Gd_4Sb_3 (anti- Th_3P_4) structure / R.J. Gambino / J. Less-Comm. Metals. -1967. -V.12. -№ 5. -P. 344-352.
3. Абдусаллямова, М.Н. Физикохимия антимонидов и висмутидов редкоземельных элементов / М.Н. Абдусаллямова. // ЖВХО им. Менделеева -1981. -Т. 26. -№ 6. -С. 73-78.
4. Rare-earth bismuthides /K.Yoshihara, L.B. Taylor, L.D. Calvert, J.G. Despault // J. Less-Common Metals -1975. -V. 41. -№ 2. -P. 329-337.
5. Borzone, G. Heat of formation of gadolinium-bismuth alloys/G. Borzone A. Borsese, R. Ferro//Termochim. Acta. -1980.-V. 41. -№ 2. -P. 175-180.
6. Hohnke, D. Rare-earth bismuthides with D_8 and $\text{Hf}_5\text{Sn}_3\text{Cu}$ -type structures/ D. Hohnke, E. Parthe //J. Less-Common Metals. -1969. -V. 17. -№ 3. -P. 291-296.
7. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы $\text{Gd} - \text{Bi}$ / В.Д. Абулхаев //Диаграммы состояния металлических систем: Тез. докл. V Всесоюзного совещания -Звенигород, -1987. -С. 119.
8. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния $\text{Gd} - \text{Bi}$ / В.Д. Абулхаев //Изв. РАН. Металлы. -1993. - № 1. -С. 187-190.
9. Взаимодействие тербия с висмутом / В.Д.Абулхаев, М.Н. Абдусаллямова, А.Г. Чуйко, С.С.Тимофеев//Тез. докл. V Всесоюз. конф. по кристаллохимии интерметаллических соединений. -Львов, -1989. -С. 124.
10. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния $\text{Tb} - \text{Bi}$ /В.Д. Абулхаев//Изв. РАН. Металлы. -1997. -№4. -С. 105-108.
11. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы $\text{Dy} - \text{Bi}$ /В.Д. Абулхаев, М.Н. Абдусаллямова //Тез. докл. V Всесоюз. совещ. «Диаграммы состоя-

ния металлических систем». -Звенигород, -1987, -С. 131.

12. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Dy – Bi / В.Д. Абулхаев // Неорганические материалы. -1992. -Т. 28. -№ 9. -С. 1877-1881.

13. Heat of formation of dysprosium-bismuth alloys / A.Borsese, G.Borzzone, R.Ferro, S.Delfino // J. Less-Common Metals. -1977. -V.55. -No1. -P. 115-120.

14. Абулхаев, В.Д. Фазовая диаграмма системы Ho – Bi / В.Д. Абулхаев, С.С. Тимофеев // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и физике редкоземельных полупроводников. -Саратов, -1990. -Ч. II -С. 19.

15. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния Ho – Bi / В.Д. Абулхаев // Изв. РАН. Металлы. -1993. -№ 2. -С. 196-199.

16. Абулхаев, В.Д., Фазовая диаграмма системы Er – Bi / В.Д. Абулхаев, С.С. Тимофеев // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и физике редкоземельных полупроводников. -Саратов, -1990. -Ч.11. С. 16.

17. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Er – Bi / В.Д. Абулхаев // Неорганические материалы. -1992. -Т.28. -№ 10/11. С. 2111-2115.

18. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния и свойства сплавов системы Tm – Bi / В.Д. Абулхаев // Неорганические материалы. -2003. -Т. 39, -№ 1, -С. 54-57.

19. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния Lu – Bi / В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев // Изв. РАН. Металлы. -1995. -№ 2. -С. 157-160.

20. Nomura, K. The lanthanum – bismuth alloy system / K. Nomura, H. Hayakawa, S. Ono // J. Less-Common Metals. -1977. -V.52. -No 2. -P. 259-269.

21. Самсонов, Г.В. Висмутиды / Г.В. Самсонов, М.Н. Абдусалымова, В.Б. Черногоренко. -Киев.: Наукова Думка, -1977. -138 с.

22. Pleasance, R.J. The solubilities of niobium, cerium and strontium in liquid bismuth / R.J. Pleasance // J. Inst. Metals. -1959/1960.-V. 38. -No 1. -P. 45-47.

23. Olcese, G.L. Sul comportamento di valenza del Ce nelle fasi intermedie con As, Sb, e Bi / G.L. Olcese // Chemical Industria. -1965. -V. 47. - № 4. -P. 437-439.

24. Heat of formation of cerium-bismuth alloys / G. Borzone, A. Borsese, A. Calabretta, R. J. Ferro // Less-Common Metals. -1978. -V. 58. -No. 2. -P. 31-36.

25. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния и некоторые свойства сплавов системы Pr – Bi / В.Д. Абулхаев // Неорган. Материалы. -1997. -Т. 33.- № 5. -С. 524-527.
26. Васильев, М.В. Расчет эвтектической концентрации двойных металлических систем /М.В. Васильев //Журн. физ. химии. -1970. -Т. 28. -№ 1 -С. 2170-2174.
27. Кобзенко, Г.Ф. Диаграмма состояния и свойства сплавов системы Nd – Bi /Г.Ф. Кобзенко, В.Б. Черногоренко, В.П. Федорченко //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1971. -Т. 7. –С. 1438-1440.
28. Borsese, A. Heat of formation of neodymium-bismuth alloys /A. Borsese, R. Capelli, S. Delfino //Termochim. Acta. -1974. -V.8. No 1. P. 393-397.
29. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Nd – Bi /В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев //Тез. докл. по материалам научн. конф., посвященной памяти академика Нуманова И.У. –Душанбе, -1994. –С. 6.
30. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Nd – Bi /В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев //Докл. АН РТ. -1995. -Т. XXXVIII. -№ 5, 6. –С. 32-37.
31. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния и свойства сплавов системы неодим – висмут /В.Д. Абулхаев //Журнал неорганической химии. -2001. -Т. 46. -№ 4. –С. 659-662.
32. Sadigov, F.M. The phase diagram of the Sm – Bi system /F.M. Sadigov, O.M. Alieyev, P.G. Rustamov //J. Less-Common Metals. -1985. -V. 113. -No. 2. -P. L17-L19.
33. Абдусалымова, М.Н. Некоторые свойства моновисмутидов редкоземельных металлов цериевой подгруппы /М.Н. Абдусалымова, О.И. Рахматов, Х.Ш. Шокиров //Изв. АН СССР. Металлы. -1988. -№ 1. -С. 187-189.
34. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Sm – Sb /В.Д. Абулхаев//Неорган. материалы. -1992. -Т.28. -№1. -С. 81-86.
35. Schmidt, F.A. The yttrium-bismuth alloy system /F.A. Schmidt, O.D. McMaster, Lichtenberg R.R. //J. Less-Common Metals. -1969. -V. 18. -No. 1. -P. 215-220.

36. Heat of formation of yttrium-bismuth alloys /Ferro R., Borsese A., Cappelli R., Delfino S. //Termochim. Acta. -1974.-V. 8. -No 2. -P. 387-389.

37. Maksudova, T.F. The ytterbium-bismuth system /T.F. Maksudova, Rustamov P.G., Aliev O.M. //J. Less-Common Metals. -1985. -V. 109. -No. 2. -P. L19-L23.

38. Phase equilibria and thermodynamic properties of Yb-Bi system /G. Borzone, A. Saccone, N. Parodi, Ferro R. //Assoc. Fr. Calorim. et. anal. therm. (AFCAT). Marseille.: -1991. -P. 17-21.

39. Холов, Н.Ш. Сплавы системы Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) и $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb): дис...канд. техн. наук: 02.00.04. /Холов Нурмахмад Шарифович.-Душанбе., 2009. -130 с.

40. Taylor, J.B. Powder data for some new – europium antimonides and bismutides /J.B. Taylor, L.D. Calvert, Wang Y. //J. Appl. Crystallogr. -1979. -V.12. -№2. -P. 249-251.

41. The crystal structure of Y_5Bi_3 and its relation to the Mn_5Si_3 and the Yb_5Sb_3 type structure /V. Wang, E.J. Gabe, L.D. Calvert, J.B. Taylor //Acta Cryst. -1976. -V.-B. 32. -Pt. 5. P. 1440-1445.

42. Holtzberg, F. Rare-earth compounds with the Th_3P_4 type structure / F. Holtzberg, S. Methfessel //J. Appl. Phys. -1966. -V.37. -№3. -P. 1433-1435.

43. Ferromagnetism in rare earth group VA and VIA compounds with Th_3P_4 structure /F. Holtzberg, T.R. McGuire, S. Methfessel J.C.F. Suits //J. Appl. Phys. -1964. -V. 35. -№ 3. -P. 1033-1038.

44. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов /У. Пирсон -М.: Мир, -1977. Т.1. -419 с.

45. Iandelli, A. Sulla struttura cristallina dei composti delle terre rare Cl. Sci con i metalloidi del V gruppo Composti 1:1 con bismuto (LaBi, CeBi, PrBi) /A. Iandelli, E. Botti //Atti Accad. naz. Lincei, Rend. fis., mat. e. nat. -1937. -V. 26. -P. 233-238.

46. Iandelli, A. Sulla struttura cristallina dei composti delle terre rare Cl. Sci con i metalloidi del V gruppo /A. Iandelli, E. Botti //Accad. naz. Lincei, Rend., fis., mat. e. nat. -1937.-V. 25. -P. 638-640.

47. Iandelli, A. Sul alcuni composti intermetallic e stmimetallici del gadolinio (GdBi) /A. Iandelli //Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fis., mat. e. nat. -1960. -V. 29. -№ 1/2. -P. 62-69.

48. Iandelli, A. Sul composti di formula MX formiati delle terre con P, As, Sb, Bi, S, Se, Te. Composti del tulio e del lutezio (TmBi, LuBi) /A. Iandelli //Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fis., mat. e. nat. -1964. -V. 37. -№ 3/4. -P.160-164.

49. Иверонова, В.И. Структура соединений редкоземельных элементов /В.И. Иверонова, В.П. Тарасова, М.М. Уманский //Вестник МГУ. Сер. физ. мат. и естеств. наук. -1951. -Вып. 5. -№ 8. -С. 37-60.

50. Bruzone, G. Composti dell Erbio con metalloidi del V e VI gruppo /G. Bruzone //Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Cl. Sci. fis., mat. e. nat. -1961.-V. 31. -№5. -P. 260-264.

51. Bruzone, G. Proprieta strutturali e magnetiche dei cjmposti MX formati dall Ho con I metalloidi del 5° e 6° gruppo /G. Bruzone //Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Cl. Sci. fis., mat. e. nat. -1961.-V. 30. -№ 2. -P. 208-213.

52. Журавлев, Н.Н. Рентенографическое определение структуры YBi и YSb /Н.Н. Журавлев, Е.М. Смирнова / Кристаллография. -1962. -Т.7. -№ 5. -С. 453-454.

53. Журавлев, Н.Н. Исследование сплавов висмута и сурьмы со скандием /Н.Н. Журавлев, Е.М. Смирнова //Кристаллография. -1962. -Т. 7. -№ 2. Вып. 5. -С. 787-787.

54. Кузьмин, Р.Н. Структура соединений редкоземельных металлов с сурьмой и висмутом состава АВ /Р.Н. Кузьмин, С.В. Никитина //Кристаллография. -1963. -Т.8. -№ 3. -С. 453-454.55.

55. Ианделли, А. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость соединений редкоземельных металлов с P, As, Sb, Bi, S и Te типа MX /А. Ианделли //Новые исследования редкоземельных металлов. –М.: Мир,

-1964. -С. 78-88.

56. Bruzonne, G. Sul comportamento di ittrio, europio e itterbio nti composti MX con i metalloidi del V e VI gruppo /G. Bruzonne, A. Ruggiero, G.I. Olcese //Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Cl. Sci. fis., mat. e. nat. -1964.-V. 36. -№ 1.

-P. 66-69.

57. Абдусалямова, М.Н. Висмутиды редкоземельных металлов / М.Н. Абдусалямова // Металлы. -1992. -№ 1.- С. 212-215.

58. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия /Г.Б. Бокий -М.: Наука, -1971. -399 с.

59. Яценко, С.П. Редкоземельные элементы. Взаимодействие с р – металлами /С.П. Яценко, Е.Г. Федорова, -М.: Наука, -1990. -278 с.

60. Rieger, W. Antimonides with D_8 and Hf_4Sn_3Cu types /W. Rieger, E. Parthe //Acta Cryst. -1968. -V. B 24. -P. 456-458.

61. Hulliger, F. Rare-earth pnictides. Handbook on the physics and chemistry of rare-earth /F. Hulliger //Amsterdam: North-Holland Publ. Comp, -1979. -V. 14. -Chapter 33. - P. 153-236.

62. Holtzberg, F. Ferromagnetic compounds Rare-E metals /F. Holtzberg, S.J. Methfessel //Pat. 1.038, 826. -1968 (Englend).

63. Holtzberg, F. Ferromagnetic compounds /F. Holtzberg, S.J. Methfessel //Pat. 1.037, 887. -1968 (Englend).

64. Абдусалямова, М.Н. Изучение электрофизических свойств некоторых моновисмутидов редкоземельных элементов /М.Н. Абдусалямова, Б.М. Рудь, О.И. Рахматов //Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов. -Душанбе.: Дониш, -1978. -С. 292-297.

65. Electrical properties of selected rare earth compounds and alloys /F.J. Ried, L.K. Matson J, F.Miller R.C.Himes //J. Electrochem. Soc, -1964. -V. III. - № 8. -P. 943-950.

66. Абдусалямова, М.Н. Исследование электрофизических свойств некоторых пниктидов РЗЭ и сопоставление их с расчетными данными/М.Н. Абдусалямова, Б.А. Ковенская //Исследования в области новых материалов. Киев.: ИПМ АН УССР, -1977. -С. 123-124.

67. Абдусаламова, М.Н., Электрофизические свойства моновисмутидов РЗЭ иттриевой подгруппы /М.Н. Абдусаламова, Б.А. Ковенская, М.Н. Абдусаламова //Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов. -Душанбе. -Дониш, -1978. С. 288-291.

68. Абдусаламова, М.Н. Электронное строение моновисмутидов редкоземельных элементов цериевой подгруппы /М.Н. Абдусаламова, Б.А. Ковенская М.Н. Абдусаламова //Изв. АН Тадж. ССР.Отд. физ.-мат. хим. и геолого-минерал. наук. -1980. -№ 4 (78). -С. 83-85.

69. Magnetic and transport properties of Ce_4X_3 ($X = Bi, Sb$) / A. Ochiai, Y. Nakabayachi, Y.S. Kwon et. al //J. Magn. Magn. Mater. -1985. -V. 52. -P. 304-306.

70. Busch, G. Magnetic properties of rare earth compounds / G. Busch //J. Appl. Phys. -1967. -V.38. -№ 3. -P. 1386-1394.

71. Магнитная восприимчивость сплавов системы неодим-висмут /М.И. Лесная, В.Б.Черногоренко, Г.Ф. Кобзенко, Г.В. Доротюк. Получение и исследование свойств редкоземельных металлов. -Киев.: ИПМ, -1975. -С. 1000-1003.

72. Ковенская, Б.А., Теплофизические свойства моновисмутидов РЗМ иттриевой подгруппы /Б.А. Ковенская, М.Н. Абдусаламова, М.Н. Абдусаламова // Теплофиз. Высок. Температур. -1977. -Т. 15.- С. 1000-1003.

73. Абдусаламова, М.Н. Термическое расширение моновисмутидов редкоземельных элементов /М.Н. Абдусаламова, О.И. Рахматов //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1977. -Т. 13.- № 10. -С. 1900-1901.

74. Самсонов, Г.В. /Г.В. Самсонов Тугоплавкие соединения р.з.м. с неметаллами. - М.: Metallurgy, -1964. -244 с.

75. Heat of formation of La_4Bi_3 and $LaBi$ compounds /A. Borsese, R. Capelli, S. Delfino, R. Ferro //Termochim. Acta. -1974.-V. 9. -No 2. -P. 313-317.

76. Heat of formation of praseodymium-bismuth alloys /A.Borsese, R. Ferro, //R. Capelli, S. Delfino // Termochim. Acta. -1975. -V. 11. -No 2. -P. 205-210.

77. Ямщиков, Л.Ф. Термодинамические свойства и термическая устойчивость соединений церия с легкоплавкими металлами /Л.Ф. Ямщиков, В.А.,

Лебедев, В.И. Кобер. //Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов. Душанбе.: Дониш, -1978. -С. 373-377.

78. Термодинамика образования богатых легкоплавким компонентом сплавов диспрозия с висмутом и свинцом /Л.Ф. Ямщиков, А.В. Волинчук, В.А. Курочкин и др. //Изв. АН СССР. Металлы. -1989. -№ 3. -С. 204-206.

79. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдохалькогениды /М.Е. Кост, А.Л. Шилов, В.И. Михеева и др. М.: Наука, -1983. -273 с.

80. Виксман, Г.Ш. Термодинамические характеристики моновисмутидов лантана, празеодима, неодима и гадолиния /Г.Ш. Виксман, С.П. Гордиенко //Тезисы докл. IV Всесоюзн. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников .-Новосибирск, -1987. -С. 123.

81. Гордиенко, С.П. Термодинамические свойства моновисмутидов лантана, празеодима, неодима и гадолиния /С.П. Гордиенко, Г.Ш., Виксман //Тезисы докл. III Всесоюзн. конф. по термодинамике и материаловедению полупроводников. -М., -1986. -Т. 2. -С. 116-217.

82. Виксман, Г.Ш. Термодинамические характеристики моновисмутидов лантана, празеодима, неодима и гадолиния /Г.Ш. Виксман, С.П. Гордиенко // Порошковая металлургия. -1987. -№ 7. -С. 63-65.

83. Кинетика окисления моновисмутидов РЗЭ цериевой подгруппы /М.Н. Абдусалямова, С.И. Малахова, Л.М. Шалухина, О.И. Рахматов //Журнал физической химии. -1980. -Т. 54. -С. 1191-1194.

84. Абдусалямова, М.Н. Некоторые химические свойства моноантимонидов и моновисмутидов редкоземельных элементов (РЗЭ) /М.Н. Абдусалямова, В.П. Гармашева, О.И. Рахматов //Изв. АН Тадж. ССР. отд. физ.-мат. химич. и геологич. наук.-1980. -№ 2 . -С. 96-99.

85. Абулхаев, В.Д. Синтез и физико-химические свойства сплавов и соединений редкоземельных элементов с сурьмой и висмутом: дис...д-ра хим. наук: 02.00.01/ Абулхаев Владимир Джалолович - Душанбе., -1996. -355 с.

86. Высокотемпературный дифференциальный термоанализатор ВДТА

/Ю.А. Кочержинский, Н.Н. Безштанько, В.И. Василенко и др. //Изв АН СССР. сер. хим. наук. 1974. Вып. 4. № 9. С. 32-35.

87. Энциклопедия неорганических материалов. -Киев.: УСЭ, -1977. -Т.1. -840 с.

88. Физический энциклопедический словарь. -М.: СЭ, -1963. -624 с.

89. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа /В.Я. Аносов, М.Н. Озерова, Ю.Я. Фиалков. -М.: Наука, -1976. -490 с.

90. Берг, Л.Г. Введение в термографию /Л.Г. Берг. -М.: Наука, -1969. -395 с.

91. Недома, И. Расшифровка рентгенограмм порошков /И. Недома. -М.: Металлургия, -1975. -423 с.

92. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов /Л.И. Миркин. -М.: Физматгиз, -1961. -863 с.

93. Глазов, В.М. Микротвердость металлов и полупроводников /В.М. Глазов, В.Н. Вигдорович. -М.: Металлургия, -1969. -248 с.

94. Чечерников В.И. Установка с использованием магнитных весов / В.И. Чечерников //Магнитные измерения. -М.: МГУ, -1963. -С. 92-94.

95. Савицкий, Е.М., Металловедение редкоземельных металлов. /Е.М., Савицкий, В.Ф. Терехова. -М.: Наука, -1975. -270 с.

96. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия /Н.С. Ахметов. -М.: Высшая школа, -1981. -679 с.

97. Тейлор, К. Физика редкоземельных соединений /К. Тейлор, М. Дарби -М.: Мир, -1974. -374 с.

98. Белов, К.П. Редкоземельные магнетики и их применение /К.П. Белов. -М.: Наука, -1980. -239 с.

99. Селвуд, П. Магнетохимия /П. Селвуд -М.: Иностран. литерат. -1958. -457 с.

100. Вонсовский, С.В. Магнетизм. /С.В. Вонсовский.- М.: Наука, -1984. -205 с.

101. Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики /К.П. Белов, М.А.

Белянчикова, Р.З. Левитин, С.А. Никитин. -М.: Наука, -1965. -319 с.

102. Азизов, Ю.С., Диаграмма состояния системы $Gd_5Sb_3 - Ho_5Sb_3$
/Ю.С.Азизов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев //Докл. АН РТ. -1998. -Т. 41.
-№ 1-2. -С. 48-51.

103. Азизов, Ю.С., Диаграмма состояния и некоторые свойства сплавов системы $Gd_5Sb_3 - Tb_5Sb_3$ /Ю.С. Азизов, В.Д.Абулхаев, И.Н. Ганиев//Докл. АН РТ. -1998. -Т. 41.- № 11-22. -С. 77-80.

104. Азизов, Ю.С. Твердые растворы на основе антимонидов некоторых редкоземельных элементов: //дисс. ... канд. тех. наук : 02.00.04/ Азизов Юсуф Самиевич –Душанбе., -1999. -134 с.

105. Диаграмма состояния и магнитные свойства сплавов системы $Nd_4Bi_3-Gd_4Bi_3$ / Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Назаров //Докл. АН РТ. -2008. -Т. 51. -№ 6. - С. 436-441.

106. Диаграмма состояния и магнитные свойства твердых растворов системы $Gd_4Bi_3 - Tb_4Bi_3$ /Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, И.Н.Ганиев, Х.Х. Назаров //Докл. АН РТ. -2008. -Т. 51. -№ 7. - С. 526-531.

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

108. Синтез, электрофизические и магнитные свойства твердых растворов системы $Gd_4Bi_3 - Pr_4Bi_3$ /Н.Ш. Холов, В.Д.Абулхаев, И.Н. Ганиев, Х.Х. Назаров //Вестник технического университета им. академика М.С. Осими. - 2008. -№ 3. -С. 25-29.

109. Диаграмма состояния и некоторые свойства сплавов системы $Gd_4Bi_3-Dy_4Sb_3$ /М.А. Балаев, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, И.Н. Ганиев, Н.Ш. Холов//Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., химич., геологич. и технич. наук. -2010. -№2 (139). -С. 50-55.

110. Синтез и магнитные свойства твердых растворов системы $Gd_4Bi_3 - Gd_4Sb_3$ / М.А.Балаев, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, И.Н.Ганиев, Н.Ш. Холов //Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., химич., геологич. и технич. наук. -2010. -№3

(140). -С. 70-75.

111. Балаев, М.А., Диаграмма состояния и магнитные свойства сплавов системы $Gd_4Vb_3-Yb_4Sb_3$ /М.А.Балаев, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев//Докл. АН РТ. -2010. -Т. 53. -№ 5. -С. 389-393.

112. Балаев, М.А., Диаграмма состояния и магнитные свойства сплавов системы $Gd_4Vb_3-Tb_4Sb_3$ /М.А.Балаев, В.Д. Абулхаев, И.Н.Ганиев //Докл. АН Республики Таджикистан. -2010. -Т. 53. -№ 8. -С. 622-626.

113. Диаграммы состояния и магнитные свойства сплавов системы $Gd_4Sb_3 - Yb_4Vb_3$. /С.О.Убайдов, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, М.А. Балаев, И.Н. Ганиев. // Докл. АН РТ. - 2011. - Т. 54. -№ 5. - С. 376-379.

114. Электрофизические свойства висмутидов Ln_5Vb_3 ($Ln=Pr, Nd$) и Ln_4Vb_3 ($Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$). /С.О.Убайдов, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, М.А. Балаев, И.Н. Ганиев. //Изв. АН РТ, Отд. физ.-мат., химич. геологич. и тех-нич. наук. - 2011. - № 1 (142). - С. 55-59.

115. Магнетохимические свойства сплавов системы $Gd_4Sb_3-Tb_4Vb_3$. /С.О.Убайдов, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, М.А. Балаев, И.Н. Ганиев. // Докл. АН РТ. -2011. - Т. 54. - № 7. - С. 555-559.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1- Химический состав РЗЭ (ТУ 48-1303-173-76), в мас. %

РЗЭ	Марка	Примеси других РЗЭ	Cu	Fe	Si	N ₂	C	H ₂	F ₂
Gd	ГдМД-2	0.06	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.001	0.01
Tb	ТбМД-2	0.05	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.001	0.01
Dy	ДиМД-2	0.1	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.001	0.01
Ho	ГоМД-2	0.2	0.03	0.01	0.01	0.005	0.01	0.001	0.01
Er	ЭрМД-2	0.1	0.03	0.01	0.01	0.005	0.01	0.001	-
Tm	ТумД-2	0.1	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	-	-
Lu	ЛюМД-2	0.1	0.03	0.01	0.01	0.005	0.01	0.001	-

Таблица 2- Химический состав висмута марки ОСЧ 11-4
(ТУ 05-159-69)

№ п/п	Наименование примесей	Содержание в мас. %	№ п/п	Наименова- ние приме- сей	Содержание в мас. %
1.	Al	1×10^{-5}	10.	Pb	3×10^{-5}
2.	Co	5×10^{-6}	11.	Ag	2×10^{-6}
3.	Fe	3×10^{-5}	12.	Zn	5×10^{-5}
4.	Cd	2×10^{-7}	13.	In	2×10^{-5}
5.	Mg	5×10^{-6}	14.	Sb	1×10^{-6}
6.	Mn	7×10^{-7}	15.	Cr	5×10^{-6}
7.	Cu	5×10^{-6}	16.	Au	2×10^{-6}
8.	Ni	1×10^{-5}	17.	Hg	2×10^{-5}
9.	Sn	1×10^{-5}	18.	As	3×10^{-5}

Таблица 3 - Результаты расчета дифрактограммы порошка Gd_5Bi_3
 $a = 0.8230$, $b = 0.9626$, $c = 1.2110$ нм. Излучение CuK_{α} .

№ п/п	h k l	d_{hkl} , нм	θ , °	I/I_0 , %
1	2	3	4	5
1.	111	0.5.535	8.28	1
2.	112	0.4336	10.24	1
3.	200	0.4113	10.80	10
4.	121	0.3902	11.38	60
5.	210	0.3776	11.78	1
6.	013	0.3709	12.00	1
7.	103	0.3617	12.31	1
8.	113	0.3381	13.18	45
9.	031	0.3072	14.53	15
10.	004	0.3020	14.29	80
11.	123	0.2881	15.52	100
12.	104	0.2835	15.78	45
13 .	222	0.2767	16.18	30
14.	213	0.2754	16.25	25
15.	114	0.2717	16.48	1
16.	301	0.2674	16.75	5
17.	311	0.2574	17.43	8
18.	024	0.2552	17.58	5
19.	223	0.2463	18.24	12
20.	124	0.2436	18.45	1
21.	015	0.2408	18.67	10
22.	214	0.2358	19.08	12
23.	115	0.2252	20.01	1
24.	322	0.2211	20.32	55
25.	224	0.2168	20.82	10

1	2	3	4	5
26.	134	0.2115	21.37	6
27.	125	0.2084	21.71	12
28.	400	0.2056	22.02	1
29.	215	0.2035	22.26	30
30.	410	0.2010	22.55	5
31.	411	0.1983	22.87	10
32.	035	0.1923	23.63	8
33.	225	0.1908	23.83	8
34.	421	0.1865	24.41	2
35.	026	0.1854	24.57	5
36.	403	0.1831	24.40	5
37.	206	0.1808	25.23	16
38.	315	0.1780	25.66	4
39.	423	0.1709	26.82	12
40.	226	0.1690	27.13	35
41.	432	0.1660	27.93	1
42.	502	0.1587	29.14	30
43.	405	0.1566	29.48	2
44.	326	0.1536	30.12	8
45.	037	0.1516	30.56	4
46.	522	0.1506	30.79	25
47.	425	0.1487	31.23	18
48.	246	0.1426	32.73	12
49.	514	0.1404	33.30	3
50.	600	0.1371	34.22	8

Таблица 4 - Результаты расчета дифрактограммы порошка Lu_5V_3
 $a = 0.8046$, $b = 0.9768$, $c = 1.1718$ нм. Излучение CuK_α

№ п/п	h k l	d_{hkl} , нм	θ , °	I/I_0 , %
1	2	3	4	5
1.	111	0.5.487	8.08	1
2.	112	0.4262	10.42	1
3.	200	0.4022	11.05	12
4.	121	0.3932	11.34	70
5.	210	0.3719	11.96	1
6.	013	0.3626	12.27	1
7.	103	0.3513	12.68	1
8.	113	0.3306	13.50	35
9.	031	0.3137	14.22	12
10.	004	0.230	15.25	65
11.	123	0.2852	15.68	100
12.	104	0.2752	16.29	40
13.	222	0.2743	16.32	20
14.	213	0.2693	16.63	30
15.	114	0.2649	16.89	1
16.	301	0.2614	17.15	8
17.	311	0.2525	17.78	10
18.	024	0.2512	17.87	3
19.	223	0.2430	18.50	16
20.	124	0.2398	18.75	1
21.	015	0.2343	19.20	8
22.	214	0.2301	19.58	10
23.	115	0.2192	20.59	1
24.	322	0.2182	20.69	45
25.	224	0.2130	21.22	12

1	2	3	4	5
26.	134	0.2102	21.51	5
27.	125	0.2043	22.16	8
28.	400	0.2011	22.54	1
29.	215	0.1982	22.88	25
30.	410	0.1970	23.04	5
31.	411	0.1942	23.38	16
32.	035	0.1902	23.90	12
33.	225	0.1870	24.34	10
34.	421	0.1836	24.82	2
35.	026	0.1813	25.20	5
36.	403	0.1788	25.58	4
37.	206	0.1756	26.04	12
38.	315	0.1736	26.37	8
39.	423	0.1679	27.33	10
40.	226	0.1653	27.79	20
41.	432	0.1642	28.00	1
42.	502	0.1551	29.79	35
43.	405	0.1526	30.34	2
44.	326	0.1502	30.88	10
45.	037	0.1488	31.19	6
46.	522	0.1478	31.43	18
47.	425	0.1456	31.96	25
48.	246	0.1426	32.73	16
49.	514	0.1395	33.54	8
50.	600	0.1340	35.12	12

Таблица 5-Результаты расчета дифрактограммы порошка $Gd_{3.5}Tb_{1.5}Bi_3$
 $a = 0.8250$, $b = 0.9576$, $c = 1.2024$ нм. Излучение CuK_{α} .

№ п/п	h k l	d_{hkl} , нм	θ , °	I/I_0 , %
1	2	3	4	5
1.	111	0.5548	7.98	1
2.	112	0.4333	10.25	1
3.	200	0.4124	10.77	8
4.	121	0.3920	11.34	75
5.	210	0.3789	11.74	1
6.	013	0.3697	12.04	1
7.	103	0.3604	12.35	1
8.	113	0.3373	13.21	20
9.	031	0.3089	14.45	10
10.	004	0.3005	14.86	70
11.	123	0.2881	15.48	100
12.	104	0.2823	15.85	32
13.	222	0.2774	16.13	16
14.	213	0.2753	16.26	25
15.	114	0.2708	16.54	1
16.	301	0.2680	16.71	4
17.	311	0.2581	17.38	8
18.	024	0.2546	17.65	5
19.	223	0.2465	18.22	12
20.	124	0.2433	18.47	1
21.	015	0.2332	19.30	16
22.	214	0.2286	19.71	8
23.	115	0.2244	20.09	2
24.	322	0.2217	20.35	35
25.	224	0.2166	20.85	14

1	2	3	4	5
26.	134	0.2.116	21.36	2
27.	125	0.2080	21.75	10
28.	400	0.2062	21.95	1
29.	215	0.2030	22.30	30
30.	410	0.2016	22.48	8
31.	411	0.1988	22.82	20
32.	035	0.1921	23.65	15
33.	225	0.1906	23.86	8
34.	421	0.1871	24.33	2
35.	026	0.1848	24.65	6
36.	403	0.1833	24.87	16
37.	206	0.1802	25.32	10
38.	315	0.1778	25.69	12
39.	423	0.1712	26.76	8
40.	226	0.1686	27.20	15
41.	432	0.1665	27.58	1
42.	502	0.1591	28.98	40
43.	405	0.1565	29.50	2
44.	326	0.1534	30.17	12
45.	037	0.1512	30.65	8
46.	522	0.1510	30.70	20
47.	425	0.1488	31.20	30
48.	246	0.1440	32.37	12
49.	514	0.1430	32.62	10
50.	600	0.1375	34.09	15

Таблица 6-Результаты расчета дифрактограммы порошка $GdDy_4Bi_3$
 $a = 0.81348, b = 0.9452, c = 1.2124$ нм. Излучение CuK_{α} .

№ п/п	h k l	d_{hkl} , нм	$\theta, ^\circ$	I/I_0 , %
1	2	3	4	5
1.	111	0.5500	8.00	<1
2.	112	0.4320	10.28	<1
3.	200	0.4068	10.92	6
4.	121	0.3877	11.47	80
5.	210	0.3738	11.90	<1
6.	013	0.3716	11.97	<1
7.	103	0.3620	12.29	<1
8.	113	0.3586	12.41	16
9.	031	0.3054	14.62	8
10.	004	0.3031	14.74	65
11.	123	0.2980	14.99	100
12.	104	0.2840	15.75	25
13.	222	0.2749	16.28	14
14.	213	0.2744	16.34	20
15.	114	0.2720	16.46	<1
16.	301	0.2647	16.93	2
17.	311	0.2550	17.60	4
18.	223	0.2452	18.32	6
19.	124	0.2435	18.45	<1
20.	015	0.2350	19.15	10
21.	115	0.2256	19.61	2
22.	322	0.2193	20.58	30
23.	224	0.2162	20.89	12
24.	134	0.2151	20.99	2
25.	125	0.2124	21.28	8

1	2	3	4	5
26.	400	0.2034	22.27	<1
27.	410	0.1988	22.81	6
28.	411	0.1962	23.6	15
29.	035	0.1922	23.64	10
30.	225	0.1906	23.85	6
31.	421	0.1847	24.66	2
32.	403	0.1817	25.10	12
33.	206	0.1809	25.21	8
34.	315	0.1775	25.43	10
35.	423	0.1696	27.03	8
36.	226	0.1690	27.13	12
37.	432	0.1645	27.93	<1
38.	502	0.1571	29.40	35
39.	405	0.1558	29.65	2
40.	326	0.1533	30.19	10
41.	037	0.1518	30.52	6
42.	425	0.1480	30.98	25
43.	246	0.1437	32.44	10
44.	514	0.1417	32.96	8
45.	600	0.1356	34.64	12

Таблица 7 - Результаты расчета дифрактограммы порошка $Gd_{1.5}Ho_{3.5}Bi_3$
 $a = 0.8148$, $b = 0.9794$, $c = 1.1987$ нм. Излучение CuK_{α} .

№ п/п	h k l	d_{hkl} , нм	θ , °	I/I_0 , %
1	2	3	4	5
1.	111	0.5557	6.98	<1
2.	112	0.4332	10.25	<1

3.	200	0.4076	10.90	8
1	2	3	4	5
4.	121	0.3968	11.20	70
5.	210	0.3765	11.86	<1
6.	013	0.3698	12.03	<1
7.	103	0.3587	12.41	<1
8.	113	0.3510	12.68	25
9.	031	0.3157	14.13	10
10.	004	0.2995	14.91	60
11.	123	0.2889	15.47	100
12.	104	0.2812	15.91	30
13.	222	0.2778	16.11	12
14.	213	0.2727	16.42	30
15.	114	0.2703	16.57	<1
16.	301	0.2650	16.91	4
17.	311	0.2558	17.38	6
18.	024	0.2557	17.54	2
19.	223	0.2466	18.21	8
20.	124	0.2439	18.42	<1
21.	015	0.2328	19.33	16
22.	115	0.2238	20.14	12
23.	322	0.2210	20.42	25
24.	224	0.2166	20.85	10
25.	134	0.2132	21.19	5
26.	400	0.2038	22.22	<1
27.	215	0.2021	22.42	20
28.	410	0.1995	22.72	8
29.	411	0.1968	23.06	25
30.	035	0.1933	23.50	15

1	2	3	4	5
31.	225	0.1904	23.88	5
32.	421	0.1860	24.48	2
33.	026	0.1849	24.56	6
34.	403	0.1815	25.13	16
35.	206	0.1793	25.46	12
36.	315	0.1768	25.85	10
37.	423	0.1702	26.93	4
38.	226	0.1684	27.24	8
39.	432	0.1662	27.63	<1
40.	502	0.1573	29.34	45
41.	405	0.1552	29.78	2
42.	326	0.1534	30.10	15
43.	037	0.1516	30.56	5
44.	522	0.1498	30.97	20
45.	425	0.1480	31.40	35
46.	246	0.1448	32.16	12
47.	514	0.1417	32.95	8
48.	600	0.1359	34.53	20

Таблица 8 - Результаты расчета дифрактограммы порошка $Gd_2Er_3Bi_3$
 $a = 0.8134$, $b = 0.9744$, $c = 1.1864$ нм. Излучение CuK_{α} .

№ п/п	h k l	d_{hkl} , нм	θ , °	I/I_0 , %
1	2	3	4	5
1.	111	0.553	8.05	<1
2.	112	0.430	10.32	<1
3.	200	0.407	10.92	10
4.	121	0.3945	11.27	80

1	2	3	4	5
5.	210	0.3758	11.84	<1
6.	013	0.3664	12.14	<1
7.	103	0.3557	12.47	<1
8.	113	0.3341	13.37	30
9.	031	0.3134	14.24	10
10.	004	0.2965	15.07	75
11.	123	0.2873	15.54	100
12.	104	0.2786	16.06	25
13.	222	0.2765	16.19	14
14.	213	0.2724	16.44	35
15.	114	0.2679	16.72	<1
16.	301	0.2646	16.94	4
17.	311	0.2554	17.58	8
18.	024	0.2533	17.77	5
19.	223	0.2452	18.32	10
20.	015	0.2308	19.51	12
21.	115	0.2218	20.33	4
22.	322	0.2202	20.49	25
23.	224	0.2151	20.98	8
24.	134	0.2154	20.98	2
25.	125	0.2099	21.54	10
26.	400	0.2036	22.25	<1
27.	215	0.2006	22.60	40
28.	410	0.1993	22.75	15
29.	411	0.1966	23.08	30
30.	035	0.1916	23.72	14
31.	225	0.1889	24.08	8
32.	421	0.1856	24.54	4

1	2	3	4	5
33.	026	0.1832	24.88	8
34.	403	0.1810	25.20	10
35.	206	0.1778	25.68	14
36.	315	0.1766	25.88	16
37.	423	0.1697	27.01	8
38.	226	0.1670	27.49	12
39.	432	0.1657	27.72	<1
40.	502	0.1571	29.40	30
41.	405	0.1545	29.91	6
42.	326	0.1518	30.52	16
43.	037	0.1502	30.88	5
44.	522	0.1495	31.05	15
45.	425	0.1473	31.55	25
46.	246	0.1436	32.47	20
47.	514	0.1413	33.06	8
48..	600	0.1357	34.62	25

Таблица 9 - Результаты расчета дифрактограммы порошка $Gd_{2.5}Tm_{2.5}Bi_3$
 $a = 8.158$, $b = 9.438$, $c = 12.024$ нм. Излучение CuK_{α} .

№ п/п	h k l	d_{hkl} , нм	θ , °	I/I_0 , %
1	2	3	4	5
1.	111	0.5515	8.05	<1
2.	112	0.4306	10.30	<1
3.	200	0.4080	10.89	12
4.	121	0.3869	11.49	70
5.	210	0.3745	11.88	<1
6.	013	0.3688	12.07	<1

1	2	3	4	5
7.	103	0.3596	12.38	<1
8.	113	0.3361	13.26	25
9.	031	0.3045	14.66	12
10.	004	0.3005	14.86	70
11.	123	0.2861	15.64	100
12.	104	0.2820	15.86	40
13.	222	0.2746	16.30	12
14.	213	0.2736	16.35	20
15.	114	0.2702	16.54	<1
16.	301	0.2653	16.89	6
17.	311	0.2554	17.57	8
18.	024	0.2535	17.70	4
19.	223	0.2445	18.38	14
20.	124	0.2421	18.56	<1
21.	015	0.2329	19.28	20
22.	115	0.2240	20.37	4
23.	322	0.2194	20.57	45
24.	224	0.2153	20.98	12
25.	134	0.2100	21.53	4
26.	125	0.2072	21.84	16
27.	400	0.2040	22.20	<1
28.	215	0.2023	22.39	25
29.	410	0.2011	22.54	8
30.	411	0.1967	23.07	40
31.	035	0.1910	23.80	10
32.	225	0.1896	23.98	8
33.	421	0.1850	24.62	2
34.	026	0.1844	24.71	12

1	2	3	4	5
35.	403	0.1818	25.08	20
36.	206	0.1798	25.38	18
37.	315	0.1769	25.83	12
38.	423	0.1696	27.03	8
39.	226	0.1680	27.31	12
40.	432	0.1646	27.92	<1
41.	502	0.1575	29.30	45
42.	405	0.1555	29.71	2
43.	326	0.1526	30.34	20
44.	037	0.1507	30.76	8
45.	522	0.1493	31.08	35
46.	425	0.1477	31.46	20
47.	246	0.1430	32.63	12
48.	514	0.1417	32.95	10
49.	600	0.1360	34.52	30

Таблица 10 - Результаты расчета дифрактограммы порошка $Gd_3Lu_2Bi_3$
 $a = 8.152$, $b = 9.676$, $c = 12.288$ нм. Излучение CuK_{α} .

№ п/п	h k l	d_{hkl} , нм	θ , °	I/I_0 , %
1	2	3	4	5
1.	111	0.5547	7.99	<1
2.	112	0.4369	10.16	<1
3.	200	0.4075	10.97	10
4.	121	0.3924	11.33	60
5.	210	0.3789	11.74	<1
6.	013	0.3766	11.81	<1
7.	103	0.3658	12.17	<1

1	2	3	4	5
8.	113	0.3419	13.03	30
9.	031	0.3102	14.39	12
10.	004	0.3070	14.54	85
11.	123	0.2911	15.35	100
12.	104	0.2872	15.57	30
13.	222	0.2773	16.40	12
14.	213	0.2766	16.18	15
15.	114	0.2752	16.27	<1
16.	301	0.2652	16.89	8
17.	311	0.2557	17.54	10
18.	223	0.2475	18.15	12
19.	124	0.2465	18.22	<1
20.	015	0.2379	18.90	20
21.	214	0.2376	18.93	8
22.	115	0.2280	19.77	2
23.	322	0.2207	20.44	40
24.	224	0.2184	20.67	16
25.	134	0.2139	21.12	2
26.	125	0.2112	21.31	15
27.	400	0.2037	22.23	<1
28.	410	0.1993	22.75	8
29.	411	0.1967	23.07	35
30.	035	0.1949	23.29	8
31.	225	0.1927	23.58	5
32.	421	0.1854	24.57	2
33.	403	0.1824	24.50	11
34.	315	0.1790	25.50	12
35.	432	0.1655	27.76	<1

1	2	3	4	5
36.	502	0.1575	29.30	30
37.	405	0.1565	29.51	3
38.	326	0.1547	29.88	12
39.	037	0.1538	30.08	16
40.	522	0.1497	30.90	30
41.	425	0.1490	31.15	23
42.	246	0.1455	31.98	18
43.	514	0.1423	32.79	4
44.	600	0.1358	34.58	14

Gd_4DyBi_3	73332	174	73336.2	178
$Gd_{3.5}Dy_{1.5}Bi_3$	65795	167	65789.4	165
$Gd_3Dy_2Bi_3$	56172	142	56179.9	148
$Gd_{2.5}Dy_{2.5}Bi_3$	51030	146	51020.4	138
$Gd_2Dy_3Bi_3$	45464	128	45454.5	126
$Gd_{1.5}Dy_{3.5}Bi_3$	40990	112	40983.6	108
$GdDy_4Bi_3$	37868	93	37878.7	95
$Gd_{0.5}Dy_{4.5}Bi_3$	35218	88	35211.2	85

Настоящий акт составили:

Доктор химических наук, профессор

Зам. директор

Главный механик

Начальник ПТО

В.Д.Абулхаев

И.А. Гаюров

А.Ш. Хафизов

А.Х.Раджабов

«Утверждаю»
Директор филиала НИТУ
«МИСИС» в г. Душанбе
Каримов М.Е.
«14» 11 2016

Акт внедрения

Настоящим актом подтверждается, что материал по методике синтеза твердых растворов системы $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$) и $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) используется в учебном процессе при проведении практических занятий по синтезу интерметаллических соединений.

Результаты по исследованию магнитных свойств твердых растворов, приведенных систем, указывают на возможность их практического использования при низких температурах, например, при температуре жидкого азота.

Зав. кафедрой металлургии

 Нарзиев Б.Ш.

Республика Таджикистан

Государственное патентное ведомство

МАЛЫЙ ПАТЕНТ

№ ТЖ 671

на изобретение

Твердые растворы на основе висмутида гадолиния и висмутида тербия

Патентообладатель Абдулхаев В.Дж., Рахимов Х.А., Назаров Х.Х.

Страна Республика Таджикистан

Автор (ы) Абдулхаев В.Дж., Рахимов Х.А., Назаров Х.Х.

Приоритет изобретения 20.06.2014

Дата подачи заявки 20.06.2014

Заявка № 1400898

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан

18 февраля 2015

Малый патент действителен с 20 июня 2014 г. по 20 июня 2024 г.



[Handwritten signature]

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

МАЛЫЙ ПАТЕНТ

№ ТЈ 788

на изобретение

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ВИСМУТИДОВ Gd_3Bi_3 И Ho_3Bi_3

Патентообладатель Абдулхаев В.Дж., Рахимов Х.А., Назаров Х.Х.

Страна Республика Таджикистан

Автор (ы) Абдулхаев В.Дж., Рахимов Х.А., Назаров Х.Х.

Приоритет изобретения 04.05.2016

Дата подачи заявки 04.05.2016

Заявка № 1601036

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан

20 сентября 2016

Малый
патент действителен с 4 мая 2016

г. по 4 мая 2026



РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

МАЛЫЙ ПАТЕНТ

№ TJ 854

на изобретение

Твёрдый раствор на основе висмутидов Gd_3Bi_3 и Dy_3Bi_3

Патентообладатель Абулхаев В.Дж., Рахимов Х.А., Назаров Х.Х.

Страна Республика Таджикистан

Автор (ы) Абулхаев В.Дж., Рахимов Х.А., Назаров Х.Х.

Приоритет изобретения 09.03.2017

Дата подачи заявки 09.03.2017

Заявка № 1701098

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан 2 ноября 2017

Малый патент действителен с 9 марта 2017 г. по 9 марта 2027 г.

