

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА**  
**ИНСТИТУТ ХИМИИ имени В.И. НИКИТИНА**

*На правах рукописи*  
УДК 669.17: 546.86.87



**НАЗАРЗОДА Хайрулло Холназар**  
**(НАЗАРОВ Хайрулло Холназарович)**

**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ АНТИМОНИДОВ И ВИСМУТИДОВ**  
**РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени**

**доктора технических наук по специальности**

**05.02.01 – Материаловедение (в электротехнике)**

***Научный консультант:***

доктор химических наук, профессор

Абулхаев Владимир Джалолович

Душанбе – 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	8
<b>ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ</b> .....	10
<b>ГЛАВА 1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ, СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ РЗЭ – СУРЬМА И РЗЭ - ВИСМУТ (Обзор литературы)</b> .....	20
1.1. Диаграммы состояния систем РЗЭ – сурьма.....	20
1.1.1. Диаграмма состояния системы Pr – Sb.....	20
1.1.2. Диаграмма состояния системы Nd – Sb.....	22
1.1.3. Диаграмма состояния системы Gd – Sb.....	23
1.1.4. Диаграмма состояния системы Tb – Sb.....	23
1.1.5. Диаграмма состояния системы Dy – Sb.....	25
1.1.6. Диаграмма состояния системы Yb – Sb.....	25
1.1.7. Другие диаграммы состояния систем РЗЭ – сурьма.....	27
1.2. Диаграммы состояния систем РЗЭ – висмут.....	30
1.2.1. Диаграмма состояния системы Pr – Bi.....	31
1.2.2. Диаграмма состояния системы Nd – Bi.....	31
1.2.3. Диаграмма состояния системы Gd – Bi.....	34
1.2.4. Диаграмма состояния системы Tb – Bi.....	34
1.2.5. Диаграммы состояния систем Ln – Bi (Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Lu).....	35
1.2.6. Диаграммы состояния других РЗЭ с висмутом.....	35
1.3. Диаграммы состояния систем на основе антимонидов и висмутидов РЗЭ.....	40
1.3.1. Диаграммы состояния систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$ .....	40
1.3.2. Диаграммы состояния систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Sb_3$ .....	41
1.4. Кристаллохимия антимонидов и висмутидов РЗЭ.....	42
1.4.1. Антимониды и висмутиды типа $Ln_5X_3$ (X = Sb, Bi).....	42
1.4.2. Антимониды и висмутиды типа $Ln_4X_3$ (X = Sb, Bi).....	46
1.4.3. Антимониды и висмутиды РЗЭ типа $LnX$ (X = Sb, Bi).....	49
1.4.4. Антимониды и висмутиды РЗЭ состава $LnSb_2$ .....	51
1.4.5. Антимониды и висмутиды РЗЭ разных составов.....	54

1.4.6. Твердые растворы на основе антимонидов и висмутидов РЗЭ.....	55
1.5. Методы получения антимонидов, висмутидов РЗЭ и твердых растворов на их основе.....	58
1.6. Физические и химические свойства сплавов и соединений систем Ln – Sb и Ln – Bi.....	61
1.6.1. Магнитные свойства антимонидов и висмутидов РЗЭ.....	61
1.6.2. Электрофизические свойства антимонидов и висмутидов РЗЭ.....	64
1.6.3. Теплофизические и термодинамические свойства антимонидов и висмутидов РЗЭ.....	66
1.6.4. Химические свойства антимонидов и висмутидов РЗЭ.....	67
1.7. Выводы по обзору литературы.....	68
<b>ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ <math>Gd_4Sb_3-Ln_4Sb_3</math> (<math>Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb</math>) и <math>Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3, Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3</math> (<math>Ln = Pr, Nd, Tb</math>), <math>Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3</math> (<math>Ln = Pr, Nd, Tb, Yb</math>), <math>Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3</math>, (<math>Ln = Pr, Nd</math>), <math>Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3</math> (<math>Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu</math>), СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Ln – Bi (<math>Ln = Pr, Nd, Gd, Tb</math>).....</b>	
2.1. Синтез твердых растворов на основе антимонидов и висмутидов РЗЭ, сплавов и соединений систем Ln –Bi ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ).....	70
2.1.1. Синтез антимонидов $LnSb, Ln_4Sb_3, Gd_5Sb_3$ , висмутидов $LnBi, Ln_4Bi_3$ и $Ln_5Bi_3$ .....	70
2.1.2. Синтез твердых растворов систем $Gd_4Sb_3-Ln_4Sb_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ .....	73
2.1.3. Синтез твердых растворов систем $Gd_4Bi_3-Ln_4Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ).....	83
2.1.4. Синтез твердых растворов систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ).....	86
2.1.5. Синтез твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd$ ) .....	91
2.1.6. Синтез твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 -Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ).....	97
2.1.7. Синтез сплавов и соединений систем Ln – Bi ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ).....	104
2.2. Методы физико-химических исследований.....	107

2.2.1. Дифференциальный термический анализ (ДТА).....	107
2.2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА).....	107
2.2.3. Микроструктурный анализ и измерение микротвердости.....	108
2.2.4. Измерение плотности.....	108
2.2.5. Измерение удельного электросопротивления и термо- э.д.с. в диапазоне температур 298-773 К.....	109
2.2.6. Исследование магнитной восприимчивости в диапазоне температур 298-773 К.....	111
<b>ГЛАВА 3. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ <math>Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3</math></b>	
<b>(Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb), <math>Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3</math>, <math>Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3</math> (Ln = Pr, Nd, Tb), <math>Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3</math> (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb), <math>Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3</math> (Ln = Pr, Nd) И <math>Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3</math> (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu).....</b>	
3.1. Результаты исследования диаграмм состояния.....	112
3.1.1. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Pr_4Sb_3$ .....	112
3.1.2. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Nd_4Sb_3$ .....	114
3.1.3. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Tb_4Sb_3$ .....	116
3.1.4. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ .....	118
3.1.5. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Yb_4Sb_3$ .....	119
3.1.6. Диаграмма состояния системы $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ .....	121
3.2. Диаграммы состояния систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb).....	122
3.2.1. Диаграмма состояния системы $Gd_4Bi_3 - Pr_4Bi_3$ .....	124
3.2.2. Диаграмма состояния системы $Gd_4Bi_3 - Nd_4Bi_3$ .....	127
3.2.3. Диаграмма состояния системы $Gd_4Bi_3 - Tb_4Bi_3$ .....	128
3.3. Диаграммы состояния систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb).....	128
3.3.1. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Pr_4Bi_3$ .....	130
3.3.2. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Nd_4Bi_3$ .....	131
3.3.3. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Tb_4Bi_3$ .....	133
3.3.4. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Yb_4Bi_3$ .....	135
3.4. Диаграммы состояния систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ (Ln = Pr, Nd).....	135
3.4.1. Диаграмма состояния системы $Gd_5Sb_3 - Pr_5Bi_3$ .....	137
3.4.2. Диаграмма состояния системы $Gd_5Sb_3 - Nd_5Bi_3$ .....	138
3.5. Диаграммы состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ (Ln = Tb, Dy, Ho,	

Er, Tm, Lu).....	138
3.5.1. Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$ .....	140
3.5.2. Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$ .....	142
3.5.3. Диаграмма состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ho_5Bi_3$ .....	143
3.5.4. Диаграмма состояния систем $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$ .....	145
3.3.5. Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Tm_5Bi_3$ .....	147
3.5.6. Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$ .....	147
<b>ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ <math>Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3</math> (<math>Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb</math>), <math>Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3</math>, <math>Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3</math> (<math>Ln = Pr, Nd, Tb</math>), <math>Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3</math> (<math>Ln = Pr, Nd, Tb, Yb</math>), <math>Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3</math> (<math>Ln = Pr, Nd</math>), <math>Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3</math> (<math>Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu</math>), СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ <math>Ln - Bi</math> (<math>Ln = Pr, Nd, Gd, Tb</math>)).....</b>	
4.1. Результаты исследования электрофизических свойств твердых растворов, антимонидов, висмутидов РЗЭ, сплавов и соединений системы $Ln - Bi$ ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ) .....	149
4.1.1. Электрофизические свойства твердых растворов систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ и антимонидов при 298 К.....	149
4.1.2. Электрофизические свойства твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ).....	151
4.1.3. Электрофизические свойства твердых растворов систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) и $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd$ ).....	151
4.1.4. Электрофизические свойства висмутидов $Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) и твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ).....	156
4.2. Результаты исследования электрофизических свойств сплавов и соединений систем $Ln - Bi$ ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ).....	160
4.2.1. Электрофизические свойства сплавов и соединений системы $Pr - Bi$ .....	160
4.2.2. Электрофизические свойства сплавов и соединений системы $Nd - Bi$ .....	161

4.2.3. Электрофизические свойства сплавов и соединений системы Gd – Bi.....	165
4.2.4 Электрофизические свойства сплавов и соединений системы Tb – Bi.....	165
<b>ГЛАВА 5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ</b>	
<b>СИСТЕМ <math>Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3</math> (<math>Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb</math>), <math>Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3</math>, <math>Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3</math> (<math>Ln = Pr, Nd, Tb</math>), <math>Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3</math> (<math>Ln = Pr, Nd, Tb, Yb</math>), <math>Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3</math> (<math>Ln = Pr, Nd</math>), <math>Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3</math> (<math>Ln = Gd, Tb, Dy, Ho</math>, <b>Er, Tm, Lu</b>) И СПЛАВОВ СИСТЕМ <math>Ln - Bi</math> (<math>Ln = Pr, Nd, Gd, Tb</math>).....</b>	
5.1. Результаты исследования магнитных свойств антимонидов $Ln_4Sb_3$ , твердых растворов систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Gd$ , $Tb, Dy, Yb$ ) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ .....	171
5.1.1. Магнитные свойства антимонидов $Ln_4Sb_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ $Dy, Yb$ ) в диапазоне температур 298-773 К.....	171
5.1.2. Магнитные свойства твердых растворов систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ в диапазоне температур 298 -773 К.....	174
5.2. Результаты исследования магнитных свойств твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) и $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ).....	185
5.2.1. Магнитные свойства твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) в диапазоне температур 298-773 К.....	185
5.2.2. Магнитные свойства твердых растворов систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) в диапазоне температур 298-773 К.....	185
5.3. Результаты исследования магнитных свойств твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd$ ).....	185
5.3.1. Магнитные свойства твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd$ ) в диапазоне температур 298-773 К.....	197
5.4. Результаты исследования магнитных свойств висмутидов $Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) и твёрдых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ).....	197
5.4.1. Магнитные свойства висмутидов $Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Gd, Tb, Dy$ ,	

Ho, Er, Tm, Lu) в диапазоне температур 298-773 К.....	197
5.4.2. Магнитные свойства твёрдых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ).....	203
5.5. Результаты исследования магнитных свойств сплавов и соединений систем $Ln - Bi$ ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ).....	212
5.5.1. Магнитные свойства сплавов и соединений системы $Pr - Bi$ в диапазоне температур 298-773 К.....	212
5.5.2. Магнитные свойства сплавов и соединений системы $Nd - Bi$ в диапазоне температур 298-773 К.....	212
5.5.3. Магнитные свойства сплавов и соединений системы $Gd - Bi$ в диапазоне температур 298-773 К.....	217
5.5.4. Магнитные свойства сплавов и соединений системы $Tb - Bi$ в диапазоне температур 298-773 К.....	217
5.6. Обсуждение результатов и перспективы использования твёрдых растворов.....	224
5.6.1. Синтез твёрдых растворов систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ ( $Ln = Pr,$ $Nd, Tb, Dy, Yb$ ), $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ , $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ( $Ln = Pr,$ $Nd, Tb$ ), $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ), $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd$ ), $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) и сплавов систем $Ln - Bi$ ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ).....	224
5.6.2. Характеристики изученных систем и закономерности проявляющиеся в их строении.....	227
5.6.3. Особенности электрофизических и магнитных свойств твёрдых растворов.....	228
5.6.4. Перспективы использования антимонидов, висмутидов и твёрдых растворов.....	240
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	242
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	246
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ</b> .....	284

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность работы.* Сплавы и соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) нашли широкое применение в электронной, машиностроительной, атомной, авиационной, металлургической, электровакуумной и в других областях промышленности.

Применение сплавов и соединений в указанных областях основано на их электрофизических, магнитных, оптических и т.д. свойствах. Например, ортоферриты РЗЭ и ферриты-гранаты, применяются для создания постоянных магнитов, запоминающих и логических устройств. Гадолиний и его соединения с железом, германием и силицием, проявляющие высокую температуру Кюри и значительный магнетокалорический эффект, используются в качестве рабочего тела в магнитных холодильниках.

В последнее время расширились работы по созданию новых магнитных материалов на основе РЗЭ. Получены железо-редкоземельные гранаты, магнитные интерметаллиды  $YCo_5$ ,  $SmCo$  и неодим-железо-боровой сплав ( $Nd_2Fe_{14}B$ ), нашедшие применение в высокочастотной технике и электронных приборах.

Следует добавить, что изучение зависимости изменения физико-химических свойств сплавов и соединений с заполнением  $4f$  – уровня атомов РЗЭ способствует развитию новых теоретических представлений.

В этом плане актуальными являются исследования сплавов и соединений РЗЭ с другими элементами периодической системы Д.И. Менделеева, в частности, с сурьмой и висмутом на основе которых возможно создание новых перспективных магнитных материалов. Поэтому разработка вопросов синтеза антимонидов и висмутидов разного состава и твердых растворов на их основе, а также выявление их физико-химической природы является важной научной и практической задачей. На основе антимонидов и висмутидов РЗЭ возможно создание магнитных материалов, как для фундаментальных исследований, так и для технических целей.

**Степень изученности** разрабатываемой проблемы заключается в том, что согласно литературным источникам среди соединений и сплавов РЗЭ с сурьмой и висмутом наиболее подробно изучены моноантимониды и моновисмутиды РЗЭ. При этом в научной литературе не встречаются сведения по диаграммам состояния систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) и физико-химическим свойствам сплавов, образующихся в них, а также сплавов и соединений системы  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ), которые являются объектами исследования в данной работе.

**Необходимость выполнения исследования** темы объясняется тем, что антимониды и висмутиды РЗЭ разных составов проявляют, в частности, интересные физические свойства. При этом, без разработки научно – обоснованных методов синтеза и построение диаграмм состояния систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), невозможно достичь цели-получение материалов с повышенными магнитными свойствами.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### *Цель исследования:*

- построение диаграмм состояния систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ );

- выявление оптимальных условий синтеза твердых растворов указанных систем, а также сплавов систем  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ );

- разработка материалов, проявляющих повышенные магнитные свойства, относительно антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$ ) и  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ).

### *В соответствии с поставленной целью, решены следующие задачи:*

- синтезированы моноантимониды  $LnSb$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и моновисмутиды  $LnBi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ );

- разработаны способы получения антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$ ) и  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ );

- исследовано взаимодействие РЗЭ с сурьмой и висмутом при образовании твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ );

- разработаны способы получения твердых растворов:  $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb; x = 0.4 \div 3.6$ ),  $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb; x = 0.4 \div 3.6$ ),  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb; x = 0.4 \div 3.6, y = 0.3 \div 2.7$ ),  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd; x = 0.5 \div 4.5; y = 0.3 \div 2.7$ ),  $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$ ), а также сплавов и соединений системы  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ );

- синтезированы сплавы и соединения систем Ln -Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb);

- проведена идентификация синтезированных монантимонидов, моновисмутидов, антимонидов, висмутидов, твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  (Ln = Pr, Nd) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), соединений и сплавов систем Ln -Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb);

- исследованы и построены диаграммы состояния систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  (Ln = Pr, Nd) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), во всем диапазоне концентраций;

- изучены концентрационные зависимости электрофизических свойств (удельное электросопротивление, термо-э.д.с.) и микротвердости твердых растворов, соответствующих им системам, при комнатной температуре;

- исследованы электрофизические и магнитные свойства антимонидов  $Ln_4Sb_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb), висмутидов  $Ln_4Bi_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb) и  $Ln_5Bi_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) в диапазоне температур 298-773 К;

- исследованы электрофизические и магнитные свойства твердых растворов вышеуказанных систем в диапазоне температур 298-773 К;

- исследованы электрофизические и магнитные свойства сплавов систем Ln-Sb (Ln = Pr, Nd, Tb) в диапазоне температур 298-773 К.

**Объектами исследования** служили антимониды, висмутиды, твердые растворы, а также сплавы системы Ln -Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb).

**Предметом исследования** являлся моноантимониды  $LnSb$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb), моновисмутиды  $LnBi$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), антимониды  $Ln_4Sb_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb), висмутиды  $Ln_4Bi_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb),  $Ln_5Bi_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Nd, Tm, Lu) и сплавов системы Ln -Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb).

**Методы исследования:** Дифференциальный термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА), микроструктурный анализ (МСА) и измерение пикнометрической плотности, а также измерение удельного электросопротивления и термо- э.д.с. и молярной магнитной восприимчивости в диапазоне температур 298-773 К.

**Отраслю исследования** является материаловедение, включающее синтез новых магнитных материалов с повышенными магнитными свойствами, по сравнению с исходными компонентами и физико-химический анализ.

**Этапы исследования** включают синтез и построенные диаграммы состояния систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), а также исследования электрофизических и магнитных свойств твердых растворов указанных систем и сплавов и соединений системы  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ).

**Основная информация и экспериментальная база.** Экспериментальные исследования выполнены с помощью следующих приборов: высокотемпературный дифференциальный термоанализатор ВДТА- 8МЗ; дифрактометром «ДРОН – 2»; микроскопом «НЕОФТ-21»; микротвердомером ПМТ-3. Установки для измерения удельного электросопротивления, термо-э.д.с. и молярной магнитной восприимчивости в диапазоне температур 298-773 К.

**Достоверность диссертационных результатов.** Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, привлечением современных апробированных методов физико-химического анализа и использованием в работе сертифицированных приборов.

**Научная новизна исследований:**

Разработаны методы синтеза моноантимонидов  $LnSb$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ),

моновисмутидов  $\text{LnBi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$ ),  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Nd, Tm, Lu}$ ) а также сплавов и соединений системы  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb}$ ) с воспроизводимыми свойствами. научно-обоснованные методы синтеза твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ), новизна которых отмечена пятью малыми патентами Республики Таджикистан.

По данным дифференциального термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов построены диаграммы состояния систем:  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Yb}$ ),  $\text{Tb}_4\text{Sb}_3 - \text{Dy}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb}$ ),  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$ ),  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ ) и  $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ), во всем диапазоне концентраций. Это позволило выявить закономерности в их строении, проявляющихся в образовании в них твердых растворов замещения  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$ ;  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ), изоструктурных с исходными компонентами -  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb}$ ),  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Yb}$ ),  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Nd, Tm, Lu}$ ) и кристаллизующихся в кубической сингонии типа  $\text{anti-Th}_3\text{P}_4$ , в гексагональной сингонии типа  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  и ромбической сингонии типа  $\text{Y}_5\text{Bi}_3$ , в однотипности систем, а также определить пределы существования указанных твердых растворов.

Установлена корреляция концентрационных зависимостей электрофизических свойств (удельного электросопротивления и термо-э.д.с.) твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ).

$x\text{Dy}_x\text{Sb}_3$ ;  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ) с исследованными диаграммами состояния. Определено, что эти твердые растворы и сплавы системы  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb}$ ) проявляют металлическую проводимость. При этом относительно низкая их электропроводность объясняется вкладом магнитного удельного электросопротивления в общее удельное электросопротивление.

Исследованием магнитных свойств указанных твердых растворов, антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$ ),  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Nd, Tm, Lu}$ ) и сплавов системы  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb}$ ) выявлено, что им свойственна парамагнитная природа. Магнитный порядок как в РЗЭ, так и в антимонидах, висмутидах, твердых растворах и в сплавах систем  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb}$ ) устанавливается под действием косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости, взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ).

Определены парамагнитные температуры Кюри антимонидов, висмутидов, твердых растворов и сплавов систем  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb}$ ), эффективные магнитные моменты ионов РЗЭ и оценен тип их магнитного упорядочения.

***Теоретическая ценность исследований.*** Теоретические аспекты интерпретации данных по синтезу антимонидов, висмутидов, твердым раствором, электрофизическим и магнитным их свойствам можно использовать для объяснения механизма образования антимонидов, висмутидов РЗЭ твердых растворов и физико-химических свойств сплавов и соединений РЗЭ с сурьмой и висмутом разных составов.

***Практическая ценность исследований:***

-антимониды, висмутиды, твердые растворы, сплавы и соединения систем  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb}$ ), по электрической проводимости,

занимают промежуточное положение между проводниками и полупроводниками, поэтому они могут представить интерес для электронной техники при создании термоэлементов и резисторов;

- для установления влияния f- и d - элементов на физико-химические свойства полупроводников типа  $A^{III}B^V$  (AlSb, GaSb, InSb) определённый интерес представляет использование антимонидов, висмутидов и твердых растворов в качестве добавок в указанные соединения;

- в качестве наконечников для магнитных сверхпроводящих соленоидов;

- в криогенной технике для повышения магнитного потока в устройствах, работающих не только при температурах жидкого азота, но и при гелиевых температурах;

- антимониды, висмутиды и твердые растворы можно использовать и как добавки в магнитные материалы для повышения магнитной индукции.

Данные по физико-химическим, электрофизическим, магнитным свойствам антимонидов, висмутидов, твердых растворов и диаграммам состояния являются справочным материалом. Этими данными могут пользоваться аспиранты и научные сотрудники 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.

Акты испытания и подтверждения к диссертационной работе прилагаются, где указывается, что твердые растворы  $Gd_{5-x}Tb_xBi_3$ ,  $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$ , ( $x = 0.5 \div 4.5$ ) и  $Gd_{4-x}Tb_xSb_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) являются перспективными магнитными материалами для практического использования их в криогенной технике.

***Положения, выносимые на защиту:***

- физико-химическое взаимодействие РЗЭ с сурьмой и висмутом в процессе образования антимонидов  $LnSb$ ,  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy$ ,

Yb), висмутидов  $\text{LnBi}$ ,  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Yb}$ ),  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ) и твёрдых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$ ;  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ ;  $x = 0.5 - 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ );

- методы получения указанных антимолибидов, висмутидов, твердых растворов, а также сплавов и соединений системы Lu–Bi ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb}$ );

- результаты исследования диаграмм состояния систем  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Yb}$ ),  $\text{Tb}_4\text{Sb}_3 - \text{Dy}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb}$ ),  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$ ),  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ ) и  $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ) и закономерности, проявляющихся в их строении;

- электрофизические и магнитные свойства выше указанных антимолибидов, висмутидов, твердых растворов, сплавов и соединений системы Lu – Bi ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb}$ ).

**Личный вклад соискателя** заключался в анализе научной литературы по тематике диссертационной работы, решение задач исследований, выполненных в соавторстве, определение путей решения поставленных задач, обработке экспериментальных данных, формулировке основных положений и выводов диссертации.

**Апробация диссертации и информации об использовании её результатов.** Основные положения диссертационной работы докладывались на:

*Международных:* международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2004 г.); международной научно-практической конференции «Перспективы и развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2005 г.); международной конференции «Современная химическая наука и ее прикладные аспекты» (Душанбе, 2006 г.); II международной научно-

практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2006 г.); международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвящ. 60-летию Таджикского государственного национального университета (Душанбе, 2008 г.); международной научно-практической конференции «Комплексный подход к использованию переработке угля» (Душанбе, 2013 г.); международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2013 г.); XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Санкт – Петербург, 2013 г.); международная теплофизическая школа (Душанбе, 2014 г.); международной научно-практической конференции «Независимость – основа развития энергетики страны», посвящ. празднованию «Дня энергетика» (Бохтарский район, 2017 г.).

*Республиканских:* республиканской конференции «Достижения в области химии и химической технологии» (Душанбе, 2002 г.); межвузовской научно-практической конференции «Достижения в области металлургии и машиностроении Республики Таджикистан» (Душанбе, 2004 г.); республиканской конференции молодых ученых Республики Таджикистан (Душанбе, 2004 г.); республиканской конференции «Прогрессивные технологии разработки месторождений и переработки полезных ископаемых, экологические аспекты развития горнорудной промышленности» (Душанбе, 2005 г.); научно-практических конференциях, проводимых в Таджикском государственном национальном университете (Душанбе, 2007-2008 г.); республиканской научно-практической конференции «Инновация-эффективный фактор связи науки с производством» (Душанбе, 2008 г.); научно-теоретической конференции, посвящ. 17 – годовщины независимости РТ, 1150 летию основоположника таджикско – персидской литературы А. Рудаки и году Таджикского языка (Душанбе, 2008 г.), научно-практической конференции «Прогрессивные методы производства», посвящ. 35–летию кафедры «Технология машиностроения металлорежущие станки и

инструменты» Прогрессивные методы производства (Душанбе, 2009 г.); VI Нумановских чтениях (Душанбе, 2009 г.); республиканской научно-технической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2009 г.); областной научно-теоретической конференции, посвящ. «Году образования и технической культуры» (г. Курган-Тюбе, 2010 г.), республиканской научно-теоретической конференции молодых учёных Таджикистана, посвящ. 1310-летию Имома Аъзама «Чавонон ва илми муосир» (Душанбе, 2010 г.); республиканской научно-теоретической конференция молодых учёных Таджикистана, посвящ. 20 –летию 16-ой сессии Верховного Совета Республики Таджикистан (Душанбе, 2012 г.); республиканской научно-теоретической конференции «Основы педагогико-технологической и технической подготовки преподавателей технологии», посвящ. 35-летию образования кафедры «Технической механики и черчения» ТГПУ им. С. Айни и 20-летию образования национальной армии (Душанбе, 2013 г.); республиканской научно-практической конференции «Перспективы синтеза в области химии и технологии гетеросоединений», посвящ. 20-летию кафедры высокомолекулярных соединений и химической технологии ТНУ (Душанбе, 2013 г.); республиканской научно-теоретической конференции «Новые методы обучения технологических дисциплин в инновационном процессе» (Душанбе, 2013 г.), республиканской научной конференции «Химия, технология и экология воды», посвящ. году «Сотрудничество по водной проблеме» и 55-летию кафедры «Общая и неорганическая химия», ТГПУ им. С. Айни» (Душанбе, 2013 г.), республиканской научно-практической конференции «Наука и использование энергетического потенциала Таджикистана» (Курган-тюбе, 2013 г.); республиканской научной конференции «Экология и вопросы обучения и воспитания», посвящ. 70-летию заведующего кафедрой «Химическая технология и экология» ТГПУ им. С. Айни, доцента Шарипова И.Н. (Душанбе, 2014 г.); научной конференции «Актуальные проблемы современной науки», посвящ. 70-летию

Победы в Великой Отечественной войне (Душанбе, 2015 г.); республиканской конференции «Применение современных технических средств в обучение предмета технологии», посвящ. 20-летию конституции Республики Таджикистан (Душанбе, 2015 г.); XII Нумановских чтениях «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан», посвящ. 55-летию со дня рождения доктора химических наук, профессора, член-корреспондента АН Республики Таджикистан Куканиева М.А. (Душанбе, 2015 г.); республиканской научно-теоретической конференции ТНУ, посвящ. 25-летию государственной Независимости Республики. (Душанбе. 2016 г.); апрельской конференции профессорско-преподавательского состава ТНУ (Душанбе, 2016 г.), XV Нумановских чтениях «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (Душанбе, 2019 г.).

***Опубликование результатов диссертации.*** По результатам исследований опубликовано 74 научных работ, из них 17 в журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан. Получено 5 малых патента Республики Таджикистан.

***Структура и объем диссертации.*** Диссертация изложена на 310 страницах компьютерного набора, состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографического списка, включающего 266 наименований. Диссертация содержит 146 рисунков, 42 таблиц и 42 страниц приложений.

# ГЛАВА 1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ, СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ РЗЭ – СУРЬМА И РЗЭ - ВИСМУТ (Обзор литературы)

## 1.1. Диаграммы состояния систем РЗЭ – сурьма

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

В данном разделе отдельно приводятся диаграммы состояния систем РЗЭ с сурьмой, в которых образуются антимонды  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), проявляющие магнитные свойства. На основании этих антимонидов в данной диссертационной работе получены и исследованы твёрдые растворы  $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb; x = 0.4 \div 3.6$ ) и  $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ), образующихся в соответствующих им системах.

### 1.1.1. Диаграмма состояния системы Pr – Sb

Эта система в [1] изучена методами дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов. В системе подтверждено образование соединений  $Pr_2Sb$ ,  $Pr_5Sb_3$ ,  $Pr_4Sb_3$ ,  $PrSb$ ,  $PrSb_2$  [2, 3] и установлены две эвтектики. Эвтектика со стороны празеодима проявляется при 1108 К и 5 ат. % Sb, а со стороны сурьмы при 898 К, 99 ат. % Sb. Соединения  $Pr_2Sb$ ,  $Pr_5Sb_3$ ,  $Pr_4Sb_3$ , и  $PrSb_2$  при 1743, 1943, 2108 и 1373 К соответственно образуются по перитектическим реакциям.  $PrSb$  при 2443 К плавится конгруэнтно и при 2223 К проявляет полиморфизм. В [4] измерениями давление пара  $PrSb$  установлена его область гомогенности, составляющая 47.4- 50 ат. % Sb.

Повторно диаграмма состояния системы Pr – Sb в полном диапазоне концентраций изучена в [5] (рисунок 1.1).

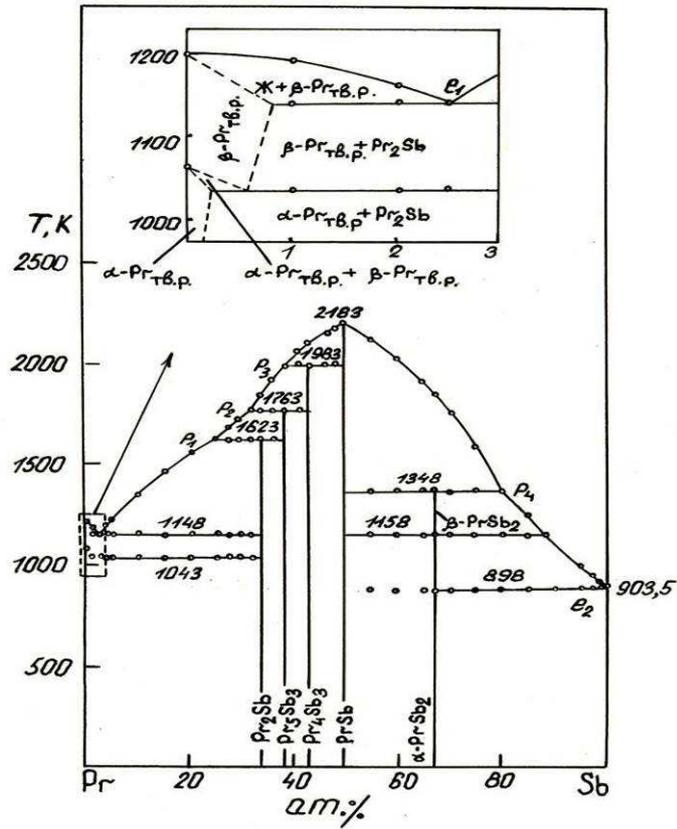


Рисунок 1.1 - Диаграмма состояния системы Pr – Sb [5]

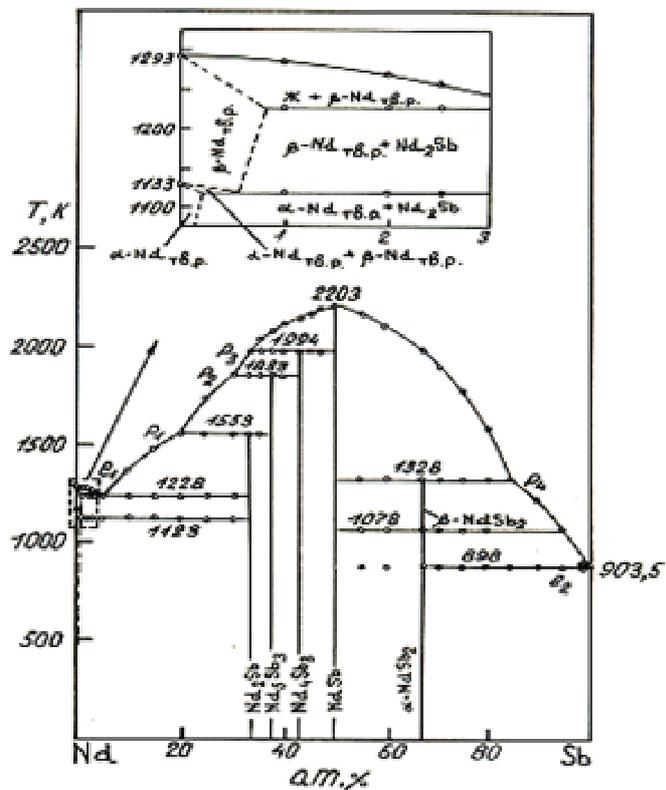


Рисунок 1.2 - Диаграмма состояния системы Nd – Sb [7]

Сопоставление диаграммы состояния Pr – Sb, построенной в [1] и [5], выявляет их различие по следующим признакам. Во-первых, в [5] значения температур плавления  $\text{Pr}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Pr}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Pr}_4\text{Sb}_3$ , PrSb и  $\text{PrSb}_2$ , приведенных в [1], выше данных [5] для этих же соединений на 120, 180, 125, 260 и 25 К соответственно. Во-вторых, в [1] не обнаружена полиморфная модификация  $\text{PrSb}_2$ , существование которой установлено в [5].

Из сведений, приведенных в [1], трудно оценить достоверность полученных данных по системе Pr–Sb. Так, в [1] не представлены результаты металлографического анализа сплавов, недостаточно полно приведены данные рентгенофазового анализа и весьма слабо обоснована методика получения сплавов.

### 1.1.2. Диаграмма состояния системы Nd – Sb

Диаграмма состояния системы Nd – Sb в полном диапазоне концентраций изучена в [6, 7]. В [6] показано образование в системе соединений  $\text{Nd}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Nd}_4\text{Sb}_3$ , NdSb и  $\text{NdSb}_2$ . Следует отметить, что образование указанных соединений были обнаружены и другими авторами [8] при изучении теплот образования сплавов системы Nd – Sb. По данным [6] соединения  $\text{Nd}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Nd}_4\text{Sb}_3$  и  $\text{NdSb}_2$  при 1963, 2073 и 1923 К соответственно образуются по перитектическим реакциям. NdSb при 2348 К плавится конгруэнтно.

Данные работы [7], также подтверждают образование в системе Nd – Sb вышеуказанных соединений (рисунок 2). Кроме того, авторами этой работы установлено образование в системе соединения  $\text{Nd}_2\text{Sb}$ , образующееся при 1553 К по перитектической реакции и полиморфной модификации  $\alpha\text{-NdSb}_2$  (рисунок 1.2), о которых не сообщается в [6]. Сравнение диаграммы состояния Nd – Sb, исследованной в [6] и [7], указывает и на их количественное различие. Это наблюдается в значительной разнице в температурах плавления сплавов и соединений системы, определенных в [6] и [7], что, по мнению авторов [7], объясняется исследованием в [6] неомогенных сплавов и соединений.

Следует отметить, что в [9, 10] исследовали зависимость времени полного растворения в кислотах и свойств (электросопротивления, теплопроводности, термо-э.д.с, эффекта Холла, магнитной восприимчивости) сплавов системы Nd – Sb от состава. Это позволило авторам установить корреляцию между системой Nd – Sb и свойствами ее сплавов.

### 1.1.3. Диаграмма состояния системы Gd – Sb

Гипотетический вид (до 50 ат. % Sb) системы Gd – Sb приведен в [11]. Указывается на образование в системе соединений  $Gd_5Sb_3$ ,  $Gd_4Sb_3$ , которые при 1673 и 2028 К плавятся инконгруэнтно, а также GdSb, плавящийся конгруэнтно при 2423 К.

В [12, 13] сплавы системы Gd – Sb исследовали методом термо-э.д.с., где в диапазоне концентраций (23.8-53.5) и (52.5-65.5) ат. % Sb обнаружены соединения  $Gd_5Sb_3$ ,  $Gd_4Sb_3$  и GdSb.

В полном диапазоне концентраций система Gd – Sb исследована в [14], (рисунок 1.3). Показано существование в системе соединений  $Gd_5Sb_3$ ,  $Gd_4Sb_3$ , GdSb и  $GdSb_2$ .  $Gd_5Sb_3$ ,  $Gd_4Sb_3$  и  $GdSb_2$  при 1913, 2043 и 1053К соответственно образуются по перитектическим реакциям, а GdSb при 2403 К плавится конгруэнтно. GdSb при температуре выше 2113 К претерпевает полиморфное превращение.

### 1.1.4. Диаграмма состояния системы Tb– Sb

Система Tb– Sb в полном диапазоне концентраций изучена в [15, 16], (рисунок 1.4). В системе образуются соединения  $Tb_5Sb_3$ ,  $Tb_4Sb_3$  и TbSb. Взаимная растворимость тербия и сурьмы составляет менее 1 ат.% Sb. Соединения  $Tb_5Sb_3$  и  $Tb_4Sb_3$  при 1923 и 2033 К соответственно плавятся инконгруэнтно. Самое тугоплавкое соединение системы - TbSb при  $2433\pm 50$  К плавится конгруэнтно. Исследование отожженных и закаленных образцов позволило авторам впервые установить наличие у соединений  $Tb_4Sb_3$  и TbSb при 1873 и 2133 К полиморфных превращений. Кроме того, термическим и микроструктурным анализами сплавов диапазона концентраций 52.5-95 ат. % Sb показана возможность образования при обычных условиях соединения

TbSb<sub>2</sub>, которое раньше было получено лишь синтезом под высоким давлением [17].

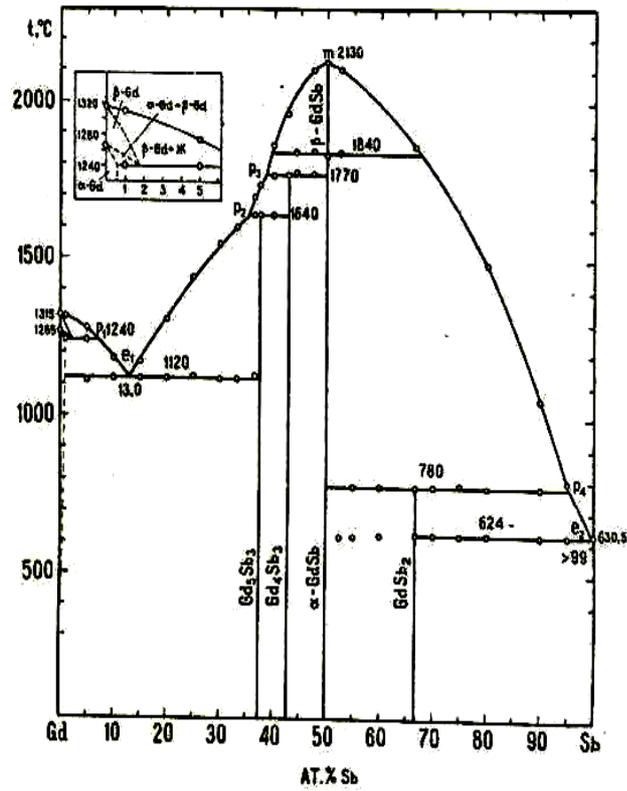


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы Gd – Sb [14]

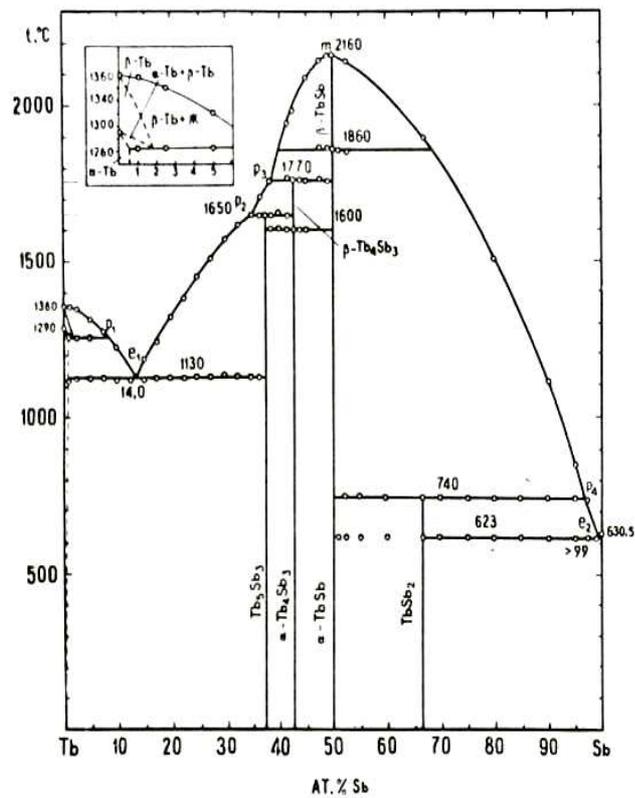


Рисунок 1.4 - Диаграмма состояния системы Tb – Sb [16]

### 1.1.5. Диаграмма состояния системы Dy – Sb

В [11] приведена часть (до 60 ат. % Sb) системы Dy – Sb. Указано на образование в системе соединений  $Dy_2Sb$ ,  $Dy_4Sb_3$ , и  $DySb$ . Из них  $Dy_2Sb$  и  $Dy_4Sb_3$  при 1573 и 1773 К плавятся конгруэнтно, причем  $Dy_4Sb_3$  стабильно лишь при высоких температурах.

Система Dy – Sb, построенная в [18, 19], (рисунок 1.5), существенно отличается от гипотетической. В системе выделены соединения, отвечающие формулам  $Dy_5Sb_3$ ,  $Dy_4Sb_3$  и  $DySb$ . Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии составляет менее 1 ат. %. Соединение  $Dy_2Sb$  в системе не обнаружено. В диапазоне концентраций 32-42.5 ат. % Sb проявляется только соединение  $Dy_5Sb_3$ , которое при 1953 К плавится инконгруэнтно. Не подтвердилось и мнение авторов [11] о нестабильности соединения  $Dy_4Sb_3$ . По данным [18, 19]  $Dy_4Sb_3$  существует в обычных условиях и при 2053 К плавится инконгруэнтно.  $DySb$  при 2453 К плавится конгруэнтно. В системе Dy – Sb соединения  $Dy_4Sb_3$  и  $DySb$  при 1903 и 2163 К соответственно претерпевают полиморфные превращения. Заметим, что в [18, 19], также, как и в двух предыдущих системах, указывается на существование в обычных условиях соединения  $DySb_2$ .

### 1.1.6. Диаграмма состояния системы Yb – Sb

Гипотетическая диаграмма системы Yb – Sb приведена [20], где приводятся соединения  $Yb_2Sb$ ,  $Yb_4Sb_3$ ,  $YbSb$  и  $YbSb_2$ . Экспериментально диаграмму состояния системы Yb – Sb исследовали в [21]. Определено существование в системе семи соединений. Соединения  $Yb_5Sb_2$ ,  $Yb_5Sb_3$  и  $YbSb$  при 1673, 1793 и 1098 К соответственно плавятся инконгруэнтно.  $Yb_5Sb_3$  при комнатной температуре нестабилен и имеет узкую температурную область существования. Установлено, что образцы этого состава, закаленные от температур 1623 К, имели гексагональную структуру типа  $Mn_5Si_3$ .  $Yb_4Sb_3$  и  $YbSb_2$  при 1813 и 1218 К соответственно плавятся конгруэнтно. У соединения  $Yb_5Sb_4$  обнаружен полиморфизм. Выше 973 К  $Yb_5Sb_4$  имеет ромбическую, а ниже этой температуры тетрагональную решетку.

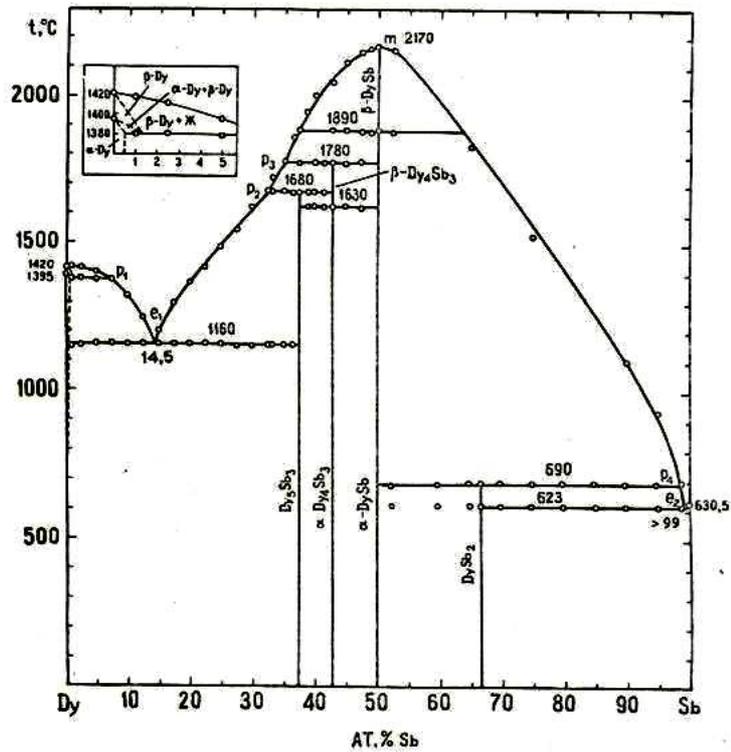


Рисунок 1.5 - Диаграмма состояния системы Dy – Sb [19]

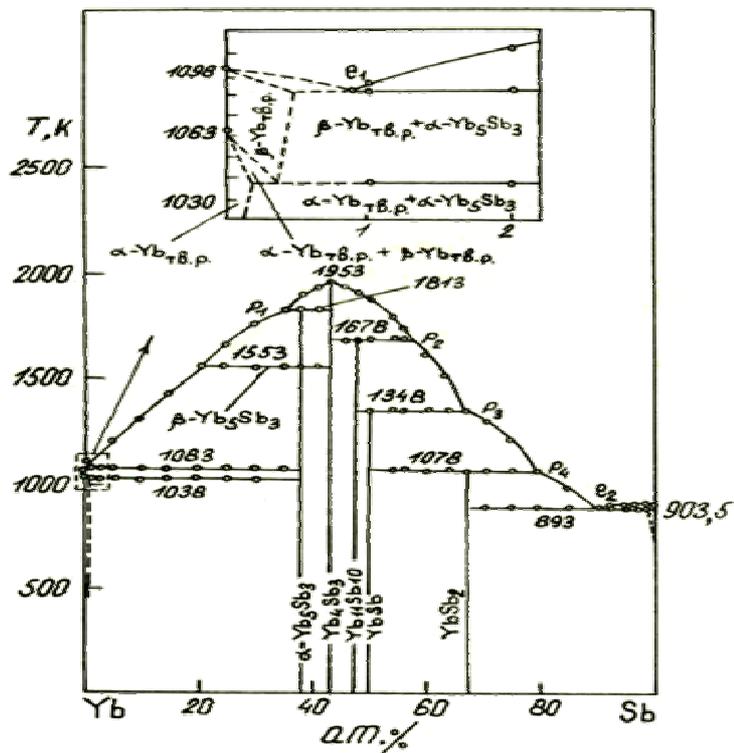


Рисунок 1.6 - Диаграмма состояния системы Yb – Sb [25]

Как указывают авторы [21], линия ликвидуса системы Yb – Sb построена приблизительно на основании исследований закаленных образцов.

Позднее в [22, 23], рентгенофизическими исследованиями было показано, что соединению  $\text{Yb}_5\text{Sb}_2$  более точно соответствует химическая формула  $\text{Yb}_5\text{Sb}_2$ , а  $\text{Yb}_5\text{Sb}_4$  является фазой  $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$ . По данным [24]  $\text{YbSb}$  при 1903 К плавится конгруэнтно.

Исходя из вышеприведенных сведений, систему  $\text{Yb} - \text{Sb}$ , исследованную в [21], считать достоверной нельзя.

Диаграмма состояния системы  $\text{Yb} - \text{Sb}$  в [25], построенная по совокупности данных рентгенофазового, дифференциального термического и микроструктурного анализов, приведена на рисунке 1.6.

Как видно из рисунка, в системе  $\text{Yb} - \text{Sb}$  образуются соединения  $\text{Yb}_2\text{Sb}$ ,  $\alpha\text{-Yb}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Yb}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$  и  $\text{YbSb}_2$ . Соединения  $\alpha\text{-Yb}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$  и  $\text{YbSb}_2$  при 1813, 1678 и 1078 К, соответственно, плавятся инконгруэнтно.  $\text{Yb}_4\text{Sb}_3$  при 1953 К плавится конгруэнтно.  $\text{Yb}_5\text{Sb}_3$  при 1553 К претерпевает полиморфное превращение. Установлено, что  $\alpha\text{-Yb}_5\text{Sb}_3$  кристаллизуется в ромбической сингонии типа анти- $\text{U}_3\text{S}_5$ , а  $\beta\text{-Yb}_5\text{Sb}_3$  в гексагональной структуре типа  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ .

Взаимная растворимость иттербия и сурьмы составляет менее 1 ат. %.

### 1.1.7. Другие диаграммы состояния систем РЗЭ – сурьма

Впервые диаграмму состояния системы  $\text{La} - \text{Sb}$  исследовали в [26].

По результатам термического и микроструктурного анализов в системе установлено существование соединений  $\text{La}_2\text{Sb}$ ,  $\text{La}_3\text{Sb}_2$ ,  $\text{LaSb}$  и  $\text{LaSb}_2$ . Самым тугоплавким соединением данной системы является  $\text{La}_3\text{Sb}_2$ , которое при 1963 К плавится конгруэнтно. В [11] отрицается существование соединения  $\text{La}_3\text{Sb}_2$ . По мнению автора, [11] этому составу скорее отвечает двухфазная область, состоящая из  $\text{La}_4\text{Sb}_3$ , с небольшой примесью металлического лантана. При исследовании антимоидов структурного типа  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  [27] Ригер и Парте установили еще одно соединение –  $\text{La}_5\text{Sb}_3$ , которое также не указано в [26]. Существование соединений  $\text{La}_5\text{Sb}_3$  и  $\text{La}_4\text{Sb}_3$  подтверждаются и работами по исследованию термодинамических свойств сплавов системы  $\text{La} - \text{Sb}$  [28-30]. Моноантимоид лантана по данным [24] при 2133 К плавится

конгруэнтно.

Диаграмма состояния системы La - Sb в полном диапазоне концентраций в [31] изучена методами дифференциального термического, рентгенофазового и макроструктурного анализов. В системе установлено существование соединений  $\text{La}_2\text{Sb}$ ,  $\text{La}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{LaSb}$  и  $\alpha\text{-LaSb}_2$ . Соединения  $\text{La}_2\text{Sb}$  и  $\text{LaSb}$  при 1643 и 1783, соответственно, плавятся инконгруэнтно.  $\text{La}_4\text{Sb}_3$  при 1993 К плавится конгруэнтно.  $\alpha\text{-LaSb}_2$  в диапазоне температур 1193-1413 К проявляет полиморфизм. Его полиморфная модификация -  $\beta\text{-LaSb}_2$  при 1419 К плавится конгруэнтно.

В системе проявляются две эвтектики. Со стороны лантана эвтектика содержит 5 ат. % Sb, а со стороны сурьмы эвтектика вырождена и содержит 98-99 ат. % Sb.

Диаграмма состояния системы Ce - Sb, в полном диапазоне концентраций, исследована методами дифференциального термического, рентгенофазового и металлографического анализов [32]. В системе установлено образование соединений  $\text{Ce}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Ce}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{CeSb}$  и  $\text{CeSb}_2$  ( $\alpha$ - и  $\beta$ -модификации).  $\text{Ce}_2\text{Sb}$ ,  $\text{Ce}_4\text{Sb}_3$  и  $\beta\text{-CeSb}_2$  при 1603, 1783 и 1403 К, соответственно, плавятся инконгруэнтно. Следует отметить, что в [27, 32, 33, 34] не обнаружены соединения  $\text{Ce}_5\text{Sb}_3$  и  $\text{Ce}_3\text{Sb}_2$ .

Самое тугоплавкое соединение системы -  $\text{CeSb}$  при 2093 К плавится с открытым максимумом.

Диаграмма состояния системы Sm - Sb впервые была изучена в [35]. Указывается на образование соединений  $\text{Sm}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Sm}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{SmSb}$  и  $\text{SmSb}_2$ . Соединения  $\text{Sm}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Sm}_4\text{Sb}_3$  и  $\text{SmSb}_2$  при 2005, 2065 и 1645 К, соответственно, плавятся инконгруэнтно. Повторно диаграмма состояния системы Sm - Sb, в полном диапазоне концентраций, методами дифференциального термического, рентгенофазового и металлографического анализов была изучена в [36]. Подтверждено образование в системе соединений  $\text{Sm}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Sm}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{SmSb}$  и  $\text{SmSb}_2$ . Качественное и количественное различие системы Sm - Sb построенной в [35] и [36] наблюдается в

следующем. В [36], в отличие от работы [35], установлена полиморфная модификация соединения  $\text{Sm}_5\text{Sb}_3$  ( $\beta\text{-Sm}_5\text{Sb}_3$ ), и не подтверждено образование соединения  $\text{Sm}_2\text{Sb}$ , о котором сообщается в [37]. Значительно разнятся значения температур плавления сплавов и соединений системы  $\text{Sm} - \text{Sb}$ , определенных в [35] и [36]. Например, значения температур плавления  $\text{Sm}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Sm}_4\text{Sb}_3$  и  $\text{SmSb}_2$ , определенных в [35], выше данных [36] для этих же соединений на 730, 385 и 745 К соответственно. По мнению автора, [36] несовпадение некоторых результатов его работы с данными [35] объясняется, во-первых, тем, что в [35] сплавы и соединения не подвергали закалке и, во-вторых, вероятно в процессе исследования были использованы неравновесные сплавы.

Диаграмма состояния системы  $\text{Y} - \text{Sb}$  в полном диапазоне концентраций исследована в [38]. В системе установлено существование соединений  $\text{Y}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Y}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Y}_4\text{Sb}_3$  и  $\text{YSb}$ . Соединения  $\text{Y}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Y}_5\text{Sb}_3$  и  $\text{Y}_4\text{Sb}_3$  при 1513, 1963 и 2393 К, соответственно, плавятся инконгруэнтно.  $\text{YSb}$  является самым тугоплавким соединением системы и при 2583 К плавится с открытым максимумом.  $\text{Y}_4\text{Sb}_3$  существует только в диапазоне температур 1933-2393 К. Следует отметить, что данные работы [38] подтверждают и результаты работы [39], посвященной исследованию термохимии сплавов системы  $\text{Y} - \text{Sb}$ .

Диаграмма состояния системы  $\text{Ho} - \text{Sb}$  в полном диапазоне концентраций изучена в [40]. Установлено образование в системе соединений  $\text{Ho}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Ho}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{HoSb}$  и  $\text{HoSb}_2$ . Соединения  $\text{Ho}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{Ho}_4\text{Sb}_3$  и  $\text{HoSb}_2$  при 1953, 2103 и 943 К соответственно плавятся инконгруэнтно.  $\text{HoSb}$  при 2433 К плавится конгруэнтно.  $\text{Ho}_4\text{Sb}_3$  существует лишь при температуре выше 1723 К, а при 1843 К проявляет полиморфизм.

Сведения по диаграмме состояния системы  $\text{Er} - \text{Sb}$  приведены в [2], где указано на образование в ней соединений  $\text{Er}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{ErSb}$  и  $\text{ErSb}_2$ .  $\text{Er}_5\text{Sb}_3$  и  $\text{ErSb}_2$  при 1913 и 923 К, соответственно, плавятся инконгруэнтно, а  $\text{ErSb}$  при 2313 К конгруэнтно. Заметим, что в [2] не представлены

кристаллохимические характеристики соединений  $\text{Er}_5\text{Sb}_3$  и  $\text{ErSb}_2$ , характеризующих их индивидуальность. Поэтому образование данных соединений в системе  $\text{Er} - \text{Sb}$  вызывает сомнение.

Диаграмму состояния системы  $\text{Tm} - \text{Sb}$  исследовали в двух работах [41, 42]. По данным [41] в системе образуются соединения  $\text{Tm}_5\text{Sb}_3$  и  $\text{TmSb}$ . Кроме того, сделано предположение о существовании в системе еще и соединения  $\text{TmSb}_2$ . Сравнение диаграммы состояния системы  $\text{Tm} - \text{Sb}$ , построенной в указанных работах, показывает, как их качественное, так и количественное различие. Это проявляется в следующем. Во-первых, в [41] не установлено существование соединения  $\text{Tm}_4\text{Sb}_3$  и его полиморфной модификации. Во-вторых, в [42] не подтверждено существование полиморфной модификации  $\text{Tm}_5\text{Sb}_3$ , а также соединения  $\text{TmSb}_2$ . В-третьих, наблюдается несовпадение значений температур плавления сплавов и индивидуальных соединений системы, определенных в [41] и [42]. Например, значения температур плавления соединений  $\text{Tm}_5\text{Sb}_3$  и  $\text{TmSb}$ , представленные в [41], выше данных [42] на 145 и 138 К, соответственно.

Диаграмма состояния системы  $\text{Lu} - \text{Sb}$  исследована в [43]. Установлено образование в системе соединений  $\text{Lu}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Lu}_5\text{Sb}_3$ ,  $\text{LuSb}$  и  $\text{LuSb}_2$ . Соединения  $\text{Lu}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Lu}_5\text{Sb}_3$  и  $\text{LuSb}_2$  при 1563, 1843 и 1203 К, соответственно, плавятся инконгруэнтно.  $\text{LuSb}$  при 2453 К плавится конгруэнтно и при 2143 К проявляет полиморфизм. В системе установлены две эвтектики: при 1473 К и 15.5 ат. %  $\text{Sb}$ ; при 898 К и более 99 ат. %  $\text{Sb}$ .

## 1.2. Диаграммы состояния систем РЗЭ – висмут

В настоящее время исследованы следующие диаграммы состояния систем  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ).

В данном разделе более полно приведены сведения по диаграммам состояния систем РЗЭ с висмутом, в которых образуются висмутиды  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) и  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ), которые при синтезе твердых растворов использовались как исходные компоненты.

### 1.2.1. Диаграмма состояния системы Pr - Bi

В работе [44], посвященной исследованию термодинамических свойств сплавов системы Pr – Bi, определено образование висмутидов -  $\text{Pr}_4\text{Bi}_3$  и  $\text{PrBi}$ . Авторы [45] указали на образование в системе еще и соединений  $\text{Pr}_2\text{Bi}$ ,  $\text{Pr}_5\text{Bi}_3$  и  $\text{PrBi}_2$ .

Диаграмма состояния системы Pr – Bi в полном диапазоне концентраций в [46-48] изучена методами ДТА, РФА и МСА анализов. В системе Pr – Bi (рисунок 1.7) подтверждено образование соединений  $\text{Pr}_2\text{Bi}$ ,  $\text{Pr}_5\text{Bi}_3$ ,  $\text{Pr}_4\text{Bi}_3$ ,  $\text{PrBi}$  и  $\text{PrBi}_2$ . Соединения  $\text{Pr}_2\text{Bi}$ ,  $\text{Pr}_5\text{Bi}_3$ ,  $\text{Pr}_4\text{Bi}_3$  и  $\text{PrBi}_2$  при  $1408\pm 10$ ,  $1663\pm 15$ ,  $1908\pm 15$  и  $1083\pm 10$  К, соответственно, образуются по перитектическим реакциям. Самым тугоплавким соединением системы Pr–Bi является моновисмутид– $\text{PrBi}$ , плавящийся при  $2093\pm 20$  К с открытым максимумом.

Взаимная растворимость празеодима и висмута в твердом состоянии составляет менее 1 ат. %. При  $1053\pm 10$  и  $1108\pm 10$  К проявляются, соответственно, эвтектоидная и эвтектическая реакции. Эвтектический сплав в точке  $e_1$  содержит  $12\pm 1$  ат. % Bi. Эвтектика со стороны висмута ( $e_2$ ) вырождена и составляет, согласно расчету по методике [49], 99.7 ат. % Bi. При этом эвтектическая реакция наблюдается при  $541\pm 5$  К.

### 1.2.2. Диаграмма состояния системы Nd – Bi

Диаграмма состояния Nd–Bi в первые была изучена методами термического, рентгенофазового и металлографического анализов в работе [50], где указывается на образование в системе соединений  $\text{Nd}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Nd}_5\text{Bi}_3$ ,  $\text{Nd}_4\text{Bi}_3$ ,  $\text{NdBi}$  и  $\text{NdBi}_2$ . Висмутиды  $\text{Nd}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Nd}_5\text{Bi}_3$ ,  $\text{Nd}_4\text{Bi}_3$  и  $\text{NdBi}_2$  образуются по перитектическим реакциям при 1423, 1493, 2023 и 1873 К, соответственно.  $\text{NdBi}$  при 2173 К плавится конгруэнтно. Отметим, что в [50] кристаллохимические характеристики  $\text{Nd}_3\text{Bi}$  и  $\text{Nd}_5\text{Bi}_3$  не приведены.

В работах [45, 51] не подтверждено образование в системе соединения  $\text{Nd}_3\text{Bi}$ , а указывается на существование  $\text{Nd}_2\text{Bi}$ . Эвтектика со стороны неодима содержит 7.8 ат. % Bi и плавится при 1173 К, а со стороны висмута

вырождена.

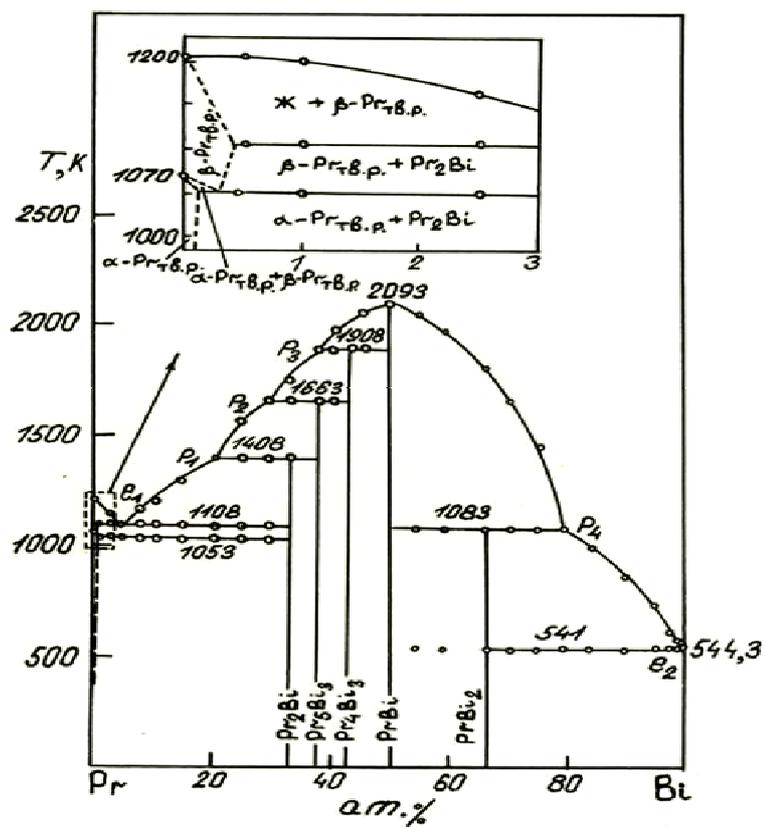


Рисунок 1.7 – Диаграмма состояния системы Pr – Bi [48]

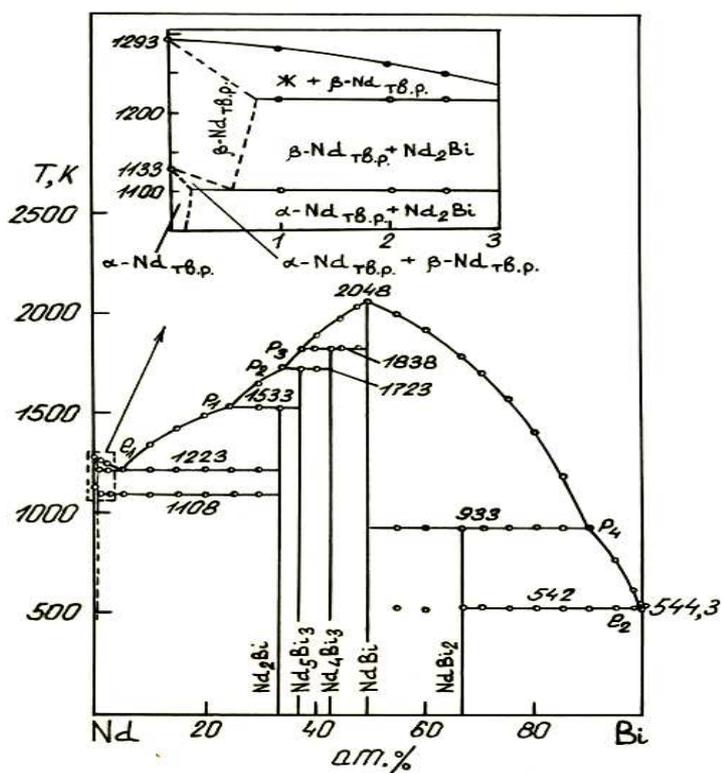


Рисунок 1.8 – Диаграмма состояния системы Nd– Bi [54]

Повторно диаграмма состояния системы Nd – Bi была исследована в полном диапазоне концентраций в [52-54]. Установлено образование в системе соединений  $\text{Nd}_2\text{Bi}$ ,  $\text{Nd}_5\text{Bi}_3$ ,  $\text{Nd}_4\text{Bi}_3$ ,  $\text{NdBi}$  и  $\text{NdBi}_2$ . Как видно из рисунка 1.8, соединения  $\text{Nd}_2\text{Bi}$ ,  $\text{Nd}_5\text{Bi}_3$ ,  $\text{Nd}_4\text{Bi}_3$  и  $\text{NdBi}_2$  образуются по перитектическим реакциям, а  $\text{NdBi}$  плавится с открытым максимумом и является самым тугоплавким соединением системы Nd – Bi. Взаимная растворимость компонентов в твердом состоянии менее 1 ат. %.

Концентрация эвтектики со стороны неодима составляет  $5 \pm 1$  ат. % Bi, а со стороны висмута вырождена и согласно расчету по методике [49] составляет 99.7 ат. % Bi.

Сопоставление системы Nd – Bi, построенной в [50] и в [52-54], наряду со сходством, указывает и на их различие. Сходство двух систем проявляется в том, что в [50], как и в [52-54], установлено образование в системе соединений  $\text{Nd}_4\text{Bi}_3$ ,  $\text{NdBi}$  и  $\text{NdBi}_2$ .

Различие диаграмм проявляется в следующем. В [52-54] установлено образование в системе Nd – Bi соединения  $\text{Nd}_2\text{Bi}$ , о котором также сообщается и в [45] и, напротив, не подтверждено существование соединения  $\text{Nd}_3\text{Bi}$ . Что касается соединения  $\text{Nd}_5\text{Bi}_3$ , то его образование в системе Nd – Bi не вызывает сомнений, поскольку об этом свидетельствуют результаты исследования [52-54] и данные [45]. Наконец, для двух систем значительно разнятся значения температур плавления сплавов и соединений. Так, значения температур плавления  $\text{Nd}_4\text{Bi}_3$ ,  $\text{NdBi}$  и  $\text{NdBi}_2$ , приведенных в [11], выше данных [52-54] для этих же соединений на 185, 125 и 940 К, соответственно. По мнению авторов, [52-54] несовпадение некоторых их результатов по исследованию диаграммы состояния Nd – Bi с данными [11] можно объяснить следующим образом. Во-первых, в [50] слабо обоснованна методика синтеза сплавов и во-вторых, не исключена возможность частичного окисления сплавов и соединений в процессе синтеза с образованием, например, тугоплавкого  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{пл.}} = 2545$  К) [55]. Присутствие в сплавах  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  может значительно повысить их температуру

плавления. Кроме того, в [50] нет сведений по отжигу литых сплавов системы Nd – Bi. Это обстоятельство, по-видимому, и не позволило авторам [50] зафиксировать образование в данной системе соединения  $\text{Nd}_2\text{Bi}$ , поскольку для гомогенизации инконгруэнтно плавящихся соединений, как правило, требуется гомогенизирующий отжиг.

### 1.2.3. Диаграмма состояния системы Gd – Bi

Гипотетическая диаграмма состояния системы Gd – Bi приведена в [11]. Указывается на образование в системе соединений  $\text{Gd}_2\text{Bi}$ ,  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3$  и  $\text{GdBi}$ .

Соединения  $\text{Gd}_2\text{Bi}$  и  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3$  при 1548 и 1793 К, соответственно, образуются по перитектическим реакциям.  $\text{GdBi}$  при 2073 К плавится с открытым максимумом. По данным другой работы [56] это соединение плавится при 2047 К.

Результаты работ [45, 57, 58] не подтверждают образование в системе соединения  $\text{Gd}_2\text{Bi}$ . В [45] указывается на образование в системе, кроме соединений  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3$  и  $\text{GdBi}$ , еще и соединения  $\text{Gd}_5\text{Bi}_3$ .

В [59, 60] 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 1.9). Соединения  $\text{Gd}_5\text{Bi}_3$ ,  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3$ , и  $\text{GdBi}_2$  при  $1753\pm 10$ ,  $1853\pm 15$  и  $1183\pm 10$  К, соответственно, образуются по перитектическим реакциям. Самым тугоплавким соединением является  $\text{GdBi}$ , которое при 2043 К плавится с открытым максимумом.

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

В [60] впервые установлено образование в системе Gd – Bi соединения  $\text{GdBi}_2$ .

### 1.2.4. Диаграмма состояния системы Tb – Bi

В [61, 62] данная диаграмма состояния построена с использованием ДТА, РФА и МСА анализов (рисунок 1.10).

Установлено образование в системе соединений  $\alpha\text{-Tb}_5\text{Vi}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{Vi}_3$ ,  $\text{TbVi}$ , а также на вероятность образования соединения  $\text{TbVi}_2$ .  $\alpha\text{-Tb}_5\text{Vi}_3$  и  $\text{Tb}_4\text{Vi}_3$  при 1763 и 1873 К, соответственно, образуются по перитектическим реакциям.  $\text{TbVi}$  при 2033 К плавится с открытым максимумом. Установлено, что соединение  $\alpha\text{-Tb}_5\text{Vi}_3$  проявляет полиморфизм. Высокотемпературная модификация  $\beta\text{-Tb}_5\text{Vi}_3$  существует при 1683 К и выше.

В точке  $e_1$  эвтектический сплав содержит 17 ат. %  $\text{Vi}$ , а в точке  $e_2$  99.8 ат. %  $\text{Vi}$ .

### 1.2.5. Диаграммы состояния систем $\text{Ln} - \text{Vi}$ ( $\text{Ln} = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ )

Диаграммы состояния указанных систем, изученных в [63-70], приведены на рисунке 1.11-1.15. Как видно из рисунков, диаграммы состояния систем  $\text{Ln} - \text{Vi}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ) качественно не отличаются друг от друга. Во всех системах образуются по два соединения  $\text{Ln}_5\text{Vi}_3$  и  $\text{LnVi}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ). Соединения  $\text{Ln}_5\text{Vi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ) при 1723, 1693, 1703, 1688 и  $1723 \pm 20$  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. %  $\text{Vi}$ . Эвтектика со стороны висмута на диаграммах состояниях вырождена и содержит 99.7-99.8 ат. %  $\text{Vi}$ .

Следует отметить, что в [62, 63, 66, 68-70] отмечается вероятность образования в системах  $\text{Ln} - \text{Vi}$  дивисмутидов типа  $\text{LnVi}_2$ .

### 1.2.6. Диаграммы состояния других РЗЭ с висмутом

В [71] исследована диаграмма состояния системы  $\text{La} - \text{Vi}$ . Установлено существование в системе соединений  $\text{La}_2\text{Vi}$ ,  $\text{La}_5\text{Vi}_3$ ,  $\text{La}_4\text{Vi}_3$ ,  $\text{LaVi}$  и  $\text{LaVi}_2$ .  $\text{La}_2\text{Vi}$ ,  $\text{La}_5\text{Vi}_3$ ,  $\text{LaVi}$  и  $\text{LaVi}_2$  при 1525, 1623, 1888 и 1205 К, соответственно, образуются по перитектическим реакциям.  $\text{La}_4\text{Vi}_3$  при 1943 К плавится конгруэнтно.

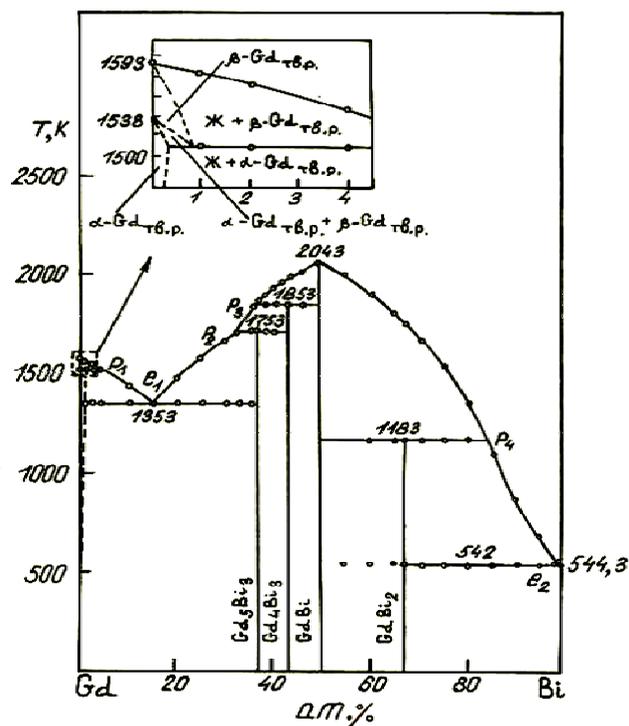


Рисунок 1.9 - Диаграмма состояния системы Gd – Bi [60]

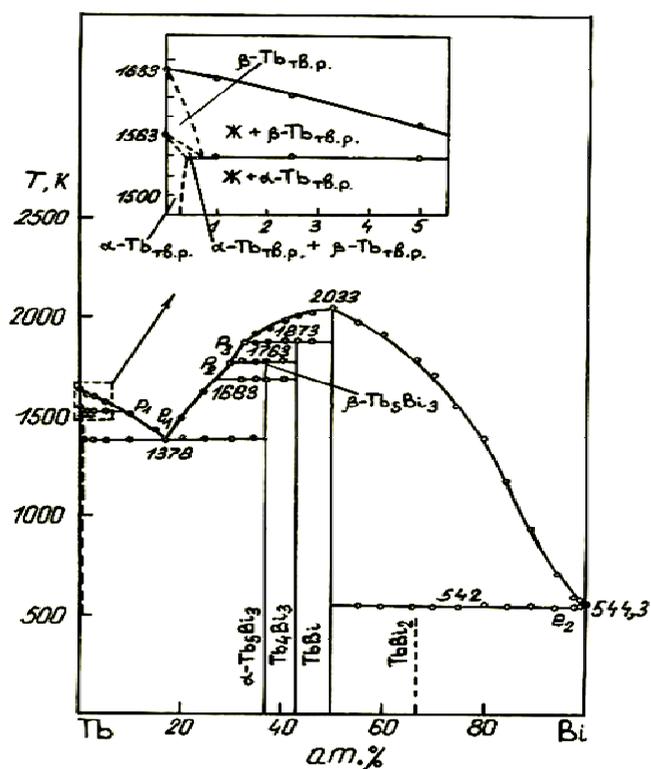


Рисунок 1.10 - Диаграмма состояния системы Tb – Bi [62]

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

По данным [72, 73] первоначально система Ce – Bi 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 Ce – Bi диапазона концентраций 76-100 ат. % Bi в [73] было установлено образование соединения  $CeBi_3$ . При этом в других работах [45, 74, 75] существование этого соединения в системе не подтвердилось.

В [76] методами термического, рентгенофазового и металлографического анализов построена диаграмма состояния Sm – 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 [56, 77] это соединение при 1843 К плавится инконгруэнтно. Диаграмму состояния системы Y – Bi изучали в [78]. Идентифицированы два соединения -  $Y_5Bi_3$  и  $YBi$ .  $Y_5Bi_3$  при 1803 К образуется по перитектической реакции:  $ж + YBi \longleftrightarrow Y_5Bi_3$ .

$YBi$  при 2293 К плавится с открытым максимумом. Взаимная растворимость иттрия и висмута составляет не более 1 ат. %. Данные [78] подтверждают и результаты работы [79].

Впервые диаграмму состояния системы Yb – Bi исследовали в [80], 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 [81] 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  $Yb_{11}Bi_{10}$  о которых не сообщается в [80].

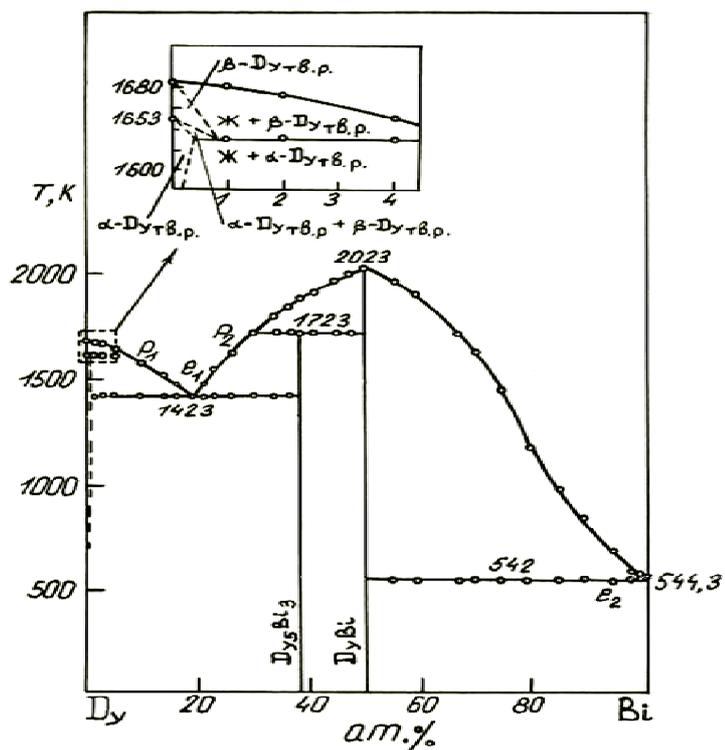


Рисунок 1.11 - Диаграмма состояния системы Dy– Bi [63]

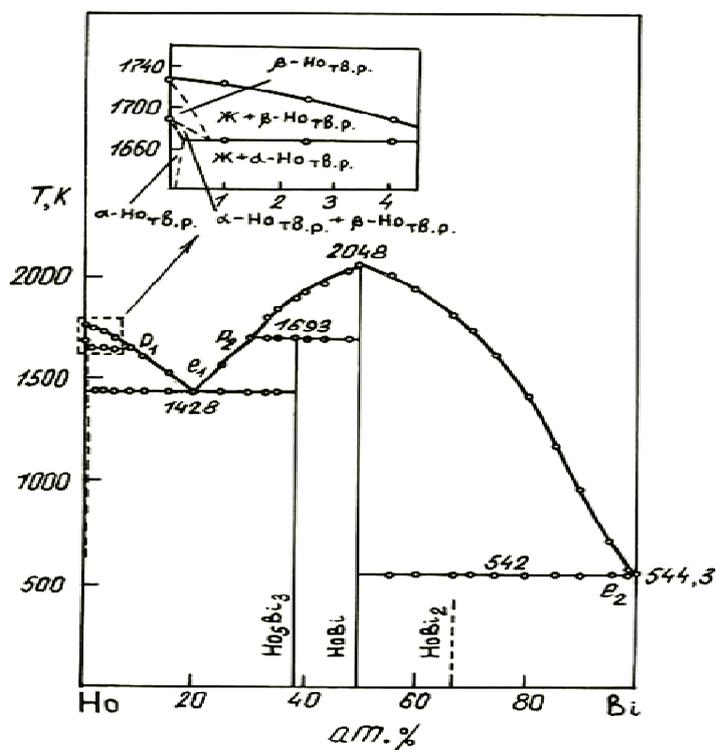


Рисунок 1.12 -Диаграмма состояния системы Ho – Bi [66]

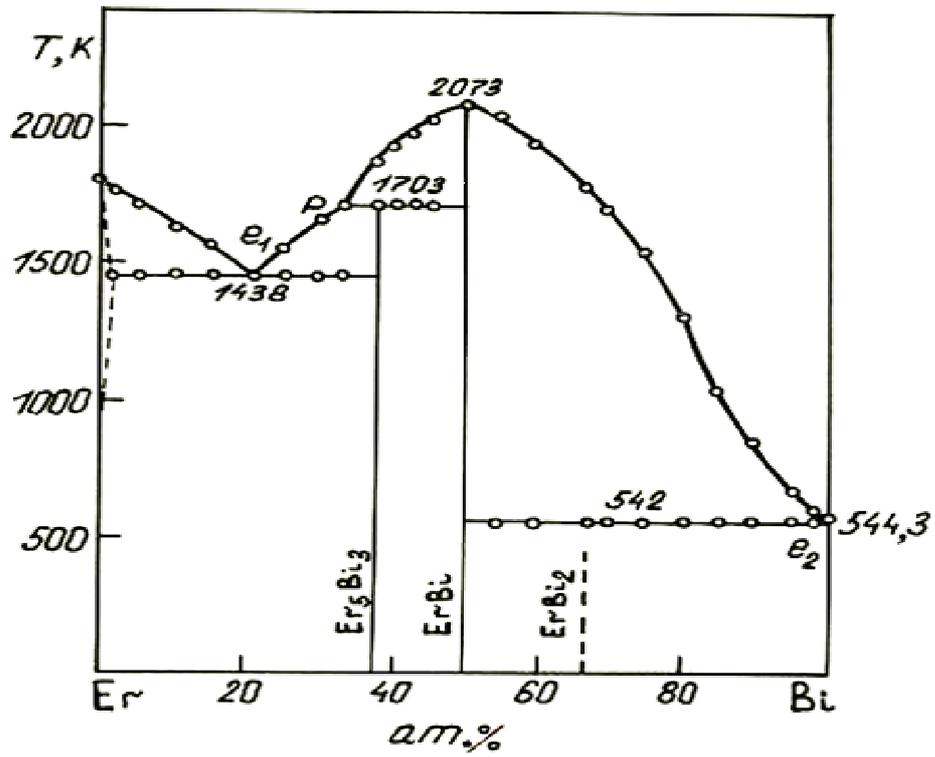


Рисунок 1.13 - Диаграмма состояния системы Er – Bi [68]

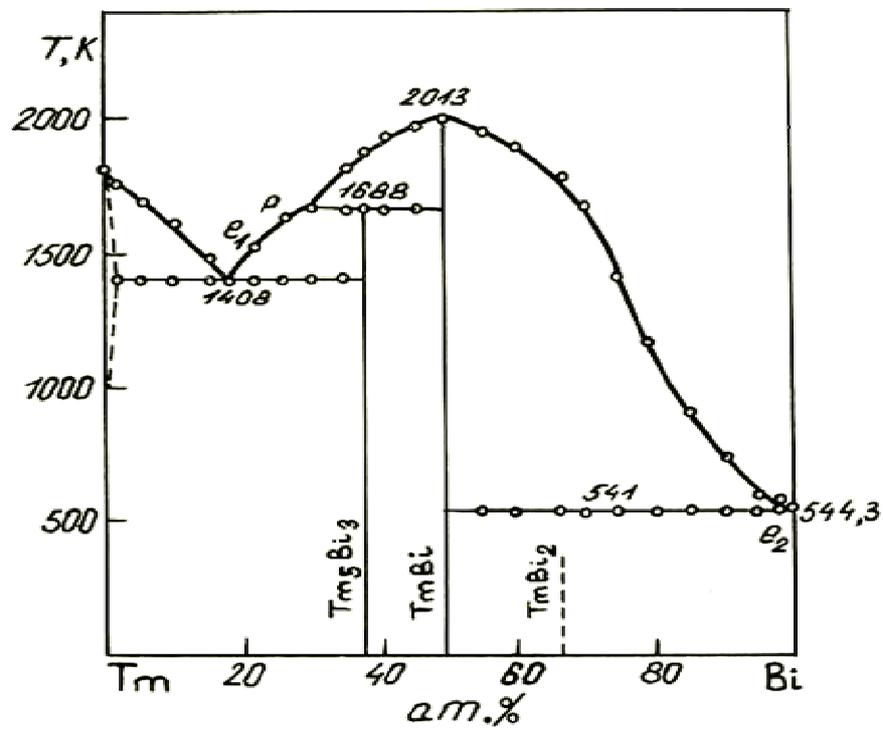


Рисунок 1.14 - Диаграмма состояния системы Tm – Bi [69]

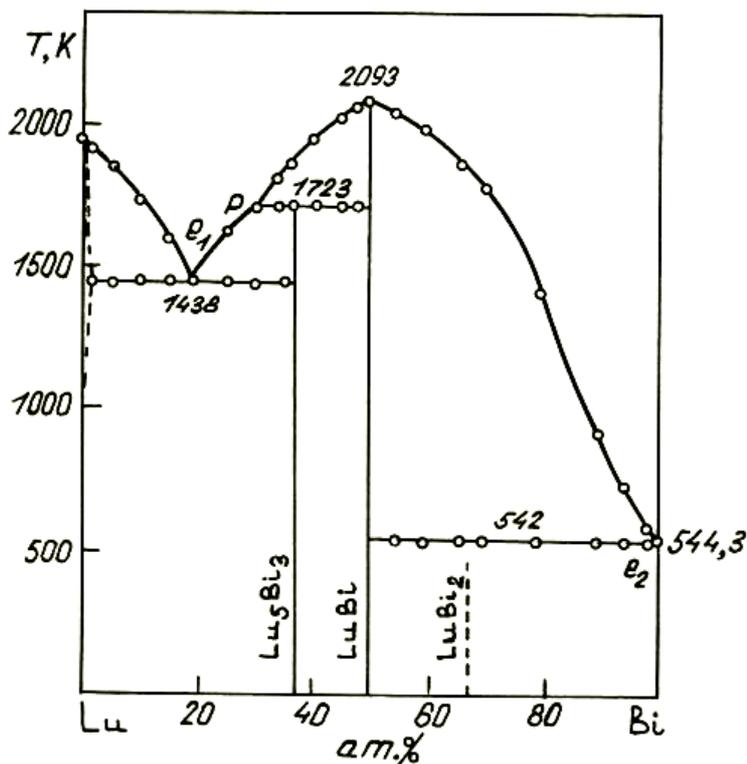


Рисунок 1.15 - Диаграмма состояния системы Lu – Bi [70]

### 1.3. Диаграммы состояния систем на основе антимонидов и висмутидов РЗЭ

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

Диаграммы состояния указанных систем во всем диапазоне концентраций в [82, 83] исследовали методами дифференциального термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов. Выявлено, что в данных системах образуется непрерывный ряд твердых растворов с общей формулой  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb;  $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), плавящихся, как и исходные компоненты, инконгруэнтно.

Для примера на рисунках 1.16 и 1.17 приведены диаграммы состояния систем  $Gd_4Bi_3 - Pr_4Sb_3$  и  $Gd_4Bi_3 - Dy_4Sb_3$ .

Согласно результатам РФА установлено, что твердые растворы  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb;  $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), изоструктурны с исходными компонентами -  $Gd_4Bi_3$ ,  $Ln_4Bi_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb) и кристаллизуются в кубической сингонии типа анти- $Th_3P_4$ .

### 1.3.2. Диаграммы состояния систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Sb_3$ ( $Ln = Tb, Dy, Ho$ ) и $Tm_5Sb_3 - Yb_5Sb_3$

Данные диаграммы состояния в [84] исследовали дифференциальным термическим, рентгенофазовым и микроструктурными анализами. Установлено, что во всех системах образуется непрерывный ряд твердых растворов  $Gd_{5-x}Ln_xSb_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ) и  $Tm_{5-x}Yb_xSb_3$  ( $x = 0.5 \div 4.5$ ).

Согласно рентгенофазовому анализу, указанные твердые растворы изоструктурны с исходными компонентами -  $Ln_5Sb_3$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb$ ) и кристаллизуются в гексагональной структуре типа  $Mn_5Si_3$  (Пр. группа  $P6_3/mcm$ ).

В [83] также установлена степень гомогенизации твердых растворов от скорости их охлаждения в процессе проведения дифференциального термического анализа.

Следует отметить, что диаграммы состояния систем  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Sb_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho$ ) и  $Tm_5Sb_3 - Yb_5Sb_3$  качественно не отличаются от вышерассмотренных диаграмм состояния систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ).

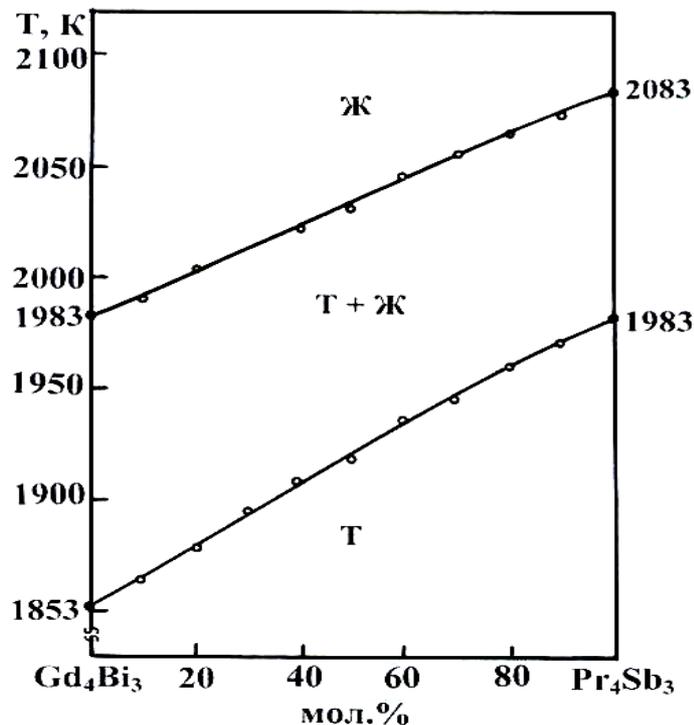


Рисунок 1.16 – Диаграмма состояния системы  $Gd_4Bi_3 - Pr_4Sb_3$  [82]

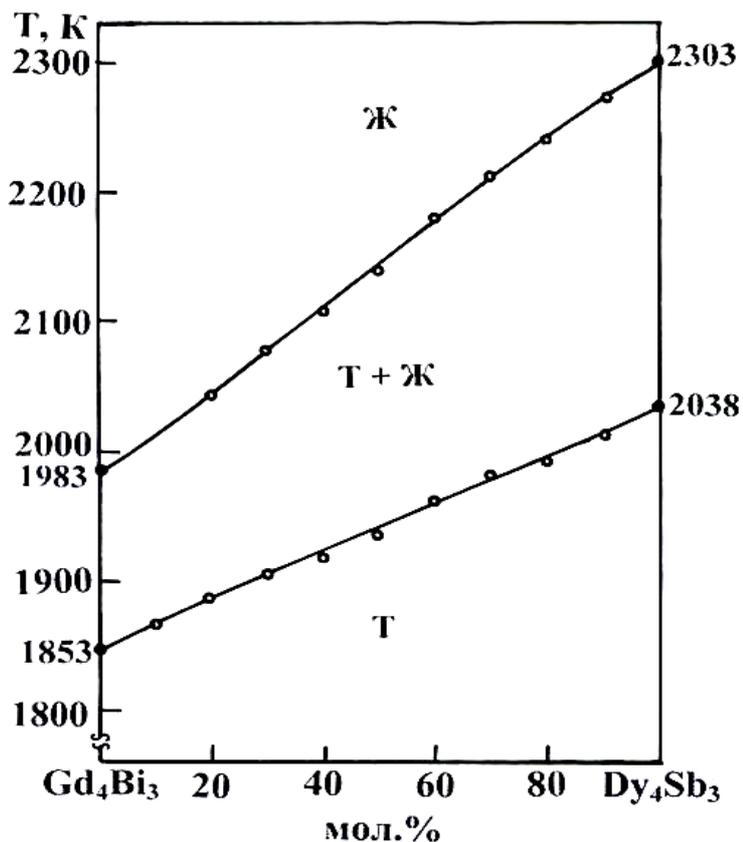


Рисунок 1.17 – Диаграмма состояния системы  $Gd_4Bi_3 - Dy_4Sb_3$  [82]

#### 1.4. Кристаллохимия антимонидов и висмутидов PЗЭ

В системах PЗЭ – Sb и PЗЭ – Bi в основном характерно образование соединений типа:  $Ln_2X$ ,  $Ln_5X_3$ ,  $Ln_4X_3$ ,  $LnX$ ,  $LnX_2$  ( $Ln$  – ион PЗЭ, X – ионы сурьмы или висмута).

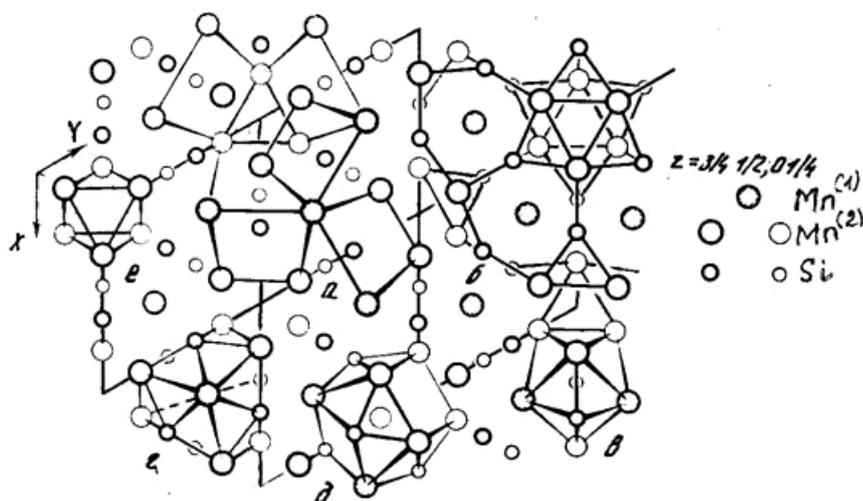
##### 1.4.1. Антимониды и висмутиды типа $Ln_5X_3$ (X = Sb, Bi)

Установлено, что антимониды типа  $Ln_5Sb_3$ , за исключением систем  $Ln - Sb$  ( $Ln = La, Ce$ ), образуются во всех остальных системах [85].

Антимониды типа  $Ln_5Sb_3$  представляют собой изоструктурные соединения, кристаллизующиеся в гексагональной сингонии типа  $Mn_5Si_3$  (пр. группа  $P6_3/mcm$ ,  $Z = 2$ ) [85-87]. При этом  $\alpha - Yb_5Sb_3$  и  $Eu_5Sb_3$  кристаллизуются в ромбической сингонии типа анти- $U_3S_5$  [23, 25, 88].

В структуре  $Mn_5Si_3$ , которая подробно описана в [86, 87], содержится два сорта атомов марганца ( $4Mn^{(1)}$ :  $1/3 \ 2/3 \ 0$ ;  $6Mn^{(2)}$ :  $x \ 0 \ 1/4$ ;  $x = 0.23$ ) и атом кремния ( $6Si$ :  $x \ 0 \ 1/4$ ;  $x = 0.60$ ), (рисунок 1.18). Атом Si в структуре  $Mn_5Si_3$

окружен шестью атомами марганца ( $2\text{Mn}^{(1)} 4\text{Mn}^{(2)}$ ), поэтому структуру можно построить сочлениением деформированных призм  $[\text{SiMn}_6]$  (а), рисунок 1.19. В координационной сфере силиция имеются еще три дополнительных атома марганца, расположенные против каждой из боковых граней призмы. Исходя из этого структуру  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  можно также представить в виде сочлениенных координационных многогранников  $[\text{SiMn}_9]$ . При укладке этих многогранников вместо  $[\text{SiMn}_6]$  октаэды  $[\text{nMn}_6^{(1)}]$ , останутся не заполненными. Такие октаэды, связываясь между собой параллельными гранями, образуют колонны вдоль оси Z.

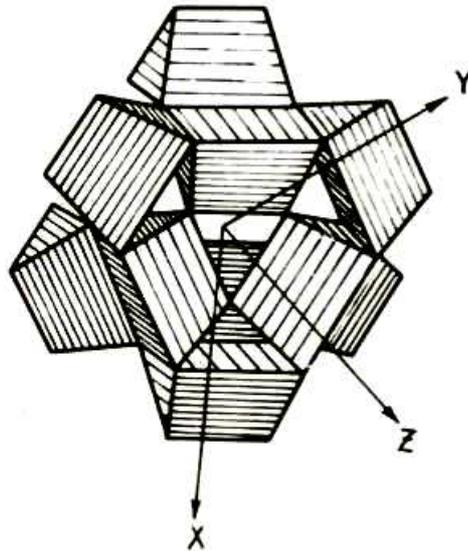


**Рисунок 1.18** - Проекция элементарной ячейки структуры  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  [87]

Координационное число атомов  $\text{Mn}^{(1)}$  составляет -14; шесть атомов кремния и шесть атомов  $\text{Mn}^{(2)}$  образуют скрученную дитригональную призму  $[\text{Mn}^{(1)} \text{Si}_6\text{Mn}_6]$ , а два дополнительных атома  $\text{Mn}^{(1)}$  центрируют основания этой призмы. Атомам  $\text{Mn}^{(2)}$  свойственно координационное число 15 и координационный многогранник в виде пятнадцативершинника  $[\text{Mn}^{(2)} \text{Si}_5\text{Mn}_{10}]$ .

Все известные висмутиды кристаллизуются в трех структурных типах. Висмутиды  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  цериевой подгруппы, кроме  $\text{Eu}_5\text{Bi}_3$ , кристаллизуются в гексагональной сингонии типа  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  [45, 48, 52, 76, 85].  $\text{Eu}_5\text{Bi}_3$  кристаллизуется в ромбической сингонии типа анти-  $\text{U}_3\text{S}_5$  [88]. По данным

[45] висмутиды  $Gd_5Bi_3$  и  $Tb_5Bi_3$ , в зависимости от содержания в них Gd и Tb, кристаллизуются в двух структурах – гексагональной структуре типа  $Mn_5Si_3$  и ромбической типа  $Y_5Bi_3$ .  $Y_5Bi_3$  кристаллизуется в ромбической структуре собственного типа [78]. Для других РЗЭ иттриевой подгруппы, за исключением Yb и Lu, в диапазоне концентраций 25-33.3 ат. % Bi обнаружено образование висмутидов типа  $Ln_{5+x}Bi_3$ , кристаллизующихся в ромбической сингонии типа  $Y_5Bi_3$  [45]. В последующих работах [85], посвященных исследованию диаграмм состояния РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом, результаты работы [45], касающихся висмутидов типа  $Ln_{5+x}Bi_3$ , не подтвердились.



**Рисунок 1.19** - Структура  $Mn_5Si_3$  в виде сочлененных призм [86]

Согласно [85] в системах Ln – Bi (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) установлено существование соединений типа  $Ln_5Bi_3$ , кристаллизующихся в ромбической структуре типа  $Y_5Bi_3$ . По мнению автора, [85] в [45] фаза  $Ln_5Bi_3$  была ошибочно идентифицирована как  $Ln_{5+x}Bi_3$ . Объясняется это тем, что в [45] сплавы исследовали в узком диапазоне концентраций, без привлечения термического анализа, что не позволило авторам зафиксировать процессы, связанные с образованием соединений, а также оценить состав сплавов проведением химического анализа или построением треугольника Таммана. Кроме того, методика получения сплавов, приведенная в [45], не исключает

возможности их частичной закалки в процессе охлаждения. По этой причине, по-видимому, и были обнаружены фазы  $Gd_5Bi_3$  и  $Tb_5Bi_3$ , кристаллизующиеся в гексагональной структуре типа  $Mn_5Si_3$ . Кстати, в [62] также закалкой сплавов была обнаружена полиморфная модификация  $Tb_5Bi_3 - \beta-Tb_5Bi_3$ , кристаллизующаяся в гексагональной структуре типа  $Mn_5Si_3$ .

Значения параметров элементарной ячейки антимонидов и висмутидов РЗЭ состава  $Ln_5X_3$  ( $X = Sb, Bi$ ) приведены в табл. 1.1 и 1.2.

**Таблица 1.1** - Параметры элементарной ячейки антимонидов РЗЭ состава  $Ln_5Sb_3$

Антимониды РЗЭ	Параметры элементарной ячейки, нм			Литература
	a	b	c	
$Ln_5Sb_3$ , гексагональная структура типа $Mn_5Si_3$				
Pr	0.9236		0.6532	[85]
Nd	0.9178		0.6467	[85]
Sm	0,8992		0.6381	[85]
Y	0.8911		0.6296	[38]
Gd	0.8975		0.6343	[14]
Tb	0.8920		0.6340	[16]
Dy	0.8870		0.6266	[18]
Ho	0.8851		0.6234	[40]
$\beta$ -Yb	0.8997		0.6372	[25]
Lu	0.8997		0.6872	[90]
$Ln_5Sb_3$ , ромбическая структура типа анти – $U_3S_5$				
Eu	1.29826	1.00039	0.86325	[88]
$\alpha$ -Yb	1.2382	0.9548	0.8234	[25]
$Ln_5Sb_3$ , ромбическая структура типа $Y_5Bi_3$				
Tm	0.8086	0.9229	1.1782	[41]

**Таблица 1.2** - Параметры элементарной ячейки висмутидов РЗЭ состава  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$

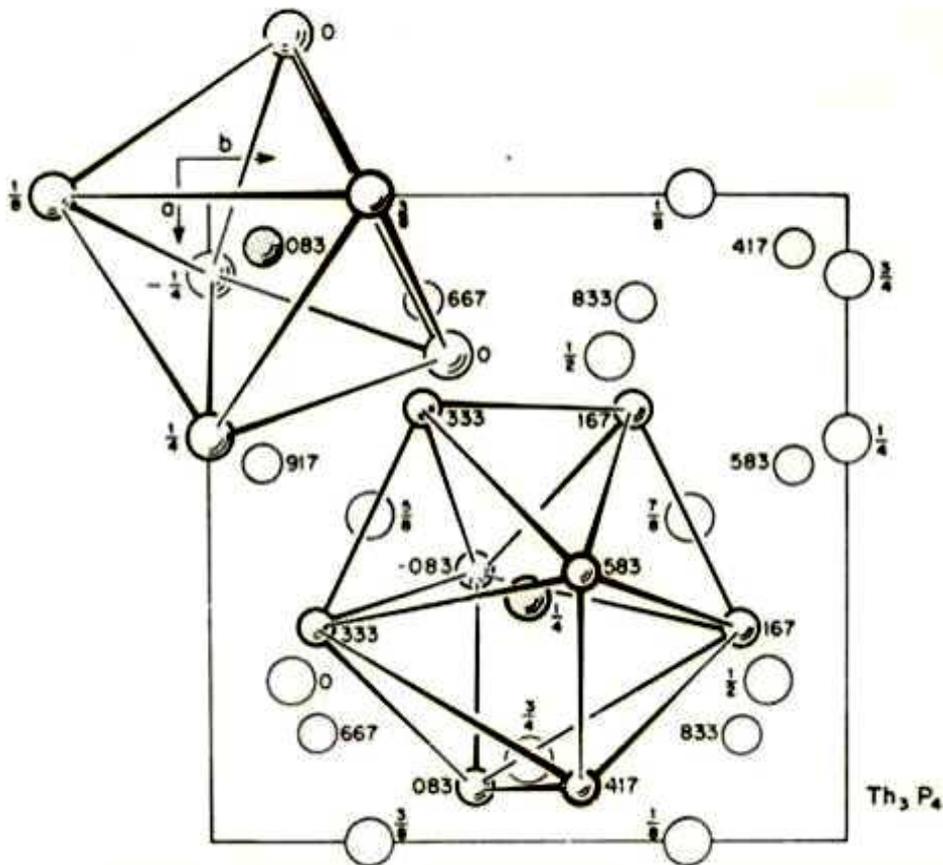
Висмутиды РЗЭ	Параметры элементарной ячейки, нм			Литература
	a	b	c	
$\text{Ln}_5\text{Bi}_3$ , гексагональная структура типа $\text{Mn}_5\text{Si}_3$				
La	0.96585		0.66970	[45]
Ce	0.95313		0.65871	[45]
Pr	0.94495		0.65553	[47]
Nd	0.93696		0.65126	[52]
Sm	0.930		0.648	[76]
Gd	0.91580		0.64186	[60]
$\beta$ - Tb	0.9112		0.6364	[85]
$\text{Ln}_5\text{Bi}_3$ , ромбическая структура типа анти – $\text{Y}_5\text{Bi}_3$				
Y	0.8179	0.9401	1.1957	[78]
Gd	0.8230	0.9526	1.2110	[85]
$\alpha$ - Tb	0.8202	0.9482	1.1988	[85]
Dy	0.8153	0.9412	1.1956	[85]
Ho	0.8114	0.9360	1.1873	[85]
Er	0.8090	0.9340	1.1813	[85]
Tm	0.8061	0.9286	1.1724	[85]
Lu	0.8046	0.9768	1.1718	[85]

В [89] проведено сравнение структур  $\text{Yb}_5\text{Sb}_3$  и  $\text{Y}_5\text{Bi}_3$ , в которых кристаллизуются висмутиды состава  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  РЗЭ иттриевой подгруппы. Показано, что обе структуры можно построить сочленением призм  $\text{SbYb}_6$  и  $\text{BiY}_6$ .

#### 1.4.2. Антимониды и висмутиды типа $\text{Ln}_4\text{X}_3$ (X = Sb, Bi)

Антимониды состава  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  образуются как в системах РЗЭ цериевой подгруппы с сурьмой, так и в системах РЗЭ иттриевой подгруппы с сурьмой [1, 7, 11, 14, 16, 18, 25, 31, 32, 36, 38, 40, 85]. Исключение составляют

системы Ln –Sb (Ln = Eu, Er, Lu) [2, 43, 88, 90-93] в которых образование антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  (Ln = Eu, Er, Lu) не установлено. Следует отметить, что среды антимонидов РЗЭ состава  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  антимониды  $\text{Ho}_4\text{Sb}_3$  и  $\text{Tm}_4\text{Sb}_3$  проявляет нестабильность и существует при температуре выше 1723 К и 1558 К, соответственно [40, 42].



**Рисунок 1.20** - Структура  $\text{Th}_3\text{P}_4$  [95]

Вопрос стабильности антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  рассмотрен в [11]. Согласно этой работе, стабильность антимонидов по мере возрастания порядкового номера РЗЭ уменьшается. По мнению автора работы, [11] стабильность антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  определяется геометрическим фактором и для их образования отношение ионных радиусов компонентов-РЗЭ и сурьмы должно быть в пределах  $0.417 \div 0.520$ . Для  $\text{Yb}_4\text{Sb}_3$  значение отношения ионных радиусов компонентов выходит за эти пределы. В [11] стабильность  $\text{Yb}_4\text{Sb}_3$  объясняется переменной валентностью ионов иттербия, которые в его

кристаллической решетке проявляются в виде двухзарядных и трехзарядных положительных ионов.

В системах РЗЭ иттриевой подгруппы висмутиды типа  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  образуются лишь в системах Ln - Bi ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ ) [60, 62, 85].

Все известные антимониды и висмутиды  $\text{Ln}_4\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ) изоструктурны и кристаллизуются в кубической сингонии типа анти- $\text{Th}_3\text{P}_4$  (пр. груп.  $\bar{1}43d$ ,  $Z = 4$ ) [91-95]. Впервые структура  $\text{Th}_3\text{P}_4$  была определена Мойзелем [95]. В структуре  $\text{Th}_3\text{P}_4$  [95] (рисунок 1.20) каждый атом фосфора окружен шестью атомами тория. В результате чего образуется искаженный октаэдр, а каждый атом тория расположен в центре восьми вершинника, состоящего из восьми атомов фосфора. В структуре анти- $\text{Th}_3\text{P}_4$  атомы РЗЭ занимают место фосфора, а атомы тория - атомы сурьмы или висмута.

Значения параметров элементарной ячейки антимонидов и висмутидов состава  $\text{Ln}_4\text{X}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ) представлены в таблице 1.3.

**Таблица 1.3** - Параметры элементарной ячейки антимонидов и висмутидов РЗЭ состава  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$

Антимо- ниды и висмути- ды РЗЭ	Параметр эле- ментарной ячейки, а, нм	Литера- тура	Антимо- ниды и висмутиды РЗЭ	Параметр эле- ментарной ячейки а, нм	Литера- тура
1	2	3	4	5	6
$\text{Ln}_4\text{Sb}_3$ , кубическая структура типа анти- $\text{Th}_3\text{P}_4$					
La	0,9652	[31]	Gd	0.9224	[93]
Ce	0.5929	[32]	Tb	0.9170	[16]
	0.9528	[93]		0.9159	[93]
Pr	0.9362	[5]	Dy	0.9114	[93]
	0.9458	[93]		0.9118	[18]
Nd	0.9398	[7]	Ho	0.9070	[93]
	0.9406	[93]		0.9071	[40]

1	2	3	4	5	6
Sm	0.9303	[36]	Tm	0.9022	[42]
Y	0.9139 0.9050	[38] [39]	Yb	0.9312	[25]
Ln <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> , кубическая структура типа анти-Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>					
La	0.9759 0.9768	[11] [45]	Sm	0.9490 0.98167	[76] [74]
Ce	0.9640 0.96736	[11] [45]	Gd	0.9383 0.9382	[91] [60]
Pr	0.9611	[93]	Tb	0.93215 0.9316	[74] [62]
Nd	0.95541 0.9552	[56] [53]	Yb	0.952 0.9312	[11] [74]

#### 1.4.3. Антимониды и висмутиды РЗЭ типа LnX (X = Sb, Bi)

Среди антимонидов и висмутидов РЗЭ наиболее полно изучены кристаллохимические свойства моноантимонидов и моновисмутидов [72, 96-116].

Большая заслуга в исследовании кристаллохимии антимонидов и висмутидов принадлежит Иандели [96-102]. В последующих работах [103-116] было установлено, что все РЗЭ, кроме европия, образуют моноантимониды. Моновисмутиды также образуют почти все РЗЭ, кроме европия и иттербия [72, 96-101, 104-109, 116].

Моноантимониды и моновисмутиды изоструктурны и кристаллизуются в кубической сингонии типа NaCl (пр. группа Fm3m, Z = 4). В одной элементарной ячейки структуры NaCl [117] содержится четыре атома натрия и четыре атома хлора. Атомы натрия и хлора располагаются в узлах гранцентрированной кубической решетки и образуют две правильные системы точек. Эти две системы сдвинуты относительно друг друга вдоль координатной оси на половину параметра решетки.

Значения параметров элементарной ячейки антимонидов и висмутидов состава LnX (Ln = Sb, Bi) представлены в таблице 1.4.

**Таблица 1.4** - Параметры элементарной ячейки антимонидов и висмутидов РЗЭ типа LnX (X = Sb, Bi)

Антимониды и висмутиды РЗЭ	Параметр элементарной ячейки а, нм	Литература	Антимониды и висмутиды РЗЭ	Параметр элементарной ячейки а, нм	Литература
LnSb, кубическая структура типа NaCl					
La	0.6452	[31]	Tb	0.6170 0.6180	[16] [101]
Ce	0.6416	[32]	Dy	0.6157	[19]
Pr	0.6386	[5]	Ho	0.6131	[40]
Nd	0.6222	[7]	Er	0.6107	[101]
Sm	0.6268	[36]	Tm	0.6212	[42]
Y	0.616454	[38]	Yb	0.6079 0.6108	[101] [25]
Gd	0.6217 0.6210	[101] [14]	Lu	0.6056	[115]
LnBi, кубическая структура типа NaCl					
La	0.6578 0.6250	[109] [116]	Tb	0.6280 0.6281	[109] [118]
Ce	0.6500	[109]	Dy	0.6251 0.6272	[109] [63]
Pr	0.6461 0.6465	[109] [44]	Ho	0.6226	[66]
Nd	0.6428 0.6424	[52] [114]	Er	0,6186	[67]
Sm	0.6380 0.6370	[76] [116]	Tm	0.6190 0.6188	[116] [69]
Y	0.6259 0.6233	[109] [101]	Lu	0.6120 0.6154	[116] [70]
Gd	0.6217 0.6300	[101] [45]			

#### 1.4.4. Антимониды и висмутиды РЗЭ состава $\text{LnSb}_2$

Соединения РЗЭ с сурьмой состава  $\text{LnSb}_2$  (66.6 ат. % Sb) получены для всех РЗЭ, кроме иттрия и прометия [119]. Диантимониды РЗЭ кристаллизуются в четырех структурных типах.

Диантимониды РЗЭ цериевой подгруппы, за исключением  $\text{EuSb}_2$ , кристаллизуются в ромбической структуре типа  $\text{LaSb}_2$  или  $\text{SmSb}_2$  [1, 6, 29, 30, 33, 35, 43, 119]. Структура  $\text{LaSb}_2$  [94] построена из слоев тригональных призм, состоящих из атомов лантана. Атомы сурьмы располагаются на внутренних прямоугольных гранях призм.

Диантимониды РЗЭ иттриевой подгруппы, кроме иттербия, при обычных условиях не получены. По мнению авторов, [120] стабильность диантимонидов РЗЭ иттриевой подгруппы определяется валентностью, электроотрицательностью и размерами ионов, составляющих их структуру. РЗЭ иттриевой подгруппы в образуемых ими соединениях проявляют преимущественно положительную трехзарядную степень окисления и следовательно, имеют близкие значения электроотрицательности. Исходя из этого, авторы [120] заключают, что единственным фактором, определяющим стабильность диантимонидов РЗЭ иттриевой подгруппы, является размерный фактор (размер ионов РЗЭ). Величина ионного радиуса трехзарядных ионов РЗЭ иттриевой подгруппы слишком мала, чтобы препятствовать отталкиванию атомов сурьмы, формирующих каркас структуры  $\text{LnSb}_2$ . Поэтому в [40, 120, 121-125] при синтезе  $\text{LnSb}_2$  было использовано высокое давление. Таким образом, в условиях высокого давления были синтезированы как уже полученные, в обычных условиях диантимониды неодима, самария, так и диантимониды гадолиния, тербия, кристаллизующиеся в ромбической структуре типа  $\text{LaSb}_2$  [121].

В этой и других работах [40, 122-125], также в условиях высокого давления были синтезированы диантимониды остальных РЗЭ иттриевой подгруппы, кристаллизующиеся, в отличие от диантимонидов цериевой подгруппы, в ромбической структуре типа  $\text{HoSb}_2$  или  $\text{LuSb}_2$ .

В последующих работах, посвященных исследованиям диаграмм состояния РЗЭ иттриевой подгруппы с сурьмой [14, 16, 19, 41, 43] и в отдельной работе [126], показана возможность образования диантимонидов РЗЭ иттриевой подгруппы при обычных условиях. С учетом сказанного, можно предположить, что высокое давление, по-видимому, способствует синтезу диантимонидов, но при этом все же не является решающим фактором. Несомненно, вопрос синтеза диантимонидов РЗЭ иттриевой подгруппы нуждается еще в детальном исследовании.

В отличие от диантимонидов цериевой подгруппы  $\text{EuSb}_2$ , синтезированный в обычных условиях, кристаллизуется в ромбической сингонии типа  $\text{CaSb}_2$  (пр. групп.  $\text{P2}_1/\text{m}$ ) [127].  $\text{YbSb}_2$ , синтезированный как в условиях высокого давления, так и в обычных условиях, кристаллизуется в ромбической сингонии типа  $\text{ZrSi}_2$  (пр. групп.  $\text{CmCm}$ ) [128].

Дивисмутиды РЗЭ известны в основном для лантана, церия, празеодима, неодима, самария и иттербия [45, 71, 75, 76, 119]. Они изоструктурны с диантимонидами РЗЭ цериевой подгруппы. Для европия и РЗЭ иттриевой подгруппы, за исключением иттербия, дивисмутиды еще не получены.

Значения параметров элементарной ячейки диантимонидов и дивисмутидов РЗЭ приведены в таблице 1.5.

**Таблица 1.5** - Параметры элементарной ячейки антимонидов и висмутидов РЗЭ типа  $\text{LnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Sb, Bi}$ )

Соединения	Параметры элементарной ячейки, нм			Литература
	a	b	c	
1	2	3	4	5
$\text{LnSb}_2$ , ромбическая структура типа $\text{LaSb}_2$				
La	0.6314	0.6175	1.856	[30]
	0.628	0.613	1.824	[33]
Ce	0.6295	0.6124	1.821	[120]
Pr	0.6230	0.6063	1.789	[2]
	0.6207	0.6090	1.908	[8]

Продолжение таблицы 1.5

1	2	3	4	5
Nd	0.6230	0.7063	1.7098	[121]
Sm	0.627	0.6050	1.789	[76]
Gd	0.6157	0.5986	1.783	[2]
Tb	0.6123	0.5969	1.772	[2]
$\text{LnSb}_2^*$ , ромбическая структура типа $\text{HoSb}_2$				
Y	0.5907	0.3283	0.7081	[121]
Gd	0.5930	0.3206	0.8030	[121]
Tb	0.5903	0.3282	0.7990	[121]
Dy	0.5888	0.3273	0.7965	[121]
Ho	0.5874	0.3288	0.7989	[121]
Er	0.5866	0.3259	0.7926	[121]
Tm	0.5851	0.3252	0.7912	[121]
Lu	0.5935	0.3244	0.7885	[43]
$\text{LnSb}_2$ , моноклинная структура типа $\text{CaSb}_2$				
Eu	0.4768	0.3259	0.7926	[2, 127]
$\text{LnSb}_2$ , ромбическая структура типа $\text{ZrSi}_2$				
Yb	0.4530	1.663	0.4270	[129]
	0.4540	1.662	0.4260	[125]
$\text{LnBi}_2$ , ромбическая структура типа $\text{LaSb}_2$				
La	0.4737	1.751	0.4546	[71]
	0.65748	1.31398	1.19762	[45]
Ce	0.65280	1.30564	1.18516	[45]
Pr	0.65096	1.30172	1.18218	[45]
Nd	0.64682	1.29796	1.18576	[45]
Sm	0.6420	1.280	1.164	[76]

Примечание: \*- диантимониды, полученные в условиях высокого давления.

### 1.4.5. Антимониды и висмутиды РЗЭ разных составов

В системе Y – Sb установлено образование соединения  $Y_3Sb$  (25 ат. % Sb), кристаллизующиеся в тетрагональной сингонии типа  $Ti_3P$  [38]. Соединение такого же состава обнаружено и в системе Lu - Sb [43]. Однако, образование в этой системе антимонида  $Lu_3Sb$  вызывает сомнение, поскольку в [43] не приведены его кристаллохимические характеристики.

В системах РЗЭ – висмут образование соединений типа  $Ln_3Bi$  установлены в системах Ln – Bi (Ln = Ce, Nd) [50, 72]. В последующих работах [8, 45, 74, 75] образование этих соединений не подтверждено.

Антимониды типа  $Ln_2Sb$  (33.3 ат. % Sb) образуются в системах Ln – Sb (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Yb) [1, 2, 3, 26, 29, 30, 37, 115, 130, 131]. Следует отметить, что антимонид самария -  $Sm_2Sb$ , в отличие от других антимонидов РЗЭ такого же состава, существует лишь в диапазоне температур 1293- 1548 К [36].

Висмутиды РЗЭ типа  $Ln_2Bi$  характерны в основном для РЗЭ цериевой подгруппы [2, 45, 71, 75, 76]. Среди РЗЭ иттриевой подгруппы только иттербий с висмутом образует висмутид -  $Yb_2Bi$  [81], кристаллизующийся, как и  $Sc_2Bi$ , в тетрагональной сингонии типа  $Cu_2Sb$  [2]. Все остальные антимониды и висмутиды РЗЭ состава  $Ln_2X$  кристаллизуются в тетрагональной сингонии типа  $Ti_2P$  [94].

$Yb_2Sb$ , в отличие от других антимонидов, проявляет полиморфизм. При обычных условиях это соединение кристаллизуется в тетрагональной сингонии, а выше 923 К в ромбической [81].

Структура  $Dy_3Sb_2$  (40 ат.% Sb) в [11, 26] не расшифровывалась. Данные [45, 92, 93] опровергают существование этих соединений.

Антимониды и висмутиды состава  $Ln_5X_4$  (44 ат. % Sb или Bi) известны лишь для иттербия [80, 129].  $Yb_5Sb_4$  кристаллизуется в ромбической сингонии собственного типа. Кристаллографические характеристики  $Yb_5Sb_4$  в [80] не приводятся.

Антимониды состава  $Ln_2Sb_3$  (60 ат. % Sb) известны только для европия.

В системах Ln – Vi соединения такого типа пока что не получены. По данным [88]  $\text{Eu}_2\text{Sb}_3$  кристаллизуется в моноклинной структуре типа  $\text{Ca}_2\text{As}_3$  или  $\text{Eu}_2\text{Sb}_3$  (пр. групп.  $P2/n_1$ ) [132]. Согласно другому источнику [133], между этими структурами и структурой  $\text{Eu}_2\text{Sb}_3$  наряду с близким сходством есть и существенное различие, обнаруженные рентгеновским анализом. Исходя из этого в [133], был сделан вывод, что  $\text{Eu}_2\text{Sb}_3$  кристаллизуется в новой моноклинной сингонии собственного типа. (пр. групп.  $P2_1/c$ ).

Атимониды и висмутиды состава  $\text{Ln}_{11}\text{X}_{10}$  (47.6 ат. % Sb или Vi) известны только для европия и иттербия [81, 88, 134]. Оба этих соединений кристаллизуются в сложной тетрагональной структуре типа  $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$ .

Значения параметров элементарной ячейки антимонидов и висмутидов разных составов представлены в таблице 1.6.

#### 1.4.6. Твердые растворы на основе антимонидов и висмутидов РЗЭ

В [83] установлено образование в системах  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) и  $\text{Tm}_5\text{Sb}_3 - \text{Yb}_5\text{Sb}_3$  твердых растворов состава  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) и  $\text{Tm}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Sb}_3$ ,  $x = 0.5 \div 4.5$ ). Определено, что твердые растворы  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) изоструктурны и кристаллизуются в гексагональной структуре типа  $\text{Mn}_5\text{Sb}_3$ , пр. группа  $P6_3/mcm$ . Твердые растворы  $\text{Tm}_{5-x}\text{Yb}_x\text{Sb}_3$ , также изоструктурны и кристаллизуются в ромбической сингонии типа  $\text{Y}_5\text{Vi}_3$ , пр. группа  $Pnma$ .

**Таблица 1.6** - Параметры элементарной ячейки антимонидов и висмутидов РЗЭ разных составов

Соединения	Параметры элементарной ячейки, нм			Литература
	a	b	c	
1	2	3	4	5
$\text{Ln}_3\text{Sb}$ , тетрагональная структура типа $\text{La}_3\text{Sb}$				
Y	1.2361		0.6180	[38]
$\text{Ln}_2\text{Sb}$ , тетрагональная структура типа $\text{Ti}_2\text{P}$ ,				
La	0.4630		1.806	[30]
	0.4626		1.806	[130]

1	2	3	4	5
Ce	0.4552		1.784	[33]
Pr	0.455		1.782	[1]
Sm	0.4468		1.746	[37]
Ln <sub>2</sub> Sb, ромбическая структура типа Cu <sub>2</sub> Sb				
Sc	1.10792	0.8726	0.76272	[2]
Yb	1.2320	0.9610	0.8310	[2]
Ln <sub>2</sub> Bi, тетрагональная структура типа Ti <sub>2</sub> P				
La	0.4674		1.8390	[71]
	0.4637		1.83962	[45]
Ce	0.4511		1.81539	[45, 75]
Pr	0.45872		1.80107	[45]
Nd	0.45619		1.78698	[45]
Sm	0.452		1.760	[76]
Ln <sub>11</sub> X <sub>10</sub> , тетрагональная структура типа Ho <sub>11</sub> Ge <sub>10</sub>				
Eu <sub>11</sub> Sb <sub>10</sub>	1.186		1.710	[134]
Yb <sub>11</sub> Bi <sub>10</sub>	1.26103		1.82598	[88]
Ln <sub>2</sub> Sb <sub>3</sub> , моноклинная собственного типа				
Eu <sub>2</sub> Sb <sub>3</sub>	0.6570	1.2760	1.5028	[133]

В таблице 1.7 приведены значения параметров элементарной ячейки некоторых твердых растворов систем Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> - Tb<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> и Tm<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> - Yb<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>

**Таблица 1.7** - Параметры элементарной ячейки твердых растворов

Gd<sub>5-x</sub>Tb<sub>x</sub>Sb<sub>3</sub> и Tm<sub>5-x</sub>Yb<sub>x</sub>Sb<sub>3</sub> (x = 0.5÷4.5) [83]

Твердые растворы	Параметры элементарной ячейки, нм		
	a	b	c
1	2	3	4
Gd <sub>4.5</sub> Tb <sub>0.5</sub> Sb <sub>3</sub>	0.8962		0.6322

1	2	3	4
$Gd_4TbSb_3$	0.8958		0.6318
$Gd_{3.5}Tb_{1.5}Sb_3$	0.8950		0.6317
$Gd_3Tb_2Sb_3$	0.8944		0.6314
$Gd_{2.5}Tb_{2.5}Sb_3$	0.8940		0.6312
$Tm_{2.5}Yb_{2.5}Sb_3$	1.2370	0.9530	0.8226
$Tm_2Yb_3Sb_3$	1.2370	0.9532	0.8228
$Tm_{1.5}Yb_{3.5}Sb_3$	1.2374	0.9535	0.8230
$TmYb_4Sb_3$	1.2375	0.9537	0.8232
$Tm_{0.5}Yb_{4.5}Sb_3$	1.2378	0.9540	0.8234

Твердые растворы систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) исследованы в [82]. Выявлено, что твердые растворы  $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Ln_xSb_y$  ( $x=0.4\div 3.6$ ;  $y=0.3\div 2.7$ ) изоструктурны с исходными компонентами -  $Gd_4Bi_3$  и  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и кристаллизуются в кубической сингонии типа анти- $Th_3P_4$ , пр. группа  $\bar{I}43d$ .

Значения параметров элементарной ячейки некоторых твердых растворов приведены в таблице 1.8.

**Таблица 1.8** - Параметры элементарной ячейки твердых растворов систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) [82]

Твердые растворы	Параметры элементарной ячейки, а, нм	Твердые растворы	Параметры элементарной ячейки, а, нм
$Gd_{3.6}Bi_{2.7}Pr_{0.4}Sb_{0.3}$	0.9379	$Gd_2Bi_{1.5}Tb_2Sb_{1.5}$	0.9264
$Gd_{3.2}Bi_{2.4}Pr_{0.8}Sb_{0.6}$	0.9378	$Gd_{1.6}Bi_{1.2}Tb_{2.4}Sb_{1.8}$	0.9242
$Gd_{2.8}Bi_{2.1}Nd_{1.2}Sb_{0.9}$	0.9384	$Gd_{2.8}Bi_{2.1}Dy_{1.2}Sb_{0.9}$	0.9302
$Gd_{2.4}Bi_{1.8}Nd_{1.6}Sb_{1.2}$	0.9386	$Gd_{2.4}Bi_{1.8}Dy_{1.6}Sb_{1.2}$	0.9274
$Gd_4Bi_{0.6}Sb_{2.4}$	0.9252	$Gd_{1.6}Bi_{1.2}Yb_{2.4}Sb_{1.8}$	0.9339
$Gd_4Bi_{0.3}Sb_{2.7}$	0.9234	$Gd_{1.2}Bi_{0.9}Yb_{2.8}Sb_{2.1}$	0.9332

### 1.5. Методы получения антимонидов, висмутидов РЗЭ и твердых растворов на их основе

Из анализа литературного обзора следует, что сплавы и соединения систем РЗЭ с сурьмой и висмутом в основном получены тремя методами: ампульным, сплавлением исходных компонентов, с последующим отжигом, гидридным и газотранспортным [85].

Ампульным методом в [72, 101, 106 -109, 114, 115, 116] были получены почти все моноантимониды и моновисмутиды РЗЭ.

Синтез моноантимонидов и моновисмутидов указанным методом осуществляли следующим образом. Вакуумированную кварцевую ампулу, содержащую смесь исходных компонентов – РЗЭ, сурьму или висмут сначала нагревали до 773-973 К. Затем полученный продукт этой стадии синтеза подвергали гомогенизирующему отжигу при (1273-1723) К в двойных вакуумированных кварцевых ампулах с титановым геттером.

Ампульным методом были получены и сплавы системы Sm - висмут [76], а в [135] антимонид  $Dy_4Sb_3$ . Этим же методом в [14, 16, 18, 19, 40, 41, 43] получены сплавы и соединения систем РЗЭ иттриевой подгруппы с сурьмой.

В других работах [5, 7, 25, 31, 32, 36], где исследовали диаграммы состояния систем РЗЭ цериевой подгруппы с сурьмой и диаграмму состояния системы Yb – Sb, сплавы и соединения получали прямым взаимодействием стружек РЗЭ и порошка сурьмы, с последующим сплавлением в одну стадию, в герметизированных молибденовых тиглях.

Этим же способом в [48, 54, 60, 62, 63, 66, 68, 69, 70] получены сплавы и соединения систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu).

Следует отметить, что в [136-138] разработаны способы получения антимонидов  $Gd_5Sb_3$ ,  $Sm_5Sb_3$  и  $Yb_5Sb_3$  с использованием в качестве исходных компонентов предварительно синтезированных  $GdSb$ ,  $Sm_4Sb_3$  и  $YbSb_2$ , соответственно.

Твердые растворы систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Sb_3$  (Ln=Tb, Dy, Ho),  $Tm_5Sb_3 - Yb_5Sb_3$ , получали двумя методами

[82, 83, 84]: прямым взаимодействием компонентов в герметизированных молибденовых тиглях, посредством предварительно синтезированных антимонидов и висмутидов:  $Gd_4Bi_3$ ,  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Gd_5Bi_3$ ,  $Ln_5Sb_3$  ( $Ln=Tb, Dy, Ho$ ),  $Tm_5Sb_3$ ,  $Yb_5Sb_3$ ,  $Ln_5Bi_3$  ( $Pr, Nd$ ),  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$ ).

В [139] установлена возможность получения моноантимонидов РЗЭ гидридным способом. При этом методе синтеза в качестве компонента используется не чистый РЗЭ, а его гидрид.

$Gd_2Sb$  и  $Dy_2Sb$  в [140] получали индукционным нагревом исходных компонентов, спрессованных в таблетки при 1573 и 1673 К, с последующей выдержкой при этих температурах в течение 14 минут.

Несколько другим способом получали антимониды и висмутиды гадолиния, тербия и диспрозия состава  $Ln_4X_3$  [141, 142]. Спрессованные в штабик исходные компоненты помещали в конусообразные танталовые тигли, затем нагревали до (673-773) К. После чего, синтез продолжался за счет тепла экзотермической реакции. На второй стадии синтеза образцы антимонидов и висмутидов подвергали гомогенизирующему отжигу при 1673-1873 К в течение 20 минут и быстро охлаждали.

Сплавы и соединения систем РЗЭ - сурьма и РЗЭ – висмут, также получали сплавлением исходных компонентов. Например, сплавы системы Y–Sb, содержащие до 50 ат. % Sb и сплавы системы Y –Bi, содержащие до 30 ат. % Bi в [19, 78] получали сплавлением стружек иттрия и порошка сурьмы, а также стружек иттрия со стружками висмута в герметизированных танталовых тиглях индукционным нагревом или в электродуговой печи.

Сплавлением компонентов в электродуговой печи получены сплавы системы Nd - Sb и Nd - Bi [9, 50]. В работах [3, 27, 45, 58, 93] сплавлением компонентов в электродуговой печи получены антимониды и висмутиды типа  $Ln_5X_3$  и  $Ln_4X_3$ .

Известен газотранспортный метод синтеза низко - и высокотемпературной модификации антимонида  $LaSb_2$ , с применением в

качестве транспортного агента йода [143].

Приведенные сведения по синтезу антимонидов и висмутидов РЗЭ позволяют высказать некоторые соображения по поводу недостатков и преимуществ известных методов синтеза.

Преимущество ампульного метода синтеза антимонидов и висмутидов РЗЭ заключается в возможности точной дозировки исходных компонентов, что исключает необходимость подвергать продукт реакции химическому анализу. Недостатком данного метода является то, что многие продукты реакции РЗЭ с сурьмой и висмутом гомогенизируются при температуре намного превышающей температуру плавления материала из которого изготавливаются ампулы (кварцевое стекло, пирекс, молибденовое стекло). Кроме того, с ростом температуры растёт газопроницаемость материала ампулы. Так, кварцевое стекло при 973 К начинает пропускать кислород воздуха. Для устранения указанного недостатка синтез обычно проводят в двойных или тройных ампулах с геттером.

Гидридный метод синтеза, с нашей точки зрения, вряд ли подходит для получения чистых антимонидов и висмутидов РЗЭ, исходя из следующих соображений. В кристаллической структуре антимонидов и висмутидов, например, типа  $Mn_5Si_3$  в призматических пустотах полиэдров  $SiMn_9$  остаются незаполненными атомами марганца. Эти пустоты могут заполняться атомами элементов, имеющих небольшие размеры - H, C, N, O, B с образованием фаз Новотного [144, 145].

Синтез антимонидов и висмутидов методом быстрого нагрева исходных компонентов до высоких температур не лишен недостатка. При высокой температуре, за счет экзотермической реакции, температура может повышаться до 2273 К. Это может привести к частичному испарению легкоплавких компонентов – сурьмы или висмута из зоны реакции и нарушению химического состава продукта реакции.

Синтез антимонидов и висмутидов методом сплавления исходных компонентов в электродуговой печи, также не лишен недостатка. При сплавлении исходных компонентов в электродуговой печи под воздействием

высокой температуры дуги возможно испарение их из зоны реакции, а также разложение целевого продукта. Еще одним его недостатком является то, что в процессе плавления продукт реакции может загрязняться материалом электрода.

Методом газотранспортной реакции был получен лишь диантимонид лантана с весьма малыми геометрическими размерами. Поэтому затруднительно судить о его пригодности для синтеза антимонидов и висмутидов РЗЭ.

С нашей точки зрения, наиболее приемлемым методом синтеза антимонидов и висмутидов является метод прямого взаимодействия компонентов –сурьмы и висмута с РЗЭ в герметизированных тиглях путем медленного нагрева, с последующей выдержкой при определенных температурах.

Кроме того, для получения антимонидов и висмутидов разных составов, например, составов  $\text{Ln}_5\text{X}_3$  и  $\text{Ln}_4\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ) приемлен метод синтеза с использованием предварительно синтезированных антимонидов и висмутидов состава  $\text{LnX}$  и  $\text{LnX}_2$ .

## **1.6. Физические и химические свойства сплавов и соединений систем Ln – Sb и Ln – Bi**

Антимониды и висмутиды РЗЭ проявляют интересные физические свойства. Поэтому, по сравнению с физическими свойствами, химические их свойства изучены гораздо меньше.

В научной литературе более полно описаны физические свойства моноантимонидов и моновисмутидов РЗЭ.

### **1.6.1. Магнитные свойства антимонидов и висмутидов РЗЭ**

В [101] исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости моноантимонидов и моновисмутидов РЗЭ от самария до иттербия в диапазоне температур 77-523 К и напряженности магнитного поля  $3.66 \cdot 10^5$  А/м. Определено, что температурная зависимость обратной величины магнитной восприимчивости как моноантимонидов, так и

моновисмутидов, кроме SmSb и SmBi, следует закону Кюри-Вейсса.

В последующие годы магнитные свойства антимонидов и висмутидов РЗЭ были исследованы в работах [146-184]. Так, в [149] исследованы магнитные свойства моноантимонидов и моновисмутидов РЗЭ от лантана до лютеция в диапазоне температур 1.5-750 К и в магнитных полях напряженностью  $10.34-63.65 \cdot 10^5$  А/м. Установлено, что антимониды и висмутиды РЗЭ, за исключением моноантимонида лантана, при низких температурах антиферромагнитны. При низких температурах моноантимониду лантана не свойственно магнитное упорядочение [161], а в диапазоне температур 293-800 К проявляет слабые парамагнитные свойства [157].

Моноантимониды празеодима и тулия при низких температурах проявляют парамагнетизм Ван-Флека [148, 154, 167]. Исследованы магнитные свойства этих же моноантимонидов и в условиях повышенного давления [164, 168]. Установлено, что их магнитная восприимчивость с увеличением давления растет.

Магнитная восприимчивость моноантимонидов тяжелых РЗЭ в условиях гидростатического давления (до  $10^8$  Па) исследована в [169]. Показано, что при этом температура Нееля моноантимонидов гадолиния, тербия, диспрозия и гольмия с ростом давления не меняется.

Привлекают внимание работы по исследованию магнитных свойств моноантимонидов церия, неодима, диспрозия и тулия методом нейтронной дифракции [158, 160], где показано, что при температуре антиферромагнитного упорядочения и ниже ее наблюдается деформация их кристаллических решеток с понижением симметрии от кубической до тетрагональной.

Сложные магнитные свойства характерны моноантимониду церия [146, 150-153, 163, 168, 170, 171, 174-178]. При низких температурах и магнитных полях менее  $5.6 \cdot 10^5$  А/м моноантимонид церия проявляет антиферромагнитные свойства. В сильных магнитных полях возрастает маг-

нитный момент церия, что объясняется поляризацией основного состояния иона церия. Насыщение достигается при 1.5 К вдоль оси (100) в магнитных полях напряженностью  $26.3 \cdot 10^5$  А/м. Ниже температуры Нееля (18 К), в нулевом магнитном поле, у моноантимонида церия обнаружено до шести частично разупорядоченных фаз.

Магнитные свойства антимонидов и висмутидов других составов изучены незначительно.

Результаты исследования магнитных свойств антимонидов состава  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) в диапазоне 77-800 К приведены в [85]. Выявлено, что их температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости, за исключением  $\text{Sm}_5\text{Sb}_3$ , следует закону Кюри-Вейсса. При этом антимонид  $\text{Yb}_5\text{Sb}_3$  в указанном диапазоне температур диамагнитен. Определены значения парамагнитных температур Кюри антимонидов  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ), которые составляют 74, 263, 162, 120 и 86 К. При низких температурах (4.2-280 К) эти антимониды ферромагнитны. По данным другой работы [182] антимониды  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Y}$ ) при низких температурах антиферромагнитны. Следует отметить, что на ферромагнитное упорядочение в  $\text{Tb}_5\text{Sb}_3$  указывают и результаты работы [183]. При температурах 80-150 К антимониду  $\text{Tb}_5\text{Sb}_3$  свойственна геликоидальная магнитная структура.

Магнитные свойства некоторых антимонидов и висмутидов РЗЭ изучены в [91, 92]. Согласно этим работам точки Кюри  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3$  и  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3$  составляют 260 и 340 К, соответственно. По данным этих же работ  $\text{Dy}_4\text{Sb}_3$  при 65 К антиферромагнитен, а ниже 21 К является ферромагнетиком.  $\text{Ce}_4\text{Sb}_3$  ниже 4 К также является ферромагнетиком [184].

Температура Кюри  $\text{Er}_4\text{Sb}_3$  согласно расчетам, проведенными в [185], составляет 20 К.

Антимониды европия  $\text{EuSb}_2$  и  $\text{Eu}_2\text{Sb}_3$  ниже 14.5 и 26.2 К, соответственно, показывают антиферромагнитное упорядочение [127, 133].

В [186-189] исследовали магнитные свойства сплавов систем Ln – Sb (Ln = Nd, Yb) и Nd – Bi. Установлено, что они проявляют парамагнитные свойства. Заметим, что в указанных работах исследованию подвергали неомогенные сплавы.

Магнитные свойства твердых растворов систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  (Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb),  $Gd_5Sb_3-Ln_5Sb_3$  (Ln=Tb, Dy, Ho),  $Tm_5Sb_3-Yb_5Sb_3$  в диапазоне температур 298-773 К изучены в [82, 83, 84]. Установлено, что все твердые растворы, образующиеся в указанных системах, в исследованном диапазоне температур проявляют парамагнитные свойства, с относительно высокими значениями парамагнитных температур Кюри.

### **1.6.2. Электрофизические свойства антимонидов и висмутидов РЗЭ**

Согласно анализу научной литературы, среди антимонидов и висмутидов РЗЭ разных составов наиболее подробно исследованы электрофизические (удельное электросопротивление, термо-э.д.с., эффект Холла) свойства моноантимонидов и моновисмутидов РЗЭ [77, 103, 113, 114, 116, 190-216]. В данных работах установлено, что моноантимониды и моновисмутиды проявляют металлическую проводимость. При этом вопрос проводимости этих соединений остается пока открытым. Согласно расчету электронного спектра, методом МО-ЛКАО, моноантимониды и моновисмутиды РЗЭ являются узкозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны  $0.32 \cdot 10^{-19}$  Дж. [204, 208]. По данным оптических измерений [209-213] их спектр отражения качественно совпадает со спектром сильнолегированных полупроводников. Следует отметить, что расчеты электронной структуры моносоединений церия, проведенные в [214], также указывают на их полупроводниковую природу.

В [91, 92], исследованы электрофизические свойства  $Gd_4Sb_3$  и  $Gd_4Bi_3$ , проявляющие металлическую проводимость.

Антимониды  $La_2Sb$ ,  $La_5Sb_3$ ,  $La_4Sb_3$ ,  $LaSb$  и  $LaSb_2$  при температуре ниже 1 К являются сверхпроводниками [215], а  $Yb_4Sb_3$  проявляет эффект Кондо [216].

Удельное электросопротивление в диапазоне температур 4.2-350 К и термо-э.д.с. при комнатной температуре ряда соединений системы Yb - Sb исследовали в [189]. Определено, что среди соединений данной системы  $Yb_5Sb_2$  является вырожденным полупроводником с положительной термо-э.д.с. (+323 мкВ/К).

В [85] температурную зависимость удельного электросопротивления антимонидов  $Ln_5Sb_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$ ) исследовали в диапазоне температур 10-800 К, а антимонида  $\alpha$  -  $Yb_5Sb_3$  в диапазоне 77-1273 К. Дифференциальную термо-э.д.с. этих антимонидов изучали в диапазоне 77-800 К, а эффекта Холла при комнатной температуре.

По характеру изменения температурной зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. и знаку эффекта Холла указанные антимониды отнесены к металлоподобным проводникам. В отличие от других антимонидов,  $\alpha$  -  $Yb_5Sb_3$  проявляет полупроводниковые свойства, ширина запрещенной зоны которого составляет  $0.4 \cdot 10^{-19}$  Дж.

Концентрационная зависимость удельного электросопротивления, термо-э.д.с. и коэффициента Холла систем Nd - Sb и Nd - Bi впервые была изучена в [10, 50]. По характеру проводимости все сплавы данных систем отнесены к металлоподобным проводникам. Следует отметить, что отсутствие в работах [10, 50] характеристик сплавов (гомогенность, чистота) не позволяет однозначно оценить достоверность данных, полученных в [10, 50].

Повторно концентрационная зависимость удельного электросопротивления и термо-э.д.с. сплавов систем Nd - Sb и Nd - Bi была изучена в [85]. В этой же работе были исследованы и концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. сплавов систем  $Ln - Sb$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Sm, Yb$ ) и  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ). Установлено, что всем сплавам этих систем свойственна металлическая проводимость.

### 1.6.3. Теплофизические и термодинамические свойства антимонидов и висмутидов РЗЭ

В [194, 217-219] исследовали теплопроводность моноантимонидов и моновисмутидов РЗЭ. Выявлено, что с возрастанием температуры электронная составляющая общей теплопроводности моноантимонидов  $\text{LnSb}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Ho}$ ) растет, а фононная убывает. Для моновисмутидов тяжелых РЗЭ, наоборот, с ростом температуры фононная составляющая общей теплопроводности растет, а электронная убывает.

Теплопроводность антимонидов  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd} - \text{Ho}, \text{Yb}$ ) исследовали в диапазоне температур 77-400 К [85]. Установлено, что с ростом температуры общая теплопроводность увеличивается. При этом, в отличие от других антимонидов, общая теплопроводность  $\alpha\text{-Yb}_5\text{Sb}_3$  во всем исследованном диапазоне температур имеет небольшое значение и полностью определяется фононной составляющей общей теплопроводности.

В [194, 217, 218] изучали теплопроводность моноантимонидов и висмутидов РЗЭ. Выявлено, что с ростом температуры электронная составляющая общей теплопроводности моноантимонидов РЗЭ от лантана до гольмия возрастает, а фононная убывает. Для моновисмутидов тяжелых РЗЭ, напротив, с ростом температуры фононная составляющая общей теплопроводности растет [218].

Термическое расширение моноантимонидов и моновисмутидов РЗЭ в диапазоне температур 298-1073 К было изучено в [220, 221]. Установлено, что температурная зависимость относительного удлинения во всем исследованном диапазоне температур изменяется линейно. По данным термического расширения вычислена характеристическая температура Дебая и определены величины среднеквадратичных смещений атомов моносоединений. Отметим, что при переходе от лантана к церию коэффициент термического расширения (КТР) моновисмутидов, подобно КТР фосфидов [222-223] резко растет.

Методом калориметрии [3, 8, 28, 29, 37, 39, 44, 51, 57, 79, 223] и

измерением электродвижущей силы гальванического элемента с жидким электролитом [12, 13, 224-236] исследованы термодинамические свойства антимонидов и висмутидов РЗЭ. Установлено, что наибольшее значение энтальпии образования приходится на антимониды, имеющие высокую температуру плавления. Следует отметить, что это правило, не всегда подходит к висмутидам. Так, согласно [71, 207] в системах La – Bi и Ce – Bi самими тугоплавкими соединениями являются  $\text{La}_4\text{Bi}_3$  и  $\text{Ce}_4\text{Bi}_3$ , однако, наиболее высокие значения энтальпии образования свойственны моновисмутидам лантана и церия.

В [236, 237] оценена теплоемкость моновисмутидов РЗЭ, а также произведен расчет термодинамических функций твердых моноантимонидов от 298 К до температуры их плавления. Кроме того, следует отметить работы [238-241], где термодинамические характеристики моновисмутидов Ln, Pr, Nd и Gd исследовали эффузионным методом Кнудсена.

#### **1.6.4. Химические свойства антимонидов и висмутидов РЗЭ**

Химические свойства антимонидов и висмутидов изучены, весьма мало. В [38], где приведены результаты исследования диаграммы состояния системы Y – Sb было замечено, что сплавы системы при обычных условиях окисляются на воздухе.

Процесс окисления моноантимонидов и моновисмутидов на воздухе в [242, 243] изучен методом дериватографии и рентгенофазовым анализом. Согласно данным рентгенофазового анализа продукты окисления состоят из оксидов соответствующих РЗЭ, оксидов сурьмы и висмута, а также из антимонитов и висмутидов с общей формулой  $\text{LnXO}_3$  (X = Sb, Bi) [244].

В [198, 245] изучалась растворимость моноантимонидов и моновисмутидов в различных средах. Установлено, что моноантимониды при комнатной температуре не растворяются в концентрированной серной кислоте, толуоле и в воде. Моноантимониды полностью растворяются в азотной кислоте. Моновисмутиды растворяются в азотной кислоте, а в серной только при нагревании.

Действие разбавленной серной кислоты на сплавы системы Nd – Bi изучено в [50]. Выявлено, что среди висмутидов неодима наименее коррозионностойким является моновисмутид неодима.

В системе Nd – Sb [9] наиболее устойчивыми к коррозии при 323 К являются  $Nd_5Sb_3$  и сплавы состава  $NdSb_2 + Sb$ .

### 1.7. Выводы по обзору литературы

Согласно проведенному литературному обзору, в настоящее время изучены четырнадцать диаграмм состояния систем Ln – Sb и столько же диаграмм состояния систем Ln – Bi. Многие диаграммы состояния систем РЗЭ с сурьмой, например, Ln – Sb (Ln = Pr, Nd, Sm, Tm, Yb) неоднократно изучались разными авторами, что свидетельствует о надежности полученных данных. При этом диаграммы состояния систем Ln – Sb (Ln = Er, Lu) еще нуждаются в детальном исследовании.

По диаграммам состояния систем РЗЭ – висмут надежные данные получены для систем РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом. Исключение составляет лишь диаграмма Yb – Bi, требующая ее уточнения. Диаграммы состояния РЗЭ цериевой подгруппы с висмутом изучены слабее. Система Eu – Bi, как и система Eu – Sb, не исследована, а системы Ln – Bi (Ln = La, Ce, Sm) нуждаются в повторном изучении.

Согласно обзору литературы по кристаллохимии антимонидов и висмутидов РЗЭ, наиболее характерными соединениями систем Ln – Sb и Ln – Bi являются  $Ln_2X$ ,  $Ln_5X_3$ ,  $Ln_4X_3$ ,  $LnX$  и  $LnX_2$  (X = Sb, Bi), кристаллизующихся в тетрагональной, гексагональной, кубической и ромбической сингониях, соответственно. Соединения других типов встречаются реже и известны в основном для иттрия, европия и иттербия.

Физико-химические свойства антимонидов и висмутидов РЗЭ изучены недостаточно. Среди антимонидов и висмутидов РЗЭ наиболее подробно изучены, в основном, физические свойства моноантимонидов и моновисмутидов РЗЭ.

Моноантимониды и моновисмутиды РЗЭ, по результатам расчета

электронного спектра методом МО-ЛКАО являются узкозонными полупроводниками, а по данным оптических измерений их спектр отражения идентичен спектру отражения сильнолегированных полупроводников.

Физические свойства антимонидов и висмутидов других типов, например,  $\text{Ln}_2\text{X}$ ,  $\text{Ln}_5\text{X}_3$ ,  $\text{Ln}_4\text{X}_3$  и  $\text{LnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ), изучены, крайне мало. Это, с нашей точки зрения, объясняется слабой обоснованностью методов синтеза гомогенных и достаточно чистых антимонидов и висмутидов РЗЭ, описанных в научной литературе. К примеру, синтез антимонидов и висмутидов РЗЭ ампульным методом или синтез их путем сплавлением исходных компонентов, с присущими им недостатками, не всегда обеспечивает возможность получения гомогенных и достаточно чистых сплавов и индивидуальных соединений.

Химические свойства антимонидов и висмутидов РЗЭ, по сравнению с физическими свойствами, изучены крайне мало. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что исследователи с целью поиска новых материалов придают особое значение, именно, изучению физических свойств сплавов и соединений на основе РЗЭ.

Заметим, что в научной литературе прослеживается тенденция по проведению работ с целью повышения физических свойств, в частности магнитных, известных антимонидов и висмутидов РЗЭ. Так, в [82-84] исследованы диаграммы состояния систем:  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ),  $\text{Tm}_5\text{Sb}_3 - \text{Yb}_5\text{Sb}_3$  и  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ). Выявлено образование в указанных системах изоструктурных твердых растворов с повышенными магнитными свойствами, относительно исходных компонентов, кристаллизующихся в двух сингониях – гексагональной типа  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  и кубической типа анти- $\text{Th}_3\text{P}_4$ . При этом в научной литературе сведения по системам  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ),  $\text{Tb}_4\text{Sb}_3 - \text{Dy}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$ ),  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ),  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) и  $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ), что являются объектами исследования в данной диссертационной работе, не встречаются.

**ГЛАВА 2. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ  $Gd_4Sb_3-Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3, Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ , ( $Ln = Pr, Nd$ ),  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ) [1–3, 40–44, 54, 55, 59, 61, 70, 74-A]**

**2.1. Синтез твердых растворов на основе антимонидов и висмутидов РЗЭ, а также сплавов и соединений систем  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ )**

Синтез твердых растворов, антимонидов и висмутидов РЗЭ проводили на установке ВДТА - 8МЗ в вакууме 0.0133 Па. В качестве датчика температуры использовали вольфрам-вольфрам-рениевую термопару (W –W +20% Re). Точность измерения температуры при 1273 К составляла  $\pm 10$  К. Образцы перед загрузкой в печь, помещали в герметизированные молибденовые тигли. При выборе тигельного материала руководствовались данными работ [20, 246-249], где показано, что растворимость молибдена, тантала и вольфрама в жидких РЗЭ весьма незначительна.

При синтезе антимонидов, висмутидов и твердых растворов в качестве исходных компонентов использовали дистилляты РЗЭ (ТУ 48-1303-173-76), сурьму марки Су-18-4 (Ту 48-14-18-75) и висмут марки ОСЧ 11-4 (ТУ 05-159-69). Примеси, содержащиеся в РЗЭ, сурьме и висмуте приведены в Приложении, таблицах 1-3.

**2.1.1. Синтез антимонидов  $LnSb, Ln_4Sb_3$  и  $Gd_5Sb_3$ , и висмутидов  $LnBi, Ln_4Bi_3$  и  $Ln_5Bi_3$**

При синтезе твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3-Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3, Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ , ( $Ln = Pr, Nd$ ) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) предпочтение было отдано методу синтеза с применением в качестве исходных компонентов предварительно синтезиро-

ванных антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) и  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ).

Антимониды  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), висмутиды  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) и  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) получали с применением в качестве сурьмы, висмут и РЗЭ содержащих компонентов - моноантимонидов  $\text{LnSb}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) и моновисмутидов  $\text{LnBi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ).

Моноантимониды и моновисмутиды РЗЭ получали прямым взаимодействием стружек РЗЭ со стружками висмута или с порошком сурьмы в герметизированных молибденовых тиглях. Нагревание тигля с веществом проводили со скоростью 20 град/мин до оптимальной температуры, с последующей выдержкой (таблица 2.1). Тигль с веществом, после завершения синтеза, охлаждали до комнатной температуры со скоростью 80 град/мин.

**Таблица 2.1** - Оптимальные условия синтеза моноантимонидов, моновисмутидов, антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) и  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ )

Исходные компоненты	Температура синтеза, $\pm 50$ К	Время выдержки, час	Антимониды и висмутиды РЗЭ
1	2	3	4
$\text{Ln} + \text{Sb}$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Yb}$ )	1223	$2 \pm 0.5$	$\text{PrSb}, \text{NdSb}, \text{YbSb}$
$\text{Ln} + \text{Sb}$ ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ )	1373	$2 \pm 0.5$	$\text{GdSb}, \text{TbSb}, \text{DySb}$ ,
$\text{Ln} + \text{Bi}$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ )	1173	$3 \pm 0.5$	$\text{PrBi}, \text{NdBi}$
$\text{Ln} + \text{Bi}$ ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ )	1273	$3 \pm 0.5$	$\text{GdBi}, \text{TbBi}, \text{YbBi}$
$\text{Ln} + \text{Bi}$ ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ )	1373	$3 \pm 0.5$	$\text{DyBi}, \text{HoBi}, \text{ErBi}, \text{TmBi}, \text{LuBi}$
$\text{Ln} + 3\text{LnSb}$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Yb}$ )	1473	$2 \pm 0.5$	$\text{Pr}_4\text{Sb}_3, \text{Nd}_4\text{Sb}_3, \text{Yb}_4\text{Sb}_3,$

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4
$\text{Ln} + 3\text{LnSb}$ (Ln = Gd, Tb, Dy)	1573	$2 \pm 0.5$	$\text{Gd}_4\text{Sb}_3$ , $\text{Tb}_4\text{Sb}_3$ , $\text{Dy}_4\text{Sb}_3$
$\text{Ln} + 3\text{LnBi}$ (Ln = Pr, Nd)	1573	$3 \pm 0.5$	$\text{Pr}_4\text{Bi}_3$ , $\text{Nd}_4\text{Bi}_3$
$\text{Ln} + 3\text{LnBi}$ (Ln = Gd, Tb, Yb)	1723	$3 \pm 0.5$	$\text{Gd}_4\text{Bi}_3$ , $\text{Tb}_4\text{Bi}_3$ , $\text{Yb}_4\text{Bi}_3$
$2\text{Ln} + 3\text{LnBi}$ (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy)	1623	$3 \pm 0.5$	$\text{Pr}_5\text{Bi}_3$ , $\text{Nd}_5\text{Bi}_3$ , $\text{Gd}_5\text{Bi}_3$ $\text{Tb}_5\text{Bi}_3$ , $\text{Dy}_5\text{Bi}_3$
$2\text{Ln} + 3\text{LnBi}$ (Ln = Ho, Er, Tm, Lu)	1673	$3 \pm 0.5$	$\text{Ho}_5\text{Bi}_3$ , $\text{Er}_5\text{Bi}_3$ , $\text{Tm}_5\text{Bi}_3$ , $\text{Lu}_5\text{Bi}_3$ ,

Синтез  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) и  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) указанным методом проводили следующим образом. Порошок моноантимонида или моновисмутида и РЗЭ в виде стружек, взятых в соотношении 57.14 ат. % РЗЭ и 42.86 ат. % Sb (или 42.86 ат. % Bi) (массой 10-15 г.), тщательно перемешивали, спрессовывали, помещали в герметизированный молибденовый тигель и подвергали нагреванию со скоростью 20 град/мин до оптимальной температуры, с последующей выдержкой (таблица 2.1). Тигель с веществом, после завершения синтеза, охлаждали до комнатной температуры, также со скоростью 80 град/мин.

Исследования, проведенные по синтезу твердых растворов систем  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ , (Ln = Pr, Nd) и  $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), показали, что их, как и твердых растворов систем  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb),  $\text{Tb}_4\text{Sb}_3 - \text{Dy}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb) и  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb), можно успешно получать посредством предварительно синтезированных антимонида  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3$  и висмутидов  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  (Ln = Pr, Nd), кристаллизующихся в гексогональной сингонии типа  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , а также висмутидов  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) кристаллизующихся в ромбической структуре типа  $\text{Y}_5\text{Bi}_3$ .

Антимонид  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3$  и висмутиды  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), также, как и антимониды  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb), получали

посредством предварительно синтезированных моноантимонида  $GdSb$  и моновисмутидов  $LnBi$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ).

Для проведения синтеза данных соединений навеску (массой до 15 г), состоящей из порошка  $GdSb$  или порошка моновисмутида и стружки соответствующего РЗЭ, стехиометрического состава 62.5 ат. % РЗЭ и 37.5 ат%  $Sb$  (или 37.5 ат. %  $Bi$ ) спрессовывали, помещали в герметизированный тигель, нагревали и охлаждали со скоростью 80 град/мин с последующей выдержкой (таблица 2.1).

По данным рентгенофазового и микроструктурного анализа, синтезированные моноантимониды  $LnSb$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), антимониды  $Ln_4Sb_3$ , ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), антимонид  $Gd_5Sb_3$ , моновисмутиды  $LnBi$  ( $Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), висмутиды  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ) и висмутиды  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) представляли собой однофазные соединения.

Кристаллохимические характеристики и значения микротвердости синтезированных нами антимонидов и висмутидов представлены в таблице 2.2.

Моноантимониды и моновисмутиды изоструктурны и кристаллизуются в кубической сингонии типа  $NaCl$ , пространственной группе  $Fm\bar{3}m$ , а изоструктурные антимониды  $Ln_4Sb_3$  и висмутиды  $Ln_4Bi_3$  кристаллизуются в кубической сингонии типа анти- $Th_3P_4$ . Висмутиды  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), также изоструктурны и кристаллизуются в двух сингониях.  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) в гексагональной типа  $Mn_5Si_3$ , а  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) в ромбической типа  $Y_5Bi_3$ .

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

Для разработки способа получения твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3$ - $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$  методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов было проведено исследование процесса начала взаимодействия РЗЭ с сурьмой.

**Таблица 2.2** - Кристаллохимические характеристики антимонидов и висмутидов РЗЭ

Антимониды и висмутиды	Структурный тип	Параметр элементарной ячейки, $\pm 0.0005$ нм			Плотность, $\text{кг/м}^3$		Микротвердость, Мпа
		a	b	c	эксперим.	расчет.	
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Антимониды РЗЭ</b>							
PrSb	NaCl	0.6386			6692	6696	1000 $\pm$ 120
NdSb	-//-	0.6222			7340	7344	1000 $\pm$ 150
GdSb	-//-	0.6213			7764	7770	1170 $\pm$ 250
TbSb	-//-	0.6176			7965	7970	1050 $\pm$ 220
DySb	-//-	0.6154			8134	8140	1010 $\pm$ 150
YbSb	-//-	0.6108			8584	8590	1100 $\pm$ 200
Pr <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	анти-Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	0.9362			7516	7520	3980 $\pm$ 150
Nd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	-//-	0.9398			7582	7586	5200 $\pm$ 100
Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	-//-	0.9240			8420	8428	4860 $\pm$ 130
Tb <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	-//-	0.9165			8665	8672	4950 $\pm$ 150
Dy <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	-//-	0.9120			8921	8927	5100 $\pm$ 80
Yb <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	-//-	0.9312			8747	8752	4100 $\pm$ 100
Gd <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	0.8972		0.6384	8658	8663	5200 $\pm$ 250
<b>Висмутиды РЗЭ</b>							
PrBi	NaCl	0.6465			8592	8597	1020 $\pm$ 80
NdBi	-//-	0.6428			8824	8828	1080 $\pm$ 130
GdBi	-//-	0.6300			9772	9776	1100 $\pm$ 50
TbBi	-//-	0.6280			9916	9925	1250 $\pm$ 100
DyBi	-//-	0.6272			10048	10052	1400 $\pm$ 100
HoBi	-//-	0.6226			10318	10324	1300 $\pm$ 150

Продолжение таблицы 2.2

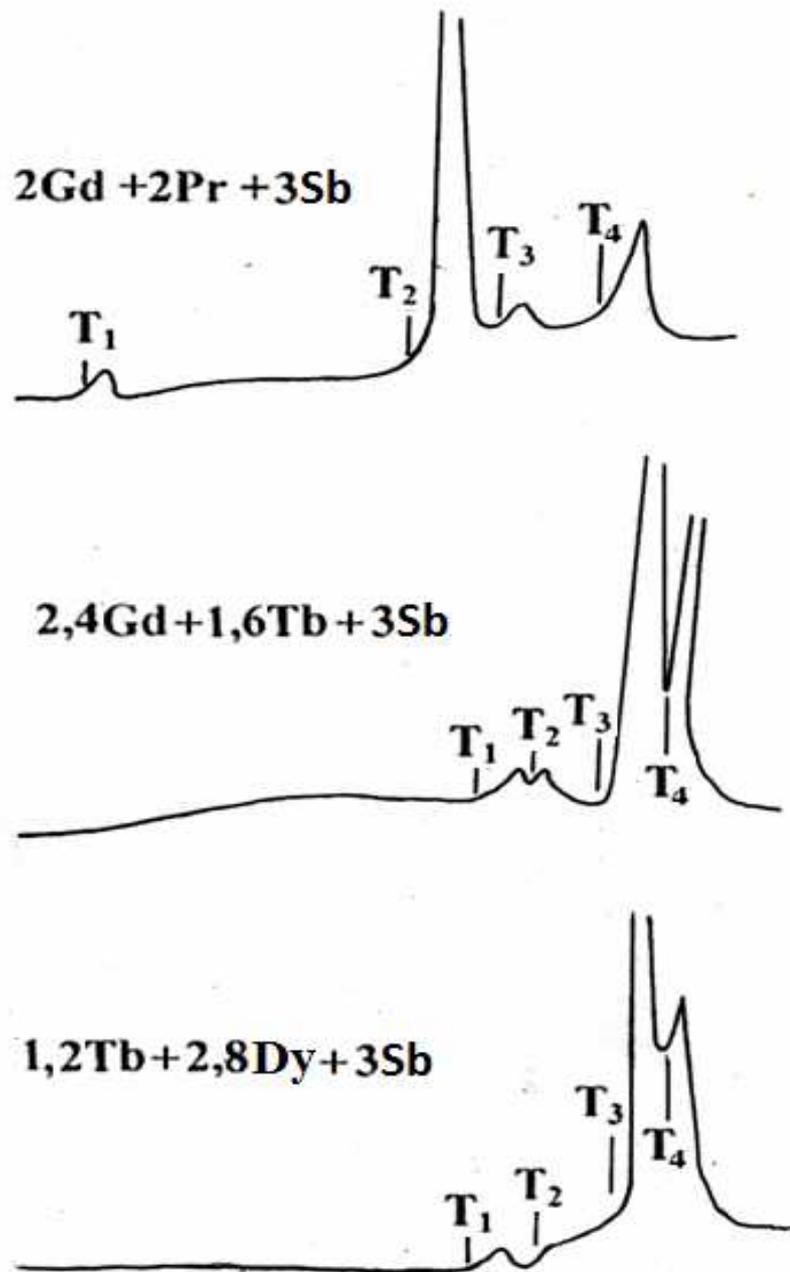
1	2	3	4	5	6	7	8
ErBi	-//-	0,6186			10612	10617	980±130
TmBi	-//-	0.6188			10648	10655	920±135
LuBi	-//-	0.6154			11002	11004	980±115
Pr <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	анти- Th <sub>3</sub> P <sub>4</sub>	0.9620			8928	8933	4000±115
Nd <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	-//-	0.9550			9230	9231	3700±130
Gd <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	-//-	0.9382			10168	10175	3600±120
Tb <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	-//-	0.9314			10426	10430	4300±215
Pr <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	Mn <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	0.9452		0.6542	8728	8733	4200±210
Nd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	-//-	0.9370		0.6528	9062	9066	4600±180
Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	Y <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	0.8230	0.9526	1.2110	9725	9730	2250±100
Tb <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	-//-	0.8202	0.9482	1.1988	10180	10185	2045±50
Dy <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	-//-	0.8153	0.9412	1.1956	10474	10480	2000±150
Ho <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	-//-	0.8114	0.9860	1.1873	10716	10720	2100±100
Er <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	-//-	0.8090	0.9840	1.1813	10946	10950	2050±80
Tm <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	-//-	0.8061	0.9286	1.1724	11198	11201	1975±120
Lu <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	-//-	0.8046	0.9768	1.1718	10892	10894	1900±140

Для проведения дифференциального термического анализа (Gd с Pr), (Gd с Nd), (Gd с Tb), (Gd с Dy), (Gd с Yb), а также (Tb с Dy) в виде мелкой стружки и порошок сурьмы, взятых в определенном стехиометрическом соотношении, тщательно смешивали, спрессовывали в штабик, помещали в герметизированный молибденовый тигель и подвергали нагреванию со скоростью 10 град./мин, с последующей выдержкой при определенных температурах.

В качестве примера на рисунке 1 приведены термограммы взаимодействия (Gd, Pr), (Gd, Tb) и (Tb, Dy) с сурьмой. Как видно из рисунка, на всех термограммах наблюдаются до четырех экзоэффектов

разной интенсивности. Первые два экзоэффекта на термограммах относятся к началу, а два последних к активному взаимодействию РЗЭ – (Gd, Pr), (Gd, Tb) и (Tb, Dy) с сурьмой.

Значения температур взаимодействия РЗЭ с сурьмой представлены в таблице 2.3.



**Рисунок 2.1** - Термограммы взаимодействия РЗЭ с сурьмой

Рентгенофазовый анализ указывает на сложную схему взаимодействия

РЗЭ с сурьмой, в процессе образования твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ . Так, образцы взаимодействия РЗЭ с сурьмой, охлажденные от температур  $T_3-T_4$ , содержали антимониды  $Ln_4Sb_3$  и  $LnSb$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), а охлажденные от  $T_1-T_2$  состояли в основном из моноантимонидов  $LnSb$  и РЗЭ. Установлено, что с ростом температуры синтеза доля фазы  $LnSb$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) в образце уменьшается, а доля фазы  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) растет. При этом начало образования твердых растворов зафиксировано в диапазоне температур 1173-1373 К (таблица 2.4).

**Таблица 2.3** - Значения температур взаимодействия РЗЭ с сурьмой

Исходные компоненты	Значения температур экзоэффектов, К			
	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$
$3.2Gd + 0.8Pr + 3Sb$	443	713	753	833
$2.8Gd + 1.2Nd + 3Sb$	653	738	758	828
$2.4Gd + 1.6Tb + 3Sb$	753	778	828	853
$2Gd + 2Dy + 3Sb$	746	766	838	853
$1.6Gd + 2.4Yb + 3Sb$	743	758	833	868
$1.2Tb + 2.8Dy + 3Sb$	763	795	843	858

Проведенные исследования позволили выявить оптимальные условия синтеза твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ , при прямом взаимодействии РЗЭ и сурьмы (таблица 2.4).

Исходя из результатов исследования взаимодействия РЗЭ с сурьмой, нами установлена возможность получения твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$  как прямым взаимодействием РЗЭ и сурьмы, так и с использованием в качестве РЗЭ и сурьму содержащих компонентов предварительно синтезированных антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ )

Первым методом твердые растворы указанных систем получали следующим образом. Навеску до 15 г., состоящей из разных РЗЭ в виде

мелкой стружки и порошка сурьмы определенного стехиометрического состава, тщательно перемешивали, а затем спрессовывали в штабик и помещали в герметизированный молибденовый тигель. После чего, тигель с веществом подвергали постадийному нагреванию в вакууме (0.0133 Па) со скоростью 20 град./мин, с последующей выдержкой при определенных температурах (таблица 2.4).

**Таблица 2.4** - Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$  прямым взаимодействием компонентов и фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с сурьмой.

Исходные компоненты	Температура синтеза, $\pm 50$ К	Время выдержки, ч.	Фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с сурьмой
1	2	3	4
$Gd_{4-x} + Pr_x + Sb_3$ $x = 0.4 \div 3.6$	623	$6 \pm 1$	Pr, Gd, PrSb, GdSb
	773	$4 \pm 0.5$	Gd, PrSb, GdSb
	1023	$3 \pm 1$	PrSb, GdSb, $Pr_4Sb_3, Gd_4Sb_3,$
	1273	$5 \pm 1$	$Pr_4Sb_3, Gd_4Sb_3, Gd_{4-x}Pr_xSb_3$
	1473	$6 \pm 0.5$	$Gd_{4-x}Pr_xSb_3$
$Gd_{4-x} + Nd_x + Sb_3$ $x = 0.4 \div 3.6$	623	$6 \pm 1$	Nd, Gd, NdSb, GdSb
	773	$4 \pm 0.5$	Gd, NdSb, GdSb
	1023	$3 \pm 1$	NdSb, GdSb, $Nd_4Sb_3, Gd_4Sb_3$
	1273	$5 \pm 1$	$Nd_4Sb_3, Gd_4Sb_3, Gd_{4-x}Nd_xSb_3$
	1473	$6 \pm 0.5$	$Gd_{4-x}Nd_xSb_3$
$Gd_{4-x} + Tb_x + Sb_3$ $x = 0.4 \div 3.6$	723	$4 \pm 1$	Gd, Tb, GdSb, TbSb
	923	$3 \pm 1$	GdSb, TbSb, $Gd_4Sb_3, Tb_4Sb_3$
	1123	$5 \pm 1$	GdSb, TbSb, $Gd_4Sb_3, Tb_4Sb_3$
	1373	$5 \pm 1$	$Gd_4Sb_3, Tb_4Sb_3, Gd_{4-x}Tb_xSb_3$
	1573	$6 \pm 0.5$	$Gd_{4-x}Tb_xSb_3$

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3	4
Gd <sub>4-x</sub> + Dy <sub>x</sub> +Sb <sub>3</sub> x = 0.4÷3.6	723	4±1	Gd, Dy, GdSb, DySb
	923	3±1	GdSb, DySb, Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> ,
	1123	5±1	GdSb, DySb, Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> ,
	1373	5±1	Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> ,Gd <sub>4-x</sub> Dy <sub>x</sub> Sb <sub>3</sub>
	1573	6±0.5	Gd <sub>4-x</sub> Dy <sub>x</sub> Sb <sub>3</sub>
Gd <sub>4-x</sub> + Yb <sub>x</sub> +Sb <sub>3</sub> x = 0.4÷3.6	723	6±1	Gd, Yb, GdSb, YbSb
	823	4±1	GdSb, Yb <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Gd, Yb
	1023	4±1	Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Yb <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Gd <sub>4-x</sub> Yb <sub>x</sub> Sb <sub>3</sub>
	1273	6±1	Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Yb <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Gd <sub>4-x</sub> Yb <sub>x</sub> Sb <sub>3</sub>
	1543	6±1	Gd <sub>4-x</sub> Yb <sub>x</sub> Sb <sub>3</sub>
Tb <sub>4-x</sub> + Dy <sub>x</sub> +Sb <sub>3</sub> x = 0.4÷3.6	723	4±1	Tb, Dy, TbSb, DySb,
	923	3±1	TbSb, DySb, Tb <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Dy <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>
	1123	5±1	Tb <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Dy <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Tb <sub>4-x</sub> Dy <sub>x</sub> Sb <sub>3</sub>
	1373	5±1	Tb <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Dy <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Tb <sub>4-x</sub> Dy <sub>x</sub> Sb <sub>3</sub>
	1573	6±0.5	Tb <sub>4-x</sub> Dy <sub>x</sub> Sb <sub>3</sub>

При синтезе твердых растворов систем Gd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>-Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb) и Tb<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> – Dy<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> вторым методом в качестве исходных компонентов использовали предварительно синтезированные антимониды Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) (таблица 2.1 и 2.2).

Для получения твердых растворов порошки Gd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> и одного из антимонидов Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb) или порошки Tb<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> и Dy<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, взятых в определенных соотношениях (масса навески до 15 г.), перемешивали, спрессовывали и помещали в герметизированный молибденовый тигель. Нагревание и охлаждение тигля с образцом проводили в вакууме (0,0133 Па) со скоростью 80 град/мин.

Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем Gd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>-Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>

(Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$  приведены в таблице 2.5, а их кристаллохимические характеристики в таблице 2.6.

В Приложении, (таблицы 4-9) представлены результаты расчета диффрактограмм некоторых твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ .

**Таблица 2.5** - Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$  посредством антимонидов  $Ln_4Sb_3$

Исходные компоненты	Температура синтеза, $\pm 50$ К	Время выдержки, ч.	Фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с сурьмой
$Gd_{4-x}Sb_{3-y} + Ln_xSb_y$ Ln = Pr, Nd $x = 0.4 \div 3.6; y = 0.3 \div 2.7$	1473	$2.5 \pm 0.5$	$Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ (Ln = Pr, Nd)
$Gd_{4-x}Sb_{3-y} + Ln_xSb_y$ Ln = Tb, Dy $x = 0.4 \div 3.6; y = 0.3 \div 2.7$	1573	$2 \pm 0.5$	$Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ (Ln = Tb, Dy)
$Tb_{4-x}Sb_{3-y} + Dy_xSb_y$ $x = 0.4 \div 3.6; y = 0.3 \div 2.7$	1573	$2.5 \pm 0.5$	$Tb_{4-x}Dy_xSb_3$
$Gd_{4-x}Sb_{3-y} + Yb_xSb_y$ $x = 0.4 \div 3.6; y = 0.3 \div 2.7$	1543	$2 \pm 0.5$	$Gd_{4-x}Yb_xSb_3$

**Таблица 2.6** - Кристаллохимические характеристики твердых растворов  $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ). Сингония кубическая типа anti- $Th_3P_4$ , пр. группа I43d

Твердые растворы	Параметр элементарной ячейки, $\pm 0.0005$ нм	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	
	a	экспер.	расчет.
Система $Gd_4Sb_3 - Pr_4Sb_3$			
$Gd_{3.6}Pr_{0.4}Sb_3$	0.9246	8342	8347
$Gd_{3.2}Pr_{0.8}Sb_3$	0.9263	8240	8246
$Gd_{2.8}Pr_{1.2}Sb_3$	0.9278	8148	8152

Продолжение таблицы 2.6

1	2	3	4
$Gd_{2.4}Pr_{1.6}Sb_3$	0.9284	8078	8081
$Gd_2Pr_2Sb_3$	0.9304	7972	7974
$Gd_{1.6}Pr_{2.4}Sb_3$	0.9315	7889	7893
$Gd_{1.2}Pr_{2.8}Sb_3$	0.9328	7792	7806
$Gd_{0.8}Pr_{3.2}Sb_3$	0.9340	7718	7722
$Gd_{0.4}Pr_{3.6}Sb_3$	0.9345	7646	7656
Система $Gd_4Sb_3 - Nd_4Sb_3$			
$Gd_{3.6}Nd_{0.4}Sb_3$	0.9256	8326	8331
$Gd_{3.2}Nd_{0.8}Sb_3$	0.9268	8248	8255
$Gd_{2.8}Nd_{1.2}Sb_3$	0.9284	8162	8169
$Gd_{2.4}Nd_{1.6}Sb_3$	0.9302	8074	8079
$Gd_2Nd_2Sb_3$	0.9318	7988	7994
$Gd_{1.6}Nd_{2.4}Sb_3$	0.9330	7912	7920
$Gd_{1.2}Nd_{2.8}Sb_3$	0.9348	7826	7833
$Gd_{0.8}Nd_{3.2}Sb_3$	0.9360	7756	7760
$Gd_{0.4}Nd_{3.6}Sb_3$	0.9380	7662	7668
Система $Gd_4Sb_3 - Tb_4Sb_3$			
$Gd_{3.6}Tb_{0.4}Sb_3$	0.9225	8418	8423
$Gd_{3.2}Tb_{0.8}Sb_3$	0.9220	8482	8486
$Gd_{2.8}Tb_{1.2}Sb_3$	0.9210	8510	8513
$Gd_{2.4}Tb_{1.6}Sb_3$	0.9206	8530	8536
$Gd_2Tb_2Sb_3$	0.9202	8548	8552
$Gd_{1.6}Tb_{2.4}Sb_3$	0.9195	8568	8577
$Gd_{1.2}Tb_{2.8}Sb_3$	0.9186	8602	8608
$Gd_{0.8}Tb_{3.2}Sb_3$	0.9182	8616	8619
$Gd_{0.4}Tb_{3.6}Sb_3$	0.9170	8662	8665
Система $Gd_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$			
$Gd_{3.6}Dy_{0.4}Sb_3$	0.9230	8460	8464
$Gd_{3.2}Dy_{0.8}Sb_3$	0.9220	8506	8510

Продолжение таблицы 2.6

1	2	3	4
$Gd_{2.8}Dy_{1.2}Sb_3$	0.9210	8548	8555
$Gd_{2.4}Dy_{1.6}Sb_3$	0.9200	8562	8567
$Gd_2Dy_2Sb_3$	0.9190	8642	8648
$Gd_{1.6}Dy_{2.4}Sb_3$	0.9185	8676	8680
$Gd_{1.2}Dy_{2.8}Sb_3$	0.9175	8722	8726
$Gd_{0.8}Dy_{3.2}Sb_3$	0.9170	8754	8760
$Gd_{0.4}Dy_{3.6}Sb_3$	0.9165	8788	8791
Система $Gd_4Sb_3 - Yb_4Sb_3$			
$Gd_{3.6}Yb_{0.4}Sb_3$	0.9247	8430	8434
$Gd_{3.2}Yb_{0.8}Sb_3$	0.9254	8480	8487
$Gd_{2.8}Yb_{1.2}Sb_3$	0.9262	8198	8206
$Gd_{2.4}Yb_{1.6}Sb_3$	0.9268	8548	8554
$Gd_2Yb_2Sb_3$	0.9275	8562	8568
$Gd_{1.6}Yb_{2.4}Sb_3$	0.9282	8618	8621
$Gd_{1.2}Yb_{2.8}Sb_3$	0.9288	8658	8663
$Gd_{0.8}Yb_{3.2}Sb_3$	0.9297	8682	8686
$Gd_{0.4}Yb_{3.6}Sb_3$	0.9304	8712	8718
Система $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$			
$Tb_{3.6}Dy_{0.4}Sb_3$	0.9154	8720	8728
$Tb_{3.2}Dy_{0.8}Sb_3$	0.9148	8756	8760
$Tb_{2.8}Dy_{1.2}Sb_3$	0.9146	8772	8777
$Tb_{2.4}Dy_{1.6}Sb_3$	0.9142	8798	8801
$Tb_2Dy_2Sb_3$	0.9140	8808	8819
$Tb_{1.6}Dy_{2.4}Sb_3$	0.9136	8838	8843
$Tb_{1.2}Dy_{2.8}Sb_3$	0.9132	8864	8868
$Tb_{0.8}Dy_{3.2}Sb_3$	0.9126	8892	8898
$Tb_{0.4}Dy_{3.6}Sb_3$	0.9122	8918	8921

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

Для определения оптимальных условий синтеза твердых растворов указанных систем методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов был изучен процесс взаимодействия РЗЭ с висмутом.

Дифференциальному термическому анализу подвергали спрессованную смесь стружек РЗЭ (Gd, Pr, Nd, Tb) и висмута, отвечающую определенному стехиометрическому соотношению компонентов. Нагревание тигля с образцом осуществляли на установке ВДТА- 8МЗ в среде вакуума 0.0133 Па со скоростью нагревания 10 град./мин, а охлаждения 80 град./мин.

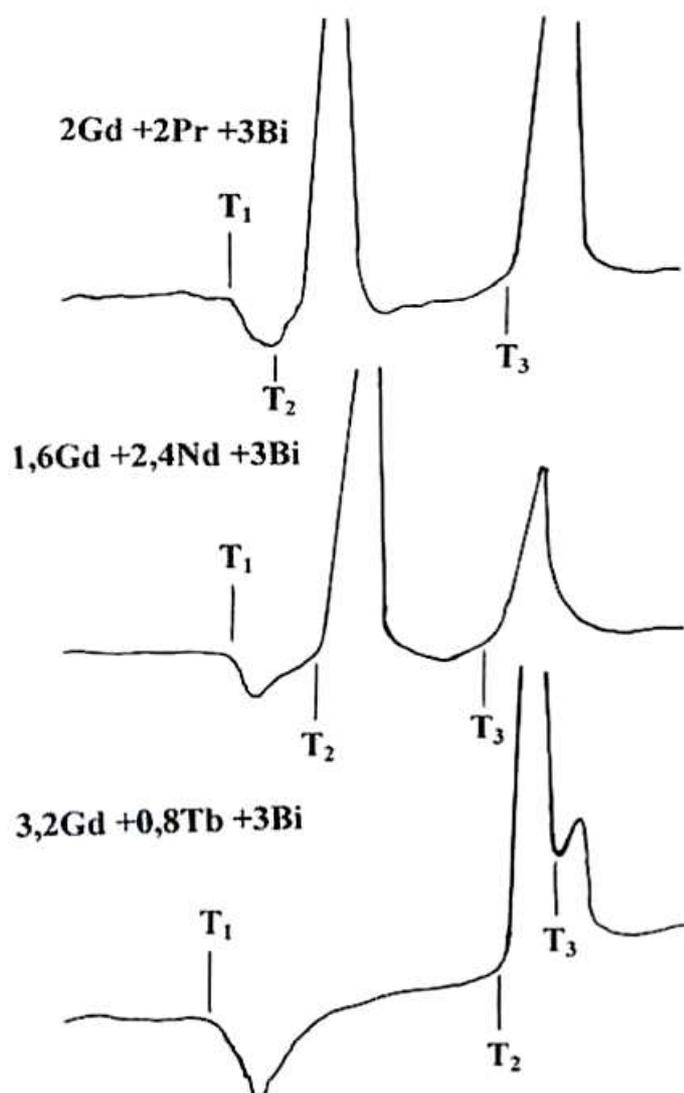
Термограммы взаимодействия РЗЭ с висмутом представлены на рисунке 2.2. Как видно, процесс взаимодействия РЗЭ с висмутом экзотермичен. При этом установлено, что температура начала взаимодействия РЗЭ с висмутом не зависит от соотношения исходных компонентов. На всех термограммах наблюдаются один эндо- и два экзоэффекта. Эндоэффект на термограммах, относится к плавлению висмута (544,3 К), а два остальных к активному взаимодействию (Gd, Pr), (Gd, Nd) и (Gd, Tb) с висмутом (таблица 2.7).

По данным рентгенофазового анализа в диапазоне температур  $T_1 - T_3$  продукты взаимодействия РЗЭ с висмутом содержали свободные РЗЭ и моновисмутиды  $-LnBi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ). При этом начало образования твердых растворов  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb; x = 0.4 \div 3.6$ ) в продуктах взаимодействия РЗЭ с висмутом зафиксировано в диапазоне температур 1123-1173 К (таблица 2.8).

Опытами, проведенными нами по синтезу твердых растворов  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ), установлено, что их, как и твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ , можно получить прямым взаимодействием РЗЭ с висмутом или посредством предварительно синтезированных висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Gd, Pr, Nd, Tb$ ).

Первым методом твердые растворы указанных систем получали следующим образом. Навеску массой 10-15 г., состоящей из РЗЭ и висмута в виде мелкой стружки определенного стехиометрического состава, тщательно смешивали, а затем спрессовывали и помещали в герметизированный молибденовый тигель. После чего, подвергали постадийному нагреванию в вакууме 0.0133 Па, со скоростью 20 град/мин, с последующей выдержкой при определенных температурах.

Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем  $Gd_4Bi_3-Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ), полученных прямым взаимодействием компонентов, приведены в таблице 2.8.



**Рисунок 2.2-**Термограммы взаимодействия РЗЭ с висмутом при образовании твердых растворов  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ )

При синтезе твердых растворов систем  $Gd_4Bi_3-Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) вторым методом в качестве исходных компонентов использовали предварительно синтезированные висмутиды  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ), (таблицы 2.1, 2.2).

**Таблица 2.7** - Значения температур начала взаимодействия РЗЭ с висмутом

Исходные компоненты	Значения температур экзоэффектов, К		
	$T_1$	$T_2$	$T_3$
$2Gd + 2Pr + 3Bi$	545	573	708
$1.6Gd + 2.4Nd + 3Bi$	545	593	703
$3.2Gd + 0.8Tb + 3Bi$	545	723	708

**Таблица 2.8** - Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) прямым взаимодействием компонентов и фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом

Исходные компоненты	Температура синтеза, $\pm 20$ К	Время выдержки, ч.	Фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом
$Gd_{4-x} + Pr_x + Bi_3$ $x = 0.4 \div 3.6$	553	$2 \pm 1$	Pr, Gd, PrBi, GdBi
	653	$2 \pm 0.5$	Gd, PrBi, GdBi
	753	$2 \pm 1$	PrBi, GdBi $Pr_5Bi_3, Gd_5Bi_3$
	953	$3 \pm 1$	PrBi, GdBi $Pr_5Bi_3, Gd_4Bi_3$
	1173	$3 \pm 1$	$Pr_4Bi_3$ $Gd_4Bi_3, Gd_{4-x}Pr_xBi_3$
	1373	$2 \pm 1$	$Pr_4Bi_3, Gd_4Bi_3, Gd_{4-x}Pr_xBi_3$
	1573	$2 \pm 0.5$	$Gd_{4-x}Pr_xBi_3$
$Gd_{4-x} + Nd_x + Bi_3$ $x = 0.4 \div 3.6$	553	$2 \pm 0.5$	Nd, Gd, NdBi, GdBi
	653	$2 \pm 1$	Gd, Gd, NdBi, GdBi
	753	$3 \pm 1$	NdBi, GdBi $Nd_5Bi_3, Gd_4Bi_3$
	953	$3 \pm 1$	NdBi, GdBi, $Nd_4Bi_3, Gd_4Bi_3$
	1173	$2 \pm 1$	$Nd_4Bi_3, Gd_4Bi_3$ $Gd_{4-x}Nd_xBi_3$
	1573	$2 \pm 0.5$	$Gd_{4-x}Nd_xBi_3$

1	2	3	4
Gd <sub>4-x</sub> Tb <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub> x = 0.4÷3.6	553	2±0.5	Tb, Gd, TbBi, GdBi
	673	2±1	Gd, Tb, GdBi, TbBi
	873	2±1	Gd, Tb <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , GdBi, TbBi Gd <sub>4-x</sub> Tb <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
	1123	2±1	Tb <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> Tb <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>4-x</sub> Tb <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
	1373	3±1	Gd <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> , Tb <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>4-x</sub> Tb <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
	1673	3±0.5	Gd <sub>4-x</sub> Tb <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>

Для получения твердых растворов порошок Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> и одного из висмутидов Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb), взятых в определенных соотношениях (масса навески до 10-15 г.), смешивали, спрессовывали, помещали в герметизированный молибденовый тигель и подвергали нагреванию со скоростью 80 град/мин, в вакууме 0.0133 Па, до оптимальной температуры, с последующей выдержкой (таблица 2.8). Затем тигель с образцом охлаждали до комнатной температуры, также со скоростью 80 град/мин.

Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> - Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb) посредством висмутидов Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb) и фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом приведены в таблице 2.9, а кристаллохимические характеристики синтезированных твердых растворов Gd<sub>4-x</sub>Ln<sub>x</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb; x = 0.4÷3.6) в таблице 2.10.

В приложении, (таблицы 10-16) представлены результаты расчета дифрактограмм висмутидов Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) и некоторых твердых растворов систем Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> - Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb).

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

Процесс взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом при образовании твердых растворов данных систем, также, как и выше рассмотренных систем,

исследовали методами рентгенофазового и микроструктурного анализов в диапазоне температур 573-1773 К (таблица 2.11).

**Таблица 2.9** - Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) посредством висмутидов  $Ln_4Bi_3$

Исходные компоненты	Температура синтеза, $\pm 20$ К	Время выдержки, ч.	Фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом
$Gd_{4-x}Bi_{3-y} + Ln_xBi_y$ $Ln = Pr, Nd.$ $x = 0.4-3.6$ $y = 0.3-2.7$	1573	$2.5 \pm 0.5$	$Gd_{4-x}Pr_xBi_3$ $Gd_{4-x}Nd_xBi_3$
$Gd_{4-x}Bi_{3-y} + Tb_xBi_y$ $x = 0.4-3.6$ $y = 0.3-2.7$	1673	$2.5 \pm 0.5$	$Gd_{4-x}Tb_xBi_3$

**Таблица 2.10** - Кристаллохимические характеристики твердых растворов  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb; x = 0.4 \div 3.6$ ). Сингония кубическая типа anti-Th3P4, пр. группа  $\bar{I}43d$

Твердые растворы	Параметр элементарной ячейки, $\pm 0.0005$ нм	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	
	a	экспер.	расчет.
1	2	3	4
Система $Gd_4Bi_3 - Pr_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Pr_{0.4}Bi_3$	0.9406	9824	9850
$Gd_{3.2}Pr_{0.8}Bi_3$	0.9430	9686	9722
$Gd_{2.8}Pr_{1.2}Bi_3$	0.9454	9548	9598
$Gd_{2.4}Pr_{1.6}Bi_3$	0.947 8	9402	9464
$Gd_2Pr_2Bi_3$	0.9502	9348	9353
$Gd_{1.6}Pr_{2.4}Bi_3$	0.9526	9202	9233
$Gd_{1.2}Pr_{2.8}Bi_3$	0.9548	9108	9120

1	2	3	4
$Gd_{0.8}Pr_{3.2}Bi_3$	0.9574	8984	8997
$Gd_{0.4}Pr_{3.6}Bi_3$	0.9598	8876	8881
Система $Gd_4Bi_3 - Nd_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Nd_{0.4}Bi_3$	0.9396	9884	9891
$Gd_{3.2}Nd_{0.8}Bi_3$	0.9414	9786	9793
$Gd_{2.8}Nd_{1.2}Bi_3$	0.9434	9678	9690
$Gd_{2.4}Nd_{1.6}Bi_3$	0.9448	9589	9607
$Gd_2Nd_2Bi_3$	0.9468	9486	9506
$Gd_{1.6}Nd_{2.4}Bi_3$	0.9482	9412	9424
$Gd_{1.2}Nd_{2.8}Bi_3$	0.9502	9318	9323
$Gd_{0.8}Nd_{3.2}Bi_3$	0,9520	9206	9232
$Gd_{0.4}Nd_{3.6}Bi_3$	0.9536	9136	9147
Система $Gd_4Bi_3 - Tb_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Tb_{0.4}Bi_3$	0.9376	989	1000
$Gd_{3.2}Tb_{0.8}Bi_3$	0.9368	996	1003
$Gd_{2.8}Tb_{1.2}Bi_3$	0.9362	1002	1005
$Gd_{2.4}Tb_{1.6}Bi_3$	0.9356	1006	1008
$Gd_2Tb_2Bi_3$	0.9348	1008	1011
$Gd_{1.6}Tb_{2.4}Bi_3$	0.9342	1010	1013
$Gd_{1.2}Tb_{2.8}Bi_3$	0.9334	1014	1016
$Gd_{0.8}Tb_{3.2}Bi_3$	0.9326	1018	1020
$Gd_{0.4}Tb_{3.6}Bi_3$	0.9320	1021	1022

Как видно из таблицы, на начальной стадии взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом продукт взаимодействия состоит из свободных РЗЭ, моноантимонидов и моновисмутидов РЗЭ. В дальнейшем, по мере роста температуры, в продуктах взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом доля моноантимонидов и моновисмутидов уменьшается, а доля антимонида  $Gd_4Sb_3$  и  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) растет. При этом образование твердых

растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) зафиксировано в диапазоне температур 1323-1723 К, а системы  $Gd_4Sb_3 - Yb_4Bi_3$  в диапазоне температур 1473-1723 К.

**Таблица 2.11** - Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) прямым взаимодействием компонентов и фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом

Исходные компоненты	Температура синтеза, $\pm 50$ К	Время выдержки, ч.	Фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом
1	2	3	4
$Gd_{4-x} + Sb_{3-y} + Pr_x + yBi$ $x = 0.4 \div 3.6; y = 0.3 \div 2.7$	573	4 $\pm$ 1	Pr, Gd, PrBi, GdSb
	773	4 $\pm$ 1	Pr, Gd, PrSb, GdBi
	923	3 $\pm$ 1	Gd, PrSb, GdBi
	1123	3 $\pm$ 1	PrSb, GdBi, $Pr_4Sb_3$ , Gd $_4$ Bi $_3$
	1323	3 $\pm$ 1	$Pr_4Sb_3$ , Gd $_4$ Bi $_3$ Gd $_{4-x}$ Sb $_{3-y}$ Pr $_x$ Bi $_y$
	1573	3 $\pm$ 1	$Pr_4Sb_3$ , Gd $_4$ Bi $_3$ Gd $_{4-x}$ Sb $_{3-y}$ Pr $_x$ Bi $_y$
	1723	3 $\pm$ 1	Gd $_{4-x}$ Sb $_{3-y}$ Pr $_x$ Bi $_y$
$Gd_{4-x} + Sb_{3-y} + Nd_x + yBi$ $x = 0.4 \div 3.6; y = 0.3 \div 2.7$	573	4 $\pm$ 1	Nd, Gd, NdBi, GdSb
	773	4 $\pm$ 1	Nd, Gd, NdSb, GdBi
	923	3 $\pm$ 1	Gd, NdSb, GdBi
	1123	3 $\pm$ 1	NdSb, GdBi, $Nd_4Sb_3$ , Gd $_4$ Bi $_3$
	1323	3 $\pm$ 1	$Nd_4Sb_3$ , Gd $_4$ Bi $_3$ Gd $_{4-x}$ Sb $_{3-y}$ Nd $_x$ Bi $_y$
	1723	3 $\pm$ 1	Gd $_{4-x}$ Sb $_{3-y}$ Nd $_x$ Bi $_y$

1	2	3	4
$Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$ $x = 0.4 \div 3.6; y = 0.3 \div 2.7$	573	4±1	Gd,Tb, GdSb, TbBi,
	773	4±1	Gd, Tb, GdSb, TbBi
	973	3±1	Gd, GdSb, TbBi
	1223	3±1	GdSb, TbBi, Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Tb <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>
	1473	3±1	Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Tb <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> Gd <sub>4-x</sub> Sb <sub>3-y</sub> Tb <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub>
	1773	3±0.5	Gd <sub>4-x</sub> Sb <sub>3-y</sub> Tb <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub>
$Gd_{4-x}Sb_{3-y}Yb_xBi_y$ $x = 0.4 \div 3.6; y = 0.3 \div 2.7$	573	4±1	Gd,Yb, GdBi, YbBi
	773	4±1	Gd, Yb, GdSb, YbBi
	973	3±1	Gd, GdSb, YbBi
	1223	3±1	GdSb, YbBi, Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Yb <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>
	1473	3±1	Gd <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub> , Yb <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>4-x</sub> Sb <sub>3-y</sub> Yb <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub>
	1723	3±0.5	Gd <sub>4-x</sub> Sb <sub>3-y</sub> Yb <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub>

Установлено, что однофазные образцы твердых растворов образуются при температуре 1723 и 1773±50 К и времени выдержки 3±0.5 ч.

Проведенные исследования также указали на возможность получения твердых растворов систем Gd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> – Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb) как прямым взаимодействием исходных компонентов – РЗЭ, сурьмы и висмута, так и посредством предварительно синтезированных антимонида Gd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> и висмутидов Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Gd, Pr, Nd, Tb, Yb).

Первым методом твердые растворы указанных систем получали следующим образом. Навеску массой 10-15 г., состоящей из РЗЭ и висмута в виде мелкой стружки и порошка сурьмы определенного стехиометрического состава, тщательно перемешивали, а затем спрессовывали и помещали в герметизированный молибденовый тигель. После чего, тигель с навеской

подвергали постадийному нагреванию со скоростью 20 град/мин. в вакууме 0.0133 до оптимальной температуры. Оптимальные условия синтеза твердых растворов системы  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) прямым взаимодействием компонентов - РЗЭ, сурьмы и висмута приведены в таблице 2.11.

При синтезе твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) вторым способом, в качестве исходных компонентов использовали предварительно синтезированные  $Gd_4Sb_3$  и  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) (таблицы 2.1 и 2.2).

Для получения твердых растворов порошок  $Gd_4Sb_3$  и порошок одного из висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ), взятых в определенных соотношениях (масса навески до 15 г.), перемешивали, спрессовывали и помещали в герметизированный тигель. Нагревание и охлаждение тигля с навеской проводили со скоростью 80 град/мин.

Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) посредством антимонида  $Gd_4Sb_3$ , и висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) приведены в таблица 2.12.

По данным рентгенофазового анализа твердые растворы  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ) изоструктурны и кристаллизуются в кубической сингонии типа anti- $Th_3P_4$ , пр. группа  $\bar{I}43d$  (таблица 2.13).

В приложении, (таблицы 17-19) представлены результаты расчета диффрактограмм некоторых твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ).

### **2.1.5. Синтез твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$**

**( $Ln = Pr, Nd$ )**

С целью выявления оптимальных условий синтеза твердых растворов систем  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ), методами рентгенофазового и микроструктурного анализов проведено исследование фазового состава продуктов прямого взаимодействия РЗЭ ( $Pr, Nd$ ) с сурьмой и висмутом, в

процессе образования твердых растворов  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ).

Прямое взаимодействие РЗЭ (Pr, Nd) с сурьмой и висмутом осуществляли следующим образом.

**Таблица 2.12** - Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) посредством антимонида  $Gd_4Sb_3$  и висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ )

Исходные компоненты	Температура синтеза, $\pm 50$ К	Время выдержки, ч	Твердые растворы
$Gd_{4-x}Sb_{3-y} + Ln_xBi_y$ $Ln = Pr, Nd, Yb$ $x = 0.4 \div 3.6$ ; $y = 0.3 \div 2.7$	1723	$2.5 \pm 0.5$	$Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_y$ $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Yb_xBi_y$
$Gd_{4-x}Sb_{3-y} + Tb_xBi_y$ $x = 0.4 \div 3.6$ ; $y = 0.3 \div 2.7$	1773	$2 \pm 0.5$	$Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$

**Таблица 2.13** - Кристаллохимические характеристики твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ). Сингония кубическая типа  $anti-Th_3P_4$ , пр. группа  $\bar{I}43d$

Твердые растворы	Параметр элементарной ячейки, $\pm 0.0005$ нм а	Плотность, $кг/м^3$	
		экспер.	расчет.
1	2	3	4
Система $Gd_4Sb_3 - Pr_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Sb_{2.7}Pr_{0.4}Bi_{0.3}$	0.9256	8532	8539
$Gd_{3.2}Sb_{2.4}Pr_{0.8}Bi_{0.6}$	0.9298	8576	8588
$Gd_{2.8}Sb_{2.1}Pr_{1.2}Bi_{0.9}$	0.9336	8642	8644
$Gd_{2.4}Sb_{1.8}Pr_{1.6}Bi_{1.2}$	0.9380	8722	8725
$Gd_2Sb_{1.5}Pr_2Bi_{1.5}$	0.9420	8726	8727
$Gd_{1.6}Sb_{1.2}Pr_{2.4}Bi_{1.8}$	0.9458	8774	8779
$Gd_{1.2}Sb_{0.9}Pr_{2.8}Bi_{2.1}$	0.9498	8816	8820
$Gd_{0.8}Sb_{0.6}Pr_{3.2}Bi_{2.4}$	0.9542	8844	8850

Продолжение таблицы 2.13			
1	2	3	4
$Gd_{0.4}Sb_{0.3}Pr_{3.6}Bi_{2.7}$	0.9542	8844	8850
Система $Gd_4Sb_3 - Nd_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Sb_{2.7}Nd_{0.4}Bi_{0.3}$	0.9252	8558	8562
$Gd_{3.2}Sb_{2.4}Nd_{0.8}Bi_{0.6}$	0.9286	8640	8643
$Gd_{2.8}Sb_{2.1}Nd_{1.2}Bi_{0.9}$	0.9318	8722	8728
$Gd_{2.4}Sb_{1.8}Nd_{1.6}Bi_{1.2}$	0.9352	8796	8803
$Gd_2Sb_{1.5}Nd_2Bi_{1.5}$	0.9386	8868	8879
$Gd_{1.6}Sb_{1.2}Nd_{2.4}Bi_{1.8}$	0.9420	8942	8948
$Gd_{1.2}Sb_{0.9}Nd_{2.8}Bi_{2.1}$	0.9453	9016	9020
$Gd_{0.8}Sb_{0.6}Nd_{3.2}Bi_{2.4}$	0.9486	9088	9091
$Gd_{0.4}Sb_{0.3}Nd_{3.6}Bi_{2.7}$	0.9518	9162	9163
Система $Gd_4Sb_3 - Tb_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Sb_{2.7}Tb_{0.4}Bi_{0.3}$	0.9228	86744	8679
$Gd_{3.2}Sb_{2.4}Tb_{0.8}Bi_{0.6}$	0.9238	8872	8878
$Gd_{2.8}Sb_{2.1}Tb_{1.2}Bi_{0.9}$	0.9247	9076	9079
$Gd_{2.4}Sb_{1.8}Tb_{1.6}Bi_{1.2}$	0.9258	9268	9272
$Gd_2Sb_{1.5}Tb_2Bi_{1.5}$	0.9266	9470	9474
$Gd_{1.6}Sb_{1.2}Tb_{2.4}Bi_{1.8}$	0.9276	9662	9666
$Gd_{1.2}Sb_{0.9}Tb_{2.8}Bi_{2.1}$	0.9287	9864	9868
$Gd_{0.8}Sb_{0.6}Tb_{3.2}Bi_{2.4}$	0.9295	1002	1005
$Gd_{0.4}Sb_{0.3}Tb_{3.6}Bi_{2.7}$	0.9305	1018	1024
Система $Gd_4Sb_3 - Yb_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Sb_{2.7}Yb_{0.4}Bi_{0.3}$	0.9252	8608	8613
$Gd_{3.2}Sb_{2.4}Yb_{0.8}Bi_{0.6}$	0.9287	8782	8785
$Gd_{2.8}Sb_2Yb_{1.2}Bi_{0.9}$	0.9322	8940	8945
$Gd_{2.4}Sb_{1.8}Yb_{1.6}Bi_{1.2}$	0.9358	9110	9113
$Gd_2Sb_{1.5}Yb_2Bi_{1.5}$	0.9394	9264	9269
$Gd_{1.6}Sb_{1.2}Yb_{2.4}Bi_{1.8}$	0.9428	9422	9428
$Gd_{1.2}Sb_{0.9}Yb_{2.8}Bi_{2.1}$	0.9468	9558	9563
$Gd_{0.8}Sb_{0.6}Yb_{3.2}Bi_{2.4}$	0.9512	9678	9682
$Gd_{0.4}Sb_{0.3}Yb_{3.6}Bi_{2.7}$	0.9536	9856	9858

Навеску массой 10-15 г, состоящей из РЗЭ (Pr или Nd), висмута в виде стружек и порошка сурьмы определенного стехиометрического состава, перемешивали, а затем спрессовывали и помещали в герметизированный молибденовый тигель. После чего тигель с навеской подвергали постадийному нагреванию со скоростью 20 град./мин, с последующей выдержкой при определенных температурах.

Результаты исследования фазового состава продуктов прямого взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом приведены в таблице 2.14.

**Таблица 2.14** – Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) прямым взаимодействием компонентов и фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом

Исходные компоненты	Температура синтеза, $\pm 50$ К	Время выдержки, ч.	Фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом
$Gd_{5-x}Sb_{3-y} + Pr_x + Bi_y$ $x = 0.5 \div 4.5, y = 0.3 \div 2.7$	573	4 $\pm$ 1	Gd, PrBi, GdBi, GdSb
	773	4 $\pm$ 1	Gd, PrBi, GdBi, GdSb
	923	3.5 $\pm$ 0.5	PrBi, GdBi, PrSb, GdSb
	1073	3.5 $\pm$ 0.5	GdSb, Pr <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>
	1223	3 $\pm$ 0.5	Gd <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub> , Pr <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , GdSb
	1373	3 $\pm$ 0.5	Gd <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub> , Pr <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>5-x</sub> Sb <sub>3-y</sub> Pr <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub>
	1523	3 $\pm$ 0.5	Gd <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub> , Pr <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>5-x</sub> Sb <sub>3-y</sub> Pr <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub>
	1623	2.5 $\pm$ 0.5	Gd <sub>5-x</sub> Sb <sub>3-y</sub> Pr <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub>
$Gd_{5-x}Sb_{3-y} + Nd_x + Bi_y$ $x = 0.5 \div 4.5, y = 0.3 \div 2.7$	573	4 $\pm$ 1	Gd, NdBi, NdSb, GdBi
	773	4 $\pm$ 1	NdBi, GdBi, GdSb
	873	4 $\pm$ 1	NdBi, GdBi, GdSb
	1023	4 $\pm$ 1	NdBi, GdBi, Nd <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub> , Gd <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>
	1173	3.5 $\pm$ 0.5	NdBi, Nd <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub> , Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>
	1323	3.5 $\pm$ 0.5	Nd <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub> , Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>5-x</sub> Sb <sub>3-y</sub> Nd <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub>
	1473	3 $\pm$ 1	Nd <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub> , Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>5-x</sub> Sb <sub>3-y</sub> Nd <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub>
	1573	2 $\pm$ 1	Gd <sub>5-x</sub> Sb <sub>3-y</sub> Nd <sub>x</sub> Bi <sub>y</sub>

Из таблицы следует, что образование твердых растворов протекает постадийно. При относительно низких температурах продукт прямого взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом состоит из свободных РЗЭ, моновисмутида и моноантимонида. Образование однофазных твердых растворов  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ) и  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_y$  ( $x = 0.5 \div 4.5$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ) зафиксировано при  $1623 \pm 50$  К и  $1573 \pm 50$  К, соответственно.

Проведенные исследования указали на возможность синтеза твердых растворы систем  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ), как и выше рассмотренных систем, прямым взаимодействием РЗЭ с сурьмой и висмутом, а также с применением в качестве компонентов предварительно синтезированных  $Gd_5Sb_3$  и  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ), (таблицы 2.1 и 2.2).

При синтезе твердых растворов систем  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) вторым способом в качестве исходных компонентов использовали предварительно синтезированные  $Gd_5Sb_3$  и  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ), (таблицы 2.1 и 2.2).

Для получения твердых растворов порошок  $Gd_5Sb_3$  и порошок одного из висмутидов  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ), взятых в определенных соотношениях (масса навески до 15 г.), перемешивали, спрессовывали и помещали в герметизированный тигель. Нагревание и охлаждение тигля с навеской проводили со скоростью 80 град/мин.

Оптимальные условия синтеза приведены в таблице 2.15. По данным рентгенофазового анализа твердые растворы  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ) изоструктурны и кристаллизуются в гексагональной сингонии типа  $Mn_5Si_3$ , пр. группа  $R\bar{6}_3/mcm$  (таблица 2.16).

В приложении, (таблицы 20, 21) представлены результаты расчета дифрактограмм некоторых твердых растворов систем  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ).

**Таблица 2.15** - Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) посредством антимонида  $Gd_5Sb_3$  и висмутидов  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ )

Исходные компоненты	Температура синтеза, $\pm 50$ К	Время выдержки, ч	Твердые растворы
$Gd_{5-x}Sb_{3-y} + Pr_xBi_y$ $x = 0.5 \div 4.5; y = 0.3 \div 2.7$	1623	$2 \pm 1$	$Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$
$Gd_{5-x}Sb_{3-y} + Nd_xBi_y$ $x = 0.5 \div 4.5; y = 0.3 \div 2.7$	1573	$2 \pm 1$	$Gd_{5-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_y$

**Таблица 2.16** - Кристаллохимические характеристики твердых растворов системы  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ). Сингония гексагональная типа  $Mn_5Si_3$ , пр. группа  $R\bar{6}_3/mcm$

Твердые растворы	Параметр элементарной ячейки, $\pm 0.0005$ нм		Плотность, $кг/м^3$	
	a	c	экспер.	расчет.
Система $Gd_5Sb_3 - Pr_5Bi_3$				
$Gd_{4.5}Sb_{2.7}Pr_{0.5}Bi_{0.3}$	0.9016	0.6402	8662	8668
$Gd_{4.0}Sb_{2.4}Pr_{1.0}Bi_{0.6}$	0.9064	0.6414	8686	8691
$Gd_{3.5}Sb_{2.1}Pr_{1.5}Bi_{0.9}$	0.9112	0.6432	8698	8703
$Gd_{3.0}Sb_{1.8}Pr_{2.0}Bi_{1.2}$	0.9160	0.6448	8716	8721
$Gd_{2.5}Sb_{1.5}Pr_{2.5}Bi_{1.5}$	0.9212	0.6464	8722	8728
$Gd_{2.0}Sb_{1.2}Pr_{3.0}Bi_{1.8}$	0.9260	0.6480	8740	8743
$Gd_{1.5}Sb_{0.9}Pr_{3.5}Bi_{2.1}$	0.9308	0.6498	8744	8750
$Gd_{1.0}Sb_{0.6}Pr_{4.0}Bi_{2.4}$	0.9354	0.6514	8758	8765
$Gd_{0.5}Sb_{0.3}Pr_{4.5}Bi_{2.7}$	0.9404	0.6522	8778	8783
Система $Gd_5Sb_3 - Nd_5Bi_3$				
$Gd_{4.5}Sb_{2.7}Nd_{0.5}Bi_{0.3}$	0.9008	0.6394	8698	8705
$Gd_{4.0}Sb_{2.4}Nd_{1.0}Bi_{0.6}$	0.9048	0.6408	8748	8753
$Gd_{3.5}Sb_{2.1}Nd_{1.5}Bi_{0.9}$	0.9086	0.6424	8788	8802
$Gd_{3.0}Sb_{1.8}Nd_{2.0}Bi_{1.2}$	0.9128	0.6436	8842	8847
$Gd_{2.5}Sb_{1.5}Nd_{2.5}Bi_{1.5}$	0.9166	0.6454	8882	8889

Следует отметить, что полученные твердые растворы  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd; x = 0.5 \div 4.5, y = 0.3 \div 2.7$ ), как новые материалы, подтверждены Малыми патентами Республики Таджикистан [75, 76-А], (см. приложения).

### **2.1.6. Синтез твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ )**

С привлечением рентгенофазового и микоструктурного анализов исследован процесс взаимодействия РЗЭ с висмутом и  $Gd_5Bi_3$  с  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), при образовании твердых систем  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ).

Для проведения исследования навеску массой 10-15 г, состоящей из РЗЭ, висмута в виде стружки и порошка сурьмы определенного стехиометрического состава, перемешивали, а затем спрессовывали и помещали в герметизированный молибденовый тигель. После этого тигель с навеской подвергали постадийному нагреванию со скоростью 20 град./мин, с последующей выдержкой при определенных температурах. Поскольку значения температур плавления висмутидов  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), (Глава 3, рисунки 3.32, 3.34, 3.36, 3.38, 3.40, 3.42) близки, 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 573-1673 К и времени выдержки при этих температурах  $3 \pm 1$  ч.

В таблице 2.17 приведены оптимальные условия синтеза твердых растворов систем  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) прямым взаимодействием компонентов и фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом в диапазоне температур 573-1673.

Установлено, что в диапазоне температур 573-823 К продукты взаимодействия РЗЭ с висмутом состоят из моновисмутидов и свободных РЗЭ.

**Таблица 2.17** – Оптимальные условия синтеза твердых растворов систем  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) прямым взаимодействием компонентов и фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом

Исходные компоненты	Температура синтеза, $\pm 50$ К	Время выдержки, ч.	Фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом
1	2	3	4
$(5-x)Gd + xTb + 3Bi$ $x = 0.5 \div 4.5$	573	$4 \pm 1$	Gd, Tb, GdBi, TbBi
	673	$4 \pm 1$	Gd, Tb, GdBi, TbBi
	823	$4 \pm 1$	Gd, Tb, GdBi, TbBi
	973	$3.5 \pm 0.5$	GdBi, TbBi, $Gd_5Bi_3, Tb_5Bi_3$
	1173	$3.5 \pm 0.5$	$Gd_5Bi_3, Tb_5Bi_3, Gd_{5-x}Tb_xBi_3$
	1373	$3 \pm 0.5$	$Gd_5Bi_3, Tb_5Bi_3, Gd_{5-x}Tb_xBi_3$
	1573	$3 \pm 0.5$	$Gd_5Bi_3, Tb_5Bi_3, Gd_{5-x}Tb_xBi_3$
	1673	$3 \pm 0.5$	$Gd_{5-x}Tb_xBi_3$
$(5-x)Gd + xDy + 3Bi$ $x = 0.5 \div 4.5$	573	$4 \pm 1$	Gd, Dy, GdBi, DyBi
	673	$4 \pm 1$	Gd, Dy, GdBi, DyBi
	823	$4 \pm 1$	Gd, Dy, GdBi, DyBi
	973	$3.5 \pm 0.5$	GdBi, DyBi, $Gd_5Bi_3, Dy_5Bi_3$
	1173	$3.5 \pm 0.5$	$Gd_5Bi_3, Dy_5Bi_3, Gd_{5-x}Dy_xBi_3$
	1373	$3 \pm 0.5$	$Gd_5Bi_3, Dy_5Bi_3, Gd_{5-x}Dy_xBi_3$
$(5-x)Gd + xDy + 3Bi$ $x = 0.5 \div 4.5$	1573	$3 \pm 0.5$	$Gd_5Bi_3, Dy_5Bi_3, Gd_{5-x}Dy_xBi_3$
	1673	$3 \pm 0.5$	$Gd_{5-x}Dy_xBi_3$
$(5-x)Gd + xHo + 3Bi$ $x = 0.5 \div 4.5$	573	$4 \pm 1$	Gd, Ho, GdBi, HoBi
	673	$4 \pm 1$	Gd, Ho, GdBi, HoBi
	823	$4 \pm 1$	Gd, Ho, GdBi, HoBi
	973	$3.5 \pm 0.5$	GdBi, HoBi, $Gd_5Bi_3, Ho_5Bi_3$
	1173	$3.5 \pm 0.5$	$Gd_5Bi_3, Ho_5Bi_3, Gd_{5-x}Ho_xBi_3$
	1373	$3 \pm 0.5$	$Gd_5Bi_3, Ho_5Bi_3, Gd_{5-x}Ho_xBi_3$
	1573	$3 \pm 0.5$	$Gd_5Bi_3, Ho_5Bi_3, Gd_{5-x}Ho_xBi_3$
	1673	$3 \pm 0.5$	$Gd_{5-x}Ho_xBi_3$
$(5-x)Gd + xEr + 3Bi$ $x = 0.5 \div 4.5$	573	$4 \pm 1$	Gd, Er, GdBi, ErBi
	673	$4 \pm 1$	Gd, Er, GdBi, ErBi
	823	$4 \pm 1$	Gd, Er, GdBi, ErBi
	973	$3.5 \pm 0.5$	GdBi, ErBi, $Gd_5Bi_3, Er_5Bi_3,$

1	2	3	4
	1173	3.5±0.5	GdBi, ErBi, Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Er <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> Gd <sub>5-x</sub> Er <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
	1373	3±0.5	Ln <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> ( Ln = Gd, Er ), Gd <sub>5-x</sub> Er <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
	1573	3±0.5	Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Er <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>5-x</sub> Er <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
	1673	3±0.5	Gd <sub>5-x</sub> Er <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
(5-x)Gd + xTm+3Bi x = 0.5÷4.5	573	4±1	Gd, Tm, GdBi, TmBi
	673	4±1	Gd, Tm, GdBi, TmBi
	823	4±1	Gd, Tm, GdBi, TmBi
	973	3.5±0.5	GdBi, TmBi, Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Tm <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>
	1173	3.5±0.5	Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Tm <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>5-x</sub> Tm <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
	1373	3±0.5	Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Tm <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>5-x</sub> Tm <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
	1573	3±0.	Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Tm <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>5-x</sub> Tm <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
	1673	3±0.5	Gd <sub>5-x</sub> Tm <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
(5-x)Gd + xLu+3Bi x = 0.5÷4.5	573	4±1	Gd, Lu, GdBi, LuBi
	673	4±1	Gd, Lu, GdBi, LuBi
	823	4±1	Gd, Lu, GdBi, LuBi
	973	3.5±0.5	GdBi, LuBi Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Lu <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>
	1173	3.5±0.5	Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Lu <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>5-x</sub> Lu <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
	1373	3±0.5	Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Lu <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>5-x</sub> Er <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
	1573	3±0.5	Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Lu <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> , Gd <sub>5-x</sub> Lu <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>
	1673	3±0.5	Gd <sub>5-x</sub> Lu <sub>x</sub> Bi <sub>3</sub>

В диапазоне температур 973-1573 К зафиксировано образование висмутидов Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> и твердых растворов Gd<sub>5-x</sub>Ln<sub>x</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Tb, Dy, Но Er, Tm, Lu; x= 0.5÷4.5). При этом однофазные твёрдые растворы Gd<sub>5-x</sub>Ln<sub>x</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Tb, Dy, Но Er, Tm, Lu; x = 0.5÷4.5) образуются при температуре 1673 К и времени выдержки 3±0.5 ч.

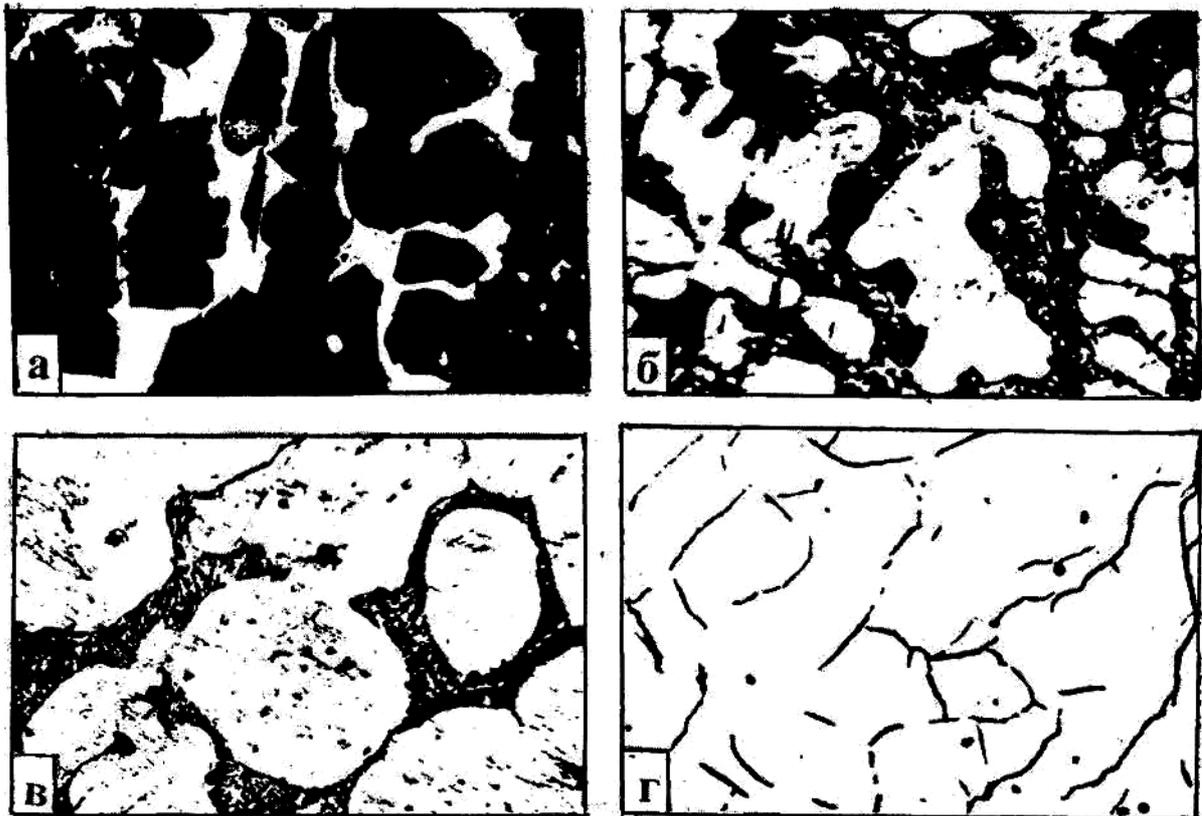
Микроструктурный анализ подтверждает результаты рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом. В качестве примера на рисунке 2.3 приведены фотографии микроструктур продуктов взаимодействия гадолиния, тербия и висмута при образовании твердого раствора  $Gd_3Tb_2Bi_3$ .

Проведенные исследования позволили нам разработать два способа получения твердых растворов систем  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ): непосредственным взаимодействием РЗЭ с висмутом; взаимодействием  $Gd_5Bi_3$  и  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ).

Вторым способом указанные твердые растворы получали взаимодействием предварительно синтезированных  $Gd_5Bi_3$  с  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), (таблицы 2.2). Для этого навеску (массой 10-15 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 и охлаждению со скоростью 80 град./мин. 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 2.18).

Кристаллохимические характеристики синтезированных твердых растворов систем  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) приведены в таблице 2.19.

В приложении, (таблицы 22-29) представлены результаты расчета дифрактограмм некоторых висмутидов и твердых растворов систем  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ).



**Рисунок 2.3** - Микроструктура продуктов взаимодействия гадолиния, тербия с висмутом при температурах 1173 (а), x120, 1373 (б), x120, 1573 (в), x180, 1673 К (г), x110 и времени выдержки  $3.5 \pm 0.5$  ч.

Следует отметить, что полученные твердые растворы  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln=Tb, Dy, Ho; x = 0.5 \div 4.5, y = 0.3 \div 2.7$ ), как новые материалы, подтвержены Малыми патентами Республики Таджикистан [77–79-А], (см. приложения).

**Таблица 2.18** - Оптимальные условия синтеза твёрдых 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, $\pm 50$ 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	$2 \pm 1$	$Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ )

Таблица 2.19 - Кристаллохимические характеристики твердых растворов

Систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ . Сингония ромбическая типа $Y_5Bi_3$ , пр. группа PnmaТвердые растворы	Параметр элементарной ячейки, $\pm 0.0005$ нм			Плотность, кг/м <sup>3</sup>	
	а	в	с	экспер.	расчет.
1	2	3	4	5	6
Система $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$					
$Gd_{4.5}Tb_{0.5}Bi_3$	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
Система $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$					
$Gd_{4.5}Dy_{0.5}Bi_3$	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
$Gd_2Dy_3Bi_3$	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
Система $Gd_5Bi_3 - Ho_5Bi_3$					
$Gd_{4.5}Ho_{0.5}Bi_3$	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

Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5	6
$Gd_3Ho_2Bi_3$	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
$GdHo_4Bi_3$	0.8132	0.9807	1.1787	10203	10188
$Gd_{0.5}Ho_{4.5}Bi_3$	0.8125	0.9835	1.1994	10034	10022
Система $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$					
$Gd_{4.5}Er_{0.5}Bi_3$	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
Система $Gd_5Bi_3 - Tm_5Bi_3$					
$Gd_{4.5}Tm_{0.5}Bi_3$	0.8204	0.9578	1.1880	10096	10092
$Gd_4TmBi_3$	0.8204	0.9576	1.1842	10173	10168
$Gd_{3.5}Tm_{1.5}Bi_3$	0.8182	0.9516	1.1778	10363	10357
$Gd_3Tm_2Bi_3$	0.8186	0.9474	1.1986	10265	10262
$Gd_{2.5}Tm_{2.5}Bi_3$	0.8158	0.9438	1.2066	10313	10310
$Gd_2Tm_3Bi_3$	0.8136	0.9418	1.1972	11212	11208
$Gd_{1.5}Tm_{3.5}Bi_3$	0.8114	0.9376	1.1804	10774	10772
$GdTm_4Bi_3$	0.8102	0.9348	1.1686	10958	10954
$Gd_{0.5}Tm_{4.5}Bi_3$	0.8088	0.9304	1.1644	11112	11110
Система $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$					
$Gd_{4.5}Lu_{0.5}Bi_3$	0.8216	0.9642	1.2642	9432	9428

Продолжение таблицы 2.19

1	2	3	4	5	6
$Gd_4LuBi_3$	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
$GdLu_4Bi_3$	0.8075	0.9736	1.1776	10647	10642
$Gd_{0.5}Lu_{4.5}Bi_3$	0.8062	0.9742	1.1648	10839	10834

### 2.1.7. Синтез сплавов и соединений систем Ln–Bi (Ln=Pr, Nd, Gd, Tb)

Синтез сплавов и соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) проводили методом прямого взаимодействия РЗЭ и висмута в герметизированных тиглях из молибдена следующим образом. Рассчитанные количества исходных компонентов – РЗЭ (Pr, Nd, Gd, Tb) и висмута (массой 10-15 г.) смешивали, спрессовывали и помещали в герметизированный молибденовый тигель. Затем, с целью предотвращения активного взаимодействия РЗЭ с висмутом, тигель с образцом медленно нагревали (со скоростью 10 К/мин) от комнатной до температуры начала взаимодействия компонентов (573-713) К [85]) и при этой температуре выдерживали 2-3 ч. После чего нагревание продолжали со скоростью 20 К/мин. до достижения оптимальной температуры синтеза (таблица 2.20), при которой тигель с веществом выдерживали определенное время и затем охлаждали (со скоростью 20 К/мин) до комнатной температуры. Гомогенность синтезированных сплавов контролировали рентгенофазовым и микроструктурным анализом.

Следует отметить, что фазовый состав полученных нами сплавов данных систем не противоречит диаграммам состояния систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) [48, 54, 60, 62].

Кристаллохимические характеристики синтезированных висмутидов систем  $\text{Ln}_2\text{Bi}$  и  $\text{Ln}_2\text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) приведены в табл. 2.21. Висмутиды  $\text{Ln}_2\text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) кристаллизуются в тетрагональной сингонии, структурном типе  $\text{Ti}_2\text{P}$  и пр. группе  $\text{P4/mcm}$ . Висмутиды  $\text{LnBi}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) кристаллизуются в ромбической сингонии, структурном типе  $\text{LaSb}_2$  и пр. группе  $\text{Immm}$ .

**Таблица 2.20** - Оптимальные условия синтеза и фазовый состав сплавов и соединений систем  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ )

Содержание висмута в сплавах, ат. %	Оптимальная температура синтеза $\pm 10 \text{ K}$	Время выдержки, ч.	Фазовый состав сплавов и соединений
1	2	3	4
Система Pr - Bi			
1-30	1023	2.5±0.5	$\text{Pr}_{\text{ТВ.р.}}$ , $\text{Pr}_2\text{Bi}$
33.3	1373	2.5±0.5	$\text{Pr}_2\text{Bi}$
37.5	1623	3.5±0.5	$\text{Pr}_5\text{Bi}_3$
42.86	1573	3.5 ±0.5	$\text{Pr}_4\text{Bi}_3$
45-50	1573	3.5 ±0.5	$\text{Pr}_4\text{Bi}_3$ , $\text{PrBi}$
50	1573	5±0.5	$\text{PrBi}$
55-60	923	4±0.5	$\text{PrBi}$ , $\text{PrBi}_2$ , $\text{Bi}_{\text{ТВ.р.}}$
66.6	923	4±0.5	$\text{PrBi}_2$
70-99	923	4±1	$\text{PrBi}_2$ , $\text{Bi}_{\text{ТВ.р.}}$
Система Nd - Bi			
1-30	1023	2.5±0.5	$\text{Nd}_{\text{ТВ.р.}}$ , $\text{Nd}_2\text{Bi}$
33.3	1373	2.5±0.5	$\text{Nd}_2\text{Bi}$
37.5	1623	3.5±0.5	$\text{Nd}_5\text{Bi}_3$
42.86	1573	3.5 ±0.5	$\text{Nd}_4\text{Bi}_3$
45-50	1573	3.5 ±0.5	$\text{Nd}_4\text{Bi}_3$ , $\text{NdBi}$
50	1573	5±0.5	$\text{NdBi}$
66.6	923	4±0.5	$\text{NdBi}_2$
70-99	923	4±1	$\text{NdBi}_2$ , $\text{Bi}_{\text{ТВ.р.}}$

Продолжение таблицы 2.20

1	2	3	4
Система Gd - Bi			
1-30	1273	2±0.5	Gd <sub>ТВ.р.</sub> , Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>
37.5	1623	2.5±0.5	Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>
42.86	1723	4±0.5	Gd <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>
45-50	1723	4±0.5	Gd <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> , GdBi
50	1723	6±0.5	GdBi
50-60	1673	3.5 ±0.5	GdBi, GdBi <sub>2</sub> , Bi <sub>ТВ.р.</sub>
65-99	1123	4±0.5	GdBi, GdBi <sub>2</sub> , Bi <sub>ТВ.р.</sub>
85-99	1023	4±0.5	GdBi, GdBi <sub>2</sub> , Bi <sub>ТВ.р.</sub>
Система Tb - Bi			
1-30	1423	2.5±0.5	Tb <sub>ТВ.р.</sub> , α-Tb <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>
37.5	1623	3±0.5	α-Tb <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>
42.86	1723	4.5±0.5	Tb <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>
45-50	1723	4±0.5	Tb <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub> , TbBi,
50	1723	5±0.5	TbBi
50-60	1673	5 ±0.5	TbBi, Bi <sub>ТВ.р.</sub>
65-99	1073	4±0.5	TbBi, Bi <sub>ТВ.р.</sub>
85-99	923	4±0.5	TbBi, Bi <sub>ТВ.р.</sub>

**Таблица 2.21** - Кристаллохимические характеристики висмутидов систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd)

Висмутиды	Параметр элементарной ячейки, ±0.0005 нм			Плотность, кг/м <sup>3</sup>		Микротвердость, МПа
	а	в	с	экспер.	расчет.	
Pr <sub>2</sub> Bi	0.4602		1.7988	8548	8554	2150
Nd <sub>2</sub> Bi	0.4542		1.7872	8878	8880	2100
PrBi <sub>2</sub>	0.6512	1.3022	1.1821	7398	7403	1160
NdBi <sub>2</sub>	0.6470	1.2982	1.1864	74	7492	1170

Кристаллохимические характеристики остальных висмутидов систем Ln – Bi типа Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> и LnBi (Ln = Pr, Nd) представлены в таблице 2.2.

## **2.2. Методы физико-химических исследований**

### **2.2.1. Дифференциальный термический анализ (ДТА)**

Дифференциальный термический анализ сплавов и соединений проводили на установке ВДТА-8МЗ (модернизированный вариант установки ВДТА-8МЗ [255]) в среде гелия марки ВЧ (Ту-51-681-75), содержание газа 99.985 об. %.

Термограммы записывают в координатах «температура образца -разность температур образца и эталона». В качестве регистрирующего прибора использовали самопишущий потенциометр типа ПДС-021М. Линейное повышение и понижение температуры печи осуществляли электронным программным устройством ВРТ-2 или Р 133.

Градуировку термопар производили по точкам плавления эталонов из особо чистых металлов и оксида: Sn – 504.8; Bi – 544.3; Pb -600.5; Zn -692.3; Sb-903.5; Cu -1356; Fe -1812; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2315 К [256-258]. Точность измерения температуры составляла ±1% от измеряемой величины.

Градуировку термопар и термический анализ образцов проводили в одинаковых условиях (одинаковых скоростях нагрева и охлаждения, масс образцов, давления гелия и т. д.).

В процессе исследования нами были приняты во внимание методические особенности проведения термического анализа, приведенных в [258, 259].

Скорость нагрева образцов составляла (10, 20, 40, 80) К/мин, давления гелия в камере (2.02-3.03) · 10<sup>5</sup> Па. Образцы для анализа готовили в виде таблеток прессованием порошков антимонидов, висмутидов и твердых растворов, которых затем помещали в молибденовые герметизированные тигли. Масса образцов составляла (1.5-2) г.

### **2.2.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)**

РФА сплавов проводили на дифрактометре «ДРОН – 2» с использованием отфильтрованного (фильтр –Ni) CuK<sub>α</sub> излучения. Перед съемкой порошок образца тонким слоем наносили на предметное стекло, слегка смазанное вазелином. Скорость съемки дифрактограмм составляла 30

угловых секунд в минуту. Дифрактограммы были прописаны в брэгговских углах с отметками через 0,1 град. Точность определения  $\theta$  составляла 0.02-0.05 град. При необходимости более точного нахождения положение рефлекса на дифрактограмме, применяли съемку с эталоном (NaCl или Al), а также съемку с меньшей скоростью и большой разверткой.

Межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$ , отвечающие отдельным углам  $\theta$ , находили по таблицам [260]. Погрешность в определении значений параметра элементарной ячейки составляла  $\pm 0.0005$  нм.

### 2.2.3. Микроструктурный анализ и измерение микротвердости

МСА подвергали как литые, так и отожженные образцы. Шлифы для исследования полировали алмазной пастой АСМ 28/20-АСМ 2/1, нанесенной на нейлоновую ткань. Для выявления структуры и снятия наклепа поверхность шлифов травили экспозицией на воздухе, либо химическим травителем. Нами были подобраны следующие травители: а) 1%-ный раствор концентрированной  $\text{HNO}_3$  в спирте; б) 0.5 об. %  $\text{HCl}$  + 1 об. %  $\text{HNO}_3$  в спирте.

Микроструктуру шлифов изучали на микроскопе «НЕОФОТ-21» в отраженном и поляризованном свете.

Микротвердость шлифов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 по стандартной методике. При этом учитывались методические особенности по измерению микротвердости, описанных в [261-263]. 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 [264]:

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

где:  $\rho_{\text{рент.}}$  – рентгеновская плотность,  $\text{кг/м}^3$ ;

$N$  – число формульных единиц в элементарной ячейке;

$M$  – молекулярная масса, кг;

$N_A$  – число Авогадро;  $V$  – объем элементарной ячейки,  $\text{м}^3$ .

### **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 [рисунок 2.4], сконструированной с нашим участием в данной работе.

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 тоководы (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 создается пружиной (7). WRe (5%) ветвь термопар в этой установке используется как потенциометрические 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:

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

где:  $\rho$  – удельное электросопротивление,  $\text{Ом} \cdot \text{м}$

$U$  – падение напряжения, мкВ;

$I$  – ток, проходящий через образец, мА;

$S$  – площадь образца,  $\text{м}^2$ ;

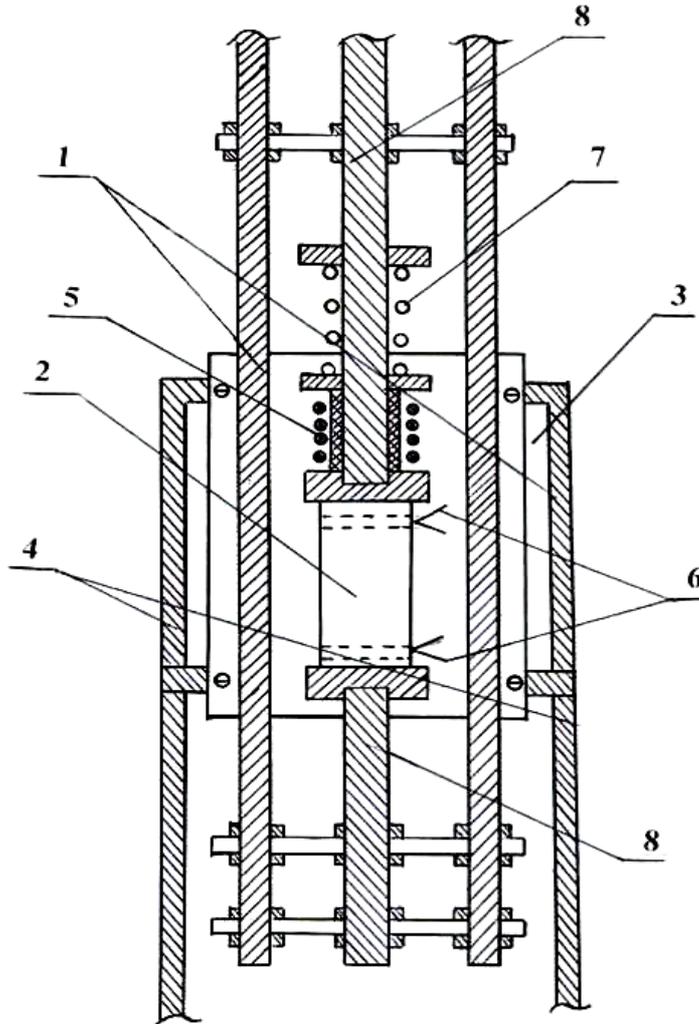
$L$  – расстояние между зондами, м.

Электропроводность рассчитывали по формуле:

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

где  $\sigma$  – электропроводность,  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

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



**Рисунок 2.4** - Установка для измерения удельного электросопротивления и термо-э.д.с. (Пояснения в тексте)

Коэффициент термо-э.д.с. рассчитывали по формуле:

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

где  $\alpha$  - коэффициент термо-э.д.с., мкВ/град;  $\Delta U$  – разность потенциалов на образце относительно одноименных ветвей термопар, мкВ;  $\Delta T$  - разность температур, К.

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

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

Магнитную восприимчивость твердых растворов, антимонидов и висмутидов РЗЭ исследовали на установке, приведенной в [249]. В основу измерения положен принцип маятниковых весов.

Измерения магнитной восприимчивости проводили в вакууме 0.0133 Па и в магнитных полях 159-238.7 кА/м, в диапазоне температур 298-773 К.

Температуру образца в диапазоне температур 298-800 К измеряли компенсационным методом платино- платинородиевой термпарой.

Удельную магнитную восприимчивость определяли относительным методом по формуле [265].

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

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

$\chi_o$  – 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;  $\chi_m$  – 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 СИСТЕМ  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) И  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) [1–3, 9–12, 18–24, 49–52, 60-A]**

**3.1. Результаты исследования диаграмм состояния**

Диаграммы состояния систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) исследовали методами ДТА, РФА и МСА. Помимо этого, для уточнения диаграмм состояния, были изучены концентрационные зависимости некоторых физических свойств (удельного электросопротивления, термо-э.д.с. и микротвердости) твердых растворов, образующихся в данных системах.

**3.1.1. Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Pr_4Sb_3$**

Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Pr_4Sb_3$ , построенная по совокупности данных физико-химического анализа сплавов, приведена на рисунке 3.1.

Система  $Gd_4Sb_3 - Pr_4Sb_3$  характеризуется образованием в ней непрерывного ряда твердых растворов с общей формулой  $Gd_{4-x}Pr_xSb_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ), плавящихся инконгруэнтно.  $Pr_4Sb_3$  (при  $1983 \pm 20$  К) и  $Gd_4Sb_3$  (при  $2053 \pm 20$  К) также плавятся инконгруэнтно, что не противоречит результатам работ [5, 14].

РФА твердых растворов  $Gd_{4-x}Pr_xSb_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) показал, что они изоструктурны с антимонидами  $Gd_4Sb_3$ ,  $Pr_4Sb_3$  и кристаллизуются в кубической сингонии типа анти- $Th_3P_4$  (Глава 2, таблицы 2.2 и 2.6).

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов  $Gd_{4-x}Pr_xSb_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) при комнатной температуре (рисунок 3.2. а, б) коррелируют с диаграммой состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Pr_4Sb_3$ , поскольку на кривых концентрационных

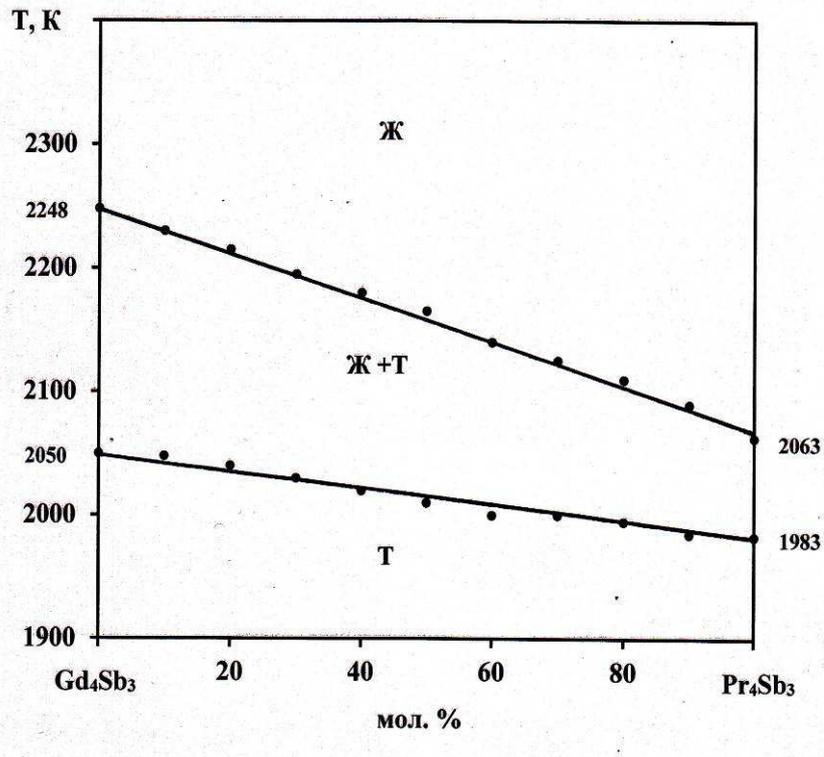


Рисунок 3.1 - Диаграмма состояния системы Gd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> - Pr<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>

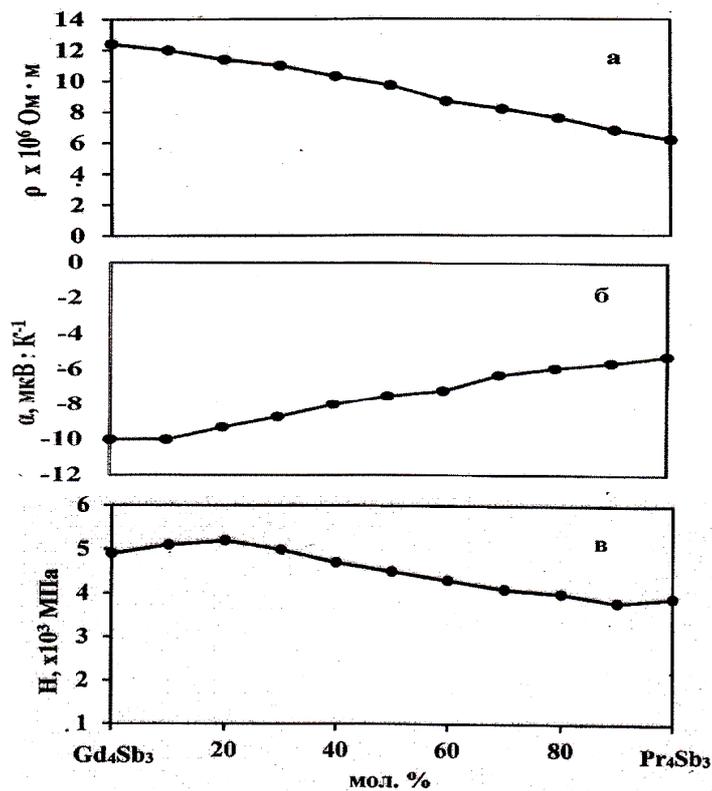


Рисунок 3.2 - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с (б) и микротвердости (в) твердых растворов системы Gd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> - Pr<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, при 298 К

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

Результаты исследования электрофизических свойств указывают на металлический характер проводимости твердых растворов  $Gd_{4-x}Pr_xSb_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ). В диапазоне концентраций 0-100 мол. %  $Pr_4Sb_3$  удельное электросопротивление твердых растворов изменяется в пределах  $(6.2 \div 12.2) \cdot 10^{-6}$  Ом · м, а термо-э.д.с. в пределах  $(-5.3) \div (-10)$  мкВ/К.

Концентрационная зависимость микротвердости твердых растворов (рисунок 3.2. в.) описывается кривой с максимумом, приходящий на твердый раствор, содержащий 20 мол. %  $Pr_4Sb_3$  ( $Gd_{3.2}Pr_{0.8}Sb_3$ ).

### 3.1.2. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Nd_4Sb_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Nd_4Sb_3$ , построенная по совокупности ДТА, РФА и МСА анализов, представлена на рисунке 3.3.

Видно, что эта диаграмма состояния качественно не отличается от диаграммы состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Pr_4Sb_3$ .  $Nd_4Sb_3$  при  $1994 \pm 20$  К, как и  $Gd_4Sb_3$ , плавится инконгруэнтно, что согласуется с данными [7].

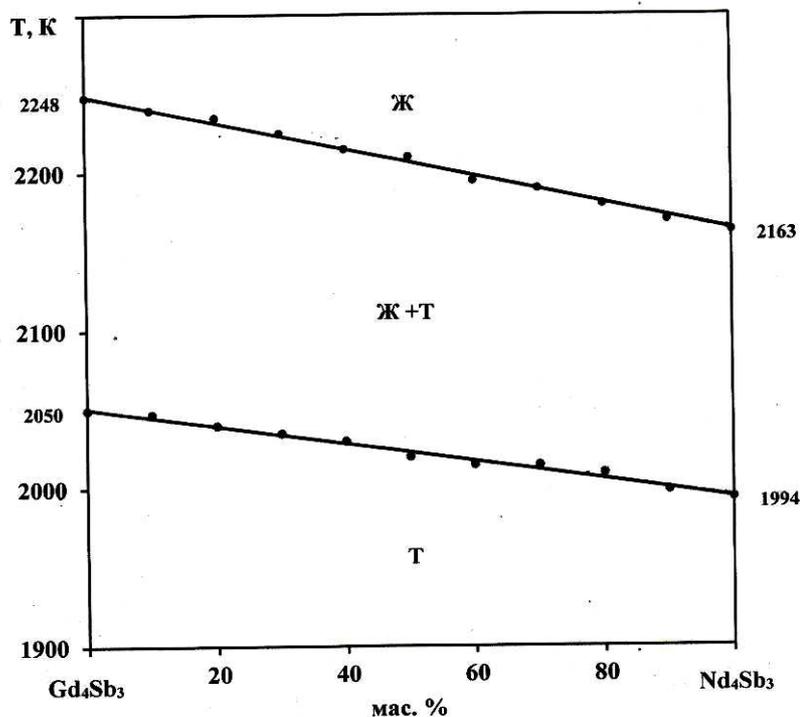
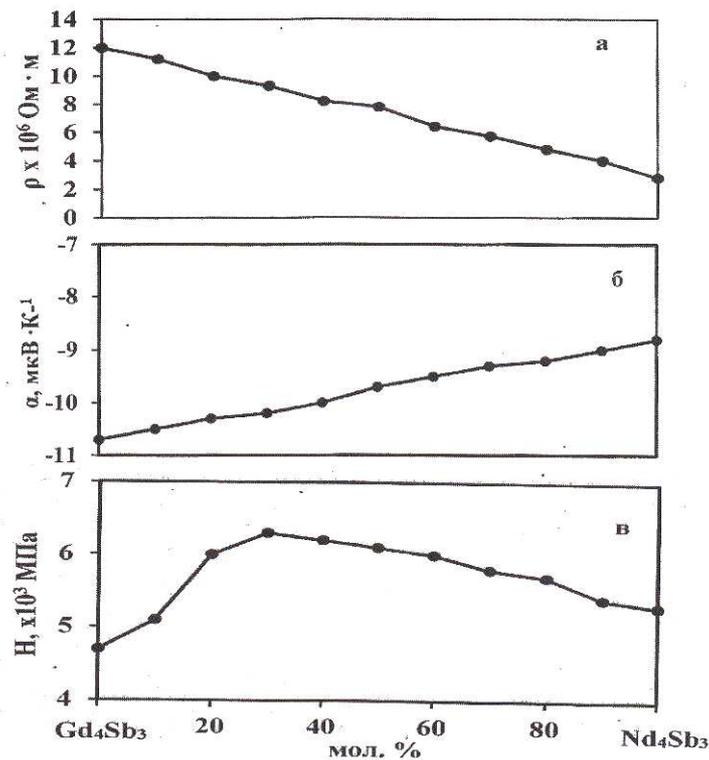


Рисунок 3.3 - Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Nd_4Sb_3$

По данным ДТА и РФА в системе  $Gd_4Sb_3 - Nd_4Sb_3$  образуются твердые растворы  $Gd_{4-x}Nd_xSb_3$ , плавящиеся инконгруэнтно и кристаллизующиеся в кубической сингонии типа анти- $Th_3P_4$  (Глава 2, таблицы 2.2 и 2.6).

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов  $Gd_{4-x}Nd_xSb_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) при комнатной температуре (рисунок 3.4. а, б) во всем исследованном диапазоне концентраций изменяются почти линейно, что коррелирует с диаграммой состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Nd_4Sb_3$ . При этом следует отметить, что отклонение некоторых значений удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов определенного состава от прямолинейной зависимости можно объяснить влиянием кристаллографической анизотропии или погрешностью измерений.



**Рисунок 3.4** - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с (б) и микротвердости (в) твердых растворов системы  $Gd_4Sb_3 - Nd_4Sb_3$ , при 298 К

Удельное электросопротивление и термо-э.д.с. твердых растворов в диапазоне концентраций 0-100 мол %  $\text{Nd}_4\text{Sb}_3$  изменяется в пределах  $(3.2 \div 11.8) \cdot 10^6$  Ом·м и  $(-8.8) \div (-10,7)$  мкВ/К.

Кривая концентрационной зависимости микротвердости твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Sb}_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) при комнатной температуре (рисунок 3.4, в.) описывается максимумом, приходящий на твердый раствор, содержащий 25 мол. %  $\text{Nd}_4\text{Sb}_3$ .

### 3.1.3. Диаграмма состояния системы $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Tb}_4\text{Sb}_3$

Диаграмма состояния системы  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Tb}_4\text{Sb}_3$  приведена на рисунке 3.5.

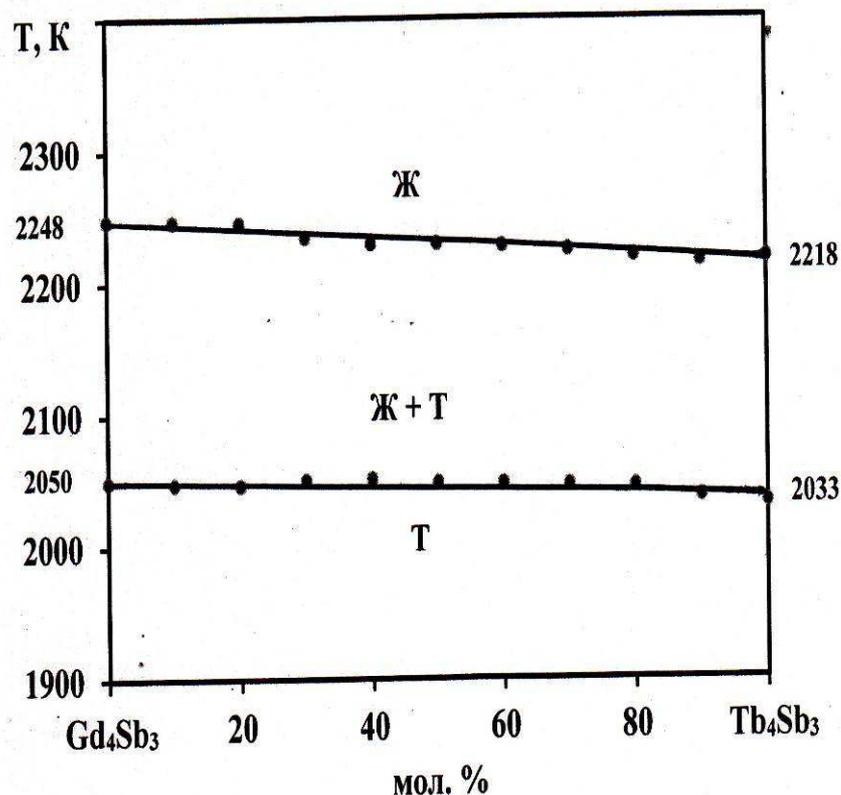
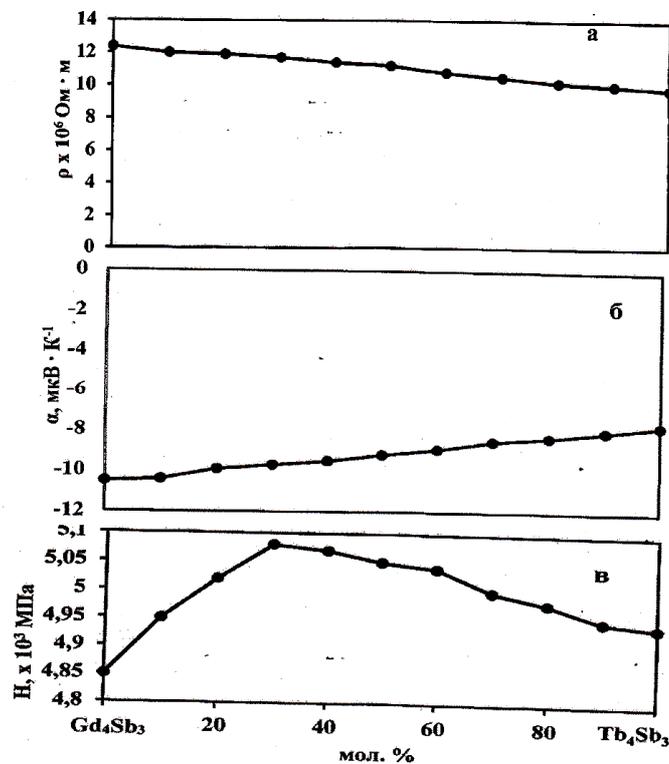


Рисунок 3.5 - Диаграмма состояния системы  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Tb}_4\text{Sb}_3$

Данная система качественно не отличается от выше рассмотренных систем  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ). Во всем диапазоне концентраций образуется непрерывный ряд твердых растворов с общей формулой  $\text{Gd}_{4-x}\text{Tb}_x\text{Sb}_3$ . Твердые растворы  $\text{Gd}_{4-x}\text{Tb}_x\text{Sb}_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) изоструктурны с

твердыми растворами систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) и кристаллизуются в кубической сингонии типа анти- $Th_3P_4$  (Глава 2, таблицы 2.2 и 2.6).

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с твердых растворов  $Gd_{4-x}Tb_xSb_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ), при комнатной температуре (рисунок 3.6. а, б.) коррелируют с диаграммой  $Gd_4Sb_3 - Tb_4Sb_3$  и качественно не отличаются от аналогичных зависимостей свойств твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ).



**Рисунок 3.6** - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с (б) и микротвердости (в) твердых растворов системы  $Gd_4Sb_3 - Tb_4Sb_3$ , при 298 К

Удельное электросопротивление твердых растворов  $Gd_{4-x}Tb_xSb_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) в диапазоне концентраций 0-100 мол %  $Tb_4Sb_3$  изменяется в пределах  $(9.8 \div 11.9) \cdot 10^{-6}$  Ом·м, а термо-э.д.с.  $(-7.6) \div (-9.8)$  мкВ/К.

Максимальное изменение микротвердости испытывает твердый раствор  $Gd_{2.6}Tb_{1.4}Sb_3$ , содержащий 35 мол. %  $Tb_4Sb_3$ .

### 3.1.4. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$  показана на рисунке 3.7.

Диаграмма  $Gd_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$  качественно не отличается от трех предыдущих диаграмм -  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ). В системе образуется не прерывный ряд твердых растворов с общей формулой  $Gd_{4-x}Dy_xSb_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ), изоструктурных с твердыми растворами систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ), (Глава 2, таблицы 2.2 и 2.6).

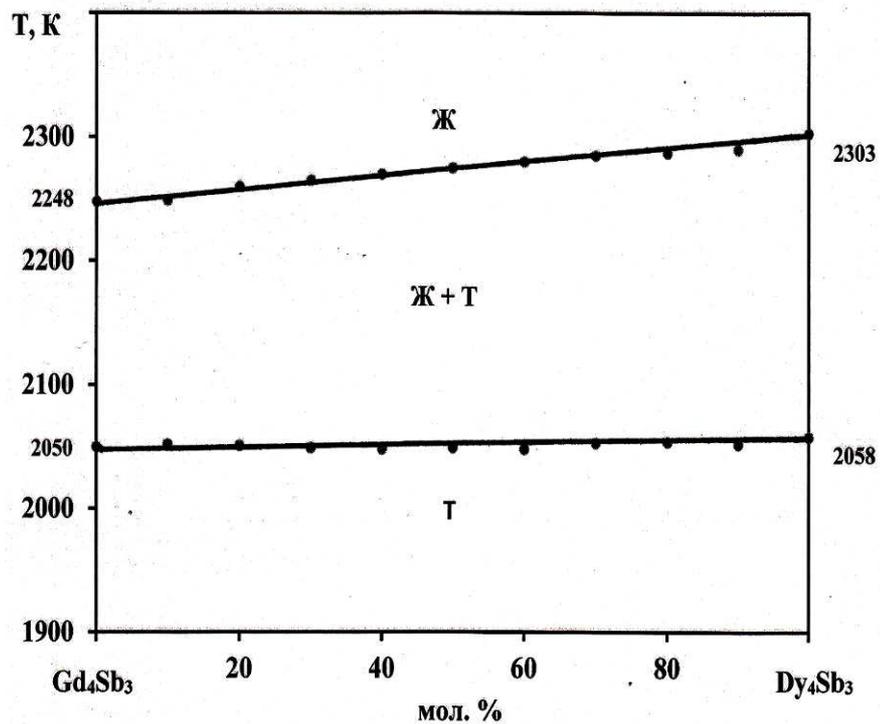
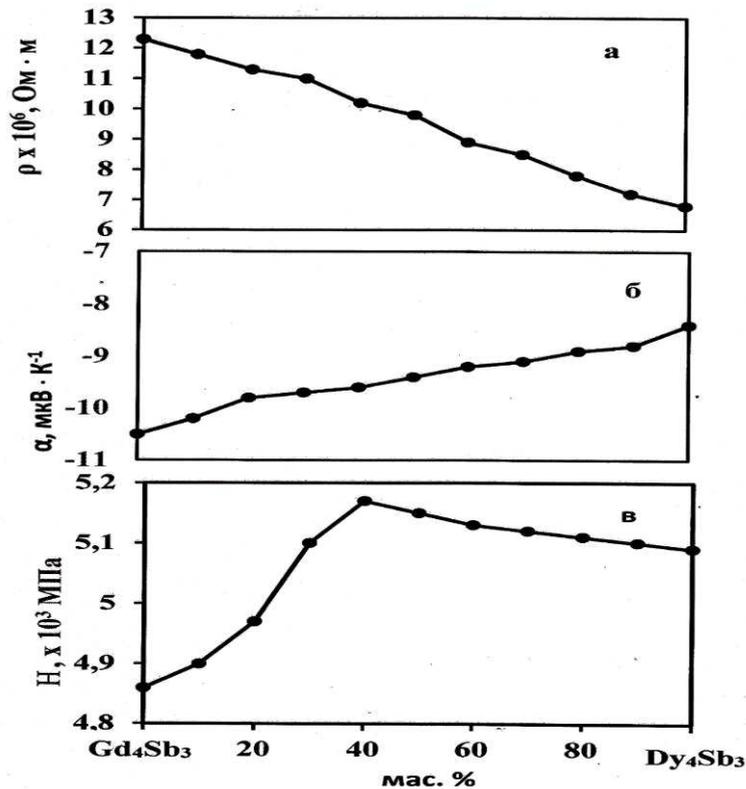


Рисунок 3.7 - Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления, термо-э.д.с и микротвердости твердых растворов  $Gd_{4-x}Dy_xSb_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ), при комнатной температуре приведены на рисунке 3.8. а, б, в., которые коррелируют с диаграммой  $Gd_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$  и качественно не отличаются от аналогичных зависимостей свойств твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ).

Удельное электросопротивление твердых растворов  $Gd_{4-x}Dy_xSb_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) изменяется в пределах  $(6.5 \div 12.2) \cdot 10^{-6}$  Ом·м, а термо-э.д.с.  $(-8,4) \div (-12,2)$  мкВ/К.



**Рисунок 3.8** - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с (б) и микротвердости (в) твердых растворов системы  $Gd_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ , при 298 К

### 3.1.5. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Yb_4Sb_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Yb_4Sb_3$  представлена на рисунке 3.9.

В данной системе также образуется ряд непрерывных твердых растворов  $Gd_{4-x}Yb_xSb_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) изоструктурных с твердыми растворами систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy$ ), (Глава 2, таблица. 2.6).  $Yb_4Sb_3$ , в отличие от других антимонидов РЗЭ такого же состава, при  $1948 \pm 20$  К плавится конгруэнтно.

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления, термо-э.д.с. и микротвердости твердых растворов (рисунок 3.10, а, б, в.) качественно не отличаются от таковых для твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy$ ). При этом удельное электросопротивление и термо-э.д.с. твердых растворов  $Gd_{4-x}Yb_xSb_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) составляет  $(2.2 \div 12.0) \cdot 10^{-6}$  Ом·м и  $(-7.4) \div (-10,2)$  мкВ/К соответственно.

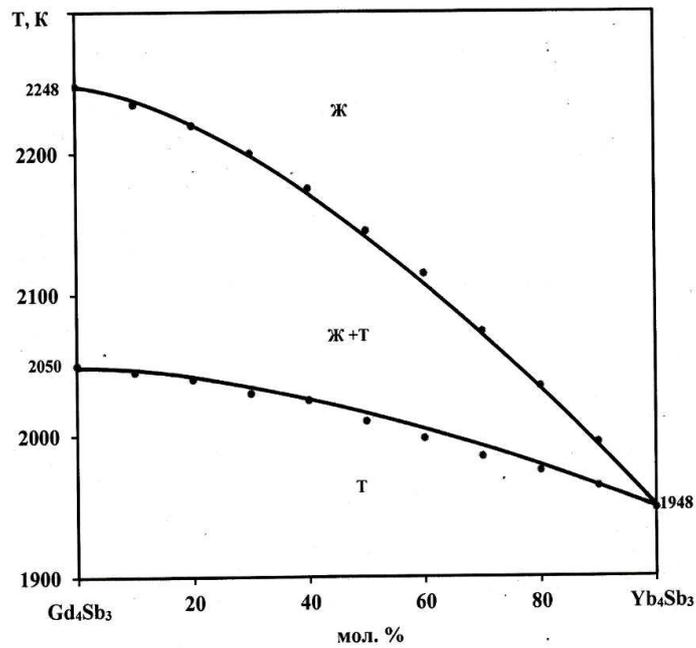


Рисунок 3.9 - Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Yb_4Sb_3$

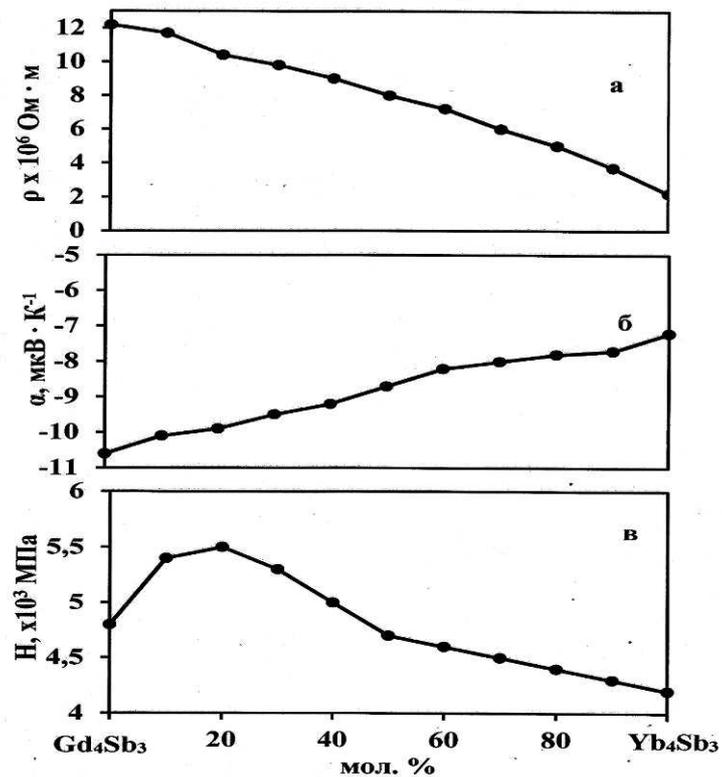


Рисунок 3.10 - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с (б) и микротвердости (в) твердых растворов системы  $Gd_4Sb_3 - Yb_4Sb_3$ , при 298 К

Максимальное значение микротвердости показывает твердый раствор  $Gd_{3,2}Yb_{0,8}Sb_3$  (20 мол. %  $Yb_4Sb_3$ ).

### 3.1.6. Диаграмма состояния системы $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$

Данная диаграмма состояния качественно не отличается от всех выше рассмотренных диаграмм (рисунок 3.11.). В системе также образуется ряд непрерывных твердых растворов  $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) изоструктурных с твердыми растворами систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) (Глава 2, таблица 2.6).

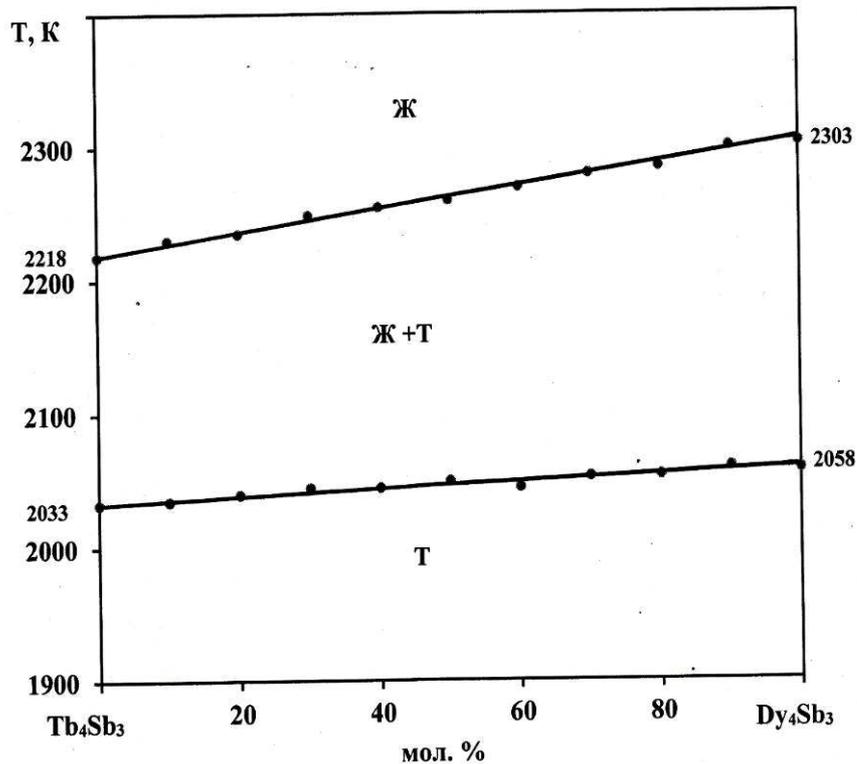
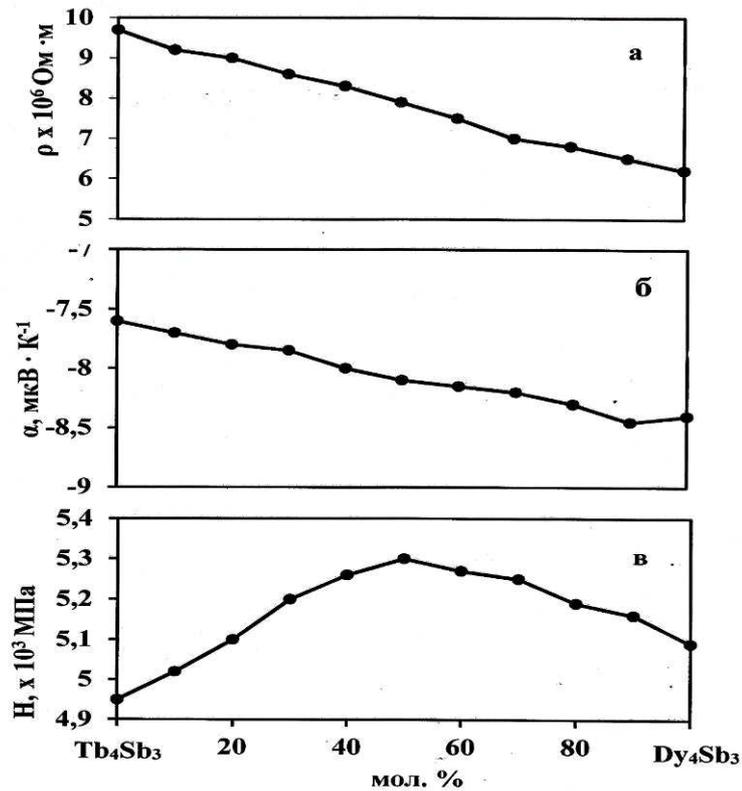


Рисунок 3.11- Диаграмма состояния системы  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления, термо-э.д.с. и микротвердости (рисунок 3.12, а, б, в) коррелируют с диаграммой состояния  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ . Удельное электросопротивление и термо-э.д.с. твердых растворов  $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) составляет  $(6.4 \div 9.7) \cdot 10^{-6}$  Ом·м и  $(-7.6) \div (-8.4)$  мкВ/К, соответственно. Максимальное значение микротвердости проявляет твердый раствор, содержащий 45 мол. %  $Dy_4Sb_3$  (рисунок 3.12, в.).



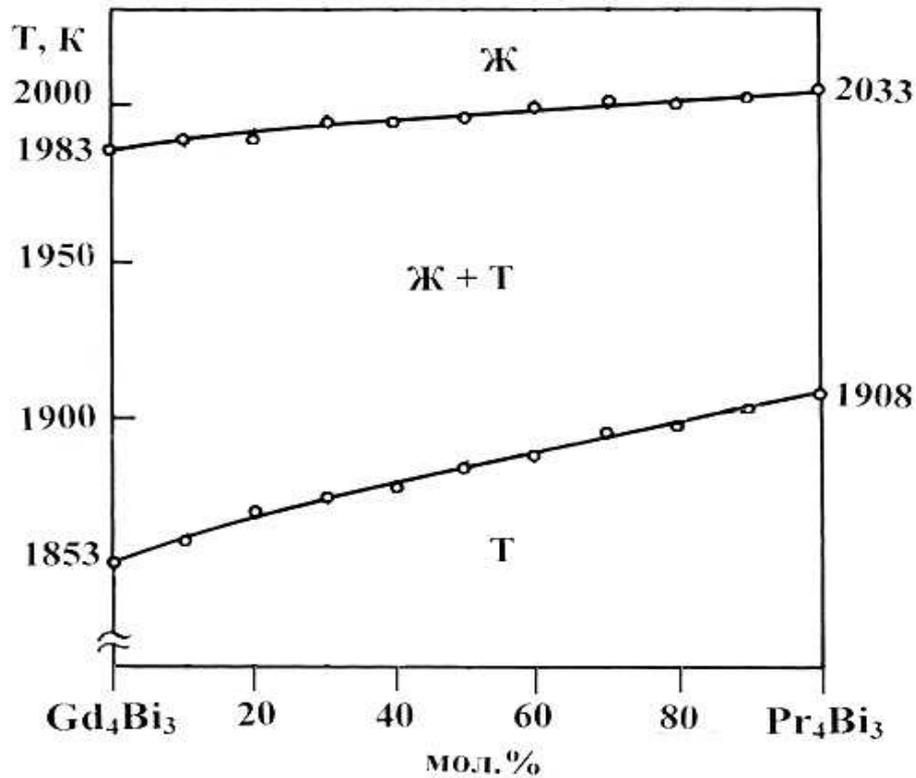
**Рисунок 3.12** - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с (б) и микротвердости (в) твердых растворов системы  $Tb_4Sb_3$ - $Dy_4Sb_3$ , при 298 К

### 3.2. Диаграммы состояния систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ )

#### 3.2.1 Диаграмма состояния системы $Gd_4Bi_3 - Pr_4Bi_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_4Bi_3 - Pr_4Bi_3$ , построенная по совокупности экспериментальных данных сплавов, представлена на рисунке 3.13. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов с общей формулой  $Gd_{4-x}Pr_xBi_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ), плавящихся, как и исходные компоненты -  $Gd_4Bi_3$ ,  $Pr_4Bi_3$ , инконгруэнтно.

Рентгенофазовый анализ показал, что твердые растворы  $Gd_{4-x}Pr_xBi_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) изоструктурны с висмутидами  $Gd_4Bi_3$ ,  $Pr_4Bi_3$  и кристаллизуются в кубической сингонии (Глава 2, таблица 2.6).

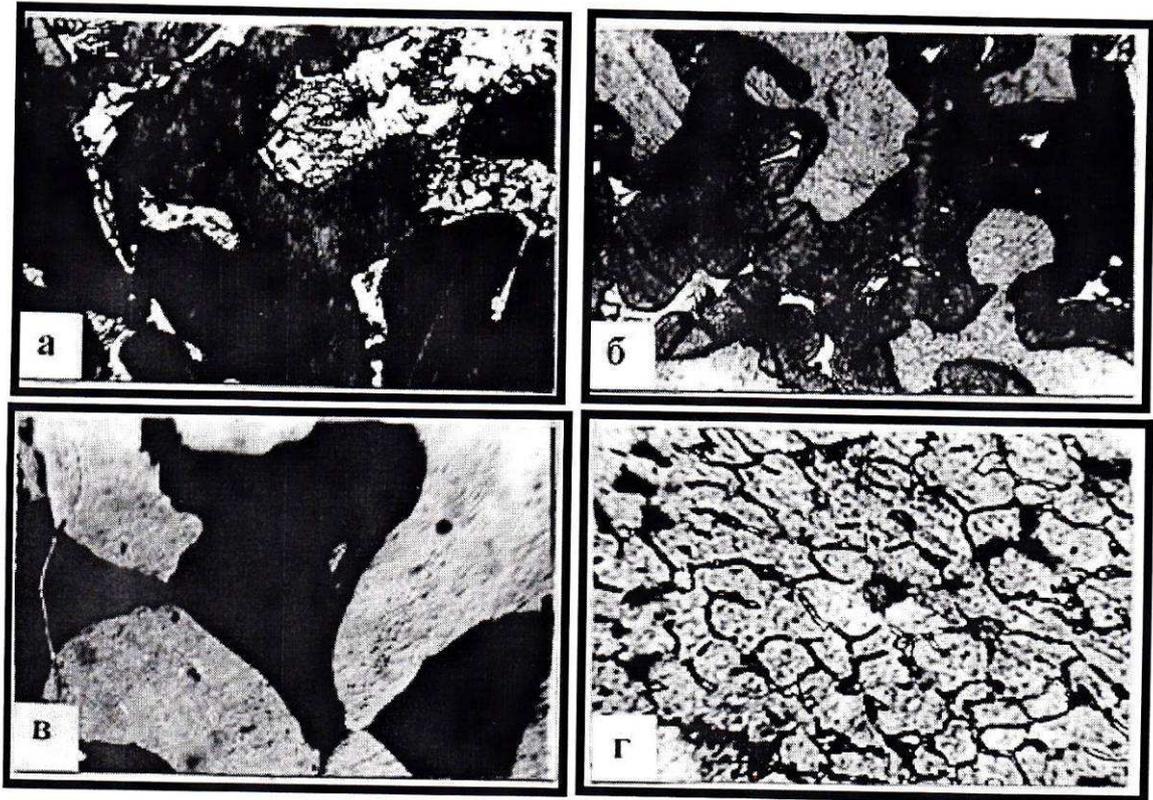


**Рисунок 3.13** - Диаграмма состояния системы  $Gd_4Bi_3 - Pr_4Bi_3$

Микроструктурный анализ твердых растворов подтвердил результаты рентгенофазового анализа. Все синтезированные твердые растворы  $Gd_{4-x}Pr_xBi_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) представляли собой однофазные образцы.

Установлено, что степень гомогенизации как отожженных, так и плавленных твердых растворов существенно зависит от температуры и времени выдержки. Так, например, микроструктура образца твердого раствора  $Gd_{2.4}Pr_{1.6}Bi_3$  (40 мол. %  $Pr_4Bi_3$ ), выдержанного при температуре 1373 К в течение 1, 2 и 3 часов, многофазна (рисунок 3.14, а, б, в). Темная составляющая -  $Pr_4Bi_3$  и  $Gd_4Bi_3$ , а светлая - твердый раствор  $Gd_{2.4}Pr_{1.6}Bi_3$ . Однофазность этого твердого раствора достигается при 1573 К и времени выдержки  $4 \pm 0.5$  часа (рисунок 3.14, г).

Следует отметить, что для всех изученных систем имеет место аналогичная зависимость степени гомогенизации твердых растворов от температуры и времени выдержки.  $Gd_{4-x}Pr_xBi_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) коррелируют с диаграммой состояния системы  $Gd_4Bi_3 - Pr_4Bi_3$ .



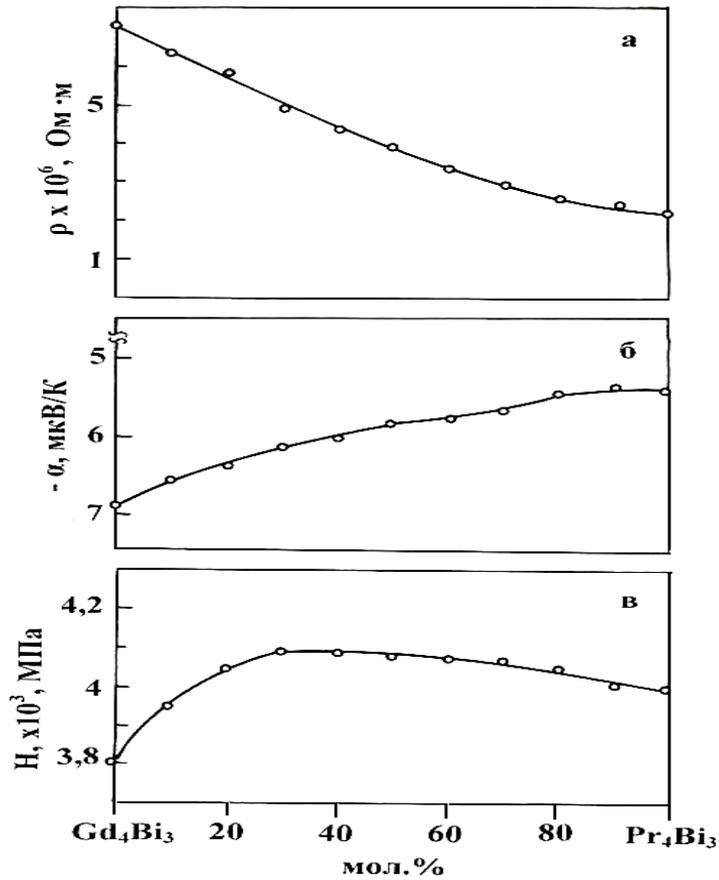
**Рисунок 3.14** -Микроструктура твердого раствора  $Gd_{2.4}Pr_{1.6}Bi_3$  (40 мол. %  $Pr_4Bi_3$ ), выдержанного при температуре 1573 К в течение: а-1, х80, б-2, х105, в-3, х210, г-4 часа, х60

Удельное электросопротивление и термо-э.д.с твердых растворов  $Gd_{4-x}Pr_xBi_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) составляет  $(2.2 \div 7.0) \cdot 10^{-6}$  Ом·м и  $(-4.8) \div (-7.2)$  мкВ/К, соответственно.

Максимальное значение микротвердости приходится на твердый раствор, содержащий 30 мол. %  $Pr_4Bi_3$  ( $Gd_{2.8}Pr_{1.2}Bi_3$ ), рисунок 3.15, в.

### 3.2.2. Диаграмма состояния системы $Gd_4Bi_3 - Nd_4Bi_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_4Bi_3 - Nd_4Bi_3$ , построенная по совокупности данных ДТА, РФА и МСА, представлена на рисунке 3.16. Как видно, эта диаграмма состояния качественно не отличается от диаграмма состояния системы  $Gd_4Bi_3 - Pr_4Bi_3$ .



**Рисунок 3.15-** Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с (б) и микротвердости (в) твердых растворов системы  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Pr}_4\text{Bi}_3$ , при 298 К

По данным ДТА и РФА и МСА в системе  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Nd}_4\text{Bi}_3$  образуются твердые растворы  $\text{Gd}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Bi}_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ), плавящихся инконгруэнтно и кристаллизующихся в кубической сингонии (Глава. 2. таблица 2.6).

Концентрационная зависимость удельного электросопротивления и термо- э.д.с. твердых растворов (рисунок 3.17, а, б, в) изменяется линейно, а микротвердость описывается кривой с максимумом, приходящий на твердый раствор, содержащий 40 мол. %  $\text{Nd}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Gd}_{2.8}\text{Nd}_{1.2}\text{Bi}_3$ ).

Удельное электросопротивление и термо-э.д.с твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Nd}_x\text{Bi}_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) составляет  $(1.5 \div 7.0) \cdot 10^{-6}$  Ом·м и  $(-6.8) \div (-7.2)$  мкВ/К.

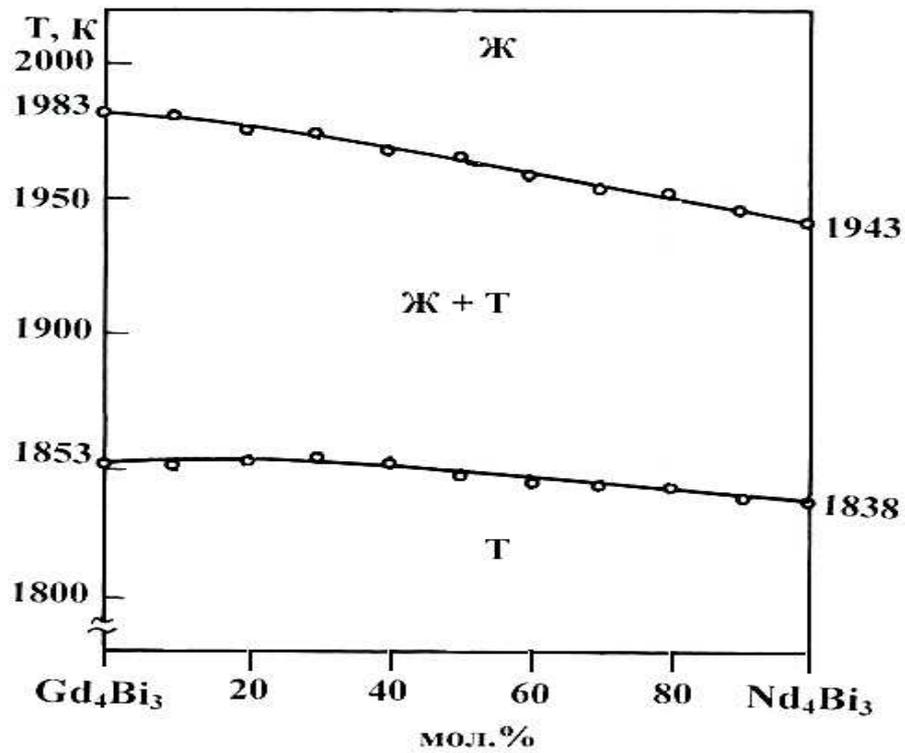


Рисунок 3.16 - Диаграмма состояния системы  $Gd_4Bi_3 - Nd_4Bi_3$

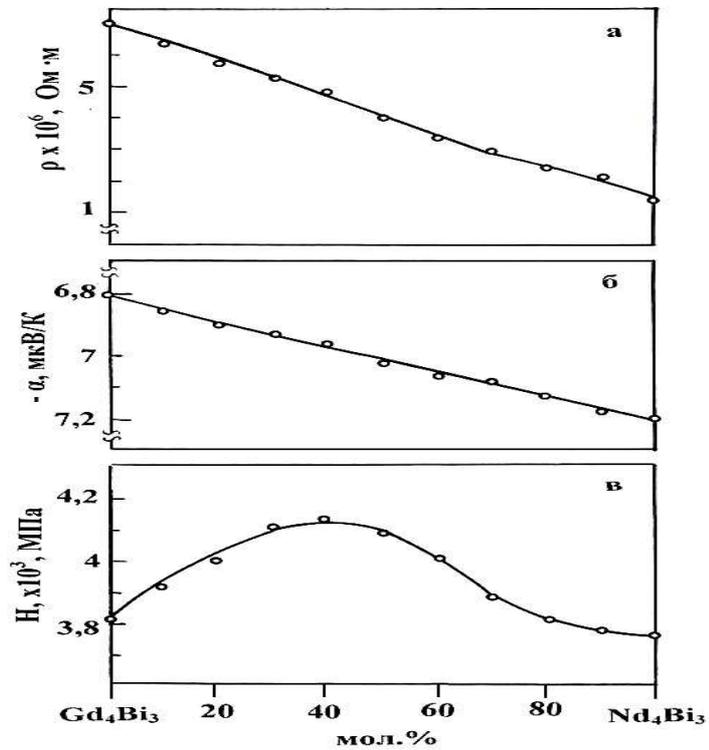


Рисунок 3.17 - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с (б) и микротвердости (в) твердых растворов системы  $Gd_4Bi_3 - Nd_4Bi_3$ , при 298 К

### 3.2.3. Диаграмма состояния системы $Gd_4Bi_3 - Tb_4Bi_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_4Bi_3 - Tb_4Bi_3$  приведена на рисунке 3.18. Данная система качественно не отличается от двух выше рассмотренных диаграмм -  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ). Во всем диапазоне концентраций образуются непрерывный ряд твердых растворов с общей формулой  $Gd_{4-x}Tb_xBi_3$ . Твердые растворы  $Gd_{4-x}Tb_xBi_3$  изоструктурны с твердыми растворами систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) и кристаллизуются в кубической сингонии (Глава 2, таблице 2.6).

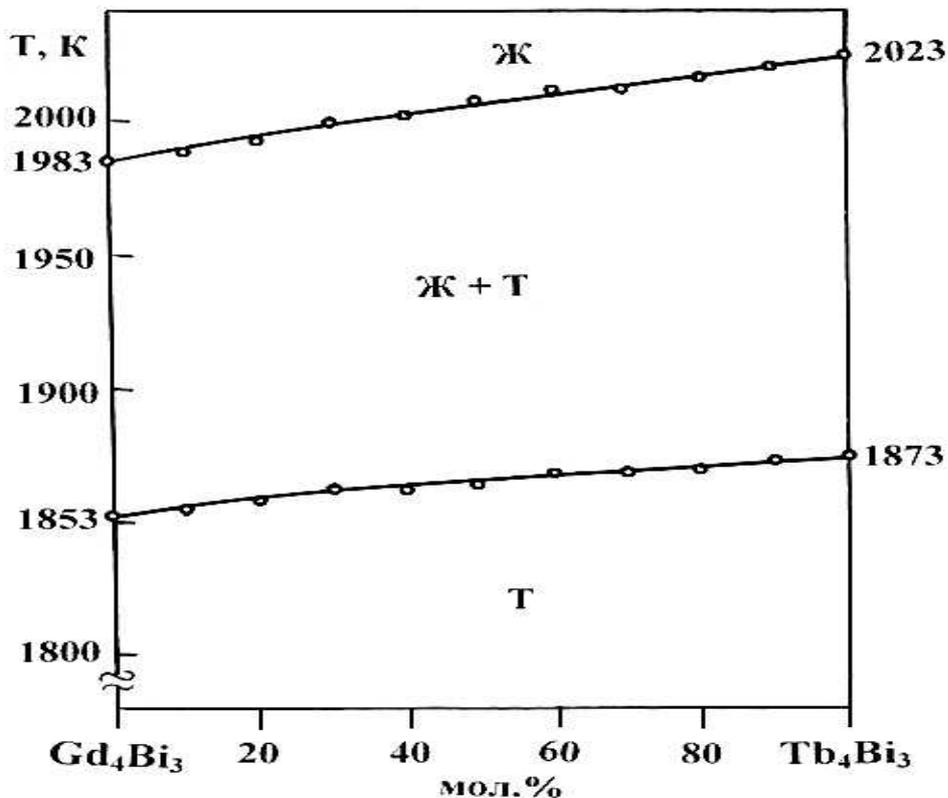
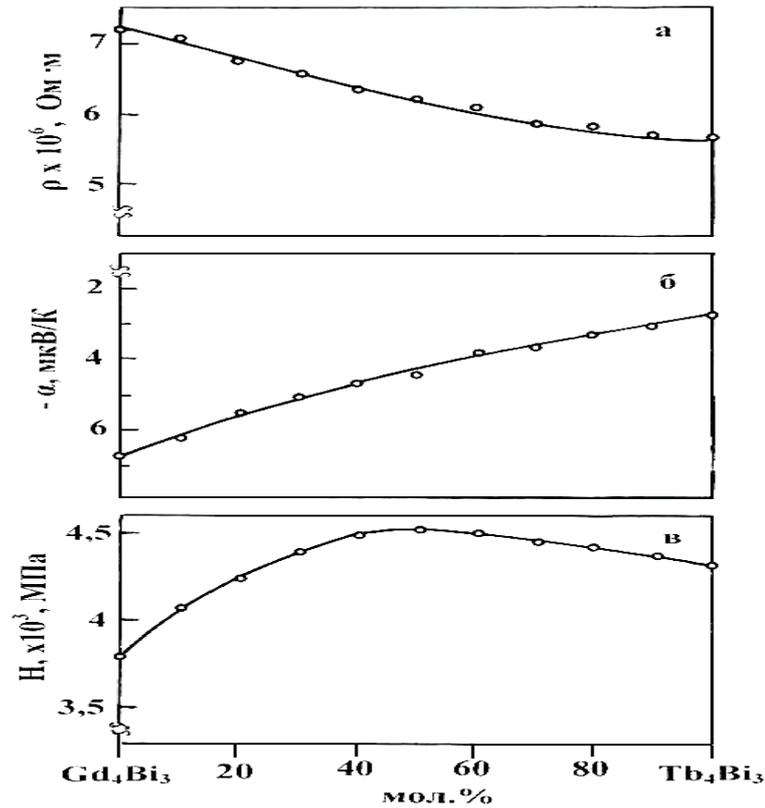


Рисунок 3.18 -Диаграмма состояния системы  $Gd_4Bi_3 - Tb_4Bi_3$

Удельное электросопротивление и термо-э.д.с твердых растворов  $Gd_{4-x}Tb_xBi_3$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) составляет  $(5.8 \div 7.0) \cdot 10^{-6}$  Ом·м и  $(-2.5) \div (-7.2)$  мкВ/К, (рисунок 3.19, а, б).

Максимальное изменение микротвердости испытывает твердый раствор, содержащий 35 мол. %  $Tb_4Bi_3$  (рисунок 3.19, в).



**Рисунок 3.19** - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с (б) и микротвердости (в) твердых растворов системы  $Gd_4Bi_3 - Tb_4Bi_3$ , при 298 К

### 3.3. Диаграммы состояния систем $Gd_4Sb_3-Ln_4Bi_3$ ( $Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$ )

#### 3.3.1. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Pr_4Bi_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Pr_4Bi_3$  представлена на рисунке 3.20.

В системе  $Gd_4Sb_3 - Pr_4Bi_3$  во всем диапазоне концентраций образуется непрерывный ряд твердых растворов с общей формулой  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), кристаллизующихся в кубической сингонии типа анти- $Th_3P_4$  (Глава 2. таблица 2.6).

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо- э.д.с твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), при комнатной температуре (рисунок 3.21. а, б.) коррелируют с диаграммой  $Gd_4Sb_3 - Pr_4Bi_3$ .

Удельное электросопротивление твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), изменяется в пределах  $(2.3 \div 8.2) \cdot 10^{-6}$  Ом·м, а термо-э.д.с.  $(-5.4) \div (-7.8)$  мкВ/К.

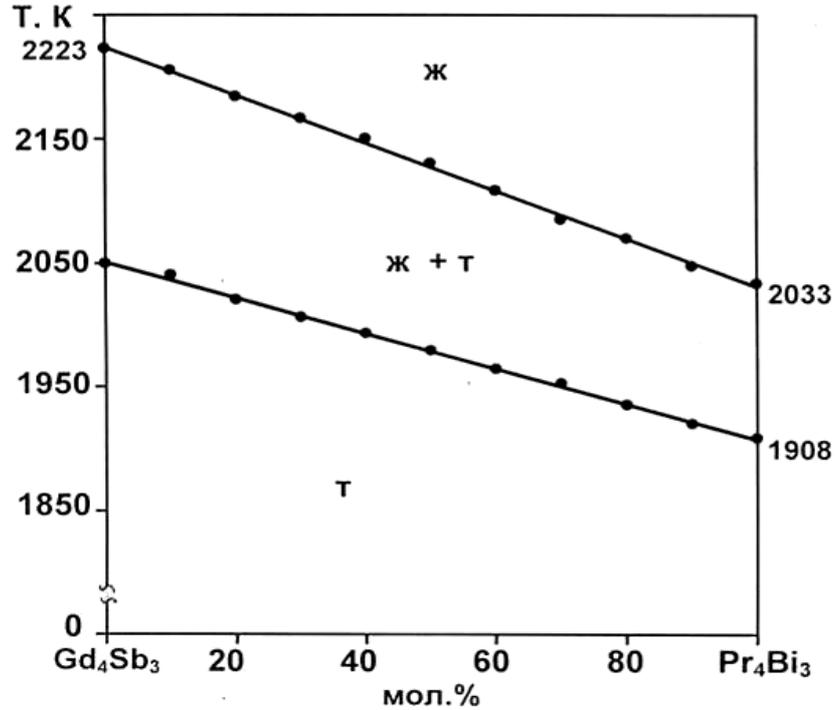


Рисунок 3.20 - Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Pr_4Bi_3$

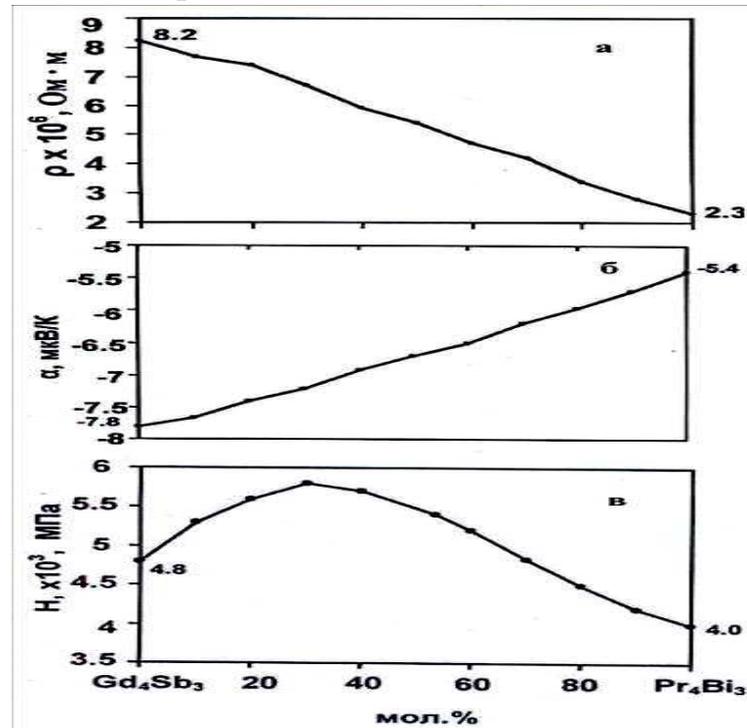


Рисунок 3.21- Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости (в) твердых растворов системы  $Gd_4Sb_3 - Pr_4Bi_3$ , при 298 К

### 3.3.2. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Nd_4Bi_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Nd_4Bi_3$  приведена на рисунке 3.22.

Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Nd_4Bi_3$  качественно не отличается от диаграммы  $Gd_4Sb_3 - Pr_4Bi_3$ . В системе также образуется непрерывный ряд твердых растворов с общей формулой  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_y$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), изоструктурных с твердыми растворами системы  $Gd_4Sb_3 - Pr_4Bi_3$ .

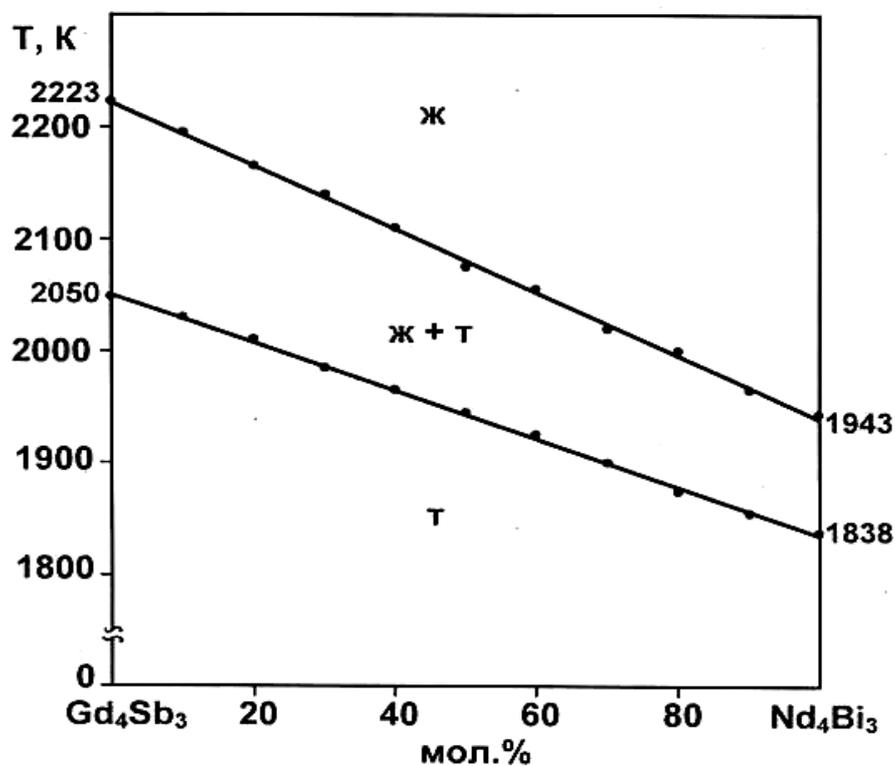
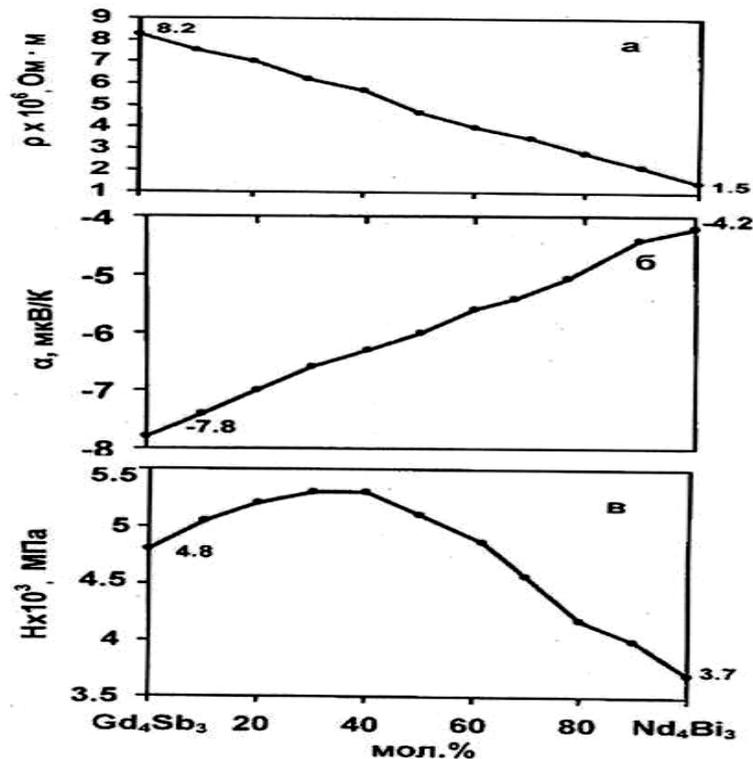


Рисунок 3.22 - Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Nd_4Bi_3$

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления, термо-э.д.с и микротвердости твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_y$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 - 2.7$ ), при комнатной температуре представлены на рисунке 3.23. а, б, в, которые качественно не отличаются от аналогичных зависимостей свойств твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Pr_4Bi_3$ .

Удельное электросопротивление твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_y$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ) изменяется в пределах  $(1.5 \div 8.2) \cdot 10^{-6}$  Ом·м, а термо-э.д.с.  $(-4.2) \div (-7.8)$  мкВ/К.



**Рисунок 3.23** - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости (в) твердых растворов системы  $Gd_4Sb_3 - Nd_4Bi_3$ , при 298 К

Максимальное изменение микротвердости приходится на твердый раствор, содержащий 35 мол. %  $Nd_4Bi_3$ .

### 3.3.3. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Tb_4Bi_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Tb_4Bi_3$  приведена на рисунке 3.24.

Как видно, диаграмма  $Gd_4Sb_3 - Tb_4Bi_3$  качественно не отличается от диаграмм -  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ).

В данной системе также образуется ряд непрерывных твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), кристаллизующихся в кубической сингонии и изоструктурных с твердыми растворами систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) (Глава 2. таблица 2.6).

На рисунке 3.25, а, б, в, приведены концентрационные зависимости удельного электросопротивления, термо-э.д.с и микротвердости твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ) при комнатной температуре.

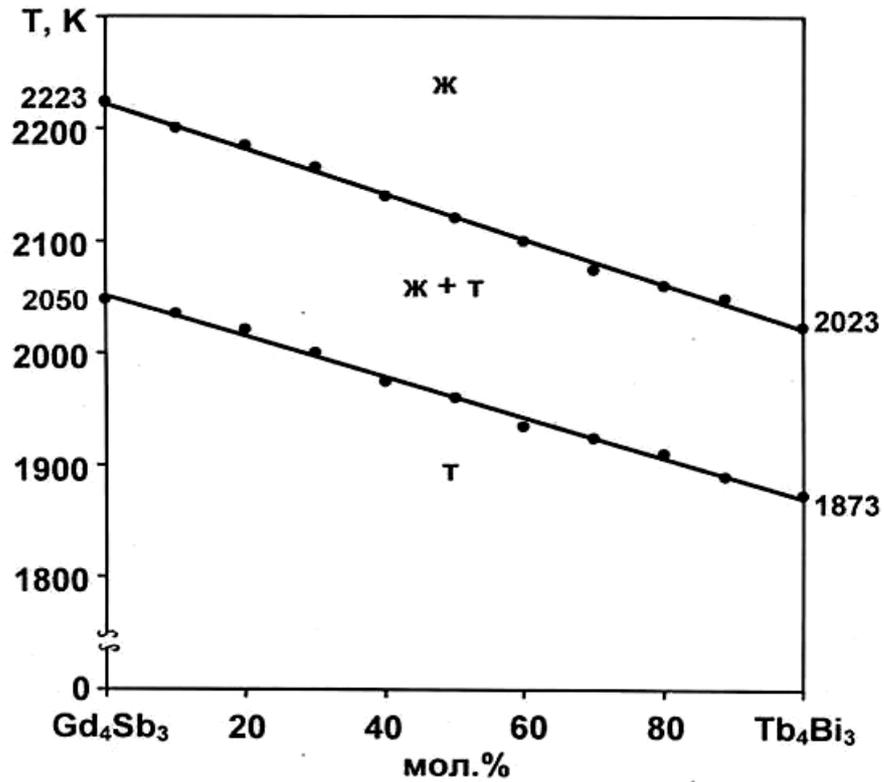


Рисунок 3.24 - Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Tb_4Bi_3$

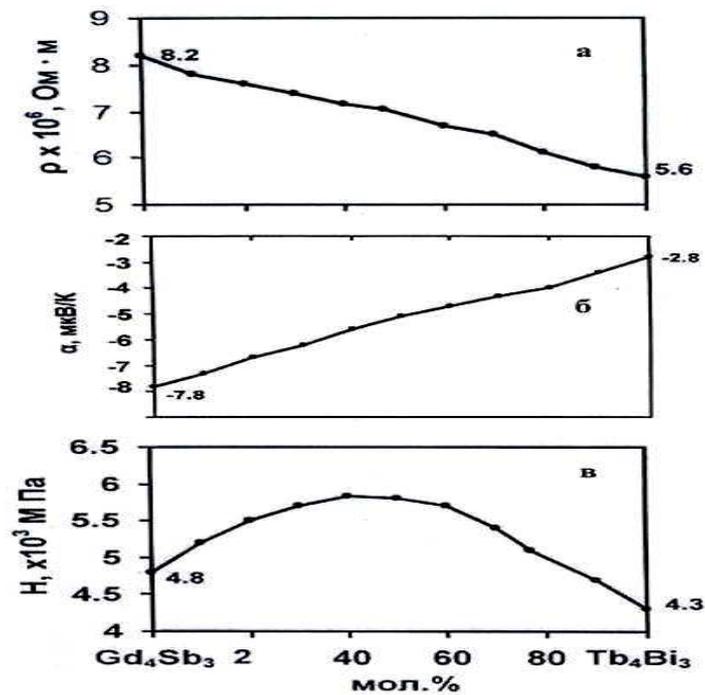


Рисунок 3.25 - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости твердых растворов (в) системы  $Gd_4Sb_3 - Tb_4Bi_3$ , при 298 К

Удельное электросопротивление твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), изменяется в пределах  $(5.6 \div 8.2) \cdot 10^{-6}$  Ом·м, а термо-э.д.с.  $(-2.8) \div (-7.8)$  мкВ/К. При этом максимальное значение микротвердости относится к твердому раствору, содержащий 40 мол. %  $Tb_4Bi_3$

### 3.3.4. Диаграмма состояния системы $Gd_4Sb_3 - Yb_4Bi_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Yb_4Bi_3$  приведена на рисунке 3.26.

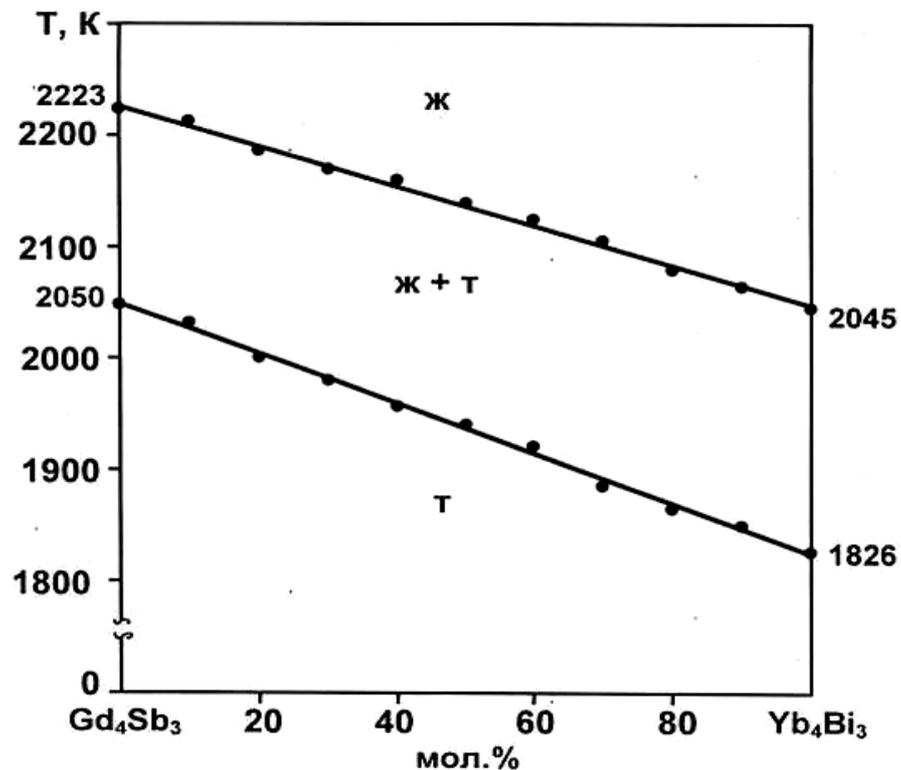


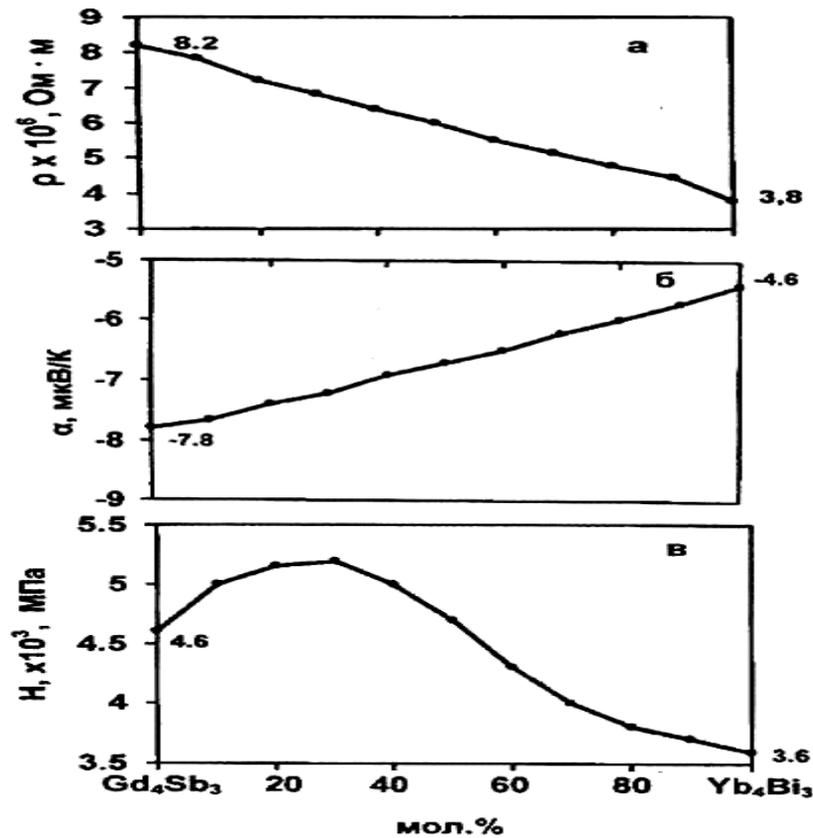
Рисунок 3.26 - Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Yb_4Bi_3$

Указанная диаграмма состояния качественно не отличается от предыдущих диаграмм –  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) и  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ).

В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Yb_xBi_y$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), кристаллизующихся в кубической сингонии (Глава 2, таблица 2.6). Твердые растворы  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Yb_xBi_y$  изос структурны с твердыми растворами систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ).

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Yb_xBi_y$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), при

комнатной температуре (рисунок 3.27. а, б.) коррелируют с диаграммой состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Yb_4Bi_3$ , поскольку изменяются почти линейно. При этом указанные зависимости качественно не отличаются от аналогичных зависимостей свойств твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Tb$ ).



**Рисунок 3.27-** Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости (в) твердых растворов системы  $Gd_4Sb_3 - Yb_4Bi_3$ , при 298 К

Удельное электросопротивление твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Yb_xBi_y$  ( $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), изменяется в пределах  $3.8 \div 8.2 \cdot 10^{-6}$  Ом·м, а термо-э.д.с.  $(-4.6) \div (-7.8)$  мкВ/К.

Максимальное значение микротвердости проявляет твердый раствор, содержащий 30 мол. %  $Yb_4Bi_3$ .

### 3.4. Диаграммы состояния систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd$ )

#### 3.4.1. Диаграмма состояния системы $Gd_5Sb_3 - Pr_5Bi_3$

Построенная по совокупности данных физико-химического анализа сплавов диаграмма состояния системы  $Gd_5Sb_3 - Pr_5Bi_3$ , приведена на рисунке 3.28.

В системе  $Gd_5Sb_3 - Pr_5Bi_3$ , как и в предыдущих системах, образуется непрерывный ряд твердых растворов с общей формулой  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), плавящихся инконгруэнтно.  $Gd_5Sb_3$  (при  $1918 \pm 20$  К) и  $Pr_5Bi_3$  (при  $1663 \pm 15$  К), что не противоречит данным [14, 48].

Рентгенофазовый анализ показал, что твердые растворы  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), изоструктурны с исходными компонентами -  $Gd_5Sb_3$ ,  $Pr_5Bi_3$  и кристаллизуются в гексагональной сингонии типа  $Mn_5Si_3$  (Глава 2, таблица 2.6). На всех дифрактограммах твердых растворов проявляются лишь рефлексы, отвечающие условиям погасания пространственной группы  $P6_3/mcm$  [264].

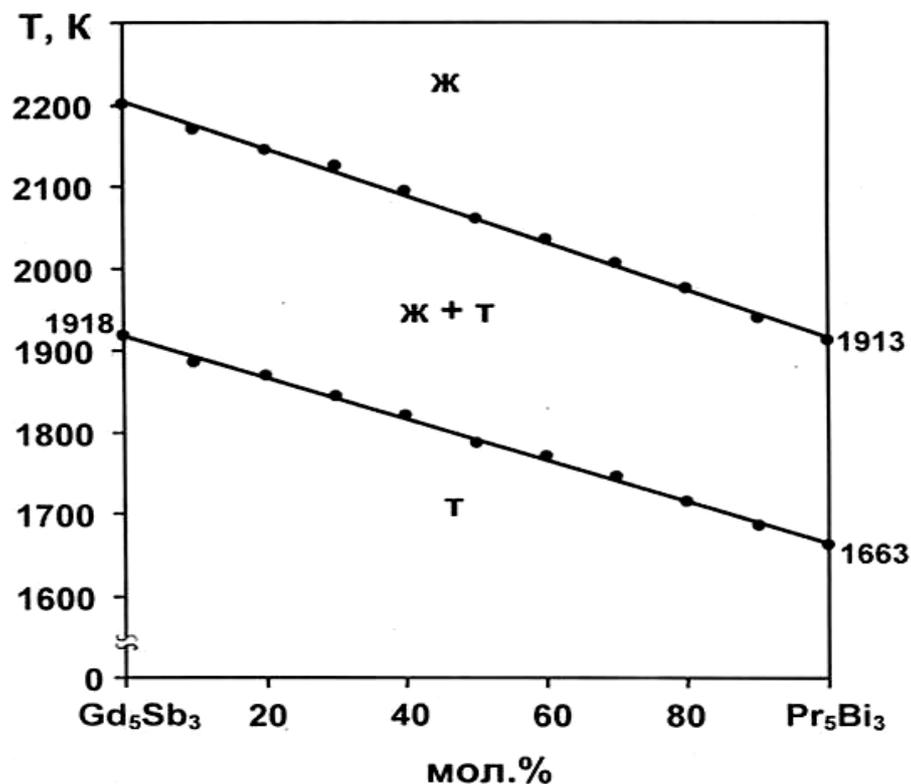
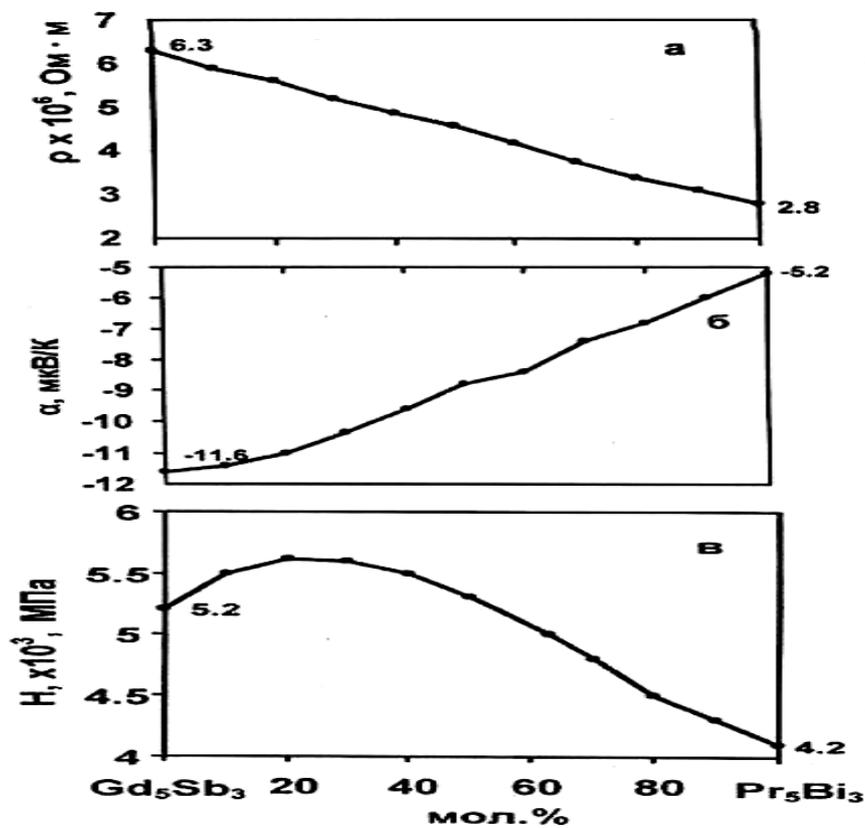


Рисунок 3.28 - Диаграмма состояния системы  $Gd_5Sb_3 - Pr_5Bi_3$

Согласно микроструктурному анализу, твердые растворы  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ) представляли собой однофазные образцы.

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.5-4.5$ ;  $y = 0.3-2.7$ ), при комнатной температуре (рисунок 3.29, а, б), коррелируют с диаграммой состояния системы  $Gd_5Sb_3 - Pr_5Bi_3$ . На кривых концентрационных зависимостей удельного электросопротивления и термо-э.д.с. экстремальных точек не наблюдается.



**Рисунок 3.29** - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости (в) твердых растворов  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.5-4.5$ ;  $y = 0.3-2.7$ ) при 298 К

В диапазоне концентраций 0-100 мол. %  $Pr_5Bi_3$  удельное электросопротивление твердых растворов  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ) изменяется в пределах  $(2.8 \div 6.3) \cdot 10^{-6}$  Ом·м, а термо-э.д.с. в пределах  $(-5.2) \div (-11.6)$  мкВ/К.

### 3.4.2. Диаграмма состояния системы $Gd_5Sb_3 - Nd_5Bi_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_5Sb_3 - Nd_5Bi_3$ , построенная по совокупности экспериментальных данных, представлена на рисунке 3.30. Эта диаграмма состояния качественно не отличается от диаграммы состояния системы  $Gd_5Sb_3 - Pr_5Bi_3$ .

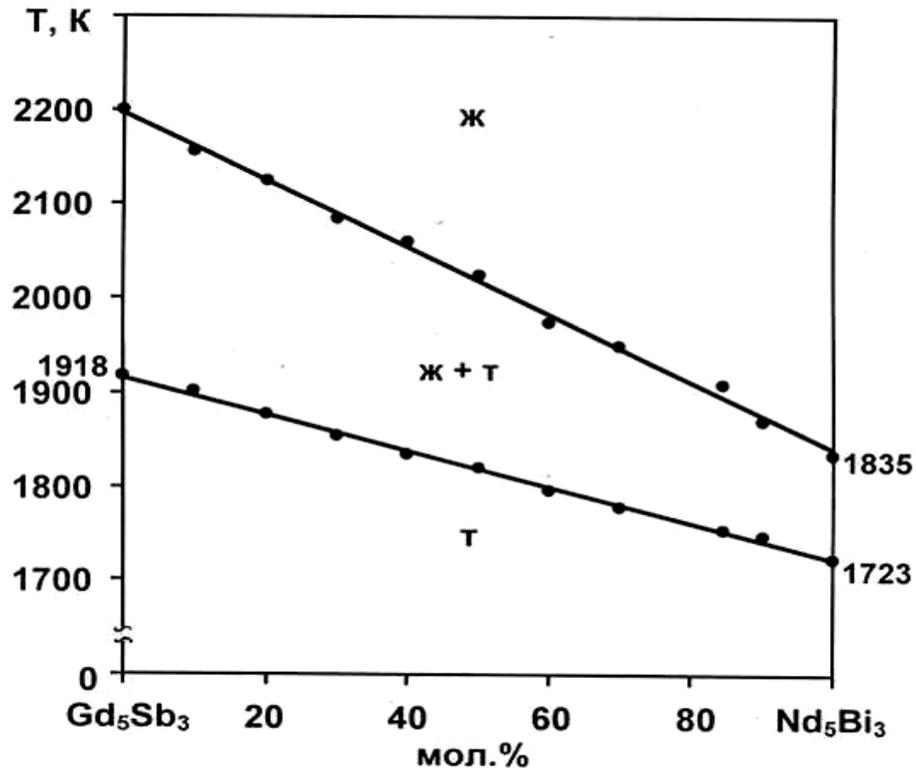


Рисунок 3.30- Диаграмма состояния системы  $Gd_5Sb_3 - Nd_5Bi_3$

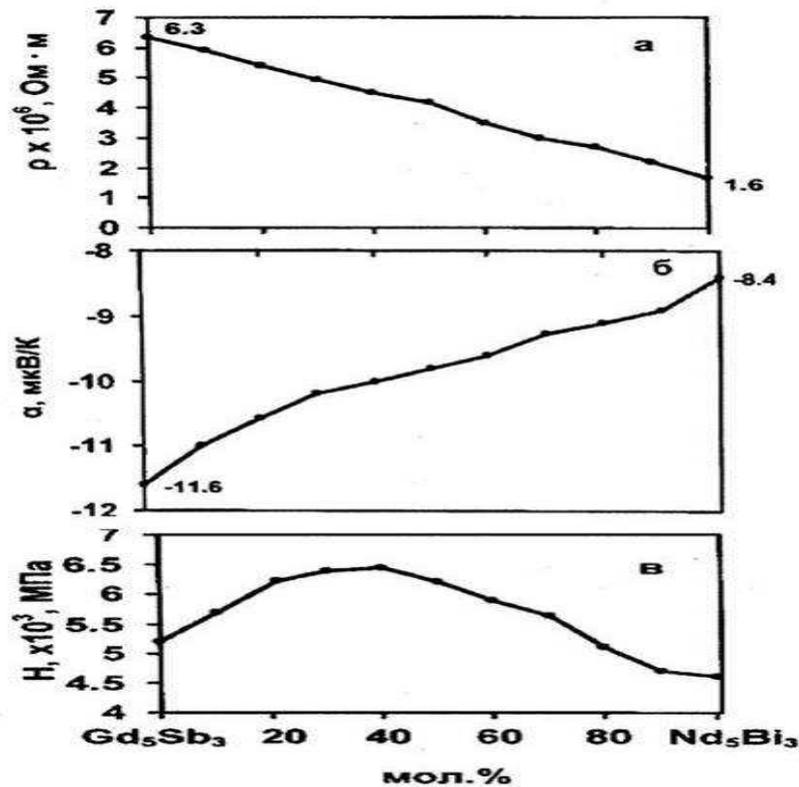
По данным ДТА, РФА и МСА в системе  $Gd_5Sb_3 - Nd_5Bi_3$  образуются твердые растворы  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_y$  ( $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), плавящихся инконгруэнтно и кристаллизующихся в гексагональной сингонии типа  $Mn_5Si_3$  (Глава 2, таблица 2.6).

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_y$  ( $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ) при комнатной температуре (рисунок 3.31, а, б) во всем исследованном диапазоне концентраций изменяются линейно, что коррелирует с диаграммой состояния системы  $Gd_5Sb_3 - Nd_5Bi_3$ .

Удельное электросопротивление и термо-э.д.с. твердых растворов в

диапазоне концентраций 0-100 мол. %  $\text{Nd}_5\text{Bi}_3$  изменяется в пределах  $(1.6 \div 6.3) \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  и  $(-8.4) \div (-11.6) \text{ мкВ/К}$ , соответственно.

Кривая концентрационной зависимости микротвердости твердых растворов  $\text{Gd}_{5-x}\text{Bi}_{3-y}\text{Nd}_x\text{Sb}_y$  ( $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ) при комнатной температуре (рисунок 3.31, в) описывается максимумом, приходящий на твердый раствор, содержащий 40 мол. %  $\text{Nd}_5\text{Bi}_3$ .



**Рисунок 3.31** - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости (в) твердых растворов  $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Nd}_x\text{Bi}_3$  ( $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ )

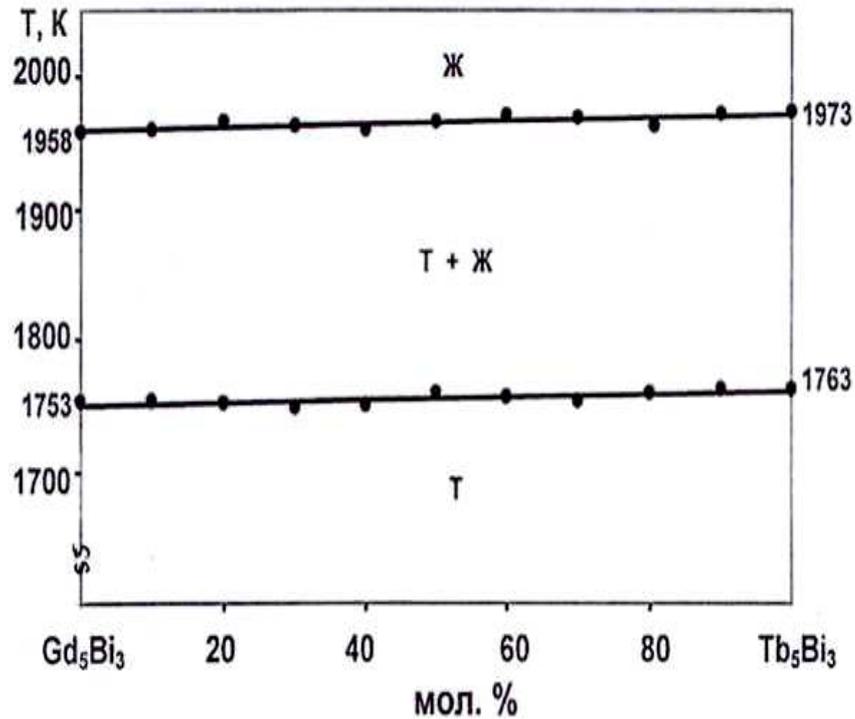
### 3.5. Диаграммы состояния систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ )

#### 3.5.1. 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 3.32.

В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов  $\text{Gd}_{5-x}\text{Tb}_x\text{Bi}_3$ , ( $x = 0.5 \div 4.5$ ) изоструктурных с исходными компонентами  $\text{Gd}_5\text{Bi}_3$ ,  $\text{Tb}_5\text{Bi}_3$  и

кристаллизуются в ромбической структуре типа  $Y_5Bi_3$ , пространственной группой  $Rnma$  [264].



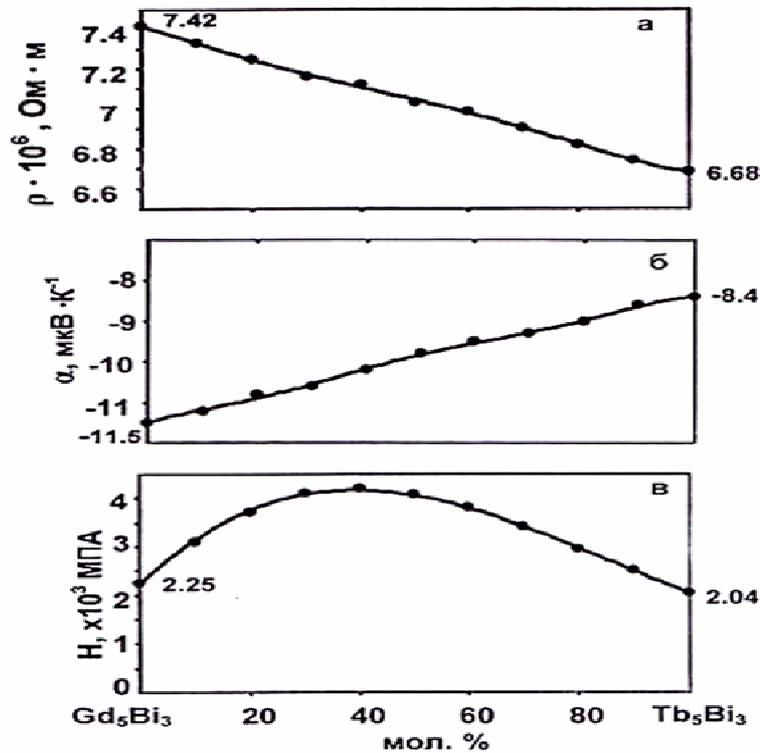
**Рисунок 3.32** - Диаграмма состояния системы  $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$

Кристаллохимические характеристики твердых растворов системы  $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$  представлены в Главе 2, таблице 2.6.

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов  $Gd_{5-x}Tb_xBi_y$ ; ( $x = 0.5 \div 4.5$ ), при комнатной температуре (рисунок 3.33, а, б), коррелируют с диаграммой состояния системы  $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$ , поскольку на кривые зависимости экстремальные точки не проявляются.

Определено, что удельное электросопротивление твердых 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  $\cdot$  м, а термо-э.д.с. в пределах  $(-8.4) \div (-11.5)$  мкВ/К.

Кривая концентрационной зависимости микротвердости твердых растворов  $Gd_{5-x}Tb_xBi_3$ ; ( $x = 0.5 \div 4.5$ ) (рисунок 3.33, в), при комнатной температуре, показывает, что максимальная микротвердость приходится на твердый раствор, содержащий 40 мол %  $Tb_5Bi_3$ .



**Рисунок 3.33** - 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

### 3.5.2. Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$  (рисунок 3.34) качественно не отличается от 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 твердых растворов  $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$ , ( $x=0.5 \div 4.5$ ), кристаллизующихся в ромбической сингонии типа  $Y_5Bi_3$  (Глава 2, таблица 2.6). Также, как и для системы  $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$ , концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов  $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$  ( $x = 0.5 \div 4.5$ ) изменяются линейно, что коррелирует с диаграммой состояния системы  $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$ .

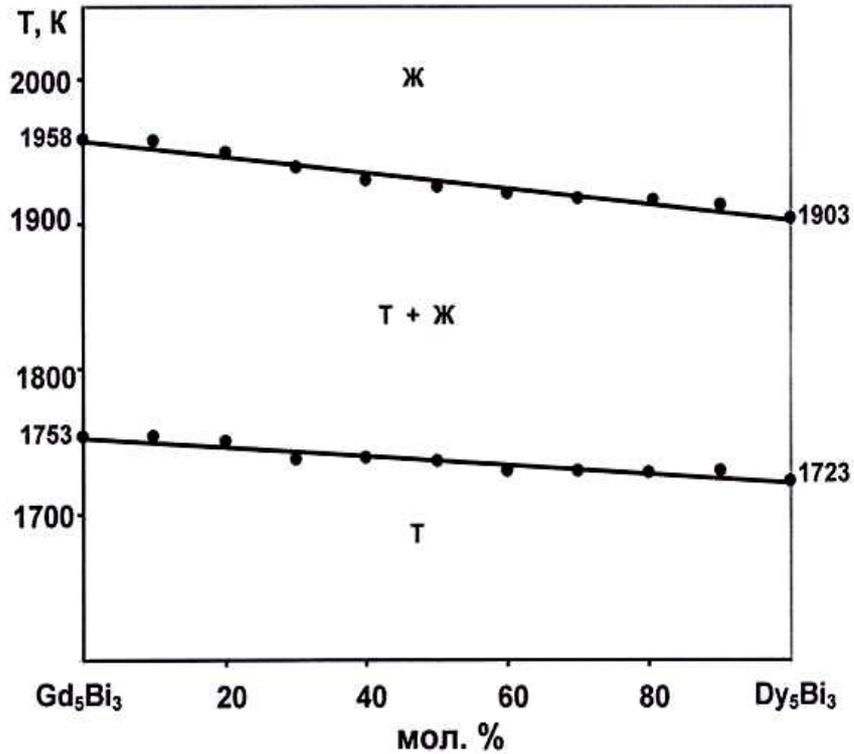


Рисунок 3.34 - Диаграмма состояния системы  $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$

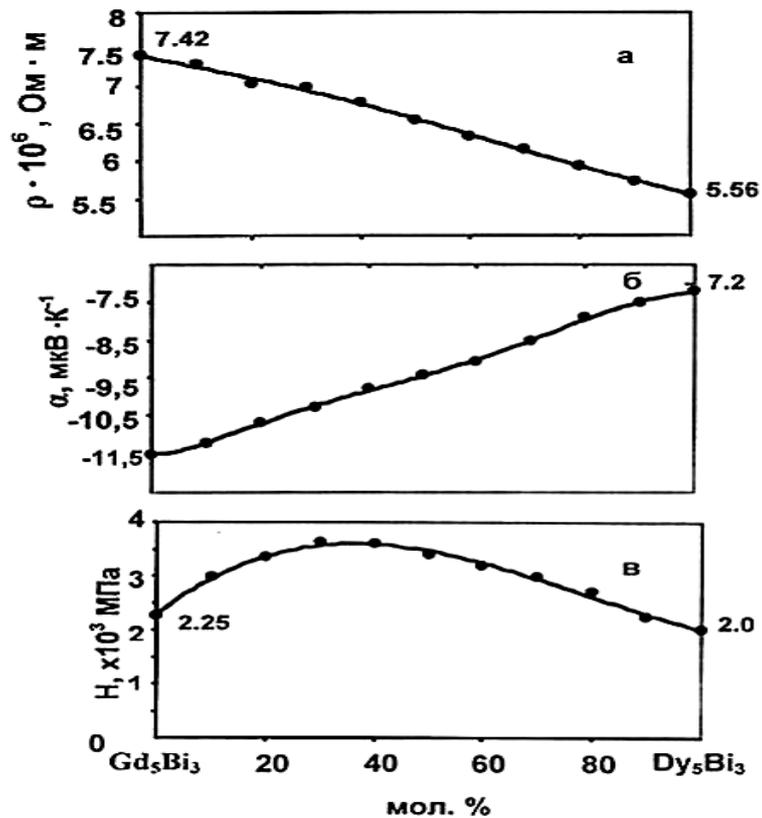


Рисунок 3.35 - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости (в) твердых растворов  $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$ ; ( $x = 0.5 \div 4.5$ ) при 298 К

При этом удельное электросопротивление и термо-э.д.с.  $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$  ( $x=0.5\div 4.5$ ), 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  $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$  ( $x = 0.5\div 4.5$ ) (рисунок 3.35, в) описывается максимумом, приходящий на твердый раствор, содержащий 30 мол. %  $Dy_5Bi_3$ .

### 3.5.3. Диаграмма состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ho_5Bi_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_5Bi_3 - Ho_5Bi_3$  представлена на рисунке 3.36.

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  $Y_5Bi_3$  (Глава. 2, таблица 2.6).

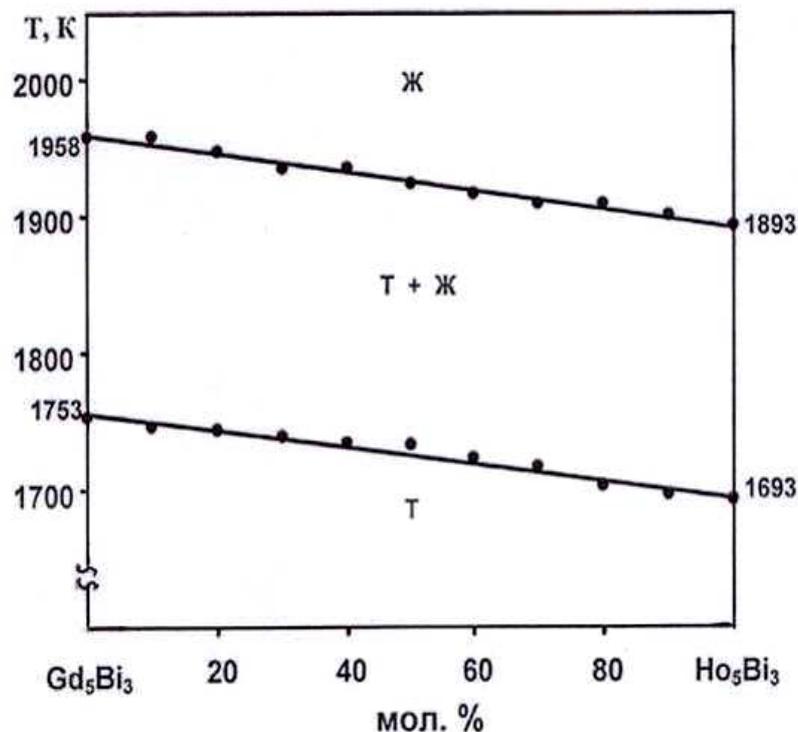
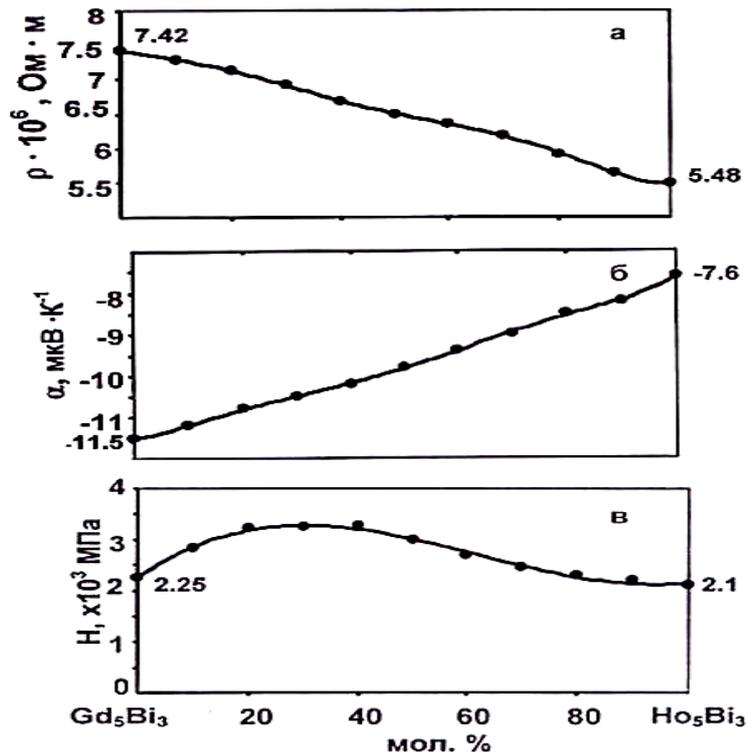


Рисунок 3.36- Диаграмма состояния системы  $Gd_5Bi_3 - Ho_5Bi_3$

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 3.37, 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. %  $Ho_5Bi_3$ .



**Рисунок 3.37-** 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

### 3.5.4. Диаграмма состояния систем $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$

Данная диаграмма состояния системы  $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$  (рисунок 3.38) качественно не отличается от диаграмм состояния систем  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho$ ). В указанной системе, также образуется ряд твердых растворов  $Gd_{5-x}Er_xBi_3$ , ( $x=0.5\div 4.5$ ), кристаллизующихся в ромбической структуре типа  $Y_5Bi_3$  (Глава 2, таблица 2.6).

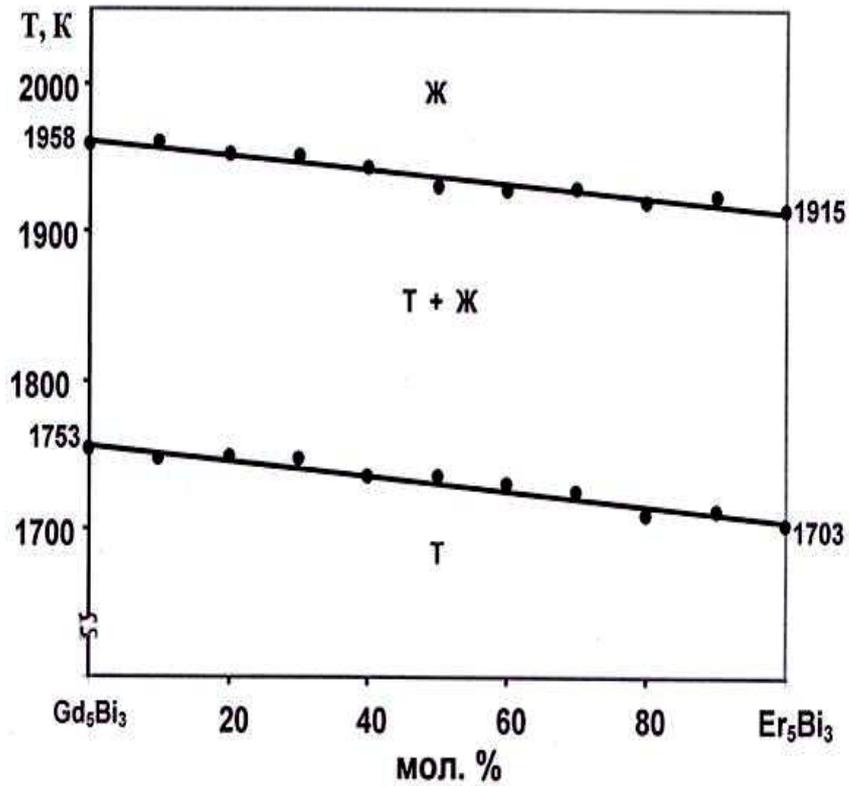


Рисунок 3.38 - Диаграмма состояния системы  $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$

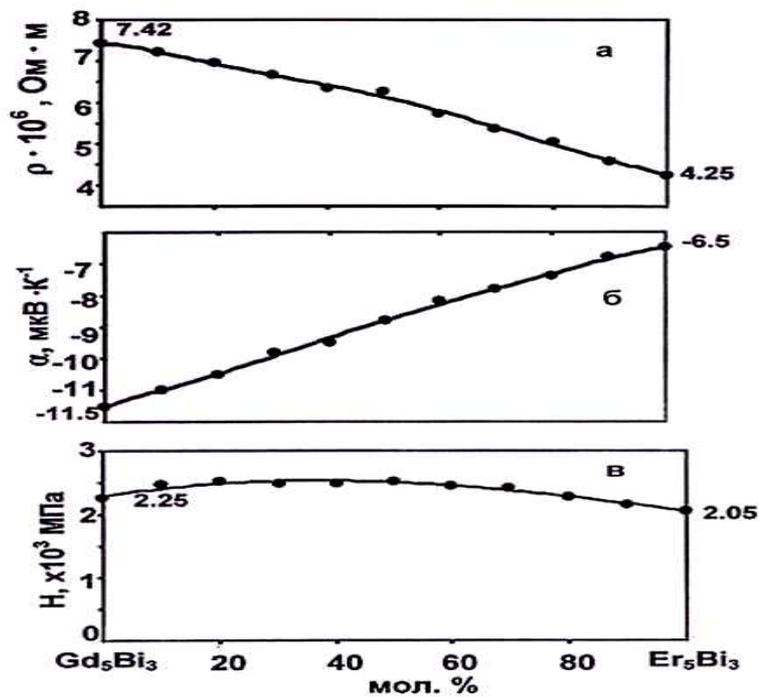


Рисунок 3.39- Концентрационные зависимости удельного сопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости (в) твердых растворов  $Gd_{5-x}Er_xBi_3$ , ( $x = 0.5 \div 4.5$ ) при 298 К

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 3.39, 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. %  $Er_5Bi_3$ .

### 3.5.5. Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Tm_5Bi_3$

Диаграмма состояния системы  $Gd_5Bi_3 - Tm_5Bi_3$  приведена на рисунке 3.40. 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 всём диапазоне концентраций образуется непрерывный ряд изоструктурных твердых растворов  $Gd_{5-x}Tm_xBi_3$ , ( $x = 0.5 \div 4.5$ ), (Глава 2, таблица 2.6).

На рисунке 3.41, 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 41, 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.

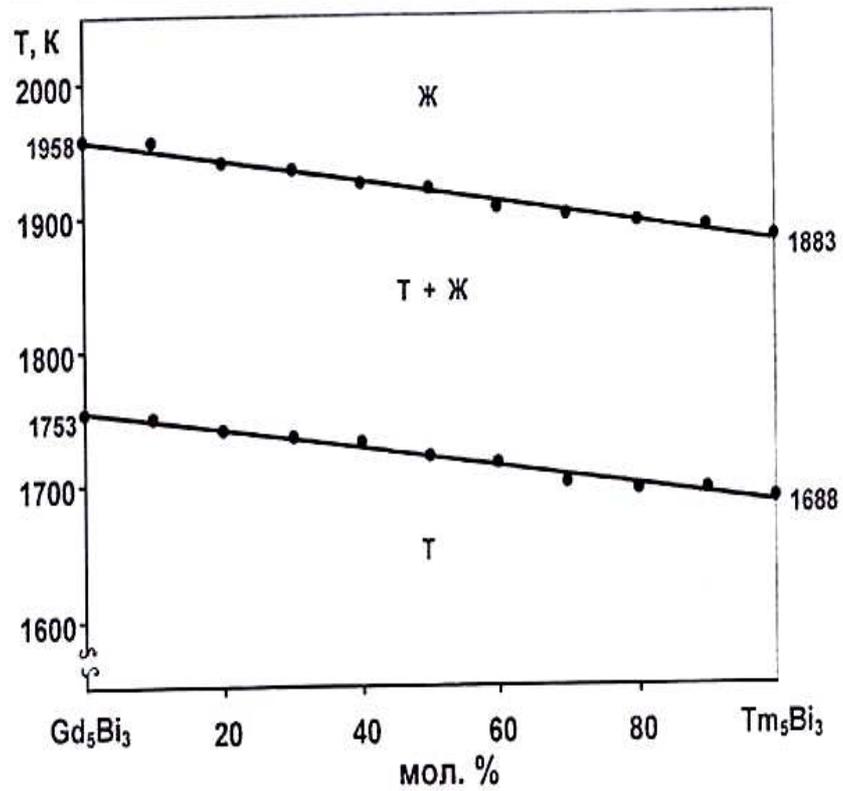


Рисунок 3.40 - Диаграмма состояния системы Gd<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> – Tm<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>

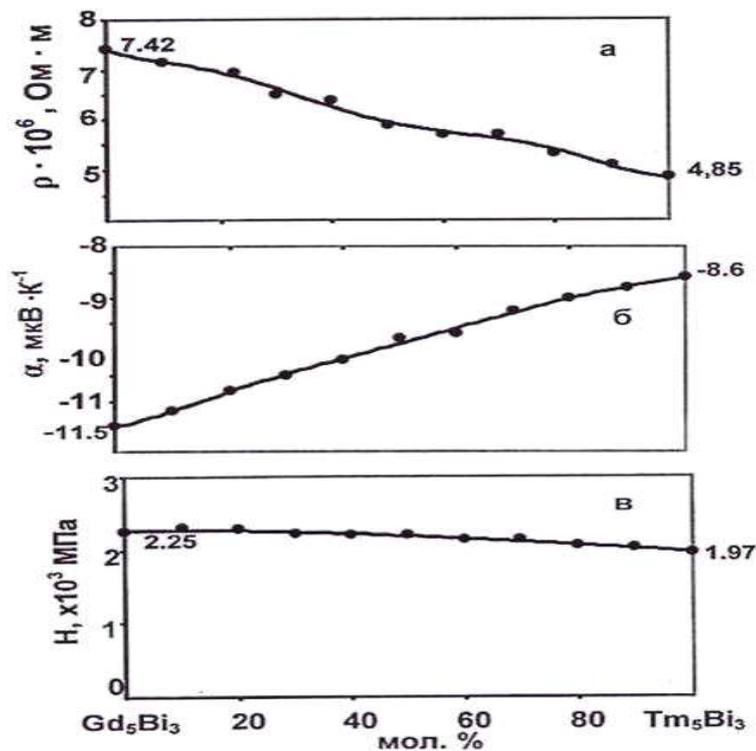


Рисунок 3.41 - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости твердых растворов Gd<sub>5-x</sub>Tm<sub>x</sub>Bi<sub>3</sub>; (x= 0.5÷4.5) (в) при 298 К

### 3.5.6. Диаграмма состояния системы $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$

Диаграмм состояния систем  $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$ , построенная по данным дифференциального термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, приведена на рисунке 3.42. Как видно из рисунка, данная диаграмма качественно не отличается от диаграмм состояния систем  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ ). В системе образуется ряд изоструктурных твердых растворов  $Gd_{5-x}Lu_xBi_3$ ; ( $x = 0.5 \div 4.5$ ), (Глава 2, таблица 2.6).

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, (рисунок 3.43, а, б) соответственно. При этом концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов коррелируют с диаграммой состояния системы  $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$ .

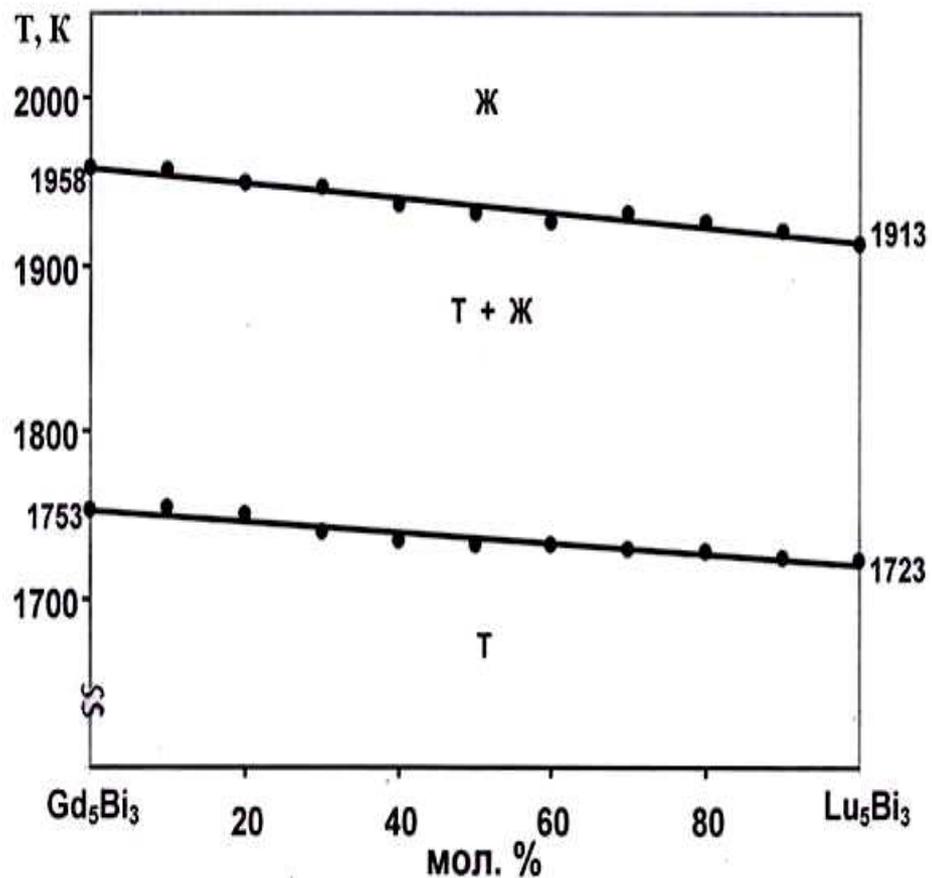
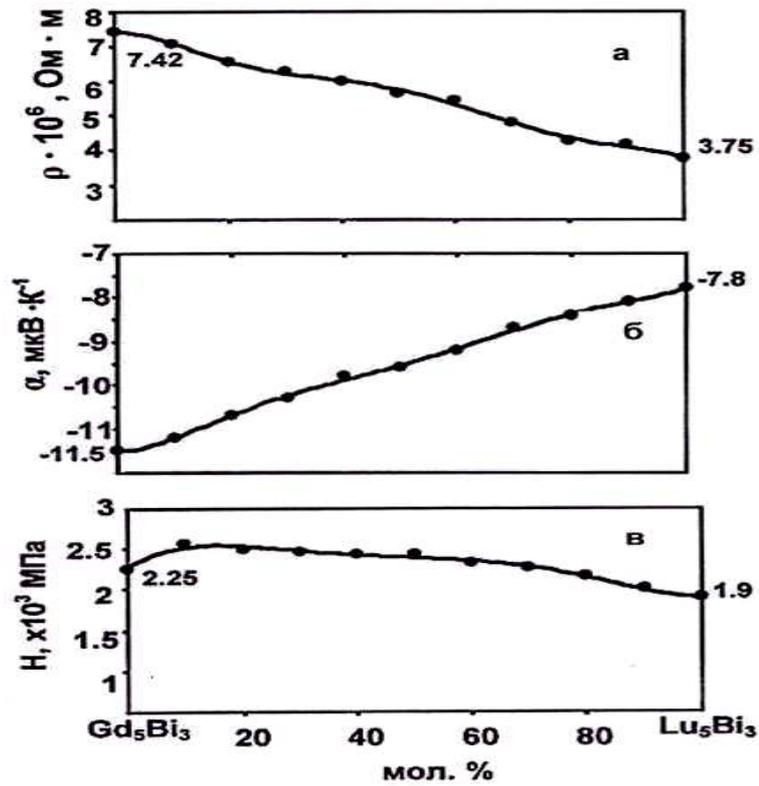


Рисунок 3.42 - Диаграмма состояния системы  $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$



**Рисунок 3.43** - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) и микротвердости твердых растворов  $Gd_{5-x}Lu_xBi_3$ ; ( $x=0.5\div4.5$ ) (в) при 298 К

Концентрационная зависимость микротвердости твердых растворов  $Gd_{5-x}Lu_xBi_3$ ; ( $x=0.5\div4.5$ ) описывается максимумом, приходящий на твердый раствор, содержащий 10 мол. %  $Lu_5Bi_3$ .

**ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ),  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), СПЛАВОВ И СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМ  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ) [7, 8, 13-15, 29, 32, 33, 36-39, 46-48, 66, 72, 73-A]**

**4.1. Результаты исследования электрофизических свойств твердых растворов, антимонидов, висмутидов РЗЭ, сплавов и соединений системы  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ )**

Сплавы для исследования получали по методикам, приведенных в главе 2, разделах 2.2.1-2.2.6.

Температурную зависимость удельного электросопротивления ( $\rho$ ) и термо-э.д.с. ( $\alpha$ ) твердых растворов, антимонидов, висмутидов РЗЭ, сплавов и соединений системы  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ) при комнатной температуре, а также в диапазоне температур 298-773 К измеряли на установке, приведенной в главе 2, разделе 2.2.5.

Измерение температурной зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. проводили на 4-6 образцах. При этом разброс значений удельного электросопротивления и термо-э.д.с. от образца к образцу не превышал погрешности измерений.

**4.1.1. Электрофизические свойства твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$  и антимонидов при 298 К**

Концентрационные зависимости удельного сопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$  при 298 К представлены в главе 3, на рисунках 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 3.10, 3.12, а, б. Из рисунков, видно, что концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов указанных систем при 298 К во всем исследованном диапазоне концентраций

коррелирует с диаграммами состояния систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ . Удельное электросопротивление и термо-э.д.с. твердых растворов данных систем изменяются в пределах  $(2.2 \div 12.4) \cdot 10^{-6}$  Ом·м и  $(-5.3) \div (-10.5)$  мкВ/К.

В таблице 4.1 приведены значения удельного электросопротивления, электропроводности и термо-э.д.с. исходных компонентов -антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и некоторых твердых растворов при 298 К.

**Таблица 4.1** – Электрофизические свойства антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и некоторых твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) при 298 К

Антимониды и твердые растворы	Удельное электросопротивление, $\rho \times 10^6$ , Ом·м	Электропроводность, $\times 10^{-5}$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>	Термо-э.д.с. - $\alpha$ , мкВ/К
$Pr_4Sb_3$	6.22±0.15	1.6±0.04	5.3±0.1
$Nd_4Sb_3$	3.26±0.81	3.06±0.07	8.8±0.17
$Gd_4Sb_3$	12.2±0.30	0.82±0.02	10.5±0.21
$Tb_4Sb_3$	9.72±0.24	1.02±0.02	7.6±0.15
$Dy_4Sb_3$	6.52±0.16	1.53±0.04	8.4±0.16
$Yb_4Sb_3$	2.23±0.05	4.48±0.12	7.4±0.14
$Gd_{3.6}Pr_{0.4}Sb_3$	11.84±0.29	0.84±0.02	10±0.2
$Gd_{2.8}Nd_{1.2}Sb_3$	8.56±0.21	1.17±0.29	10.2±0.2
$Gd_{1.6}Tb_{2.4}Sb_3$	10.82±0.27	0.92±0.02	9.2±0.18
$Gd_2Dy_2Sb_3$	9.87±0.24	1.01±0.02	9.4±0.18
$Gd_{0.8}Yb_{3.2}Sb_3$	4.54±0.11	2.20±0.05	7.74±0.15
$Tb_{2.4}Dy_{1.6}Sb_3$	8.33±0.20	1.20±0.03	7.9±0.15

#### 4.1.2. Электрофизические свойства твердых растворов систем $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ )

Результаты исследования удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) представлены на рисунках 3.15, 3.17, 3.19, а, б и 4.1-4.6.

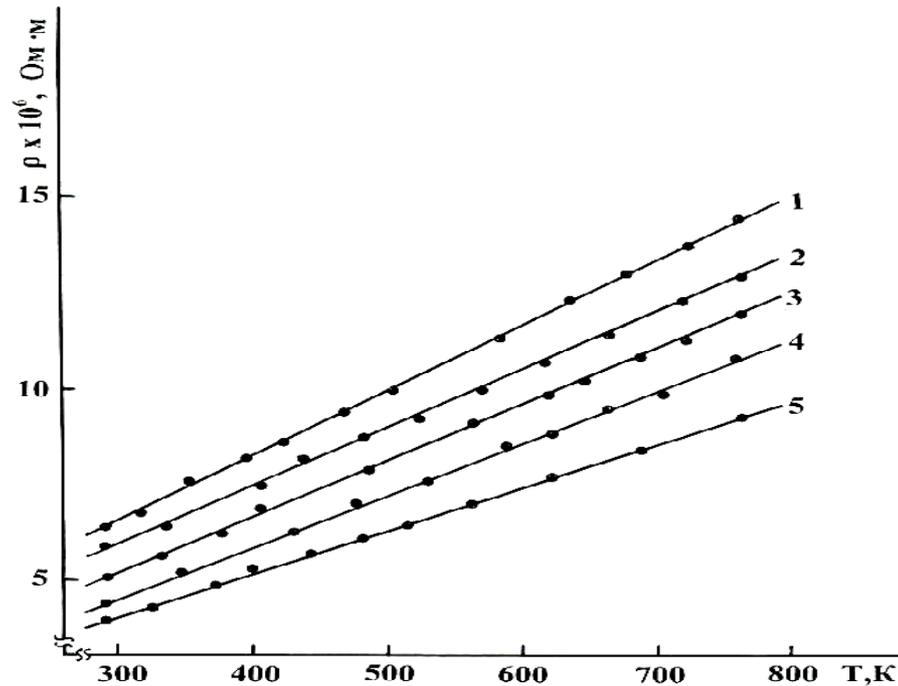
Исследования показали, что концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ) при комнатной температуре изменяются почти линейно. Это указывает на их корреляцию с диаграммами состояния систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ). При этом в диапазоне концентраций 0-100 мол. %  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) удельное электросопротивление и термо-э.д.с. твердых растворов  $Gd_{4-x}Pr_xBi_3$ ,  $Gd_{4-x}Nd_xBi_3$  и  $Gd_{4-x}Tb_xBi_3$ , ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) при комнатной температуре, изменяется в пределах  $(2.3 \div 7.2) \cdot 10^{-6}$  Ом · м и  $(-5.4) \div (-6.8)$  мкВ/К,  $(2.5 \div 7.2) \cdot 10^{-6}$  Ом · м и  $(-6.8) \div (-7.1)$  мкВ/К,  $(5.7 \div 7.2) \cdot 10^{-6}$  Ом · м и  $(-3.4) \div (-6.8)$  мкВ/К, соответственно.

Температурная зависимость удельного электросопротивления и термо-э.д.с. твердых растворов в диапазоне температур 298-773 К изменяется также линейно (рисунках 4.1-4.6), что характерно для веществ с металлической проводимостью. Следует заметить, что отклонение термо-э.д.с. некоторых твердых растворов от линейной зависимости, возможно, объясняется погрешностью эксперимента. Термо-э.д.с. во всем диапазоне концентраций и температур имеет отрицательное значение, свидетельствующее об n – типе проводимости твердых растворов  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ).

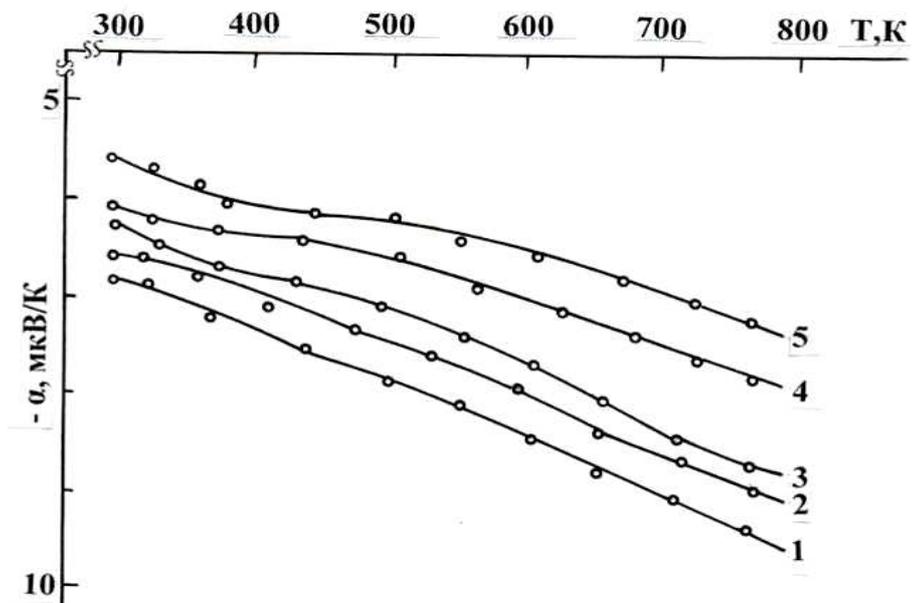
#### 4.1.3. Электрофизические свойства твердых растворов систем $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) и $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd$ )

Результаты исследования удельного электросопротивления и термо-э.д.с. антимонидов, висмутидов, твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) и систем  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ), при комнатной температуре и в диапазоне 298-773 К, приведены на рисунках 3.21, 3.23, 3.25, 3.27, 3.29, 3.31, 4.7-4.10. Из рисунков видно, что как температурная

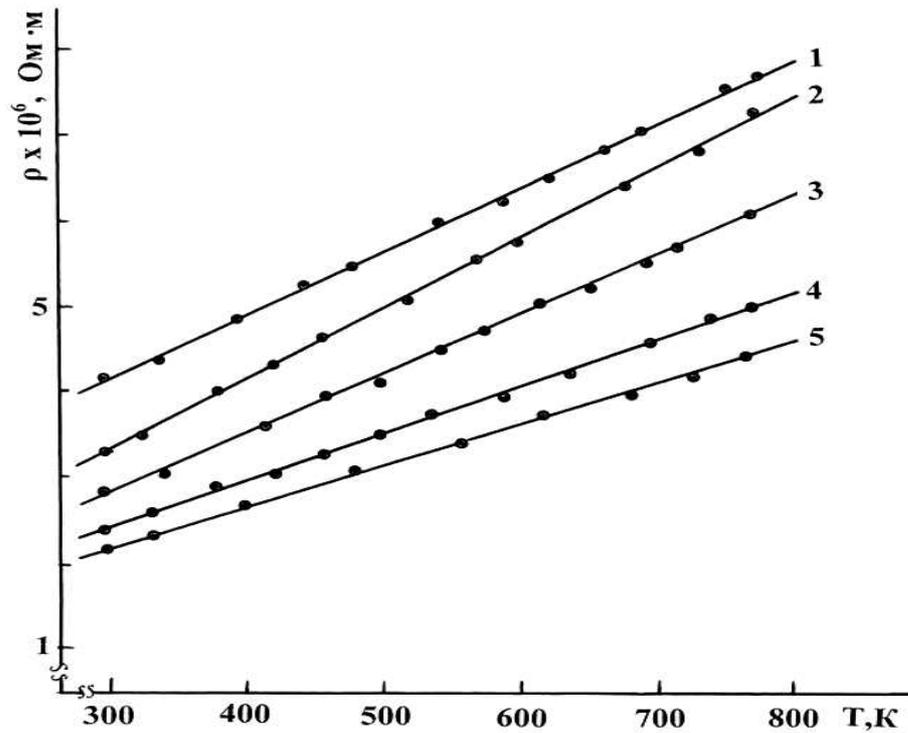
зависимость удельного электросопротивления, так и термо-э.д.с. исходных компонентов и твердых растворов во всем исследованном диапазоне концентраций изменяются линейно.



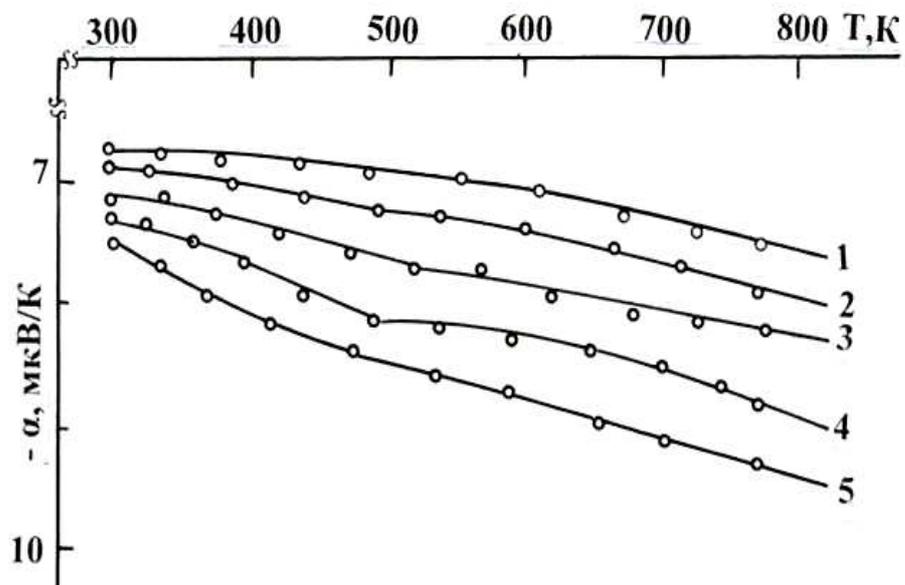
**Рисунок 4.1** - Температурная зависимость удельного электросопротивления твердых растворов  $Gd_{4-x}Pr_xBi_3$ , содержащих: 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50 мол. %  $Pr_4Bi_3$  в диапазоне температур 298-773 К



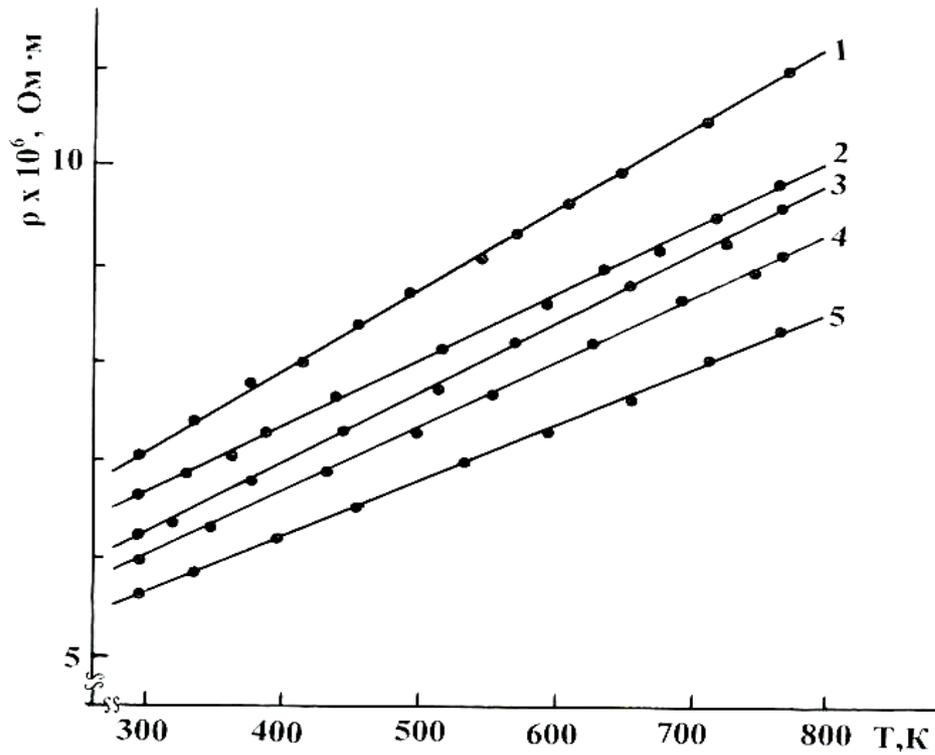
**Рисунок 4.2** - Температурная зависимость термо-э.д.с. твердых растворов  $Gd_{4-x}Pr_xBi_3$ , содержащих: 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50 мол.%  $Pr_4Bi_3$  в диапазоне температур 298-773 К



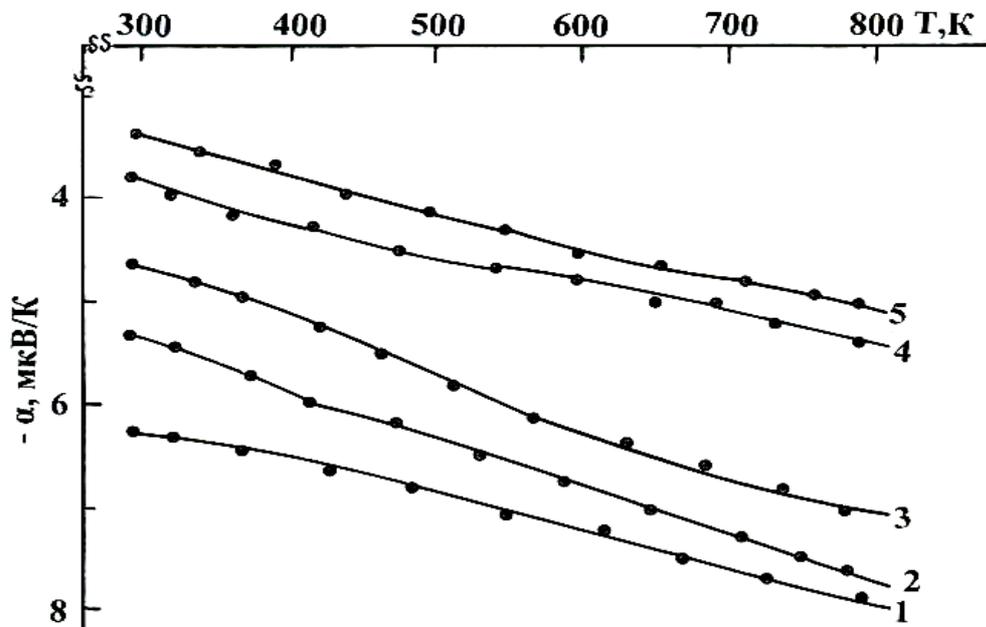
**Рисунок 4.3** - Температурная зависимость удельного электросопротивления твердых растворов  $Gd_{4-x}Nd_xBi_3$ , содержащих: 1-50, 2-60, 3-70, 4-80, 5-90 мол. %  $Nd_4Bi_3$  в диапазоне температур 298-773 К



**Рисунок 4.4** - Температурная зависимость термо-э.д.с. твердых растворов  $Gd_{4-x}Nd_xBi_3$ , содержащих: 1-50, 2-60, 3-70, 4-80, 5-90 мол. %  $Nd_4Bi_3$  в диапазоне температур 298-773 К



**Рисунок 4.5** - Температурная зависимость удельного электросопротивления твердых растворов  $Gd_{4-x}Tb_xVi_3$ , содержащих: 1-10, 2-20, 3-40, 4-60, 5-80 мол. %  $Tb_4Vi_3$  в диапазоне температур 298-773 К



**Рисунок 4.6** - Температурная зависимость термо-э.д.с. твердых растворов  $Gd_{4-x}Tb_xVi_3$ , содержащих: 1-10, 2-20, 3-40, 4-60, 5-80 мол %  $Tb_4Vi_3$  в диапазоне температур 298-773 К

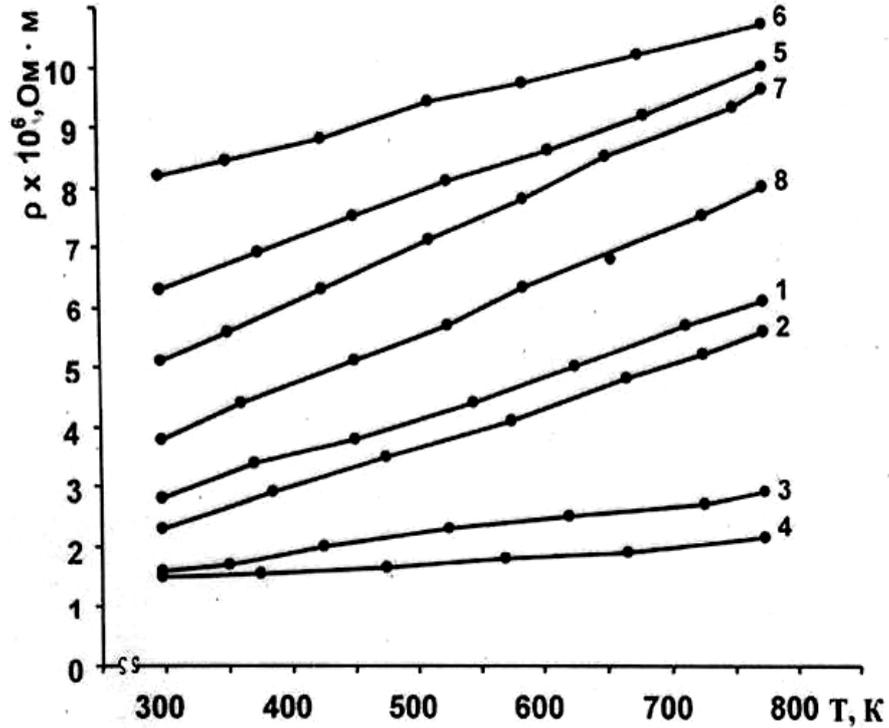


Рисунок 4.7 - Температурная зависимость удельного электросопротивления антимонидов и висмутидов РЗЭ в диапазоне температур 298-773 К: 1-  $\text{Pr}_5\text{Bi}_3$ , 2-  $\text{Pr}_4\text{Bi}_3$ , 3-  $\text{Nd}_5\text{Bi}_3$ , 4-  $\text{Nd}_4\text{Bi}_3$ , 5-  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3$ , 6-  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3$ , 7-  $\text{Tb}_4\text{Bi}_3$ , 8-  $\text{Yb}_4\text{Bi}_3$

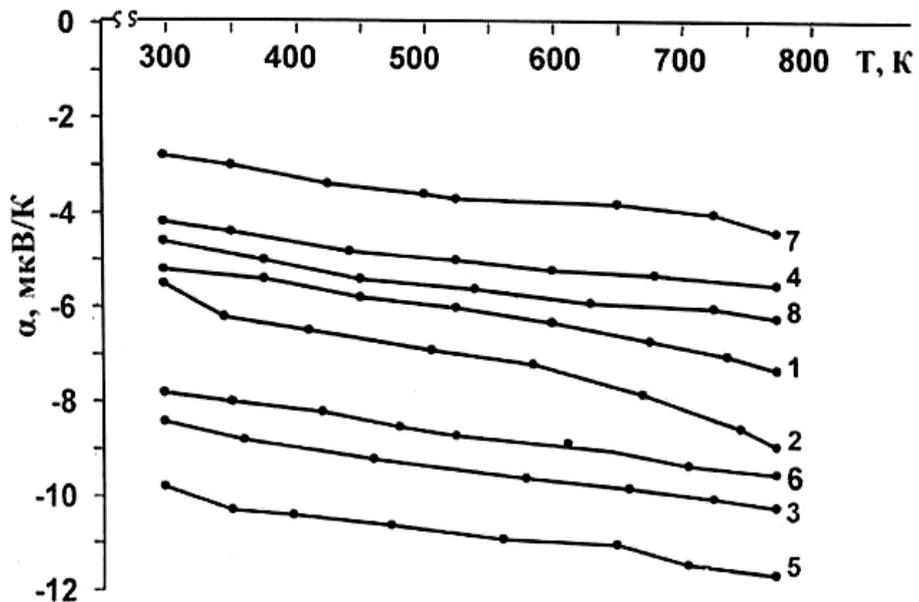
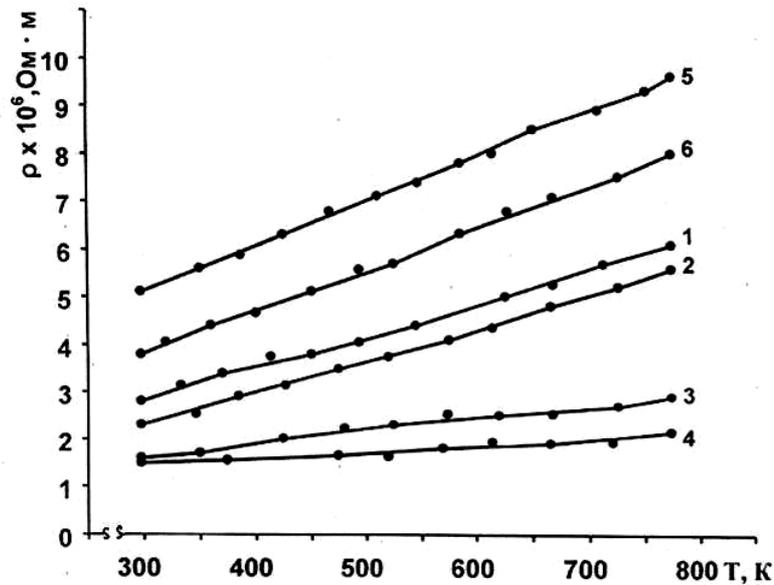


Рисунок 4.8 - Температурная зависимость термо-э.д.с. висмутидов и антимонидов в диапазоне температур 298-773 К: 1-  $\text{Pr}_5\text{Bi}_3$ , 2-  $\text{Pr}_4\text{Bi}_3$ , 3-  $\text{Nd}_5\text{Bi}_3$ , 4-  $\text{Nd}_4\text{Bi}_3$ , 5-  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3$ , 6-  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3$ , 7-  $\text{Tb}_4\text{Bi}_3$ , 8-  $\text{Yb}_4\text{Bi}_3$



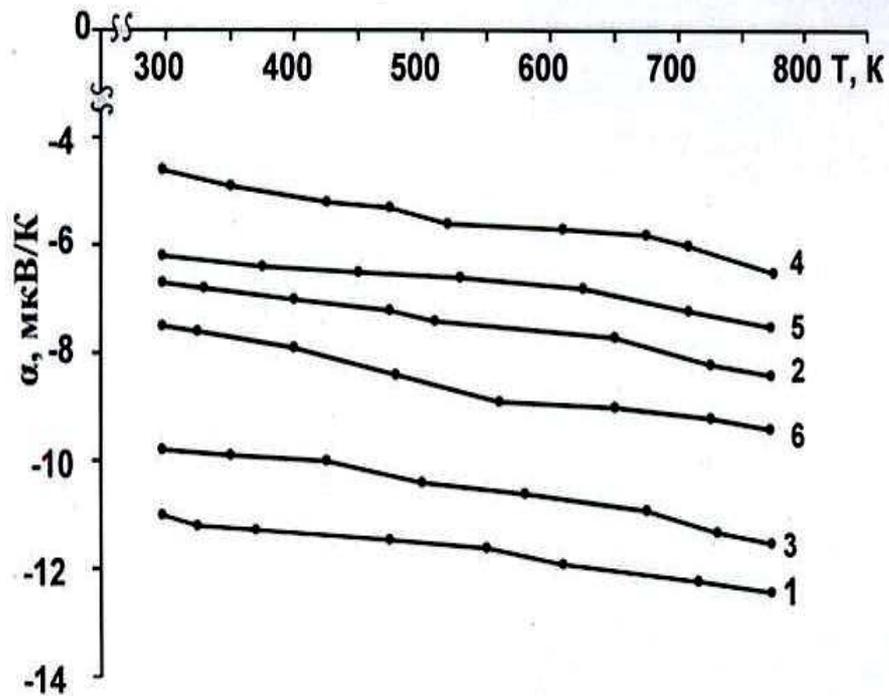
**Рисунок 4.9** - Температурная зависимость удельного электросопротивления твердых растворов в диапазоне температур 298-773 К: 1-Gd<sub>4</sub>Sb<sub>2.4</sub>PrBi<sub>0.6</sub>, 2-Gd<sub>2</sub>Sb<sub>1.5</sub>Pr<sub>2</sub>Bi<sub>1.5</sub>, 3-Gd<sub>1.5</sub>Sb<sub>0.9</sub>Nd<sub>3.5</sub>Bi<sub>2.1</sub>, 4-Gd<sub>0.8</sub>Sb<sub>0.6</sub>Nd<sub>3.2</sub>Bi<sub>2.4</sub>, 5 -Gd<sub>2.8</sub>Sb<sub>2.1</sub>Tb<sub>1.2</sub>Bi<sub>0.9</sub>, 6-Gd<sub>3.2</sub>Sb<sub>2.4</sub>Yb<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.6</sub>

#### 4.1.4. Электрофизические свойства висмутидов Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и твердых растворов систем Gd<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> – Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu)

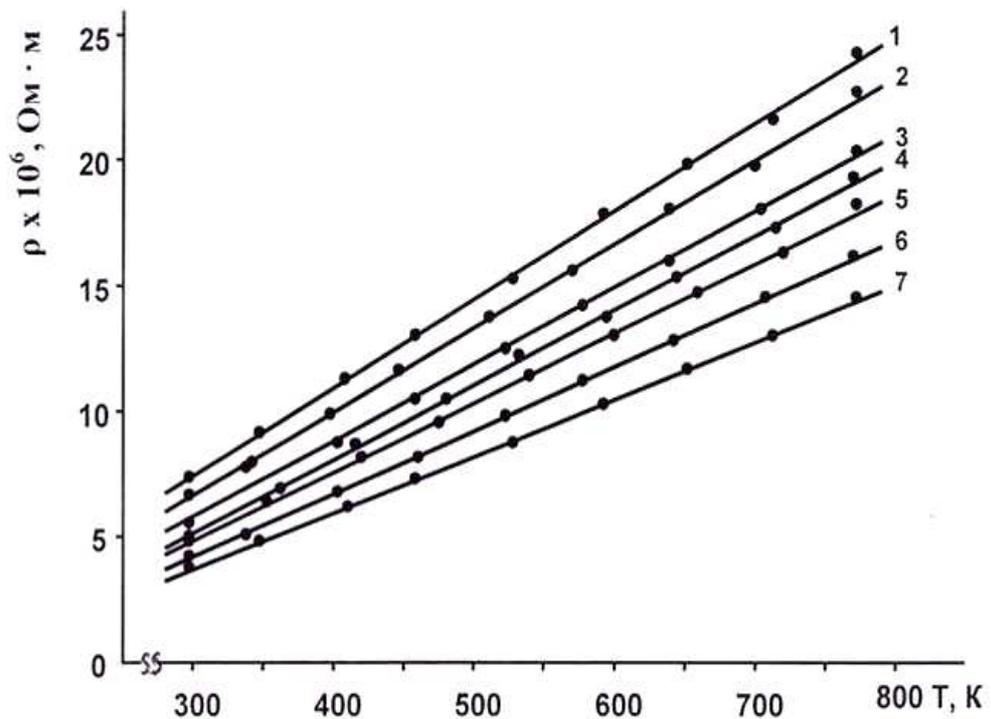
С целью установления электропроводности висмутидов Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и твердых растворов, систем Gd<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> – Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), изучены их электрофизические свойства (удельное электросопротивление и термо-э.д.с.) в диапазоне температур 298-773 К.

На рисунках 3.33, 3.35, 3.37, 3.39, 3.41, 3.43 и 4.11-4.14 и в таблице 4.2 приведены результаты исследования электрофизических свойств висмутидов Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и некоторых твердых растворов систем Gd<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>– Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) в диапазоне температур 298-773 К.

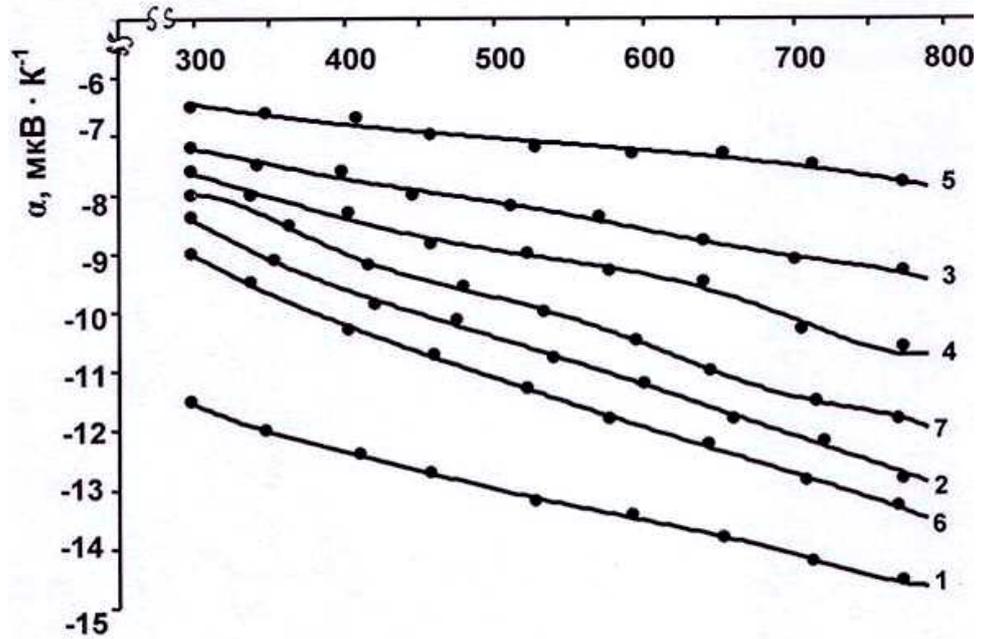
Как видно из рисунков, температурная зависимость удельного электросопротивления и термо-э.д.с. указанных висмутидов и твердых растворов в диапазоне температур 298-773 К изменяется линейно, что указывает на их металлическую проводимость.



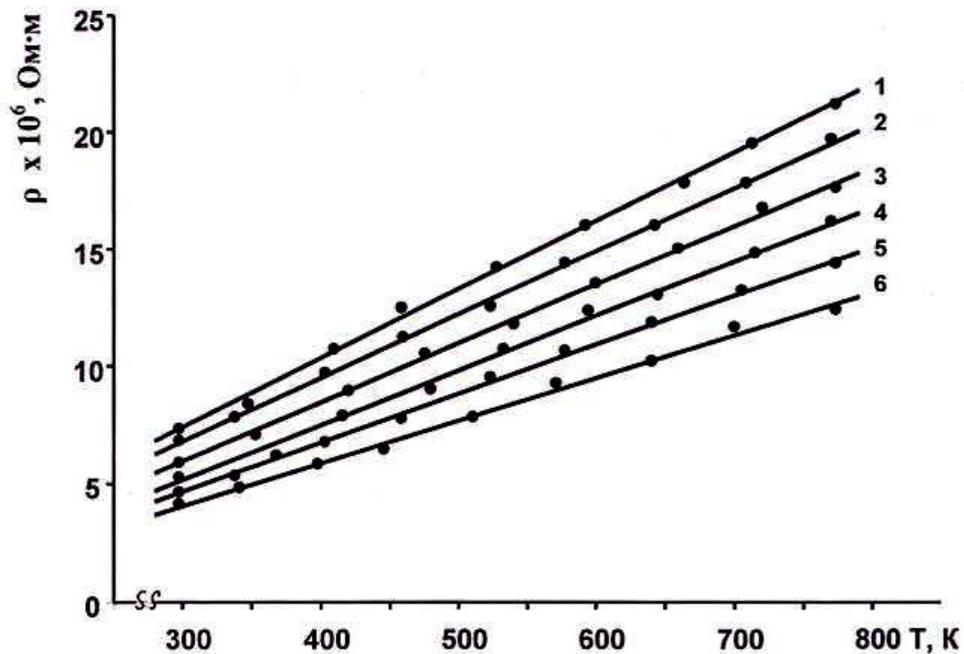
**Рисунок 4.10** - Температурная зависимость термо-э.д.с. твердых растворов в диапазоне температур 298-773 К: 1- $\text{Gd}_4\text{Sb}_{2.4}\text{PrBi}_{0.6}$ , 2- $\text{Gd}_2\text{Sb}_{1.5}\text{Pr}_2\text{Bi}_{1.5}$ , 3- $\text{Gd}_{1.5}\text{Sb}_{0.9}\text{Nd}_{3.5}\text{Bi}_{2.1}$ , 4- $\text{Gd}_{0.8}\text{Sb}_{0.6}\text{Nd}_{3.2}\text{Bi}_{2.4}$  5- $\text{Gd}_{2.8}\text{Sb}_{2.1}\text{Tb}_{1.2}\text{Bi}_{0.9}$ , 6- $\text{Gd}_{3.2}\text{Sb}_{2.4}\text{Yb}_{0.8}\text{Bi}_{0.6}$



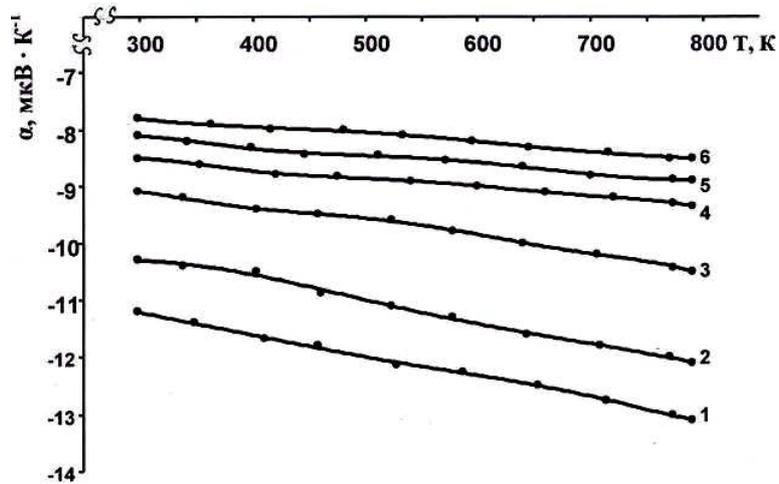
**Рисунок 4.11** - Температурная зависимость удельного электросопротивления висмутидов в диапазоне температур 298-773 К: 1- $\text{Gd}_5\text{Bi}_3$ , 2- $\text{Tb}_5\text{Bi}_3$ , 3- $\text{Dy}_5\text{Bi}_3$ , 4- $\text{Ho}_5\text{Bi}_3$ , 5- $\text{Er}_5\text{Bi}_3$ , 6- $\text{Tm}_5\text{Bi}_3$ , 7- $\text{Lu}_5\text{Bi}_3$



**Рисунок 4.12** - Температурная зависимость термо-э.д.с. висмутидов в диапазоне температур 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 4.13**- Температурная зависимость удельного электросопротивления твердых растворов в диапазоне температур 298-773 К: 1-  $Gd_{4.5}Tb_{0.5}Bi_3$ , 2-  $Gd_{3.5}Dy_{1.5}Bi_3$ , 3-  $GdHo_4Bi_3$ , 4-  $Gd_2Er_3Bi_3$ , 5-  $Gd_{1.5}Tm_{3.5}Bi_3$ , 6-  $Gd_{0.5}Lu_{4.5}Bi_3$



**Рисунок 4.14** - Температурная зависимость термо-э.д.с. твердых растворов в диапазоне температур 298-773 К: 1-Gd<sub>4.5</sub>Tb<sub>0.5</sub>Bi<sub>3</sub>, 2-Gd<sub>3.5</sub>Dy<sub>1.5</sub>Bi<sub>3</sub>, 3-GdHo<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, 4-Gd<sub>2</sub>Er<sub>3</sub>Bi<sub>3</sub>, 5-Gd<sub>1.5</sub>Tm<sub>3.5</sub>Bi<sub>3</sub>, 6-Gd<sub>0.5</sub>Lu<sub>4.5</sub>Bi<sub>3</sub>

**Таблица 4.2** - Электрофизические свойства висмутидов Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> и некоторых твердых растворов систем Gd<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>- Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) при 298 К

Висмутиды РЗЭ	Удельное электро- сопротивление $\rho \times 10^6, \text{ Ом} \cdot \text{ м}$	Электропровод- ность $\sigma \times 10^{-5}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^{-1}$	Термо-э.д.с. - $\alpha$ , мкВ/К
Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	7.42±0.18	1.34±0.03	11.5±0.23
Tb <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	6.68±0.16	1.49±0.37	8.4±0.16
Dy <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	5.56±0.14	1.80±0.04	7.2±0.14
Ho <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	5.48±0.13	1.82±0.04	7.6±0.15
Er <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	4.25±0.10	2.35±0.05	6.5±0.13
Tm <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	4.85±0.12	2.06±0.05	8.6±0.17
Lu <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	3.75±0.09	2.66±0.06	7.8±0.15
Gd <sub>4.5</sub> Tb <sub>0.5</sub> Bi <sub>3</sub>	7.30±0.18	1.37±0.03	11.2±0.22
Gd <sub>3.5</sub> Dy <sub>1.5</sub> Bi <sub>3</sub>	6.80±0.17	1.47±0.03	10.3±0.20
GdHo <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	5.90±0.14	1.69±0.04	8.5±0.17
Gd <sub>2</sub> Er <sub>3</sub> Bi <sub>3</sub>	5.70±0.14	1.75±0.04	7.8±0.15
Gd <sub>1.5</sub> Tm <sub>3.5</sub> Bi <sub>3</sub>	5.50±0.13	1.82±0.04	9.0±0.18
Gd <sub>0.5</sub> Lu <sub>4.5</sub> Bi <sub>3</sub>	4.14±0.10	2.41±0.06	8.1±0.16

## **4.2. Результаты исследования электрофизических свойств сплавов и соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb)**

В данном разделе приводятся результаты исследования температурной и концентрационной зависимости удельного электросопротивления, термо-э.д.с. сплавов и соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb).

Сплавы и соединения данных систем получали по методике, приведенной в Главе 2, раздел 2.2.

Установлено образование в системах соединений типа  $\text{Ln}_2\text{Bi}$  (Ln = Pr, Nd),  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb),  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb),  $\text{LnBi}$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) и  $\text{LnBi}_2$  (Ln = Pr, Nd), что не противоречит данным [48].

### **4.2.1. Электрофизические свойства сплавов и соединений системы Pr – Bi**

Результаты исследования удельного электросопротивления и термо-э.д.с. соединений системы Pr – Bi в диапазоне температур 298-773 К приведены на рисунках 4.15-4.16 и в таблице 4.3.

Из рисунков видно, что как удельное электросопротивление, так и термо-э.д.с. соединений системы Pr – Bi во всем исследованном диапазоне температур изменяется линейно.

Результаты исследования концентрационной зависимости электрофизических свойств сплавов системы Pr – Bi при 298 К представлены на рисунке 4.17 а, б. Максимум на кривой концентрационной зависимости удельного электросопротивления приходится на  $\text{Pr}_2\text{Bi}$  (рисунок 4.17, а). Затем в диапазоне 33.3÷100 ат. % Bi наблюдается уменьшение удельного электросопротивления сплавов с минимумом и максимумом в точках, отвечающим соединениям  $\text{PrBi}$  и  $\text{PrBi}_2$ .

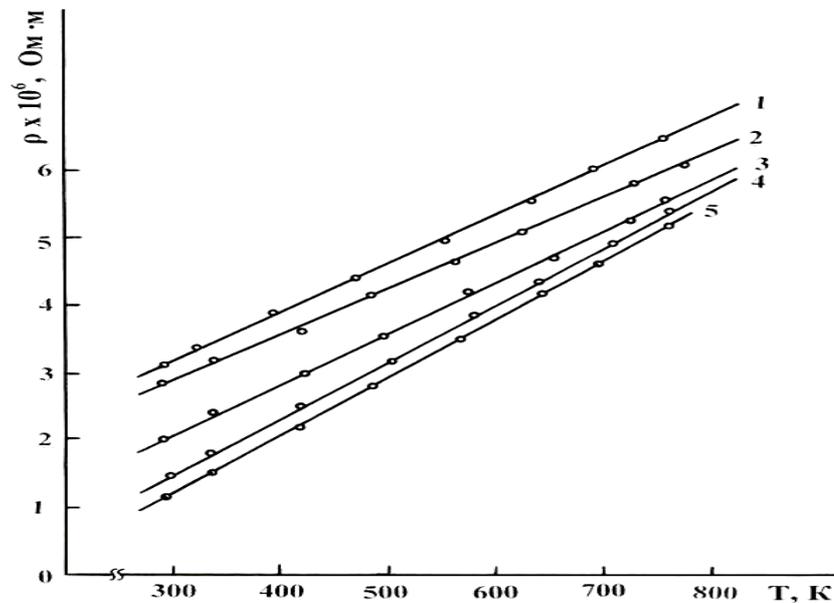
Кривая концентрационной зависимости термо-э.д.с. сплавов (рисунок 4.17, б) в точках, соответствующих соединениям системы Pr – Bi, также испытывает аномалии.

Удельное электросопротивление и термо-э.д.с. сплавов и соединений системы Pr – Bi в диапазоне концентраций 0-100 ат. % Bi изменяются в пределах  $(1.18\div 3.2) \cdot 10^{-6}$  Ом·м и  $(-4.8) \div (-14)$  мкВ/К.

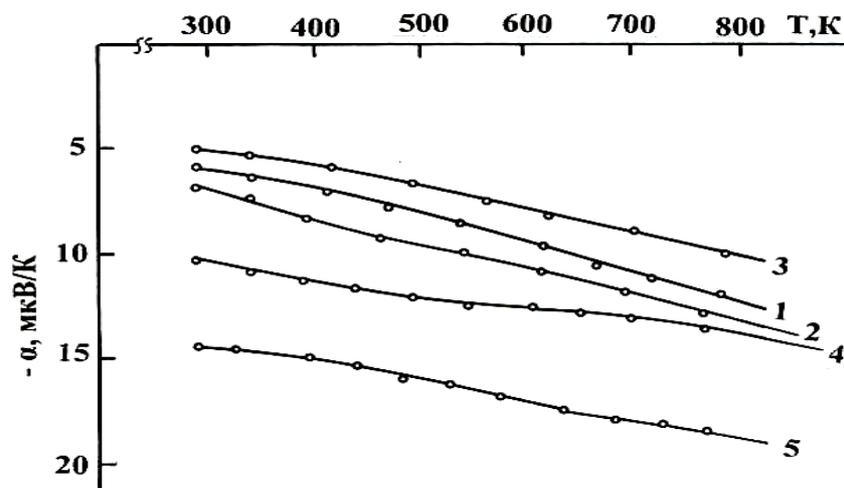
### 4.2.2. Электрофизические свойства сплавов и соединений системы Nd – Bi

Результаты исследования удельного электросопротивления и термо-э.д.с. соединений системы Nd – Bi представлены на рисунках 4.18-4.19.

Температурная зависимость удельного электросопротивления, и термо-э.д.с. соединений системы Nd – Bi качественно не отличаются от такой же зависимости для соединений системы Pr – Bi.

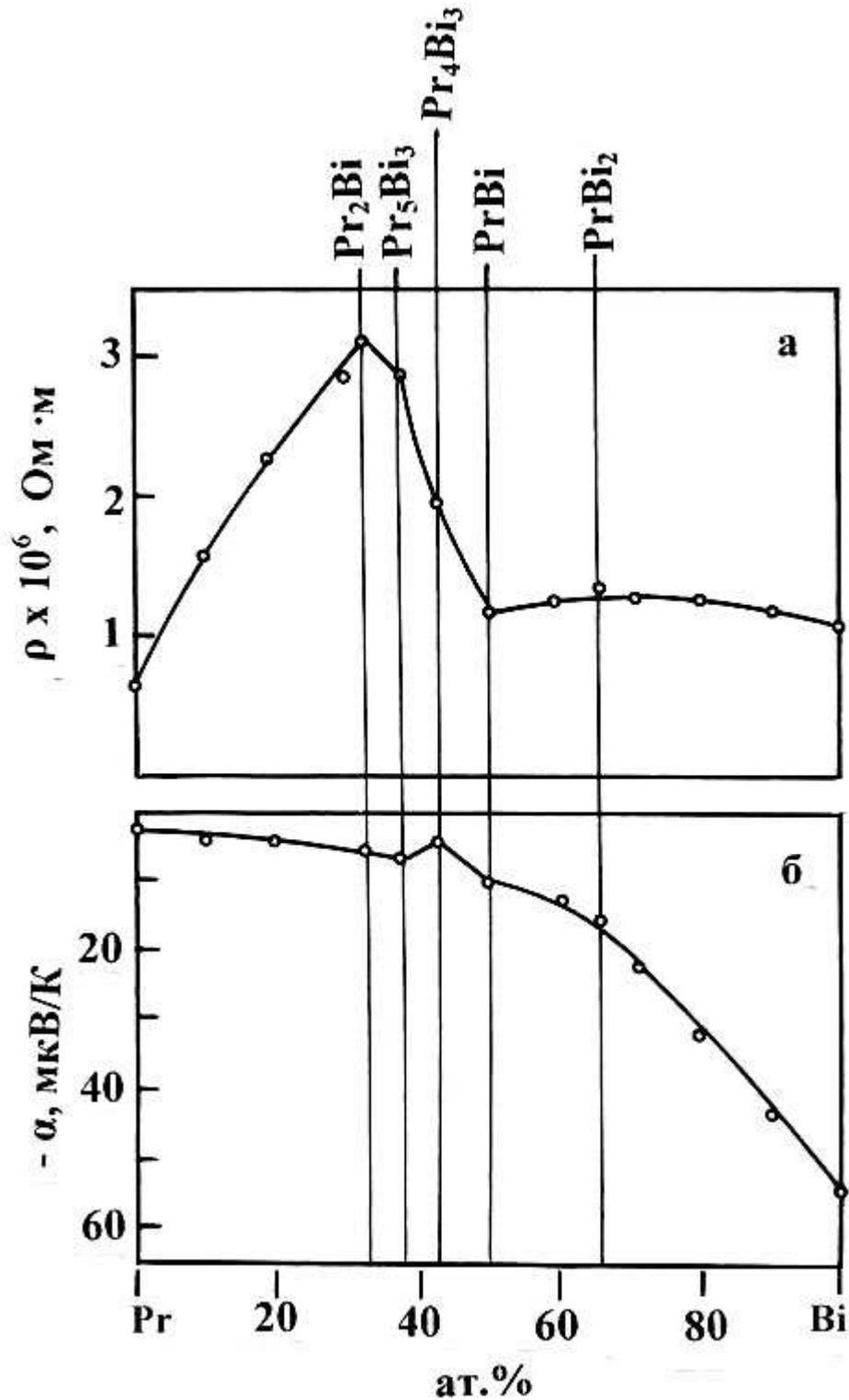


**Рисунок 4.15** - Температурная зависимость удельного электросопротивления висмутидов: 1-Pr<sub>2</sub>Bi, 2-Pr<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, 3-Pr<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, 4-PrBi, 5-PrBi<sub>2</sub>, в диапазоне температур 298-773 К

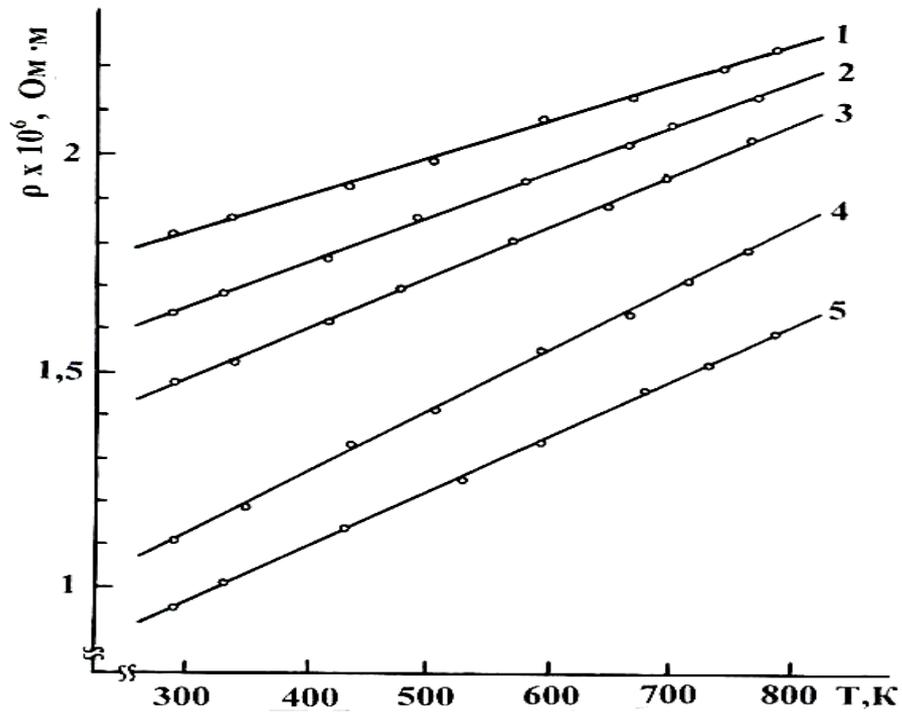


**Рисунок 4.16** - Температурная зависимость термо-э.д.с. висмутидов: 1-Pr<sub>2</sub>Bi, 2-Pr<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, 3-Pr<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, 4-PrBi, 5-PrBi<sub>2</sub> в диапазоне температур 298-773 К

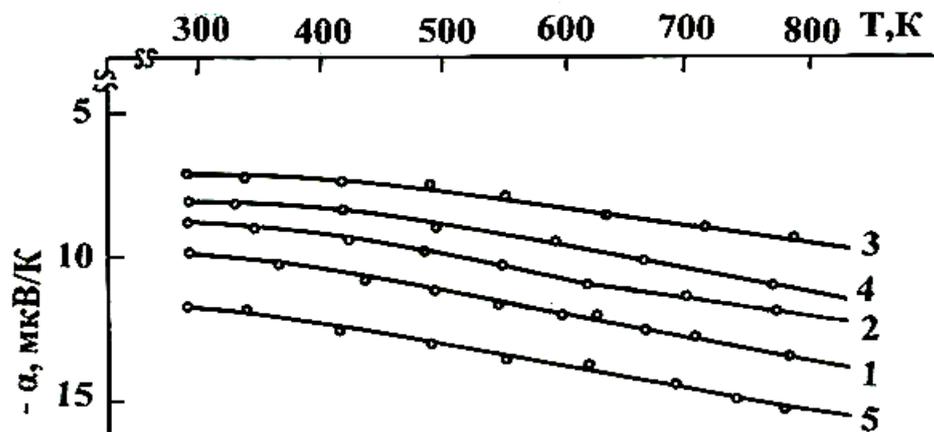
Во всем исследованном диапазоне температур удельное электросопротивление и термо-э.д.с. изменяются линейно.



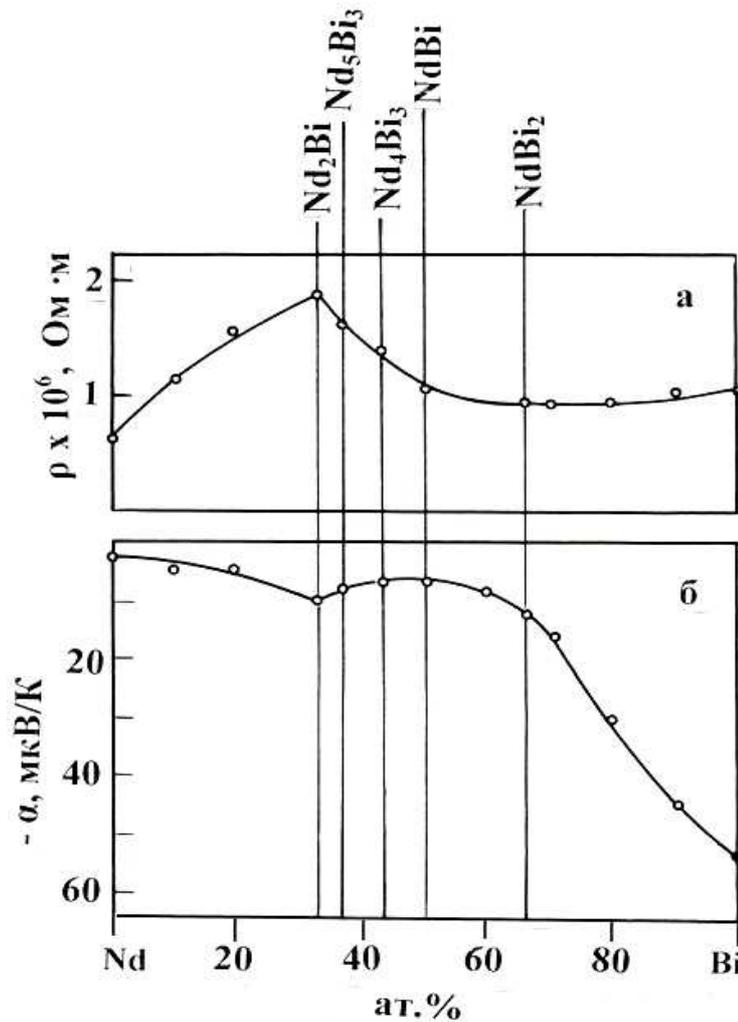
**Рисунок 4.17** - Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) сплавов и соединений системы Pr - Bi



**Рисунок 4.18-** Температурная зависимость удельного электросопротивления висмутидов: 1- $Nd_2Bi$ , 2-  $Nd_5Bi_3$ , 3-  $Nd_4Bi_3$ , 4-  $NdBi$ , 5-  $NdBi_2$  в диапазоне температур 298-773 К



**Рисунок 4.19-** Температурная зависимость термо-э.д.с. висмутидов: 1- $Nd_2Bi$ , 2-  $Nd_5Bi_3$ , 3-  $Nd_4Bi_3$ , 4-  $NdBi$ , 5-  $NdBi_2$  в диапазоне температур 298-773 К



**Рисунок 4.20** -Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с (б) сплавов и соединений системы Nd - Bi

Результаты исследования концентрационной зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. (рисунок 4.20) коррелируют с диаграммой состояния системы Nd - Bi (Глава 1, раздел 1.1.2), поскольку кривые концентрационной зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. испытывают аномалии в точках, соответствующим химическим соединениям системы Nd– Bi.

Удельное электросопротивление и термо-э.д.с. сплавов и соединений системы Nd – Bi в диапазоне концентраций 0-100 ат.% Bi изменяются в пределах  $(0.62 \div 1.82) \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  и  $(-2.2) \div (-55) \text{ мкВ/К}$ .

### 4.2.3. Электрофизические свойства сплавов и соединений системы Gd - Vi

Температурные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. соединений системы Gd - Vi в диапазоне температур 298-773 К приведены на рисунках. 4.21-4.22 и в таблице 4.3. Видно, что данные зависимости качественно не отличаются от аналогичных зависимостей систем Ln – Vi (Ln =Pr, Nd). Во всем исследованном диапазоне температур аномальных изменений удельного электросопротивления и термо-э.д.с. соединений системы Gd - Vi не наблюдается.

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. сплавов и соединений системы Gd – Vi приведены на рисунках 4.23, а, б. Как видно из рисунков, эти зависимости коррелируют с системой Gd – Vi (Глава 1, раздел 1.2.3.). Экстремальные точки на кривые зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. соответствуют соединениям системы Gd – Vi.

В диапазоне концентраций 0-100 ат. % Vi удельное электросопротивление и термо-э.д.с. сплавов и соединений системы Gd – Vi, при комнатной температуре изменяются в пределах  $(1.09 \div 7.46) \cdot 10^{-6}$  Ом·м и  $(-1.2) \div (-55)$  мкВ/к.

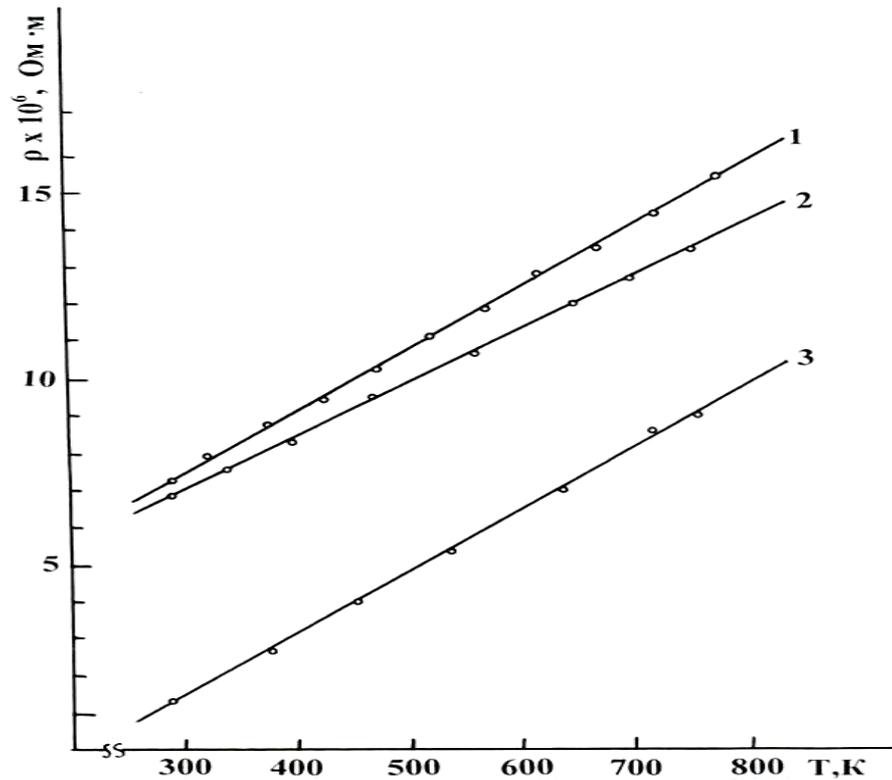
### 4.2.4. Электрофизические свойства сплавов и соединений системы Tb - Vi

Результаты исследования удельного электросопротивления и термо-э.д.с. сплавов и соединений системы Tb- Vi в диапазоне 298-773 К представлены на рисунках 4.24-4.26 и в таблице 4.3.

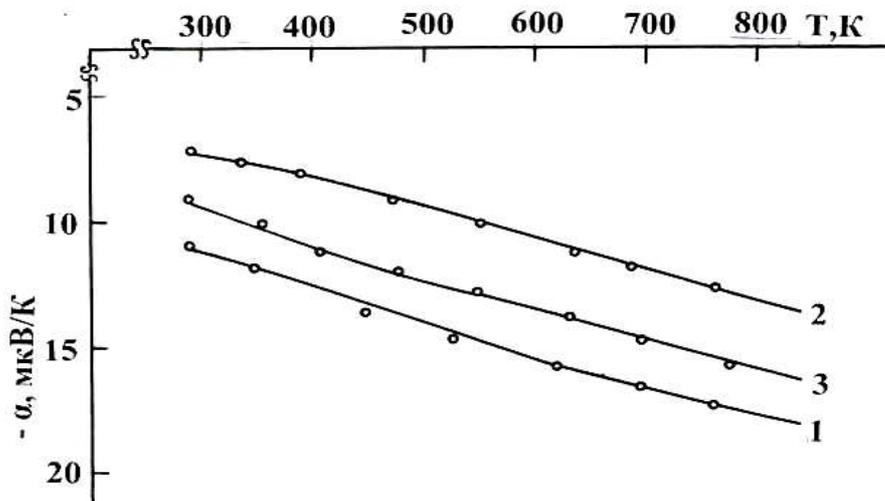
Во всем диапазоне температур, как и для выше рассмотренных систем, наблюдается линейное изменение удельного электросопротивления и термо-э.д.с.

Кривая концентрационной зависимости удельного электросопротивления сплавов системы Tb- Vi (рисунке. 4.26., а) изменяется аномально. На кривой максимум удельного электросопротивления

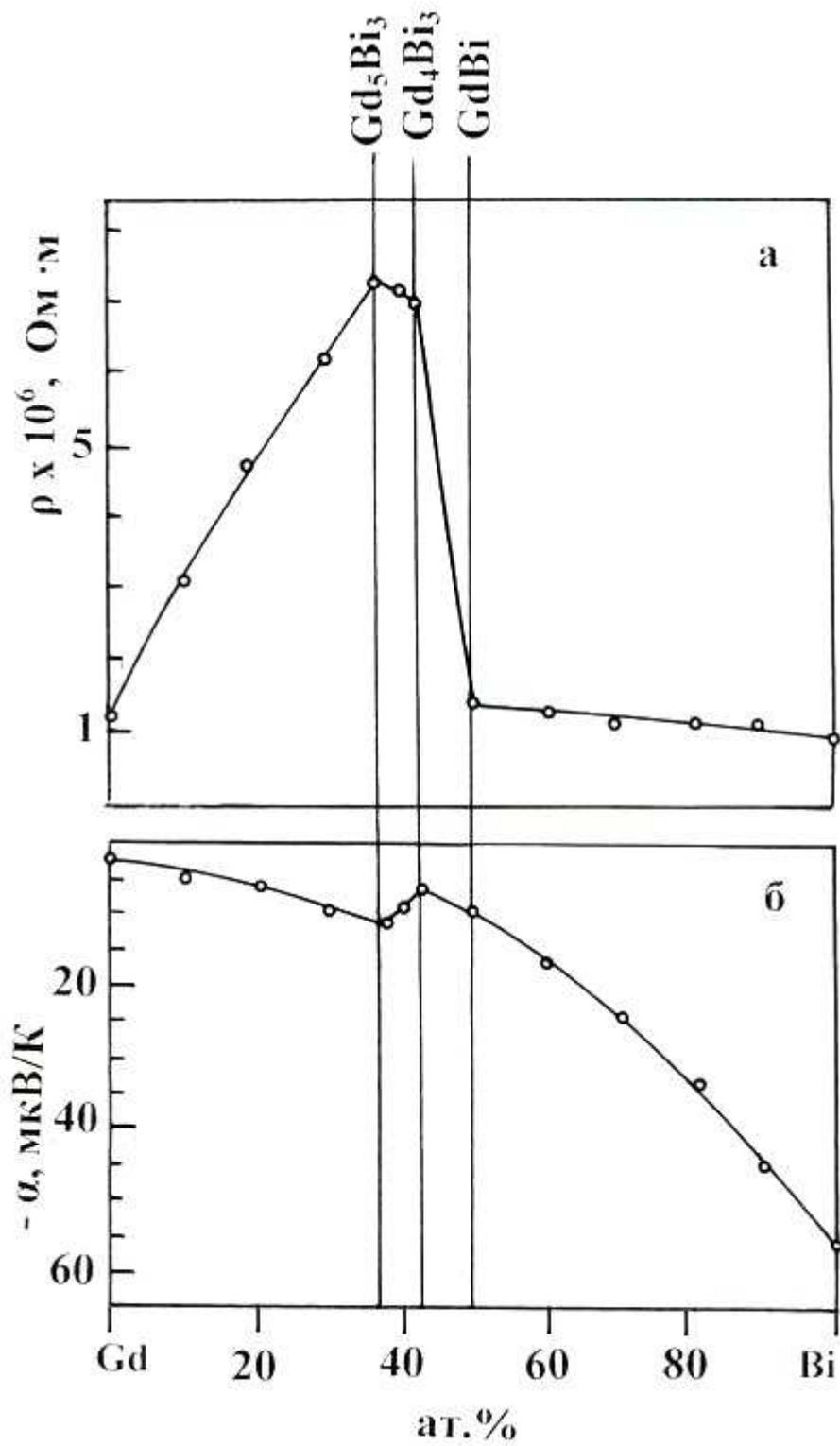
соответствует соединению  $Tb_5Bi_3$ . Далее в диапазоне концентраций 37.5-50 ат. %  $Bi$  кривая испытывает изломы в точках, отвечающим соединениям  $Tb_4Bi_3$  и  $TbBi$ .



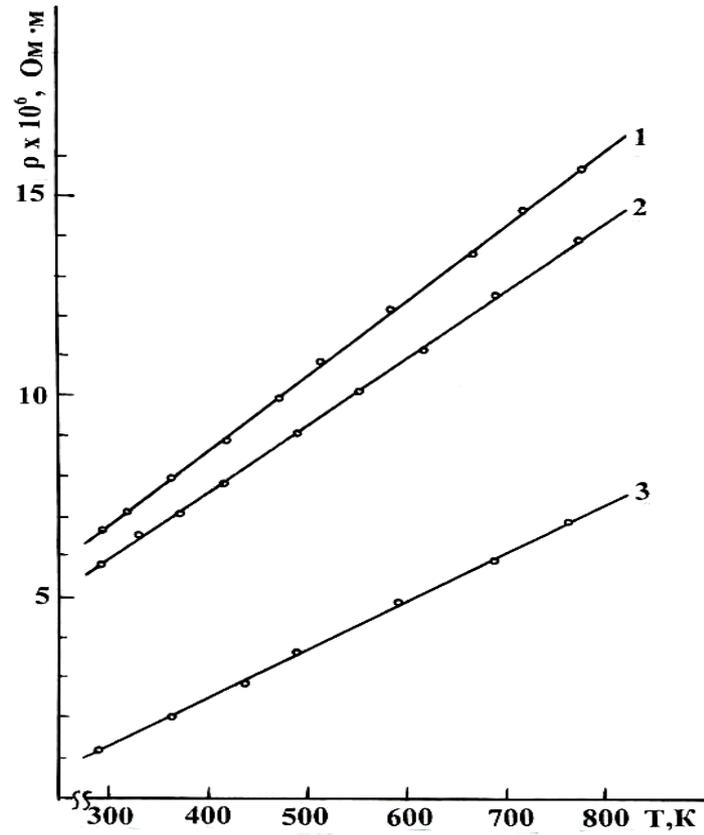
**Рисунок 4.21-** Температурная зависимость удельного электросопротивления висмутидов: 1-  $Gd_5Bi_3$ , 2- $Gd_4Bi_3$ , 3- $GdBi$  в диапазоне температур 298-773 К



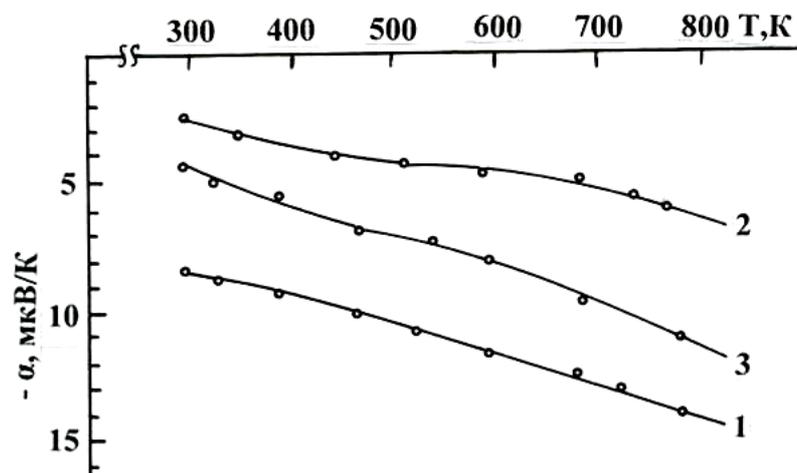
**Рисунок 4.22-** Температурная зависимость термо-э.д.с. висмутидов: 1- $Gd_5Bi_3$ , 2- $Gd_4Bi_3$ , 3- $GdBi$  в диапазоне температур 298-773 К



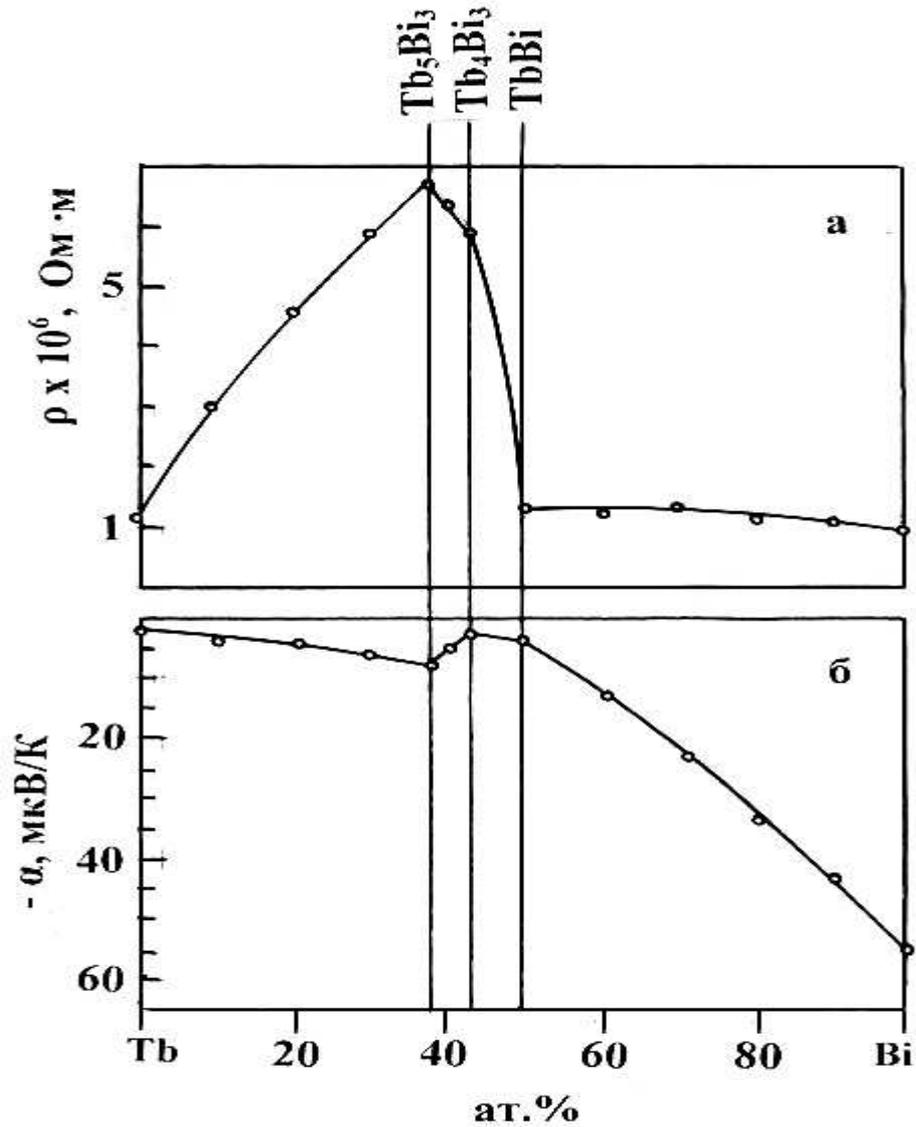
**Рисунок 4.23** -Концентрационные зависимости удельного электросопротивления (а), термо-э.д.с. (б) сплавов и соединений системы Gd - Bi



**Рисунок 4.24** - Температурная зависимость удельного электро-сопротивления висмутидов: 1-  $Tb_5Bi_3$ , 2-  $Tb_4Bi_3$ , 3-  $TbBi$  в диапазоне температур 298-773 К



**Рисунок 4.25** - Температурная зависимость термо-э.д.с. висмутидов: 1-  $Tb_5Bi_3$ , 2-  $Tb_4Bi_3$ , 3-  $TbBi$  в диапазоне температур 298-773 К



**Рисунок 4.26** - Концентрационные зависимости удельного электропроводления (а), термо-э.д.с (б) сплавов и соединений системы Tb - Vi

Аномально изменяется и кривая концентрационной зависимости термо-э.д.с. сплавов системы Tb- Vi в точках, соответствующих соединениям Tb<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, Tb<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> и TbBi.

В диапазоне концентраций 0-100 ат. % Bi удельное электропроводление и термо-э.д.с. сплавов и соединений системы Tb – Vi, при комнатной температуре, изменяются в пределах  $(0.95 \div 6.68) \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{м}$  и  $(-0.98) \div (-55) \text{ мкВ/К}$ .

**Таблица 4.3** - Электрофизические свойства соединений систем Ln –Bi (Ln= Pr, Nd, Gd, Tb) при 298 К

Антимониды РЗЭ	Удельное электротросопротивление $\rho \times 10^6, \text{ Ом}\cdot\text{м}$	Электропроводность $\sigma \times 10^{-5}, \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	Термо-э.д.с. - $\alpha$ , мкВ/К
Pr <sub>2</sub> Bi	3.2±0.08	3.12±0.07	5.6±0.11
Pr <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	2.89±0.07	3.46±0.08	6.2±0.12
Pr <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	2.01±0.05	4.97±0.12	4.8±0.09
PrBi	1.18±0.03	8.47±0.21	10±0.25
PrBi <sub>2</sub>	1.4±0.03	7.14±0.17	14±0.28
Nd <sub>2</sub> Bi	1.82±0.04	5.49±0.13	9.6±0.19
Nd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	1.65±0.04	6.06±0.15	8.4±0.16
Nd <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	1.48±0.03	6.75±0.16	7.2±0.14
NdBi	1.38±0.02	7.24±0.22	8.1±9.16
NdBi <sub>2</sub>	4.21±0.02	2.37±0.26	12±0.24
Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	7.46±0.18	1.34±0.03	11±0.22
Gd <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	7.1±0.17	1.40±0.03	7±0.14
GdBi	1.46±0.03	6.84±0.17	9±0.18
$\alpha$ -Tb <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	6.68±0.16	1.49±0.03	8.4±0.16
Tb <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	5.8±0.14	1.72±0.04	2.5±0.05
TbBi	1.25±0.03	8.00±0.2	4.2±0.08

**ГЛАВА 5. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ),  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) И СПЛАВОВ СИСТЕМ  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ) [4–6, 9–12, 16, 17, 25–28, 56, 63–65-A]**

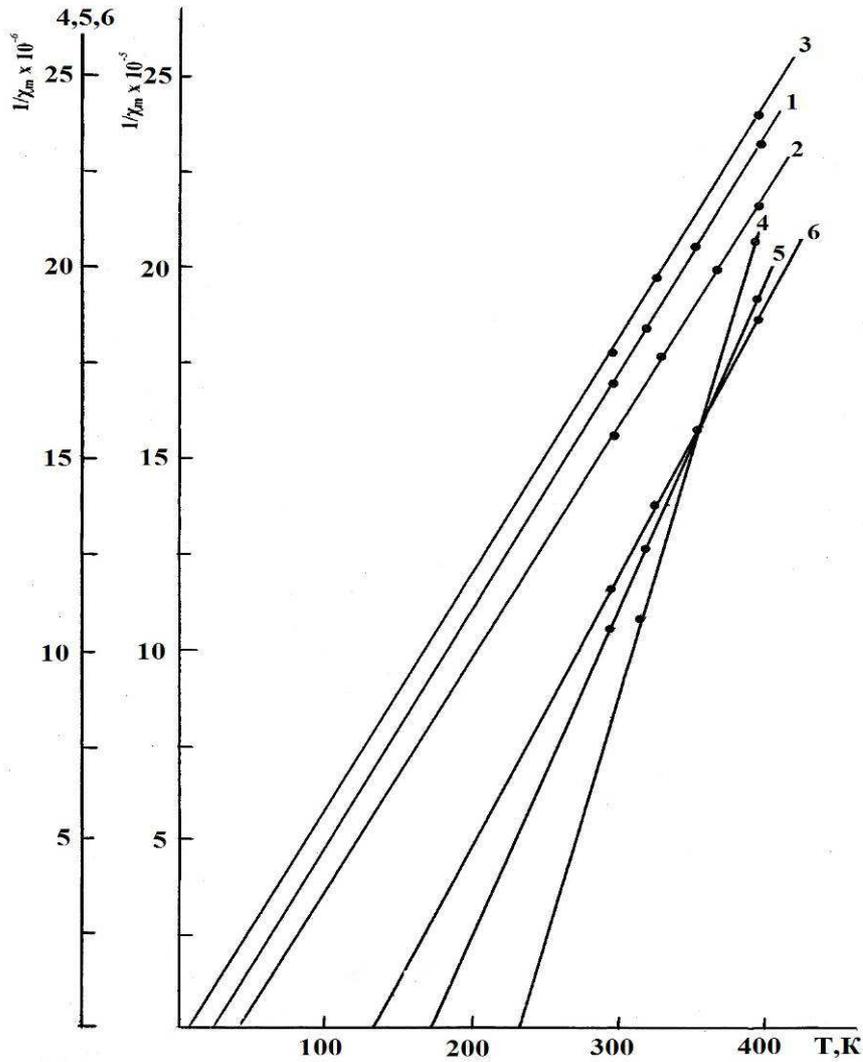
**5.1. Результаты исследования магнитных свойств антимонидов  $Ln_4Sb_3$ , твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$**

В данном разделе приведены результаты исследования температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и образующихся на их основе твердых растворов, с общей формулой  $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ .

**5.1.1. Магнитные свойства антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) в диапазоне температур 298-773 К**

Необходимость исследования магнитных свойств указанных антимонидов, как компонентов, возникла при исследовании магнитных свойств твердых растворов  $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ . Следует отметить, что магнитные свойства антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) в данной работе исследованы впервые.

Молярную магнитную восприимчивость антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) исследовали в диапазоне температур 298-773 К. Результаты исследования, показали, что во всем изученном диапазоне температур указанные антимониды проявляют парамагнитные свойства. На рисунках 5.1. и 5.2, а, б. приведены температурные зависимости обратной величины магнитной восприимчивости антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) диапазона температур 298-773 К. Из рисунков видно, что обратная величина молярной магнитной восприимчивости всех антимонидов во всем диапазоне температур следует закону Кюри-Вейсса, выражающийся формулой:



**Рисунок 5.1** – Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости антимоидов (1-Pr<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 2-Nd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 3-Yb<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 4-Gd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 5-Tb<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 6-Dy<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>) в диапазоне температур 298-400 К

$$\chi_m = C/T - \theta_p, [55]$$

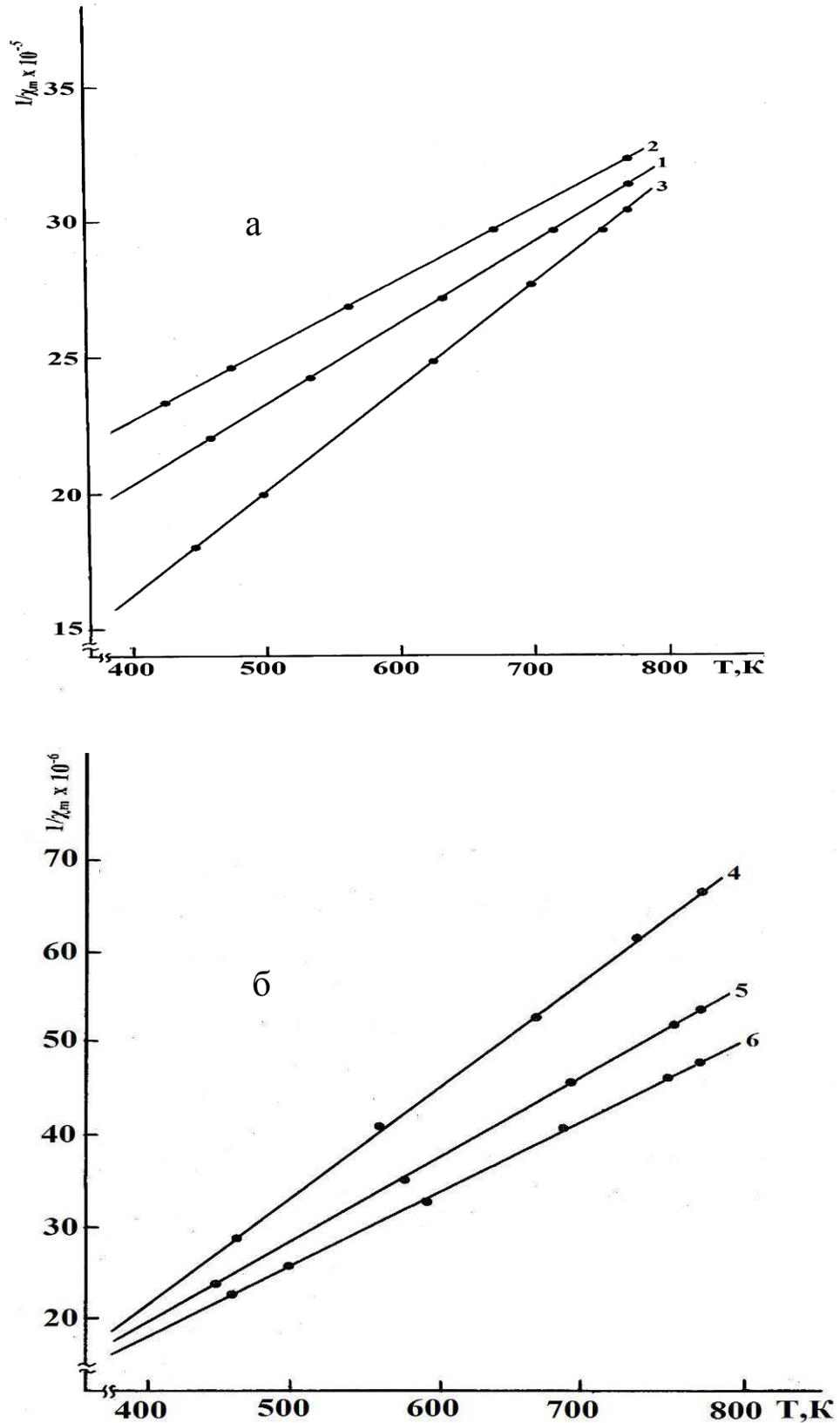
где:  $\chi_m$  – молярная магнитная восприимчивость;

$T$  – температура;

$C$  – константа;

$\theta_p$  – парамагнитная температура Кюри

Парамагнитную температуру Кюри антимоидов и твердых растворов определяли экстраполяцией линейной части зависимости  $1/\chi_m - T$  к оси температур.



**Рисунок 5.2-** Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости антимионидов (а: 1- $\text{Pr}_4\text{Sb}_3$ , 2- $\text{Nd}_4\text{Sb}_3$ , 3- $\text{Gd}_4\text{Sb}_3$ ; б: 4- $\text{Tb}_4\text{Sb}_3$ , 5- $\text{Dy}_4\text{Sb}_3$ , 6- $\text{Yb}_4\text{Sb}_3$ ) в диапазоне температур 400-773 К

Значения молярной магнитной восприимчивости при комнатной температуре, парамагнитной температуры Кюри антимонидов состава  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  и эффективного магнитного момента представлены в таблице 5.1.

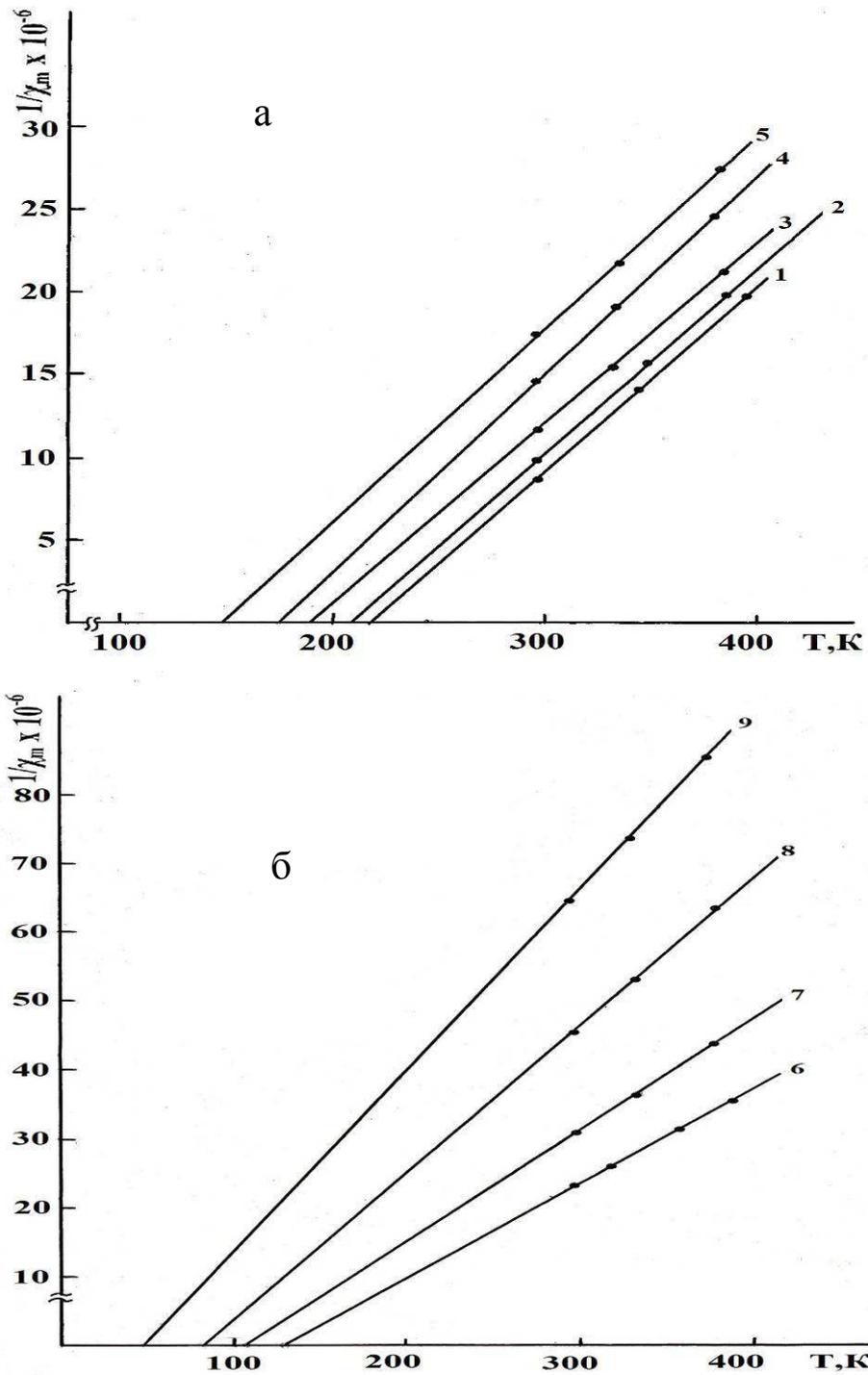
**Таблица 5.1** - Магнитные свойства антимонидов состава  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$

Антимониды	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	$\theta_p$ , К	$\mu_{\text{эфф.}} \times 10^{24}$ , $\text{А} \cdot \text{м}^2$	$\mu_{\text{эфф.}} \times 10^{24}$ , $\text{А} \cdot \text{м}^2$ [55]
$\text{Pr}_4\text{Sb}_3$	6037.2	25	33.75	33.2
$\text{Nd}_4\text{Sb}_3$	6594.0	38	34.30	33.57
$\text{Gd}_4\text{Sb}_3$	122291.5	235	73.0	73.6
$\text{Tb}_4\text{Sb}_3$	95087.4	175	90.05	90.14
$\text{Dy}_4\text{Sb}_3$	86295.4	138	97.37	98.6
$\text{Yb}_4\text{Sb}_3$	5811.6	8	32.44	42.01

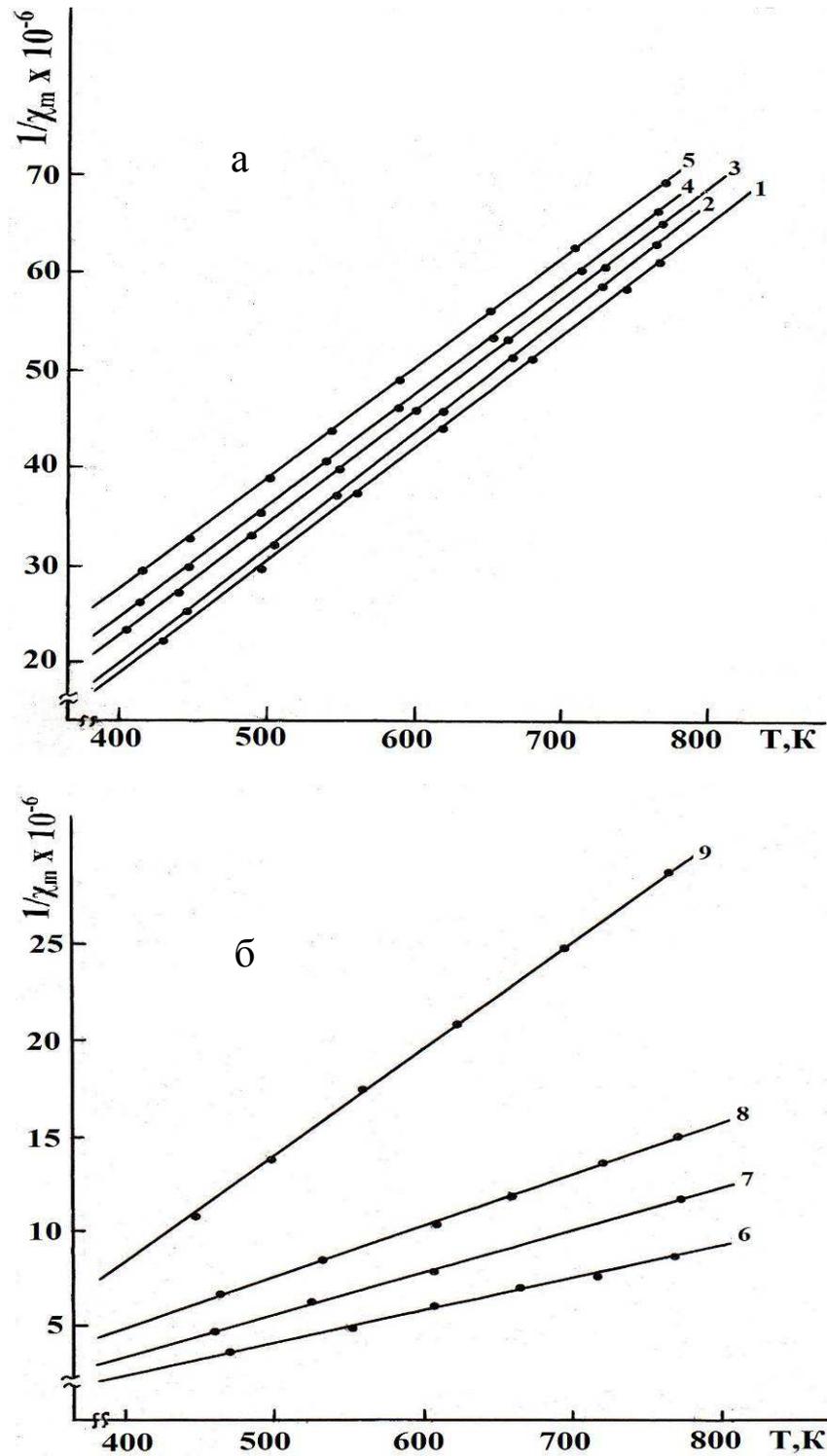
### 5.1.2. Магнитные свойства твердых растворов систем $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) и $\text{Tb}_4\text{Sb}_3 - \text{Dy}_4\text{Sb}_3$ в диапазоне температур 298 -773 К

Результаты исследования показали, что во всем изученном диапазоне температур указанные твердые растворы проявляют парамагнитные свойства. На рисунках 5.3, а, б - 5.11, а, б), приведены температурные зависимости обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  и  $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$  диапазона температур 298-773 К. Из рисунков следует, что обратная величина молярной магнитной восприимчивости твердых растворов во всем диапазоне температур следует закону Кюри-Вейсса.

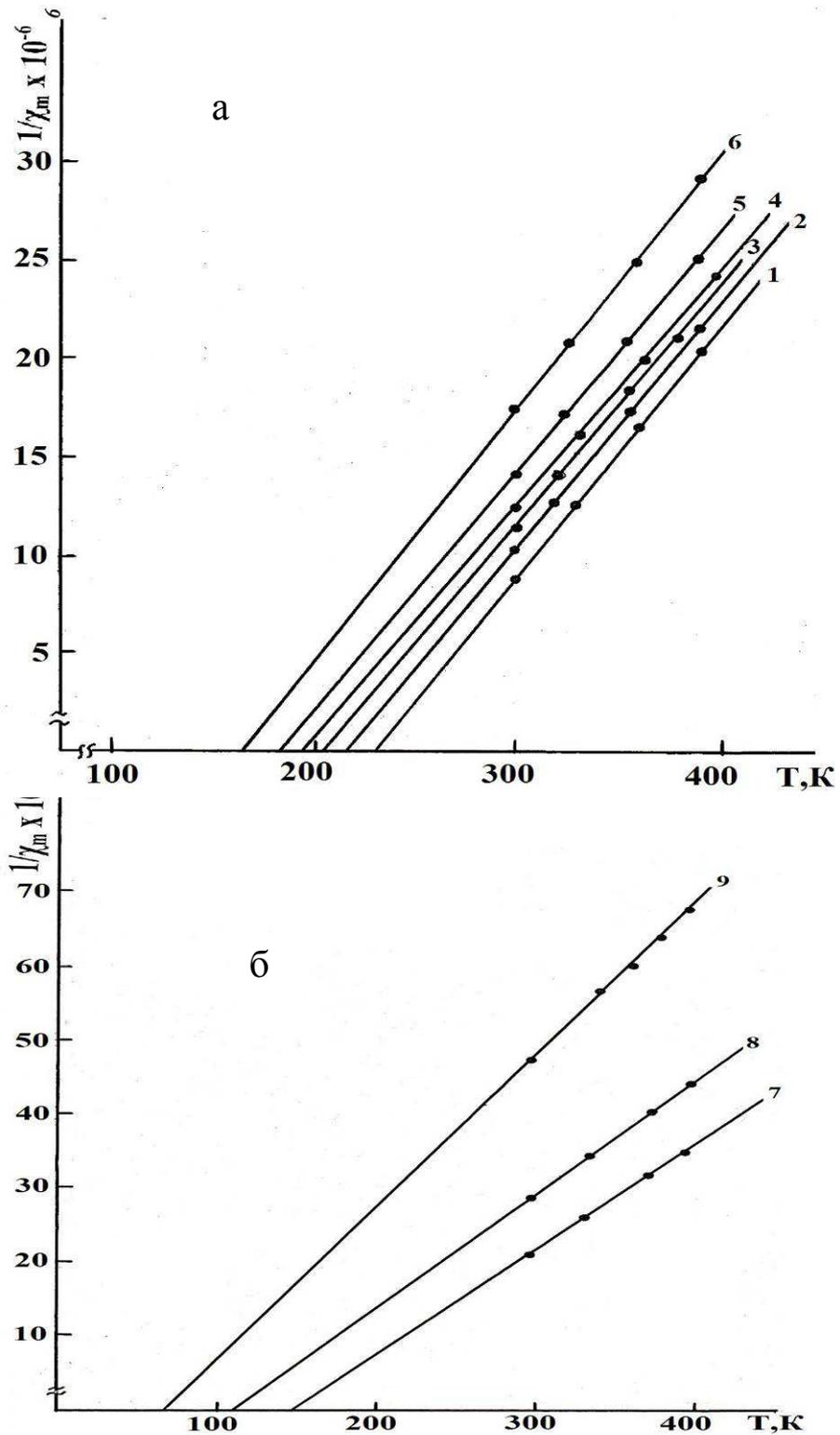
Значения молярной магнитной восприимчивости при комнатной температуре, парамагнитной температуры Кюри и значения эффективных магнитных моментов ионов РЗЭ твердых растворов представлены в таблице 5.2.



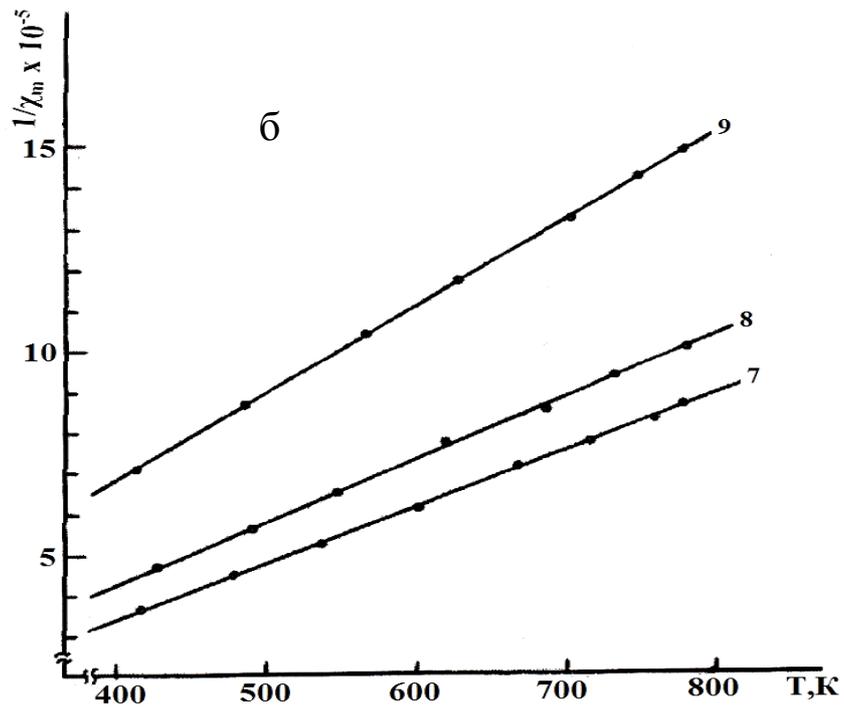
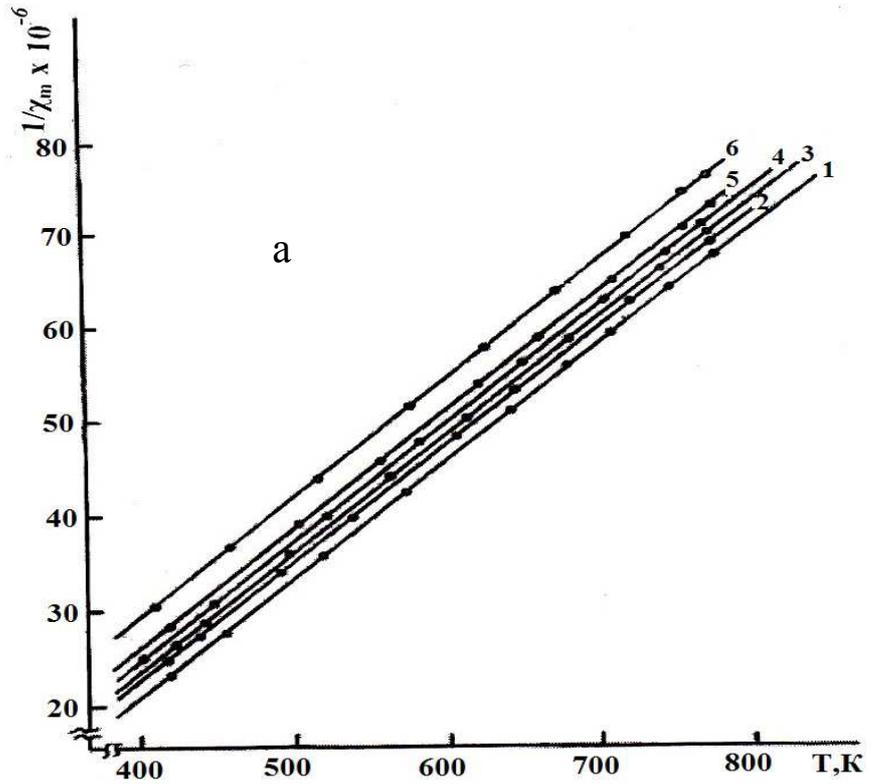
**Рисунок 5.3** - Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Pr_xSb_3$ , содержащих а: 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50; б: 6-60, 7-70, 8-80, 9-90 мол. %  $Pr_4Sb_3$ , в диапазоне температур 298-400 К



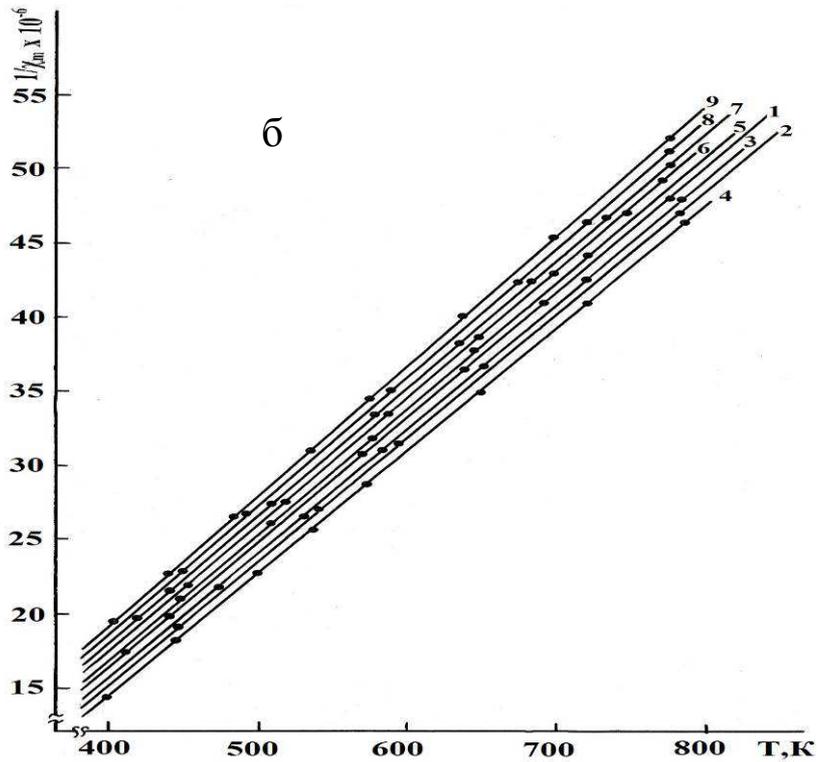
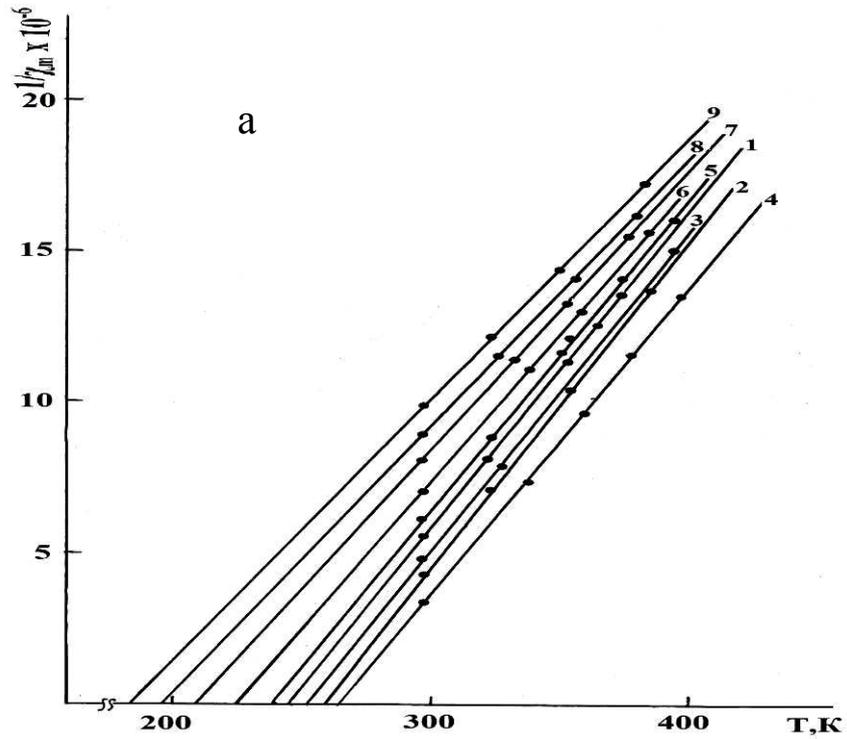
**Рисунок 5.4** - Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Pr_xSb_3$ , содержащих а: 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50; б: 6-60, 7-70, 8-80, 9-90 мол. %  $Pr_4Sb_3$ , в диапазоне температур 400-773 К



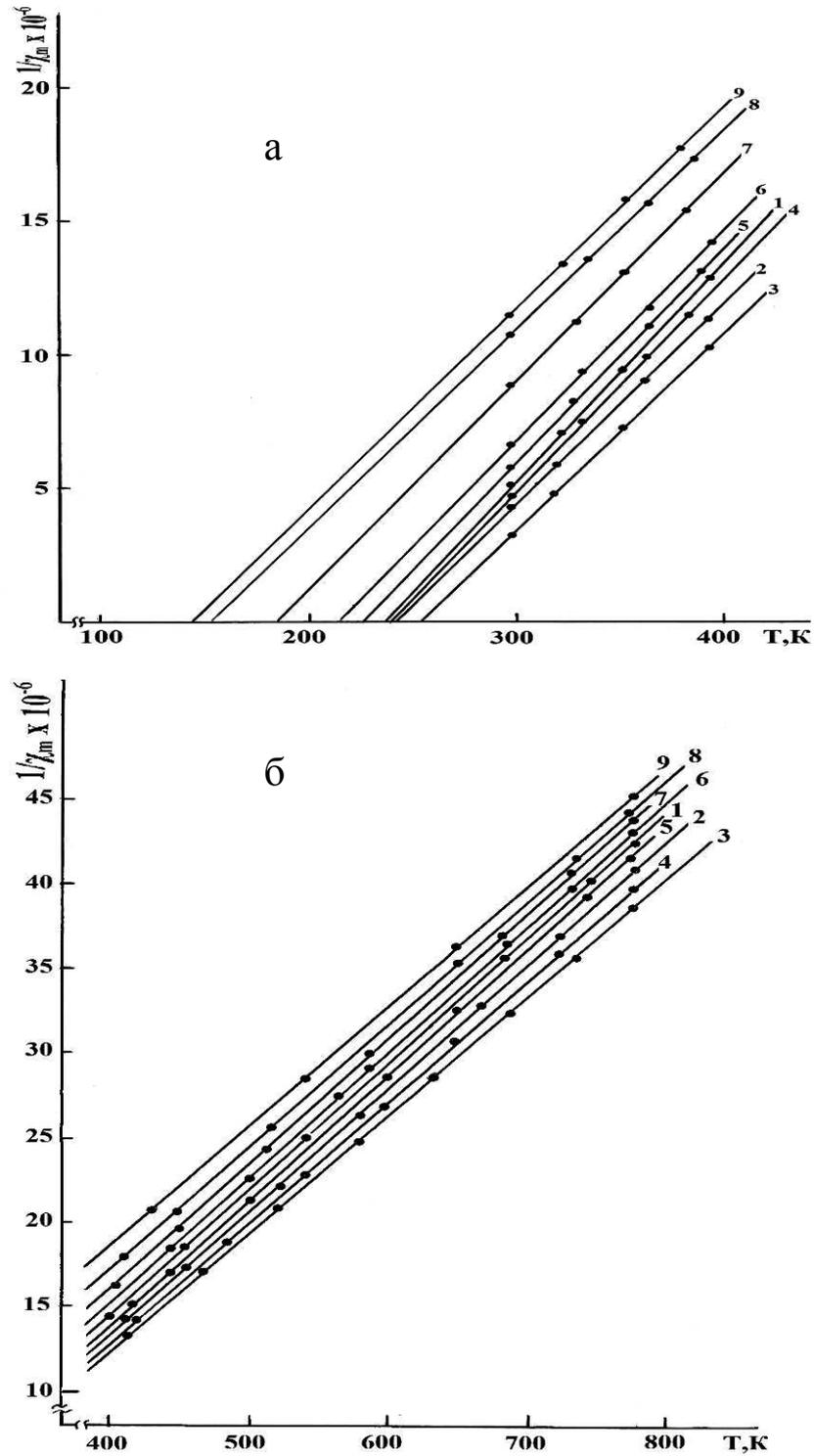
**Рисунок 5.5** - Температурная зависимость обратной величины мольной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Nd_xSb_3$ , содержащих а: 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50; 6-60; б: 7-70, 8-80, 9-90 мол. %  $Nd_4Sb_3$ , в диапазоне температур 298-400 К



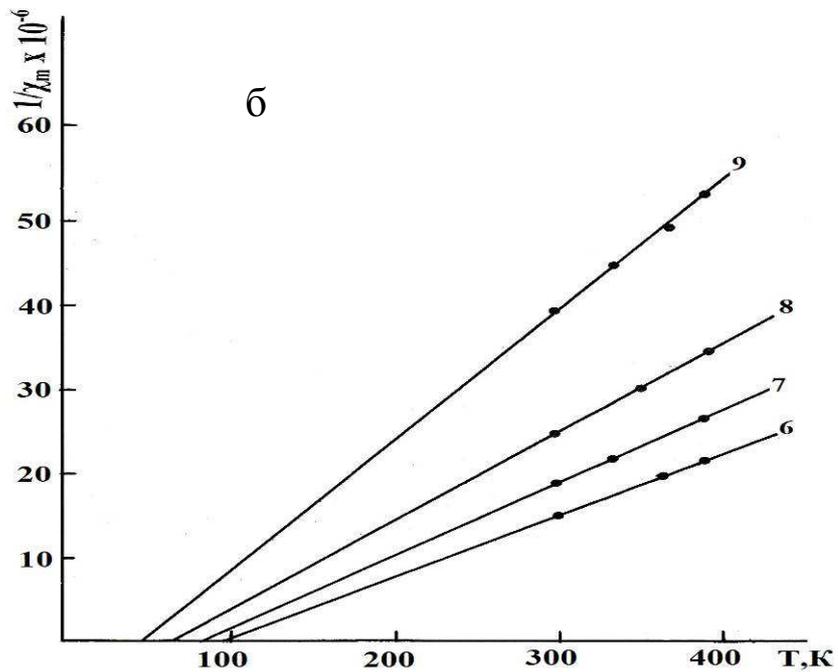
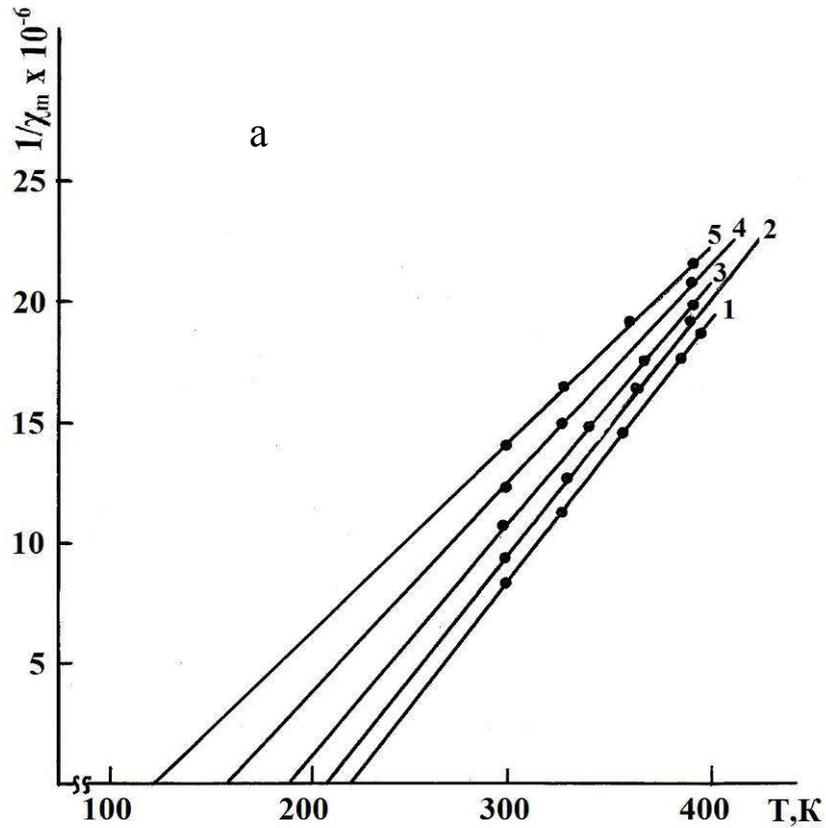
**Рисунок 5.6** - Температурная зависимость обратной величины мольной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Nd_xSb_3$ , содержащих а: 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50; 6-60; б: 7-70, 8-80, 9-90 мол. %  $Nd_4Sb_3$ , в диапазоне температур 400-773 К



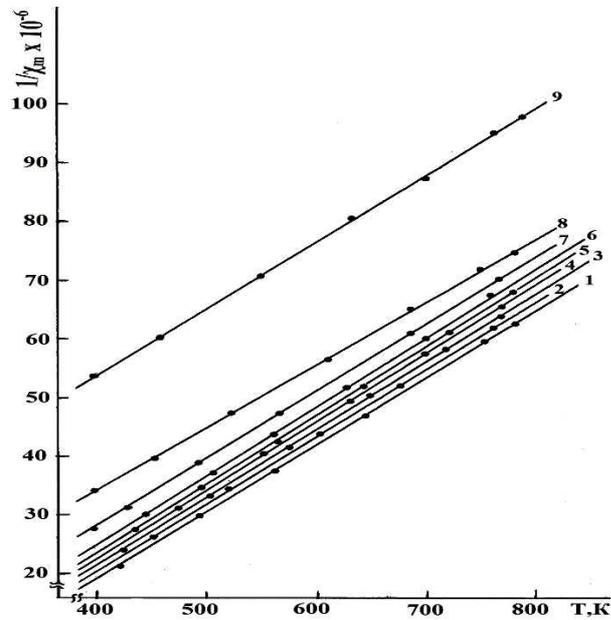
**Рисунок 5.7** - Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Tb_xSb_3$ , содержащих: 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80 и 9-90 мол.%  $Tb_4Sb_3$ , в диапазоне температур 298 -400 К (а) и 400-773 К (б).



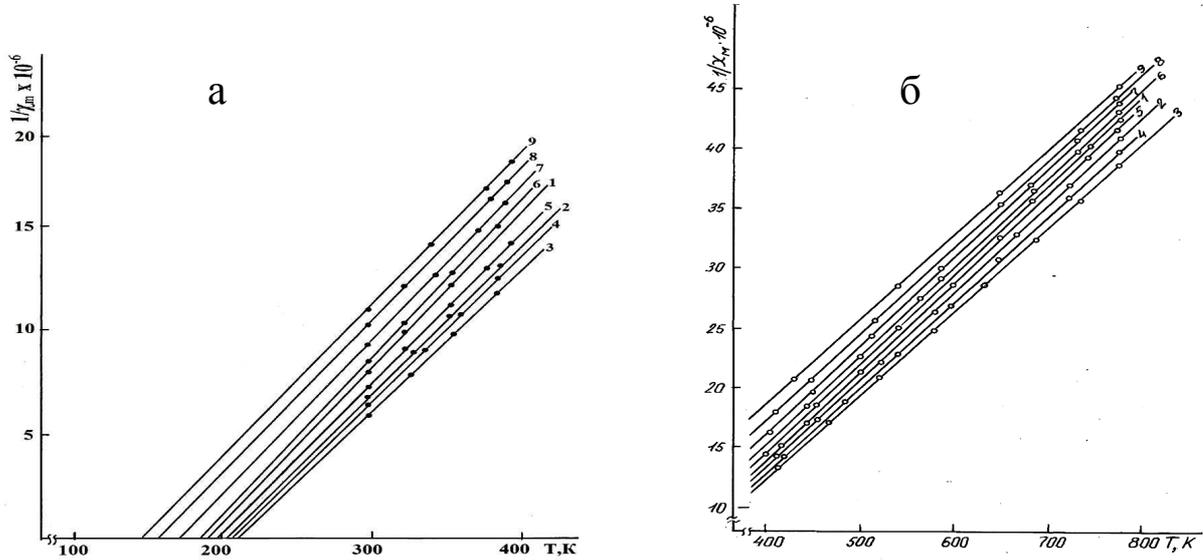
**Рисунок 5.8** - Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Dy_xSb_3$ , содержащих, а: 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50; б: 6-60, 7-70, 8-80 и 9-90 мол. %  $Dy_4Sb_3$  в диапазоне температур 298-400 К (а) и 400-773 К (б)



**Рисунок 5.9** - Температурная зависимость обратной величины мольной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Yb_xSb_3$ , содержащих а: 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50; б: 6-60, 7-70 мол% 8-80 и 9-90 мол. %  $Yb_4Sb_3$  в диапазоне температур 298 - 400 К



**Рисунок 5.10-** Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Yb_xSb_3$ , содержащих 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80 и 9-90 мол. %  $Yb_4Sb_3$  в диапазоне температур 400 -773 К



**Рисунок 5.11 -** Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ , содержащих: 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80 и 9-90 мол.%  $Dy_4Sb_3$  в диапазоне температур 298 – 400 К (а) и 400-773 К (б)

**Таблица 5.2** - Магнитные свойства твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3$  -  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_4Sb_3$  -  $Dy_4Sb_3$

Твердые растворы	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	$\theta_p$ , К	$\mu_{эфф.} \times 10^{24}$ , А·м <sup>2</sup>
1	2	3	4
Твердые растворы системы $Gd_4Sb_3$ - $Pr_4Sb_3$			
$Gd_{3.6}Pr_{0.4}Sb_3$	11598.8	222	76.70
$Gd_{3.2}Pr_{0.8}Sb_3$	100327.7	207	79.57
$Gd_{2.8}Pr_{1.2}Sb_3$	84042.0	190	79.29
$Gd_{2.4}Pr_{1.6}Sb_3$	67760.0	173	76.60
$Gd_2Pr_2Sb_3$	56494.0	150	76.13
$Gd_{1.6}Pr_{2.4}Sb_3$	42966.0	138	69.0
$Gd_{1.2}Pr_{2.8}Sb_3$	32008.5	108	64.91
$Gd_{0.8}Pr_{3.2}Sb_3$	22127.6	84	57.31
$Gd_{0.4}Pr_{3.6}Sb_3$	12274.5	47	46.18
Твердые растворы системы $Gd_4Sb_3$ - $Nd_4Sb_3$			
$Gd_{3.6}Nd_{0.4}Sb_3$	114948.0	230	73.63
$Gd_{3.2}Nd_{0.8}Sb_3$	1004507.5	218	76.13
$Gd_{2.8}Nd_{1.2}Sb_3$	95394.0	120	77.53
$Gd_{2.4}Nd_{1.6}Sb_3$	85155.0	195	81.33
$Gd_2Nd_2Sb_3$	72615.0	184	75.63
$Gd_{1.6}Nd_{2.4}Sb_3$	60175.0	168	73.63
$Gd_{1.2}Nd_{2.8}Sb_3$	47880.0	146	71.03
$Gd_{0.8}Nd_{3.2}Sb_3$	34524.5	108	67.42
$Gd_{0.4}Nd_{3.6}Sb_3$	18944.0	68	54.9
Твердые растворы системы $Gd_4Sb_3$ - $Tb_4Sb_3$			
$Gd_{3.6}Tb_{0.4}Sb_3$	150463.5	245	74.30
$Gd_{3.2}Tb_{0.8}Sb_3$	189156.4	254	75.95
$Gd_{2.8}Tb_{1.2}Sb_3$	216682.2	258	77.53
$Gd_{2.4}Tb_{1.6}Sb_3$	275615.2	265	79.38
$Gd_2Tb_2Sb_3$	164604.0	240	81.33
$Gd_{1.6}Tb_{2.4}Sb_3$	133286.4	226	81.61
$Gd_{1.2}Tb_{2.8}Sb_3$	116360.2	210	84.20
$Gd_{0.8}Tb_{3.2}Sb_3$	106957.2	198	86.24

Продолжение таблицы 5.2			
1	2	3	4
$Gd_{0.4}Tb_{3.6}Sb_3$	98023.52	184	88.10
Твердые растворы системы $Gd_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$			
$Gd_{3.6}Dy_{0.4}Sb_3$	150463.5	238	77.62
$Gd_{3.2}Dy_{0.8}Sb_3$	189156.4	242	77.34
$Gd_{2.8}Dy_{1.2}Sb_3$	216682.2	254	70.76
$Gd_{2.4}Dy_{1.6}Sb_3$	275615.2	240	78.17
$Gd_2Dy_2Sb_3$	164604.0	228	80.2
$Gd_{1.6}Dy_{2.4}Sb_3$	133286.4	216	77.8
$Gd_{1.2}Dy_{2.8}Sb_3$	116360.2	186	83.18
$Gd_{0.8}Dy_{3.2}Sb_3$	106957.2	154	96.54
$Gd_{0.4}Dy_{3.6}Sb_3$	98023.52	145	99.04
Твердые растворы системы $Gd_4Sb_3 - Yb_4Sb_3$			
$Gd_{3.2}Yb_{0.8}Sb_3$	108239.6	208	81.61
$Gd_{2.8}Yb_{1.2}Sb_3$	98787.0	188	86.80
$Gd_{2.4}Yb_{1.6}Sb_3$	89180.0	158	93.01
$Gd_2Yb_2Sb_3$	80766.0	122	99.23
$Gd_{1.6}Yb_{2.4}Sb_3$	68370.0	98	97.37
$Gd_{1.2}Yb_{2.8}Sb_3$	51920.0	80	88.56
$Gd_{0.8}Yb_{3.2}Sb_3$	39180.0	64	79.66
$Gd_{0.4}Yb_{3.6}Sb_3$	24956.5	44	66.30
Твердые растворы системы $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$			
$Tb_{3.6}Dy_{0.4}Sb_3$	109252.8	190	90.42
$Tb_{3.2}Dy_{0.8}Sb_3$	125465.0	202	91.34
$Tb_{2.8}Dy_{1.2}Sb_3$	140728.0	210	92.74
$Tb_{2.4}Dy_{1.6}Sb_3$	140141.2	208	93.66
$Tb_2Dy_2Sb_3$	130536.0	197	94.60
$Tb_{1.6}Dy_{2.4}Sb_3$	115076.16	184	95.52
$Tb_{1.2}Dy_{2.8}Sb_3$	105375.9	172	95.98
$Tb_{0.8}Dy_{3.2}Sb_3$	96170.4	158	96.45
$Tb_{0.4}Dy_{3.6}Sb_3$	91224.0	146	97.37

**5.2. Результаты исследования магнитных свойств  
твердых растворов систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ )  
и  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ )**

В данном разделе приведены результаты исследования температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости твердых растворов, образующихся в системах  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) и  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ).

**5.2.1. Магнитные свойства твердых растворов систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) в диапазоне температур 298 -773 К**

Установлено, что во всем изученном диапазоне температур твердые растворы  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ) проявляют парамагнитные свойства (рисунки 5.12 -5.15 а, б). Температурные зависимости обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов следуют закону Кюри-Вейсса.

Значения молярной магнитной восприимчивости при комнатной температуре, парамагнитной температуры Кюри и значения эффективных магнитных моментов ионов РЗЭ твердых растворов представлены в табл. 5.3.

**5.2.2. Магнитные свойства твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) в диапазоне температур 298-773 К**

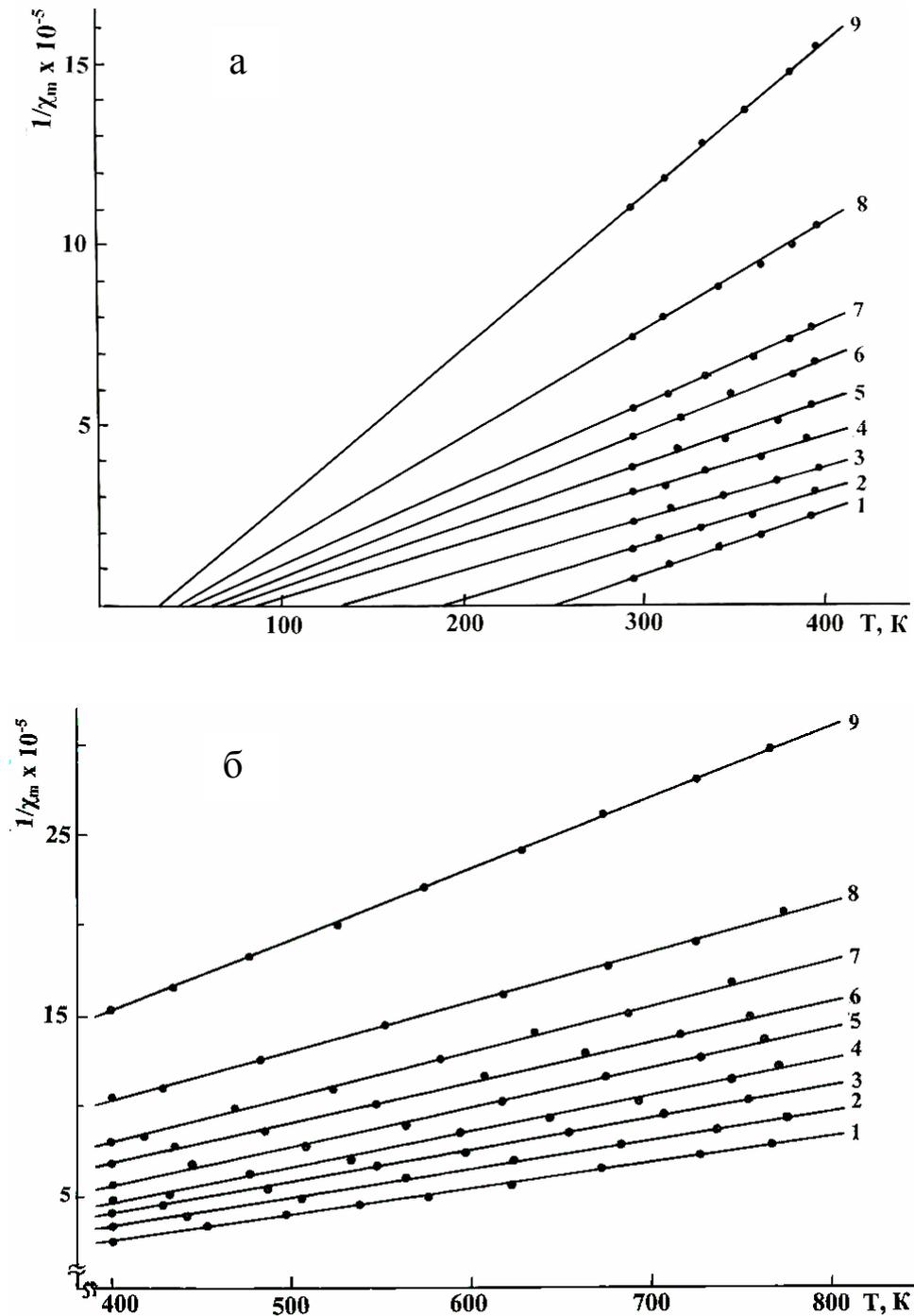
Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), (рисунки 5.16- 5.23), как и выше рассмотренных систем, следует закону Кюри-Вейсса.

В таблице 5.4 приведены значения молярной магнитной восприимчивости, парамагнитной температуры Кюри указанных твердых растворов и эффективных магнитных моментов ионов РЗЭ.

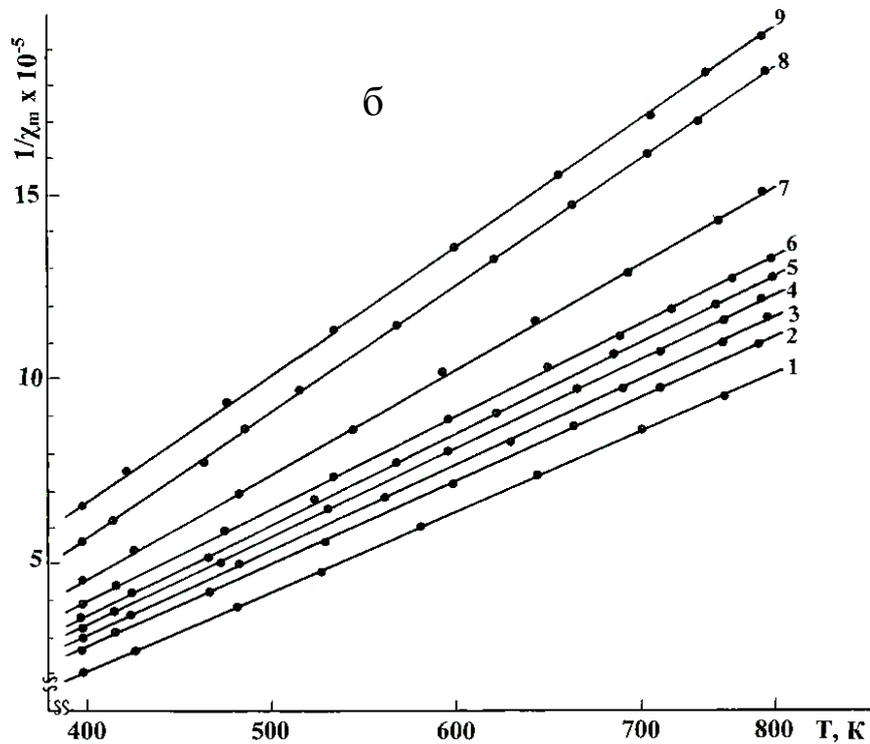
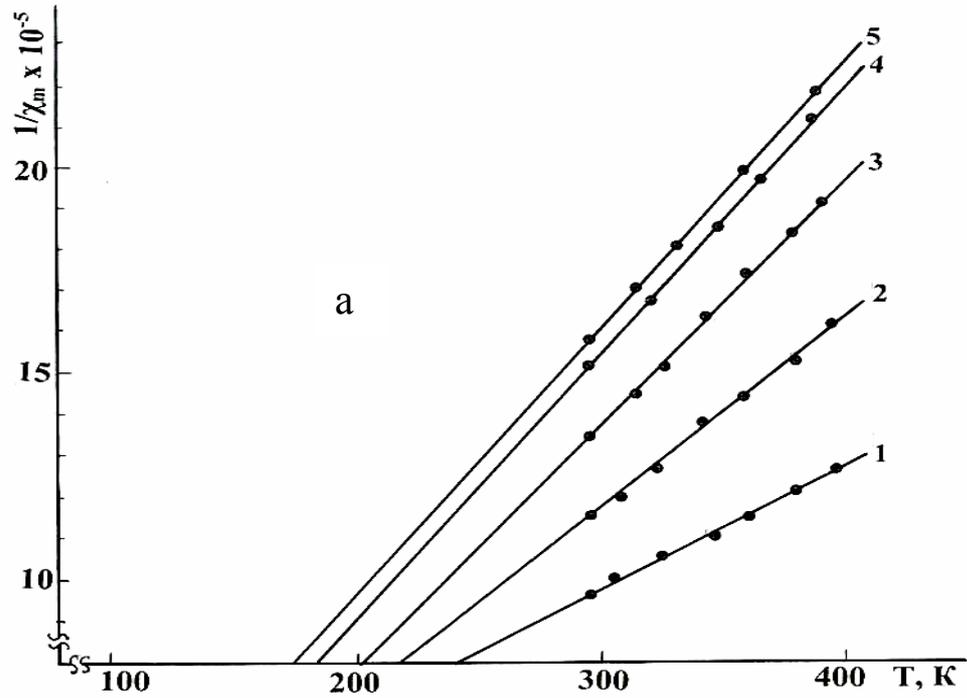
**5.3. Результаты исследования магнитных свойств твердых растворов систем  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ )**

В данном разделе приведены результаты исследования температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости твердых растворов,

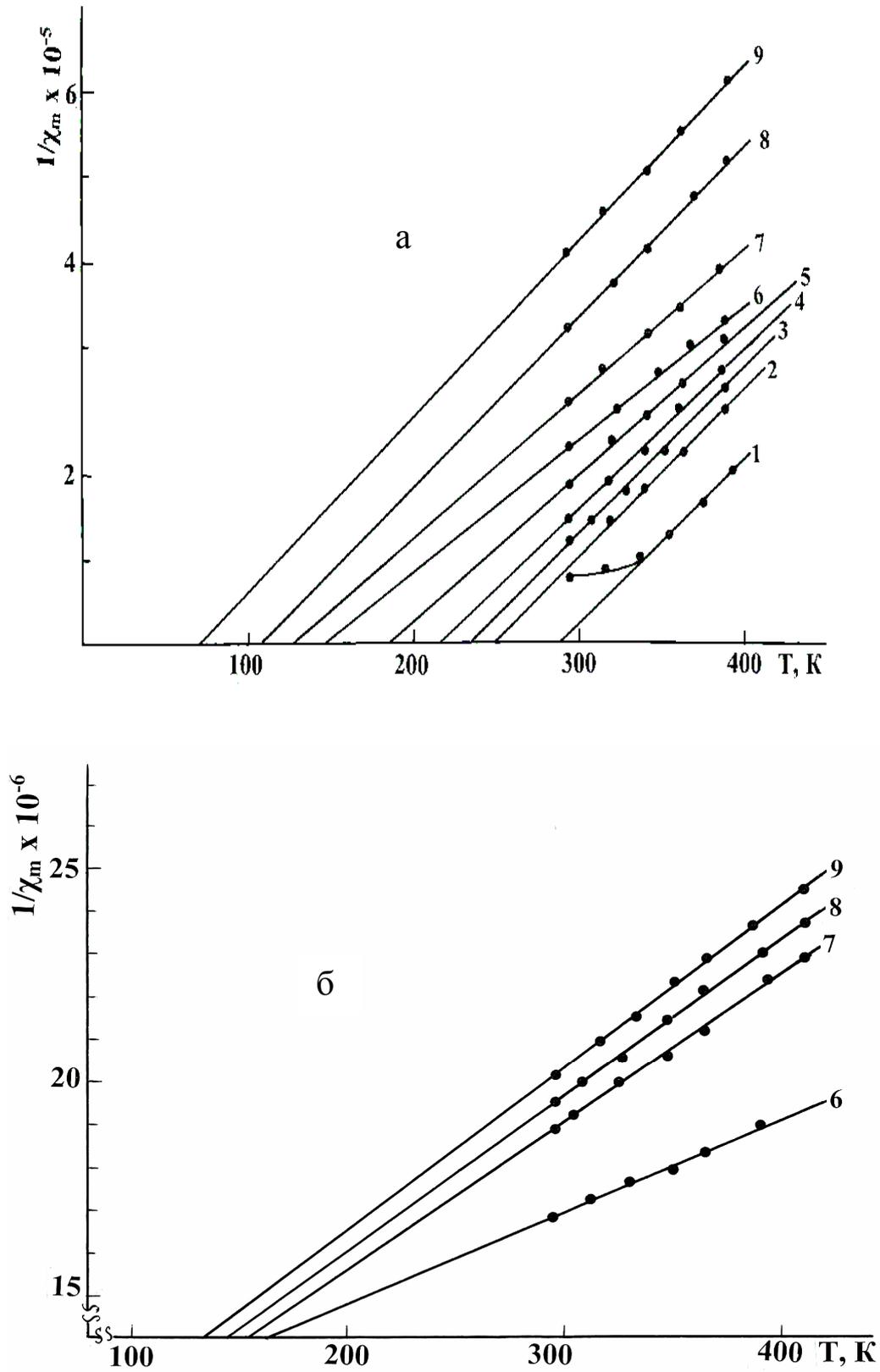
$Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), образующихся в системах  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ).



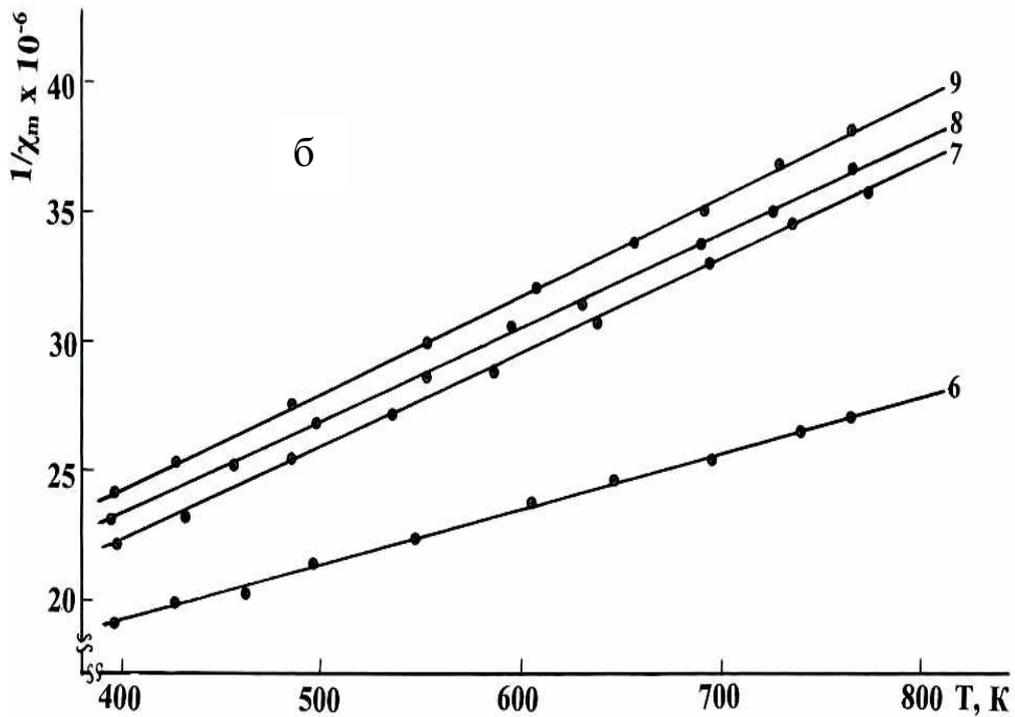
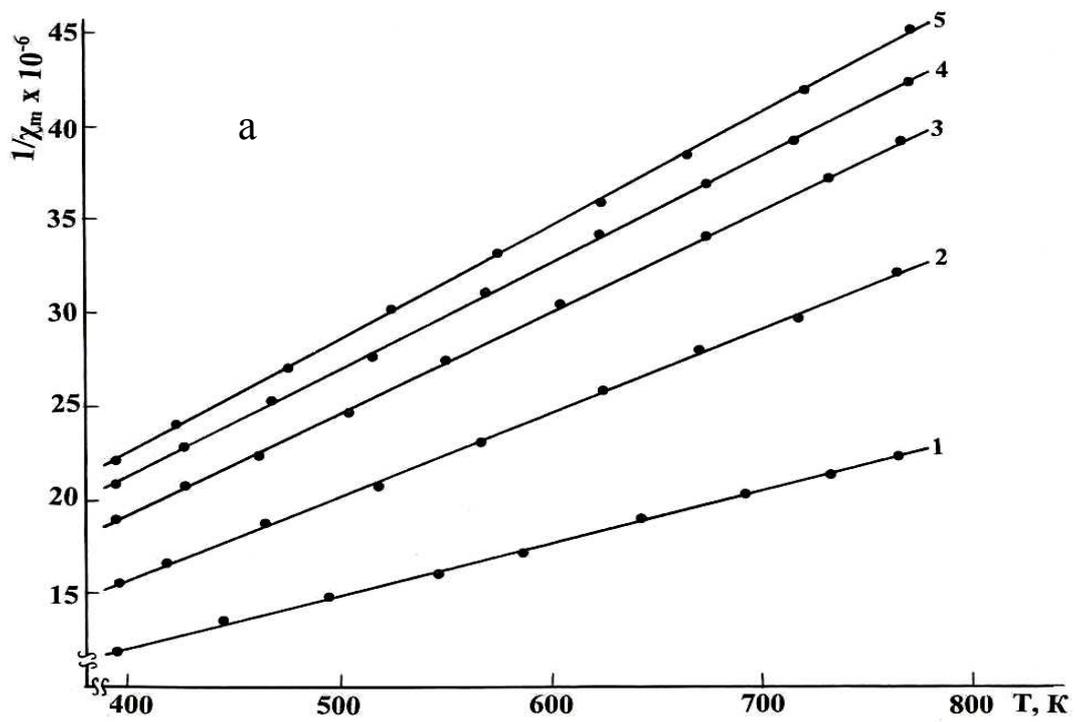
**Рисунок 5.12** - Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Pr_xBi_3$ , содержащих: 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80 и 9-90 мол.%  $Pr_4Bi_3$  в диапазоне температур 298-400 К (а) и 400 -773 К (б)



**Рисунок 5.13**-Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Nd_xBi_3$ , содержащих: 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80 и 9-90 мол. %  $Nd_4Bi_3$  в диапазоне температур 298 - 400 К (а) и 400-773 К (б)



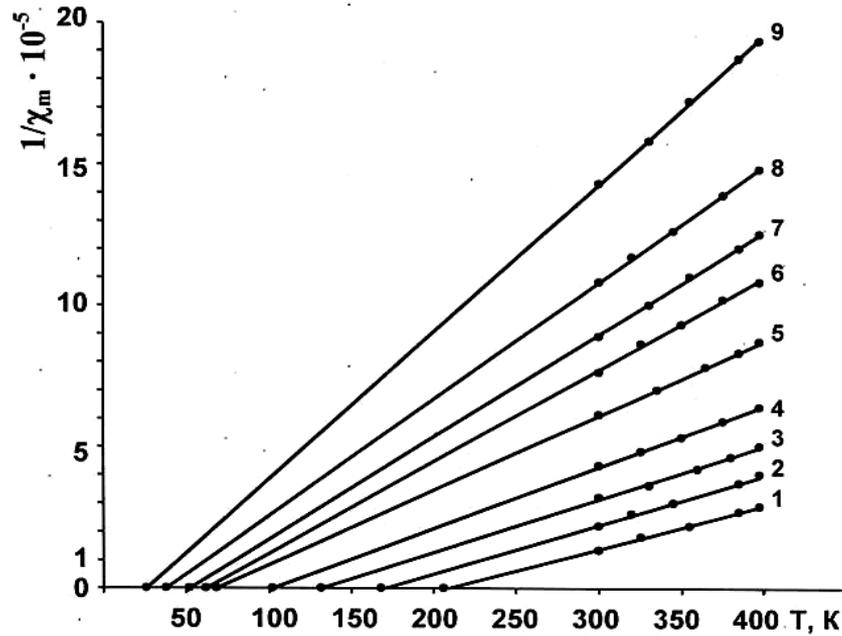
**Рисунок 5.14-** Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Tb_xBi_3$ , содержащих а: 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50; б: 6-60, 7-70, 8-80, 9-90 мол.%  $Tb_4Bi_3$  в диапазоне температур 298-400 К



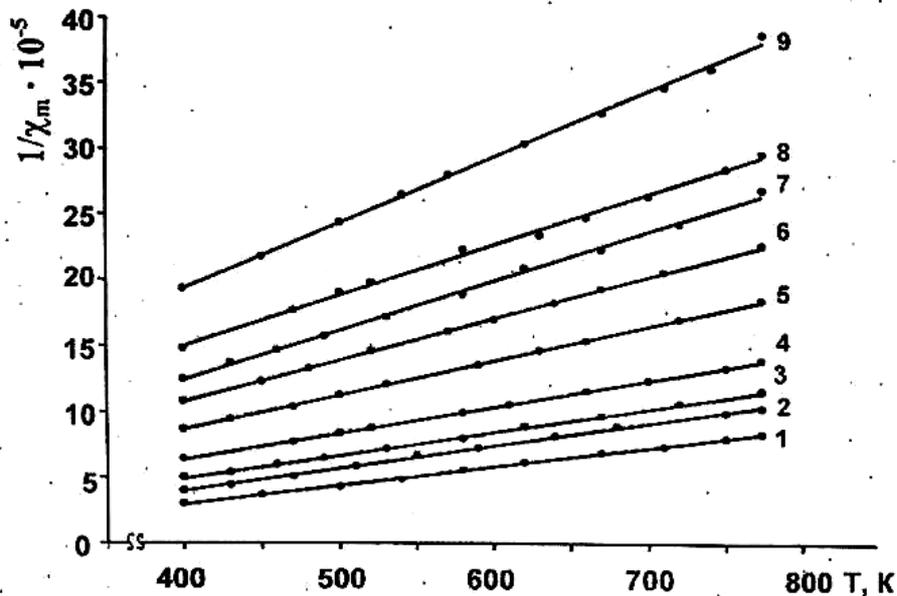
**Рисунок 5.15** - Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Tb_xV_3$ , содержащих а: 1- 10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50; б: 6-60, 7-70, 8-80, 9-90 мол.%  $Tb_4V_3$  в диапазоне температур 400-773 К

**Таблица 5.3** - Магнитные свойства твердых растворов систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$   
( $Ln = Pr, Nd, Tb$ )

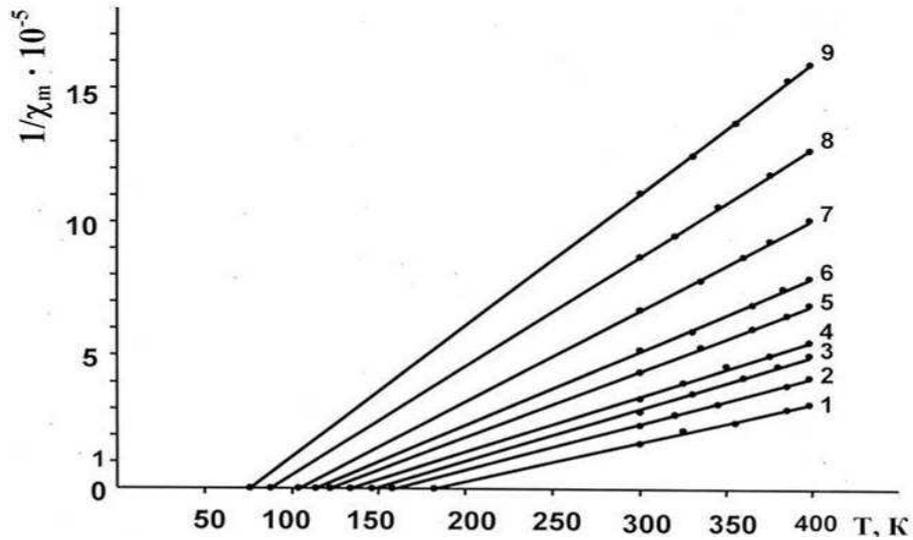
Твердые растворы	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	$\theta_p, K$	$\mu_{эфф.} \times 10^{24}, A \cdot m^2$
Твердые растворы системы $Gd_4Bi_3 - Pr_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Pr_{0.4}Bi_3$	106363.6	232	69.55
$Gd_{3.2}Pr_{0.8}Bi_3$	64717.0	192	68.7
$Gd_{2.8}Pr_{1.2}Bi_3$	41728.3	136	68.2
$Gd_{2.4}Pr_{1.6}Bi_3$	31340.0	89	67.1
$Gd_2Pr_2Bi_3$	25770.0	72	63.24
$Gd_{1.6}Pr_{2.4}Bi_3$	21025.6	64	58.14
$Gd_{1.2}Pr_{2.8}Bi_3$	18252.0	52	55.6
$Gd_{0.8}Pr_{3.2}Bi_3$	13254.0	46	47.94
$Gd_{0.4}Pr_{3.6}Bi_3$	8816.7	36	39.8
Твердые растворы системы $Gd_4Bi_3 - Nd_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Nd_{0.4}Bi_3$	108690.5	294	54.62
$Gd_{3.2}Nd_{0.8}Bi_3$	98993.1	253	55.36
$Gd_{2.8}Nd_{1.2}Bi_3$	82438.7	240	57.31
$Gd_{2.4}Nd_{1.6}Bi_3$	65789.4	220	59.44
$Gd_2Nd_2Bi_3$	50506.8	190	71.68
$Gd_{1.6}Nd_{2.4}Bi_3$	42551.8	150	65.84
$Gd_{1.2}Nd_{2.8}Bi_3$	35068.2	130	59.72
$Gd_{0.8}Nd_{3.2}Bi_3$	25952.6	110	59.0
$Gd_{0.4}Nd_{3.6}Bi_3$	20950.4	72	57.03
Твердые растворы системы $Gd_4Bi_3 - Tb_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Tb_{0.4}Bi_3$	102857.1	242	63.06
$Gd_{3.2}Tb_{0.8}Bi_3$	85570.0	219	68.16
$Gd_{2.8}Tb_{1.2}Bi_3$	73645.8	202	69.5
$Gd_{2.4}Tb_{1.6}Bi_3$	64912.2	184	71.4
$Gd_2Tb_2Bi_3$	62742.0	174	73.26
$Gd_{1.6}Tb_{2.4}Bi_3$	59259.2	163	74.28
$Gd_{1.2}Tb_{2.8}Bi_3$	52500.0	154	72.33
$Gd_{0.8}Tb_{3.2}Bi_3$	50580.6	143	73.45
$Gd_{0.4}Tb_{3.6}Bi_3$	49447.8	135	74.56



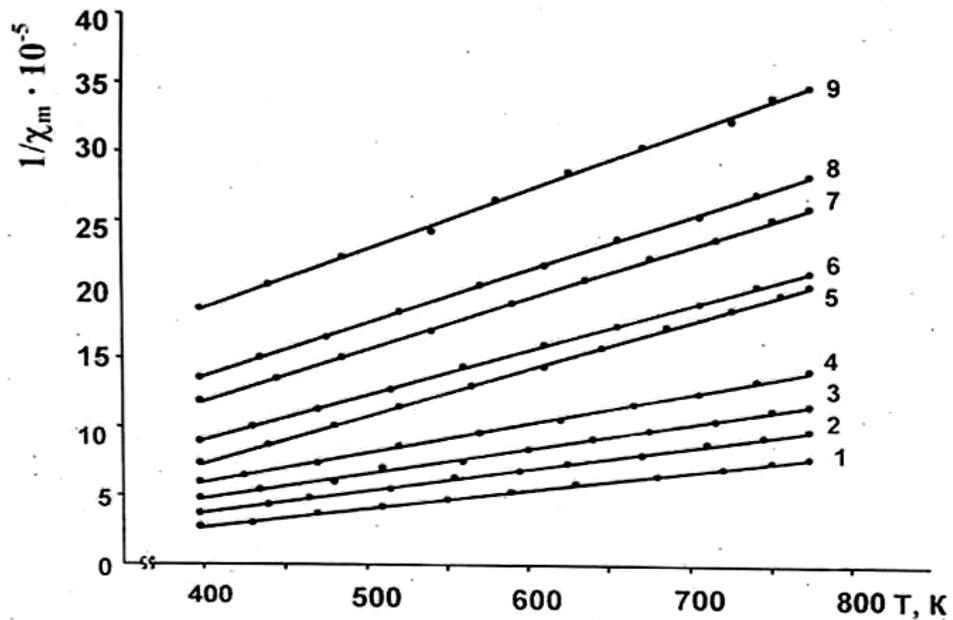
**Рисунок 5.16** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80, 9-90 мол.%  $Pr_4Bi_3$  в диапазоне температур 298-400 К



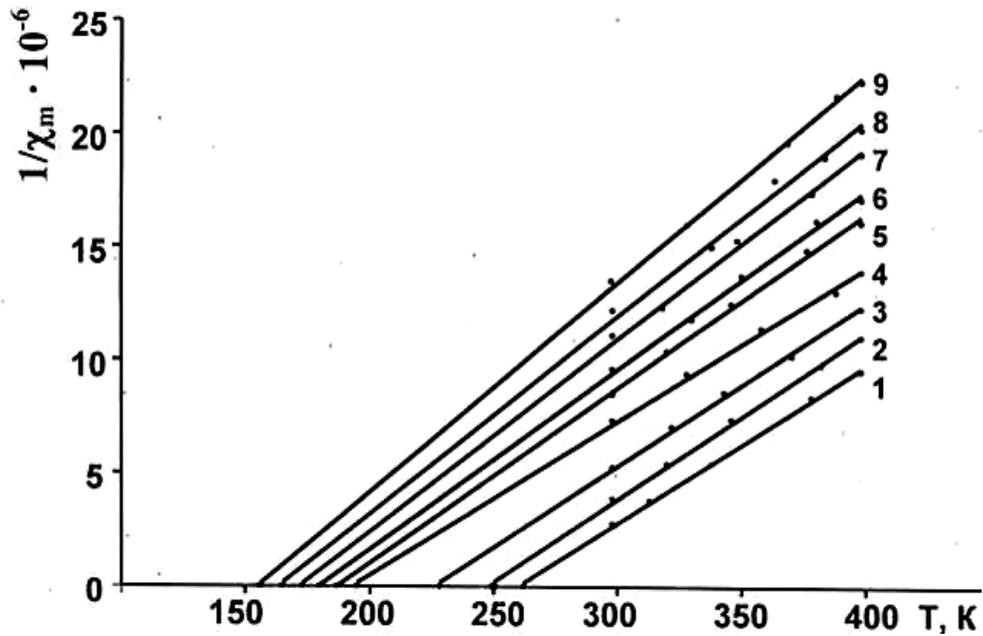
**Рисунок 5.17** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80, 9-90 мол.%  $Pr_4Bi_3$  в диапазоне температур 400 - 773 К



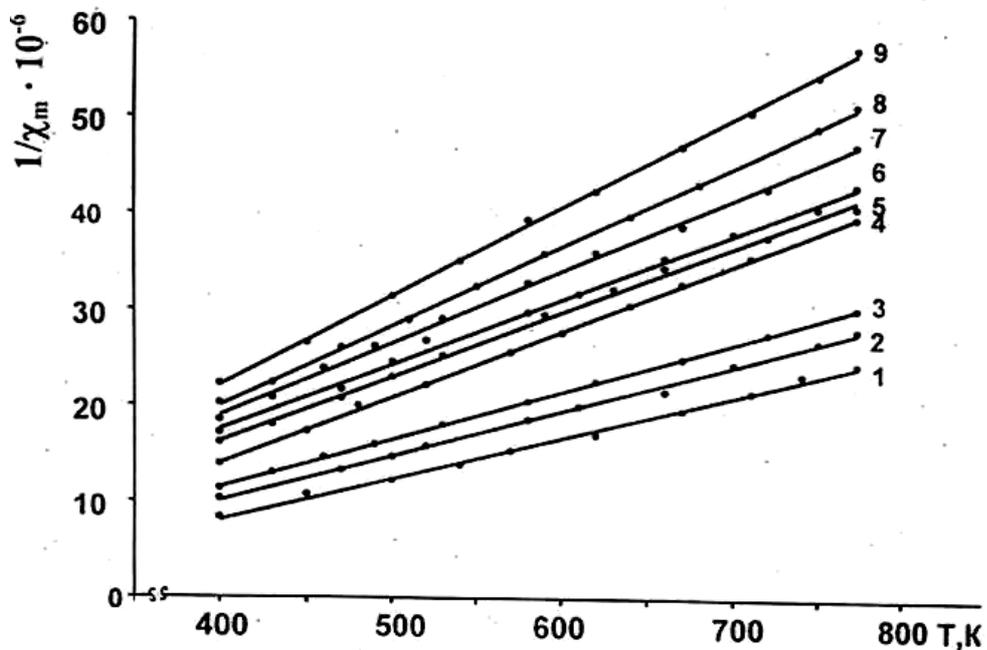
**Рисунок 5.18** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_y$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80, 9-90 мол.%  $Nd_4Bi_3$  в диапазоне температур 298- 400 К



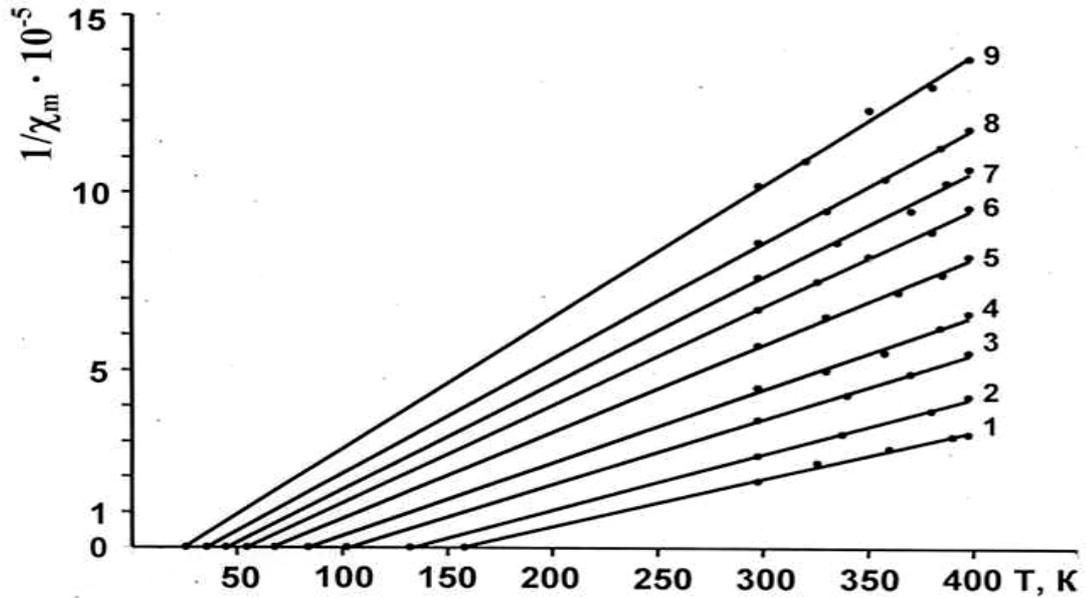
**Рисунок 5.19**- Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_y$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80, 9-90 мол.%  $Nd_4Bi_3$ , в диапазоне температур 400 – 773 К



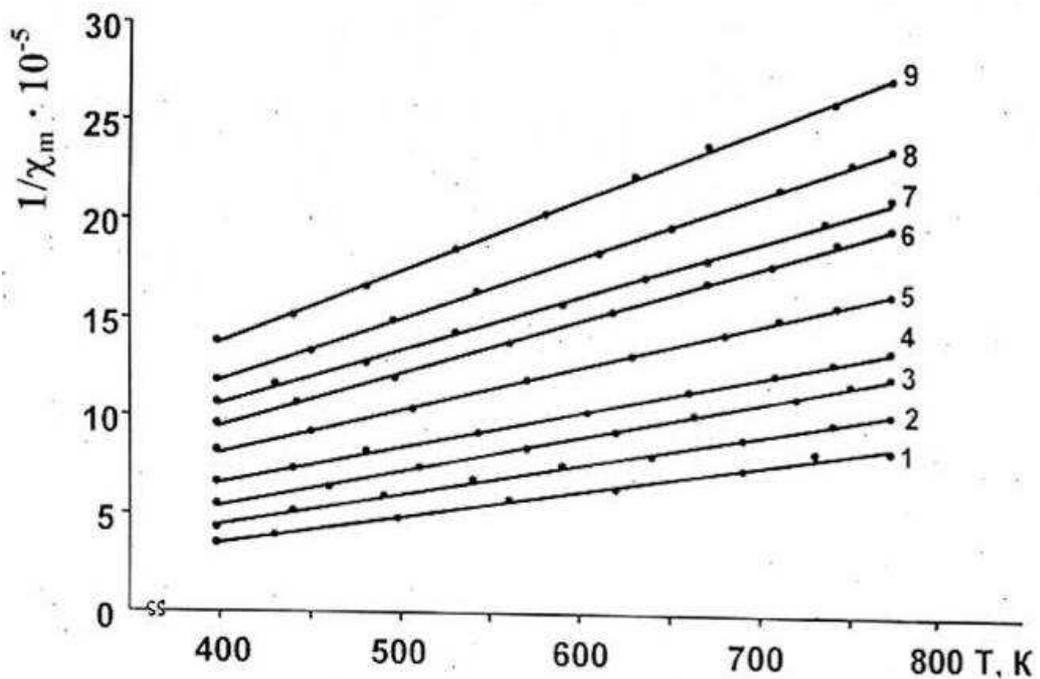
**Рисунок 5.20** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xVi_y$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80, 9-90 мол. %  $Tb_4Vi_3$  в диапазоне температур 400-773 К



**Рисунок 5.21** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xVi_y$ , 9-90 мол. %  $Tb_4Vi_3$ , в диапазоне температур 400 - 773 К



**Рисунок 5.22** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Yb_xVl_y$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80, 9-90 мол. %  $Yb_4Vl_3$ , в диапазоне температур 298-400 К



**Рисунок 5.23** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Yb_xVl_y$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80, 9-90 мол. %  $Yb_4Vl_3$ , в диапазоне температур 400- 773 К

**Таблица 5.4** - Магнитные свойства твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ )

Твердые растворы	$\chi_M \times 10^6$ при 298 К	$\theta_p, K$	$\mu_{эфф.} \times 10^{24}, A \cdot M^2$
1	2	3	4
Твердые растворы системы $Gd_4Sb_3 - Pr_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Sb_{2.7}Pr_{0.4}Bi_{0.3}$	68600	198	68.62
$Gd_{3.2}Sb_{2.4}Pr_{0.8}Bi_{0.6}$	52608.2	158	64.55
$Gd_{2.8}Sb_{2.1}Pr_{1.2}Sb_{0.9}$	34151	139	61.1
$Gd_{2.4}Sb_{1.8}Pr_{1.6}Bi_{1.2}$	26021.5	112	57.5
$Gd_2Sb_{1.5}Pr_2Bi_{1.5}$	20200	98	52.67
$Gd_{1.6}Sb_{1.2}Pr_{2.4}Bi_{1.8}$	16203.7	82	49.05
$Gd_{1.2}Sb_{0.9}Pr_{2.8}Bi_{2.1}$	12110.7	69	43.68
$Gd_{0.8}Sb_{0.6}Gd_{3.2}Bi_{2.4}$	10406.5	52	42.0
$Gd_{0.4}Bi_{0.3}Pr_{3.6}Bi_{2.7}$	7443.6	32	37.0
Твердые растворы системы $Gd_4Sb_3 - Nd_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Sb_{2.7}Nd_{0.4}Bi_{0.3}$	57327.5	182	67.60
$Gd_{3.2}Sb_{2.4}Nd_{0.8}Bi_{0.6}$	41142.8	158	62.97
$Gd_{2.8}Sb_{2.1}Nd_{1.2}Sb_{0.9}$	33552.6	146	59.26
$Gd_{2.4}Sb_{1.8}Nd_{1.6}Bi_{1.2}$	29512.1	134	57.68
$Gd_2Sb_{1.5}Nd_2Bi_{1.5}$	22727.2	122	52.40
$Gd_{1.6}Sb_{1.2}Nd_{2.4}Bi_{1.8}$	19021.7	114	49.05
$Gd_{1.2}Sb_{0.9}Nd_{2.8}Bi_{2.1}$	14897.0	104	44.51
$Gd_{0.8}Sb_{0.6}Nd_{3.2}Bi_{2.4}$	11428.5	88	40.6
$Gd_{0.4}Bi_{0.3}Nd_{3.6}Bi_{2.7}$	8964.0	76	36.16
Твердые растворы системы $Gd_4Sb_3 - Tb_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Sb_{2.7}Tb_{0.4}Bi_{0.3}$	184939.5	255	74.0

Продолжение таблицы 5.4

1	2	3	4
$Gd_{3.2}Sb_{2.4}Tb_{0.8}Bi_{0.6}$	174002.0	250	75.7
$Gd_{2.8}Sb_{2.1}Tb_{1.2}Sb_{0.9}$	174002.0	228	76.9
$Gd_{2.4}Sb_{1.8}Tb_{1.6}Bi_{1.2}$	87378.6	195	78.6
$Gd_2Sb_{1.5}Tb_2Bi_{1.5}$	84909.0	187	80.5
$Gd_{1.6}Sb_{1.2}Tb_{2.4}Bi_{1.8}$	83556.0	180	81.6
$Gd_{1.2}Sb_{0.9}Tb_{2.8}Bi_{2.1}$	82432.8	173	84.2
$Gd_{0.8}Sb_{0.6}Tb_{3.2}Bi_{2.4}$	80890.2	165	86.06
$Gd_{0.4}Bi_{0.3}Tb_{3.6}Bi_{2.7}$	79031.6	156	88.0
Твердые растворы системы $Gd_4Sb_3 - Yb_4Bi_3$			
$Gd_{3.6}Sb_{2.7}Yb_{0.4}Bi_{0.3}$	49428.5	158	69.0
$Gd_{3.2}Sb_{2.4}Yb_{0.8}Bi_{0.6}$	37650.6	132	65.56
$Gd_{2.8}Sb_{2.1}Yb_{1.2}Sb_{0.9}$	27704.0	102	61.1
$Gd_{2.4}Sb_{1.8}Yb_{1.6}Bi_{1.2}$	21962.6	84	56.84
$Gd_2Sb_{1.5}Yb_2Bi_{1.5}$	17391.3	68	52.40
$Gd_{1.6}Sb_{1.2}Yb_{2.4}Bi_{1.8}$	14856.0	55	49.89
$Gd_{1.2}Sb_{0.9}Yb_{2.8}Bi_{2.1}$	13089.0	45	47.76
$Gd_{0.8}Sb_{0.6}Yb_{3.2}Bi_{2.4}$	11547.3	36	45.62
$Gd_{0.4}Bi_{0.3}Yb_{3.6}Bi_{2.7}$	9784.7	26	42.75

### 5.3.1. Магнитные свойства твердых растворов систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Pr, Nd$ ) в диапазоне температур 298 -773 К

Твердые растворы  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), во всем исследованном диапазоне температур проявляют парамагнитные свойства.

Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов в диапазоне температур 298-773 К следует закону Кюри-Вейсса (рисунки 5.24 а, б, 5.25 а, б).

В таблице 5.5 приведены значения молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ), при комнатной температуре, парамагнитной температуры Кюри, а также эффективных магнитных моментов, приходящих на ион РЗЭ.

Установлено, что с ростом концентрации  $Gd_5Sb_3$  в твердых растворах наблюдается увеличение значений парамагнитных температур Кюри. При этом наиболее высокую парамагнитную температуру Кюри показывает твердый раствор  $Gd_{4.5}Sb_{2.7}Nd_{0.5}Bi_{0.3}$ .

### 5.4. Результаты исследования магнитных свойств висмутидов $Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) и твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ )

Температурную зависимость молярной восприимчивости висмутидов  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) и твердых растворов  $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ;  $x = 0.5-4.5$ ) исследовали в диапазоне температур 298-773 К.

#### 5.4.1. Магнитные свойства висмутидов $Ln_5Bi_3$ ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) в диапазоне температур 298-773 К

На рисунках 5.26-5.29 представлены температурные зависимости молярной магнитной восприимчивости висмутидов  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), для которых во всем исследованном диапазоне температур выполняется закон Кюри-Вейсса, свойственный парамагнитным веществам.

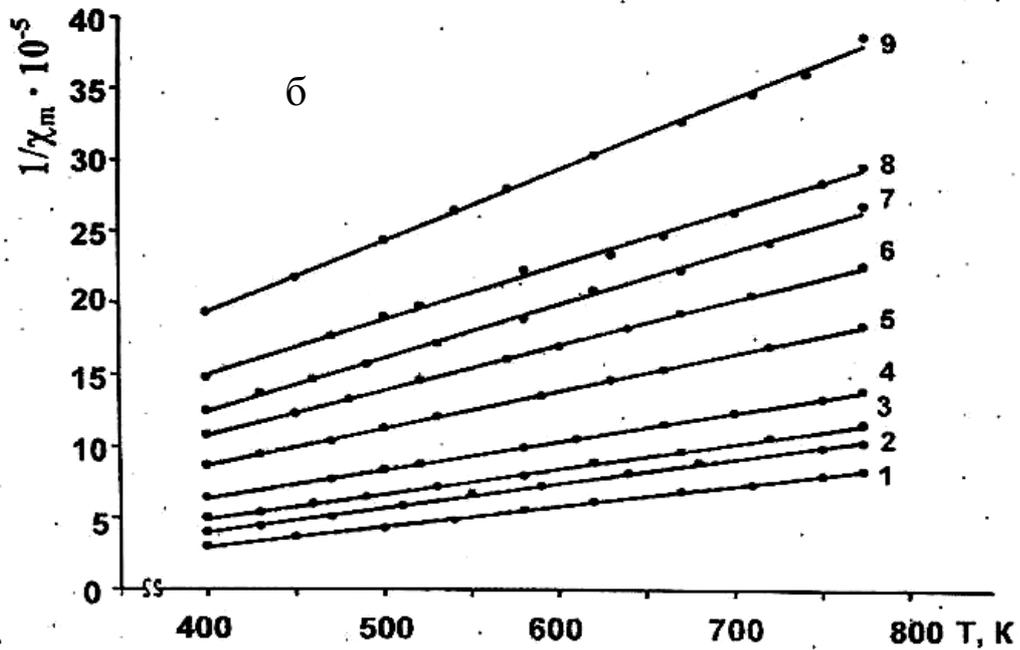
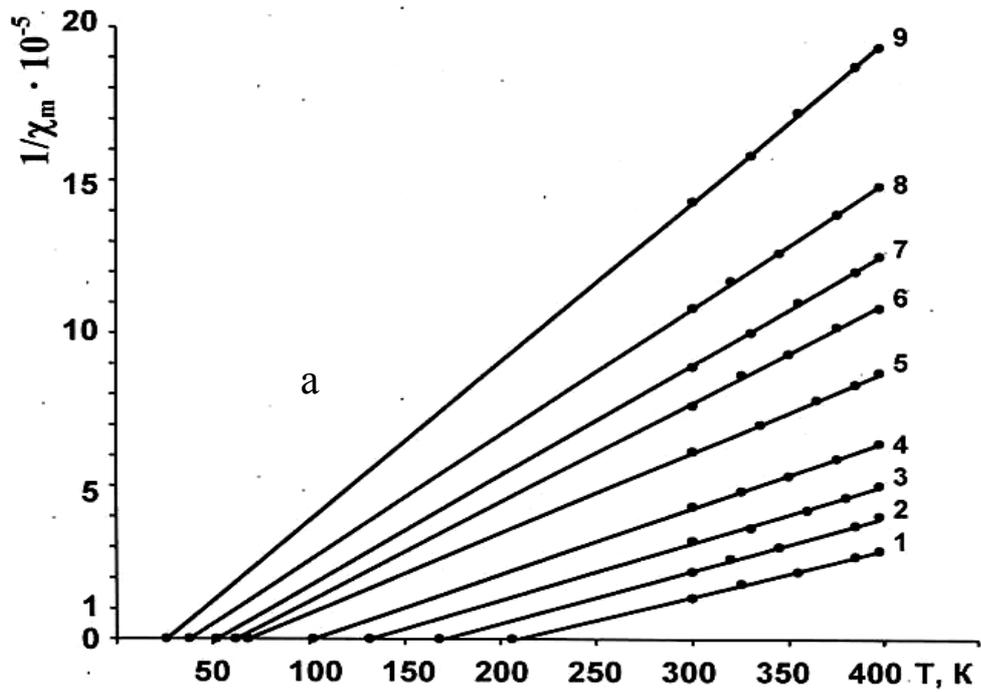
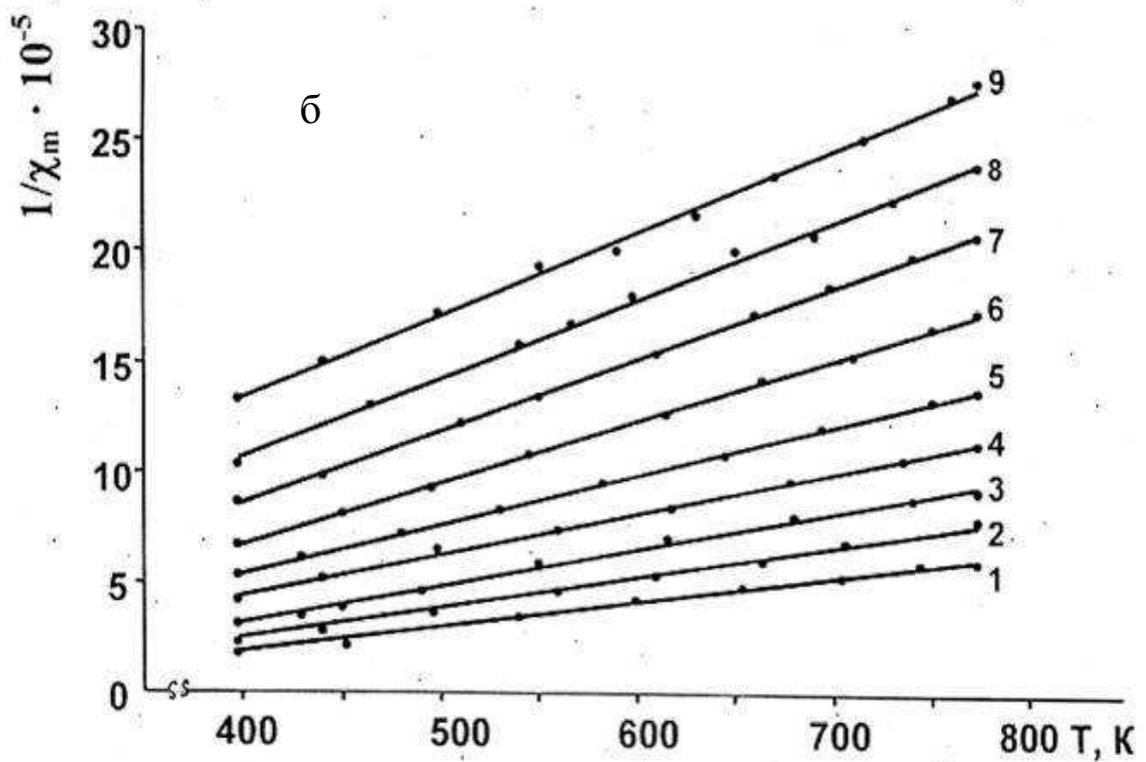
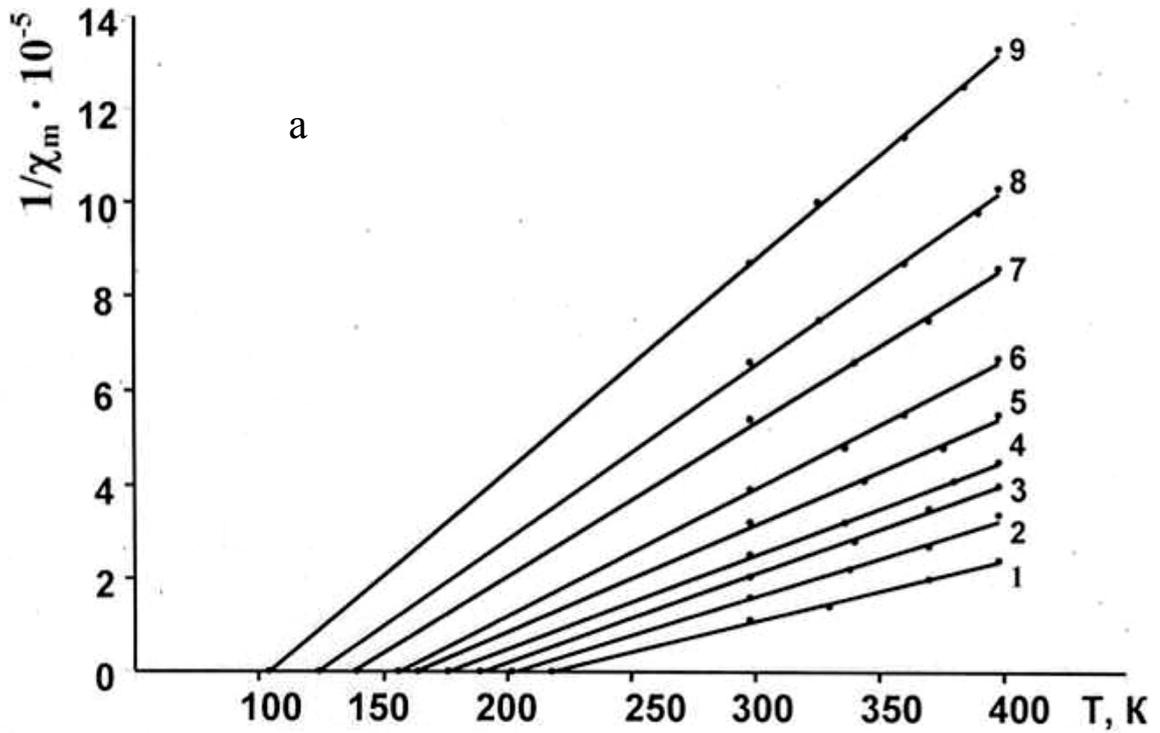


Рисунок 5.24 - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80, 9-90 мол.%  $Pr_5Bi_3$  в диапазоне температур 298-400 К (а) и 400-773 К (б)

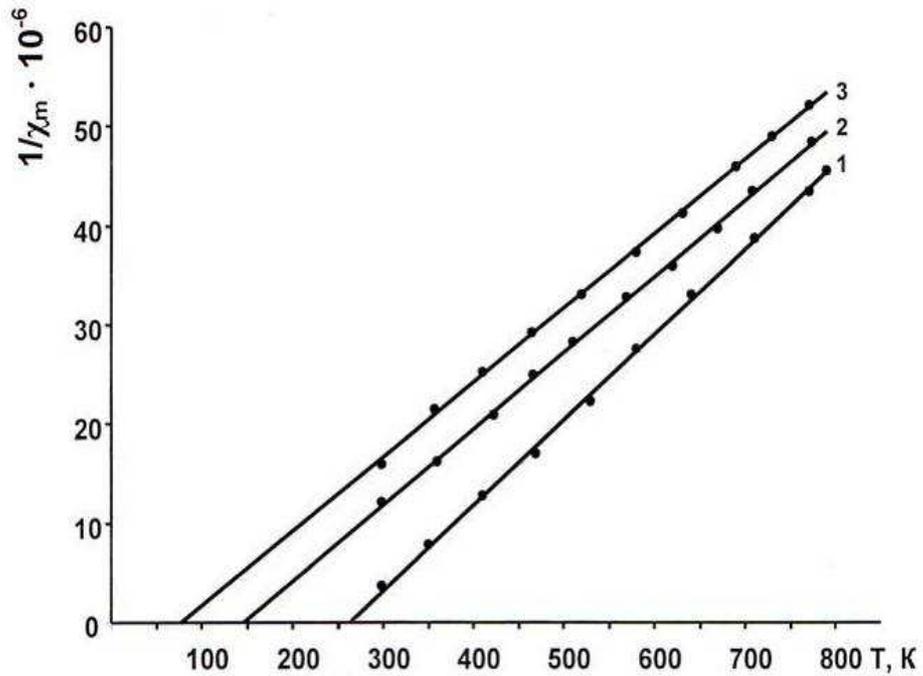


**Рисунок 5.25** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Nd_xBi_3$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80, 9-90 мол.%  $Nd_5Bi_3$  в диапазоне температур 298-400 К(а) и 400-773 К (б)

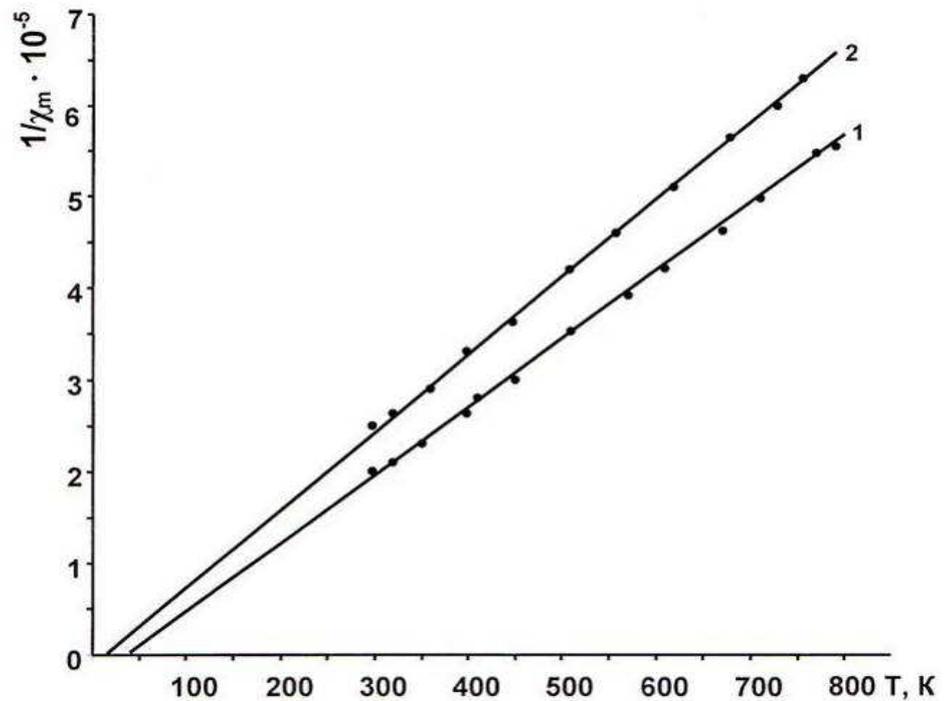
**Таблица 5.5** - Магнитные свойства твердых растворов систем  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ )

Твердые растворы	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	$\theta_p, K$	$\mu_{эфф.} \times 10^{24}, A \cdot m^2$
Твердые растворы системы $Gd_5Sb_3 - Pr_5Bi_3$			
$Gd_{4.5}Sb_{2.7}Pr_{0.5}Bi_{0.3}$	74021.7	206	68.44
$Gd_{4.0}Sb_{2.4}Pr_{1.0}Bi_{0.6}$	44307.6	168	62.97
$Gd_{3.5}Sb_{2.1}Pr_{1.5}Bi_{0.9}$	30722.8	132	63.75
$Gd_{3.0}Sb_{1.8}Pr_{2.0}Bi_{1.2}$	22960	102	55.64
$Gd_{2.5}Sb_{1.5}Pr_{2.5}Bi_{1.5}$	16347.8	68	50.82
$Gd_{2.0}Sb_{1.2}Pr_{3.0}Bi_{1.8}$	13093.2	62	46.09
$Gd_{1.5}Sb_{0.9}Pr_{3.5}Bi_{2.1}$	11178.8	52	43.49
$Gd_{1.0}Sb_{0.6}Pr_{4.0}Bi_{2.4}$	9230.7	38	40.62
$Gd_{0.5}Sb_{0.3}Pr_{4.5}Bi_{2.7}$	6985.2	26	36.16
Твердые растворы системы $Gd_5Sb_3 - Nd_5Bi_3$			
$Gd_{4.5}Sb_{2.7}Nd_{0.5}Bi_{0.3}$	85750.0	218	68.62
$Gd_{4.0}Sb_{2.4}Nd_{1.0}Bi_{0.6}$	60000.0	202	63.06
$Gd_{3.5}Sb_{2.1}Nd_{1.5}Bi_{0.9}$	48623.8	189	60.28
$Gd_{3.0}Sb_{1.8}Nd_{2.0}Bi_{1.2}$	39672.2	176	58.42
$Gd_{2.5}Sb_{1.5}Nd_{2.5}Bi_{1.5}$	31343.2	164	53.78
$Gd_{2.0}Sb_{1.2}Nd_{3.0}Bi_{1.8}$	25704.2	156	50.07
$Gd_{1.5}Sb_{0.9}Nd_{3.5}Bi_{2.1}$	18239.0	139	44.51
$Gd_{1.0}Sb_{0.6}Nd_{4.0}Bi_{2.4}$	15057.4	124	42.66
$Gd_{0.5}Sb_{0.3}Nd_{4.5}Bi_{2.7}$	11458.3	106	38.95

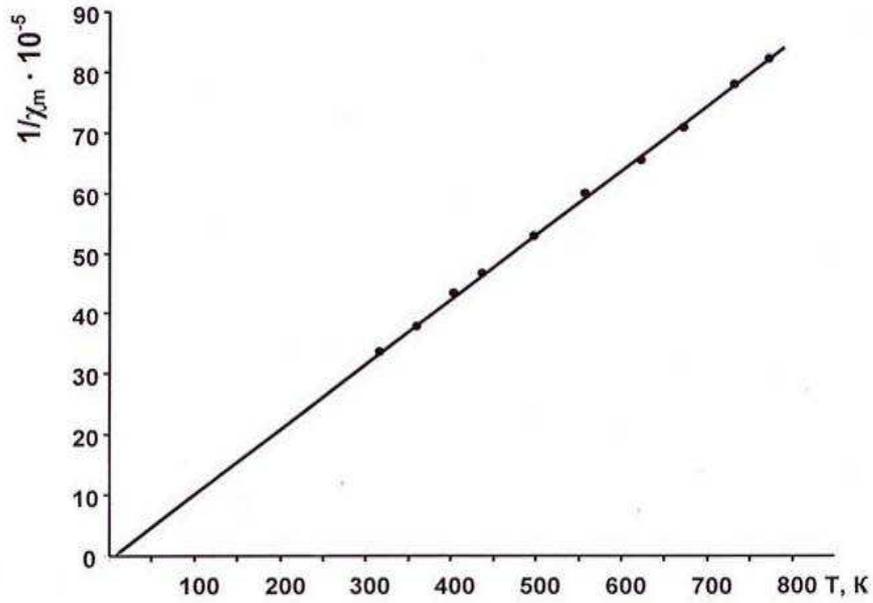
Магнитные характеристики висмутидов приведены в таблице 5.6. Из таблицы видно, что среди висмутидов РЗЭ наиболее высокая парамагнитная температура Кюри свойственна висмутидам  $Gd_5Bi_3$  и  $Tb_5Bi_3$ .



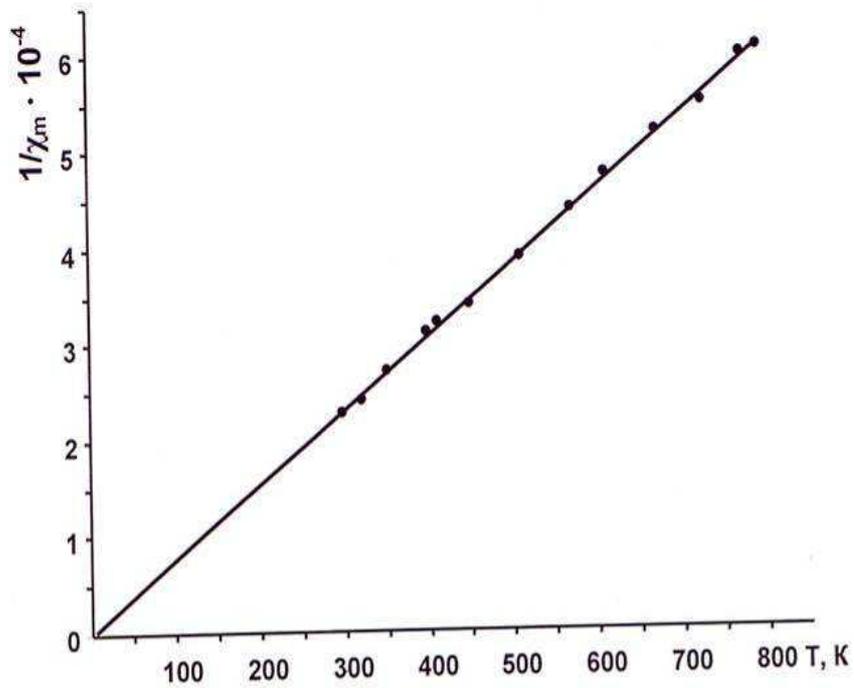
**Рисунок 5.26** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости 1-  $Gd_5Bi_3$ , 2-  $Tb_5Bi_3$  и 3-  $Dy_5Bi_3$  в диапазоне температур 298-773 К



**Рисунок 5.27** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости 1-  $Ho_5Bi_3$  и 2-  $Er_5Bi_3$  в диапазоне температур 298-773 К



**Рисунок 5.28** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости  $Tm_5V_{13}$  в диапазоне температур 298-773К



**Рисунок 5.29** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости  $Lu_5V_{13}$  в диапазоне температур 298-773 К

**Таблица 5.6** - Магнитные свойства висмутидов РЗЭ

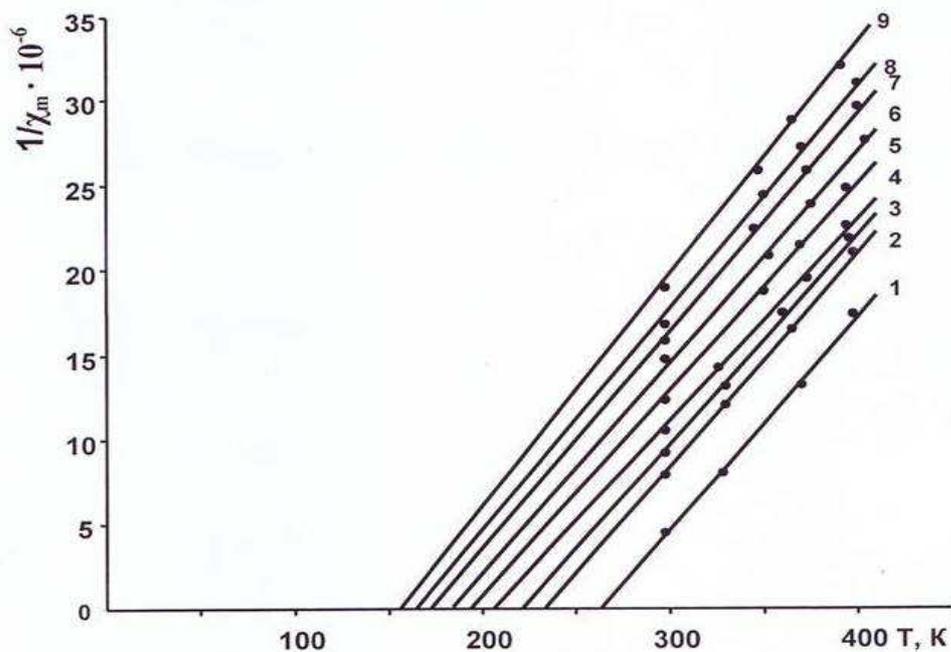
Висмутиды	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	$\theta_p$ , К	$\mu_{эфф.} \times 10^{24}$ А·м <sup>2</sup>
Pr <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	6539.3	13	34.22.
Nd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	7897.2	84	34.03
Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	280526.0	270	73.54
Tb <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	94580.1	142	92.36
Dy <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	62690.5	75	98.1
Ho <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	50028.0	40	94.22
Er <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	39908.2	15	88.2
Tm <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	26318.2	12	68.7
Lu <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	5051.2	5	31.9

#### 5.4.2. Магнитные свойства твёрдых растворов систем

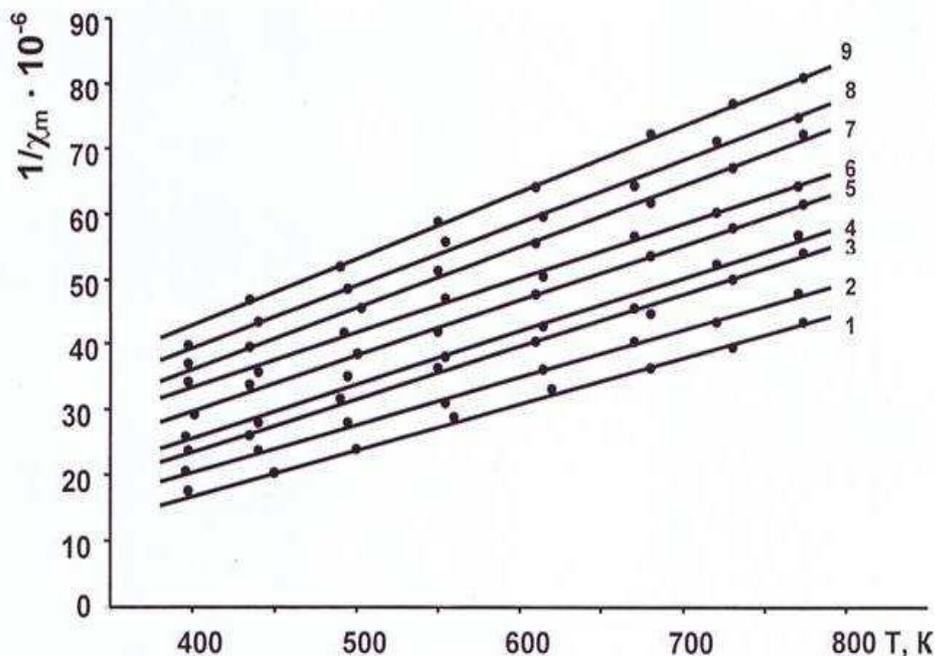
##### **Gd<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> - Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln= Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu)**

Твердые растворы Gd<sub>5-x</sub>Ln<sub>x</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5÷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 5.30-5.41).

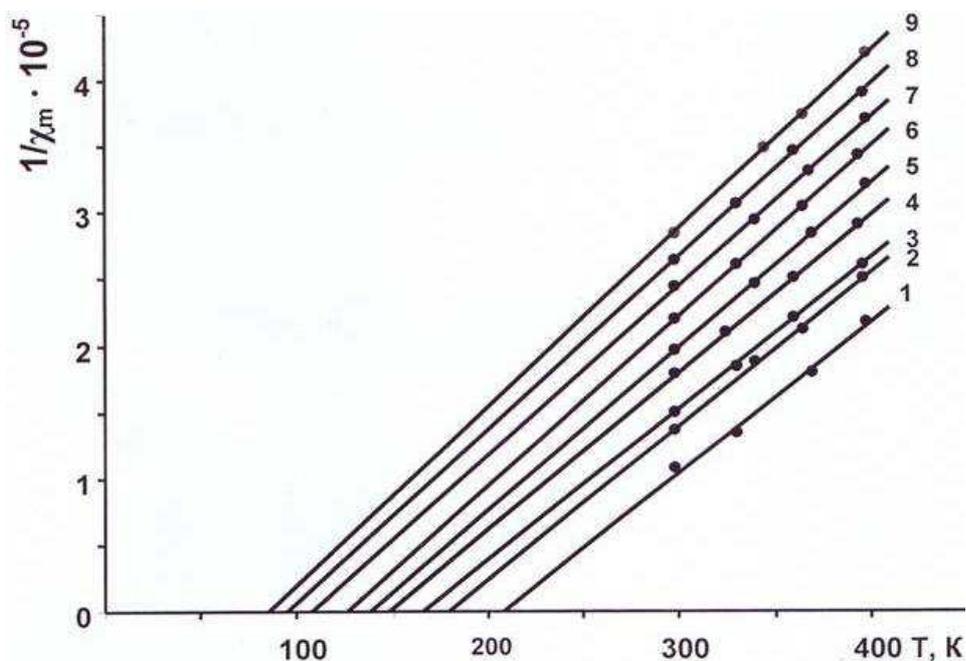
Магнитные характеристики твердых растворов приведены в таблице 5.7. Из таблицы следует, что с ростом концентрации гадолиния в твердых растворах наблюдается увеличение значений парамагнитных температур Кюри. При этом парамагнитная температура Кюри ( $\theta_p$ ) твердых растворов Gd<sub>5-x</sub>Ln<sub>x</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5÷4.5) меньше, чем  $\theta_p$  Gd<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, но превышают значения  $\theta_p$  Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu).



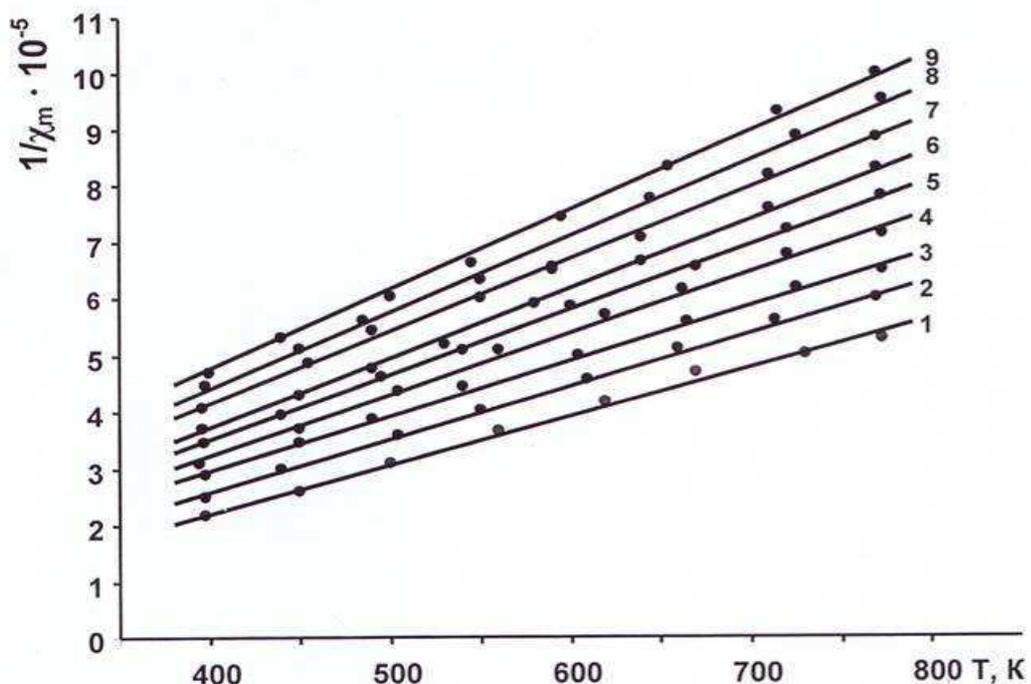
**Рисунок 5.30** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{5-x}Tb_xVi_3$ , содержащих 1-10, 2 - 20, 3 -30, 4 -40, 5 -50, 6 -60, 7 -70, 8 -80 и 9 -90 мол. %  $Tb_5Vi_3$  в диапазоне температур 298-400 К



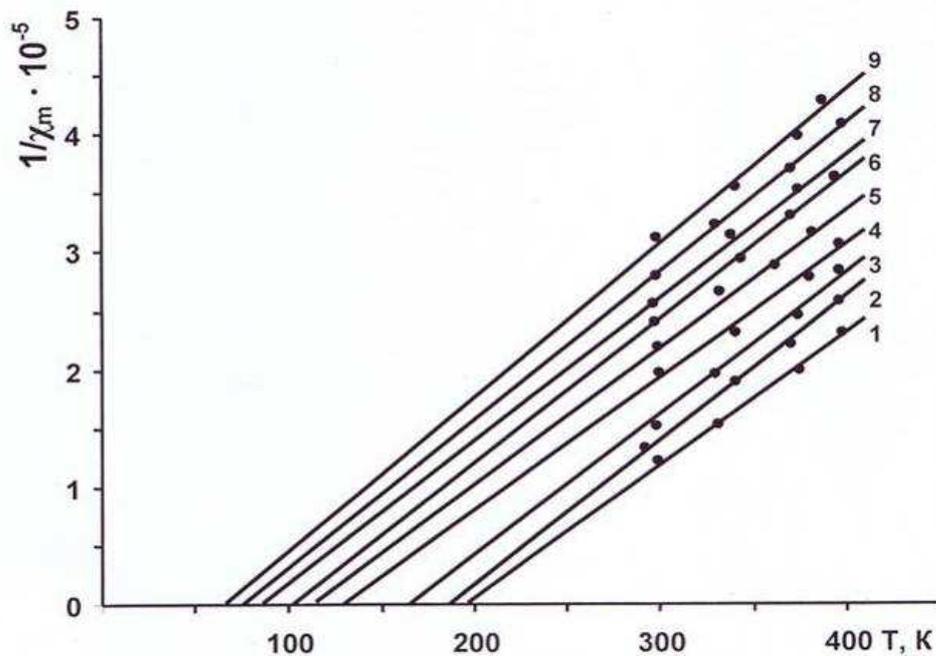
**Рисунок 5.31**- Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{5-x}Tb_xVi_3$ , содержащих 1-10, 2 -20, 3 -30, 4 -40, 5 -50, 6 -60, 7 -70, 8 -80 и 9 -90 мол. %  $Tb_5Vi_3$  в диапазоне температур 400-773 К



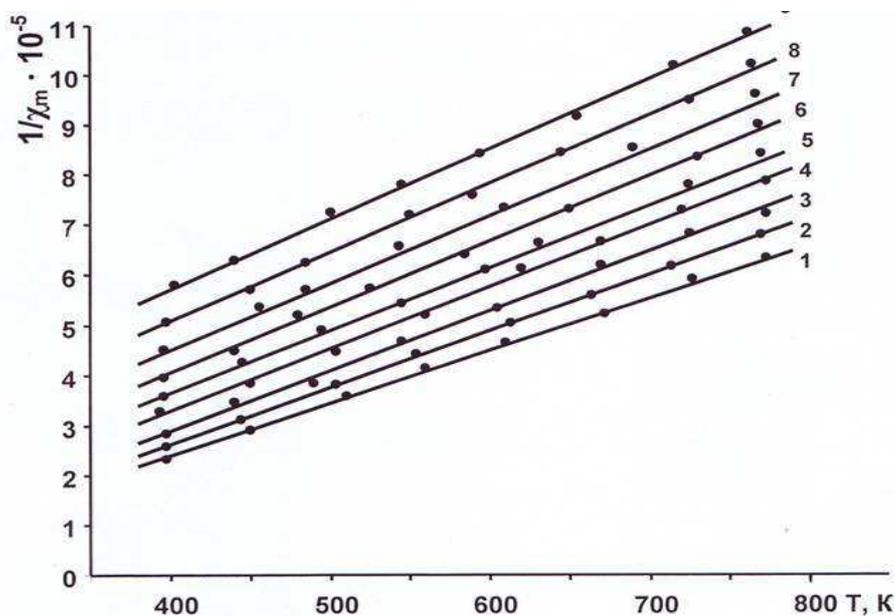
**Рисунок 5.32-** Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$ , содержащих 1-10, 2 -20, 3 -30, 4 -40, 5 -50, 6 -60, 7 -70, 8 -80 и 9- 90 мол. %  $Tb_5Bi_3$  в диапазоне температур 298-400 К



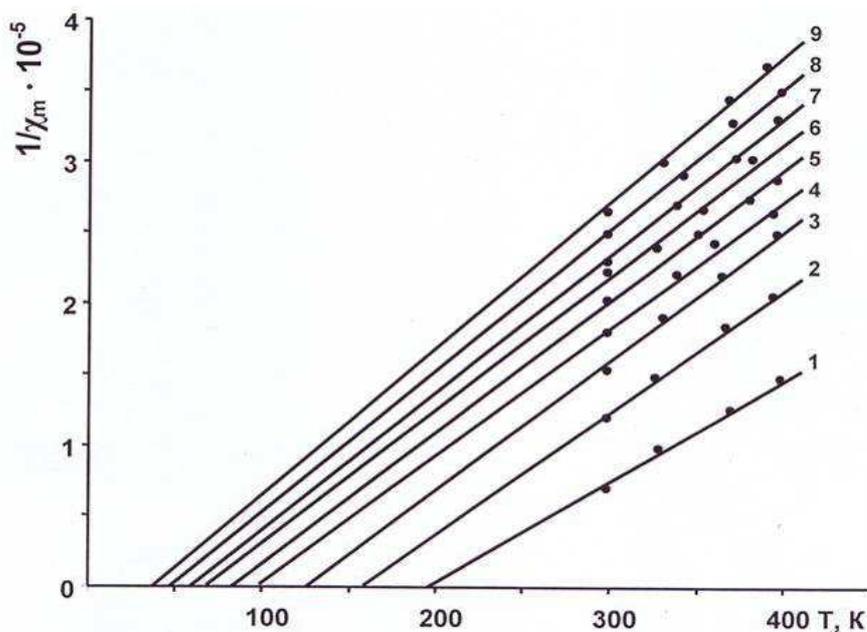
**Рисунок 5.33-** Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$ , содержащих 1-10, 2 -20, 3 -30, 4 -40, 5 -50, 6 -60, 7 -70, 8 -80 и 9- 90 мол. %  $Tb_5Bi_3$  в диапазоне температур 400 – 773 К



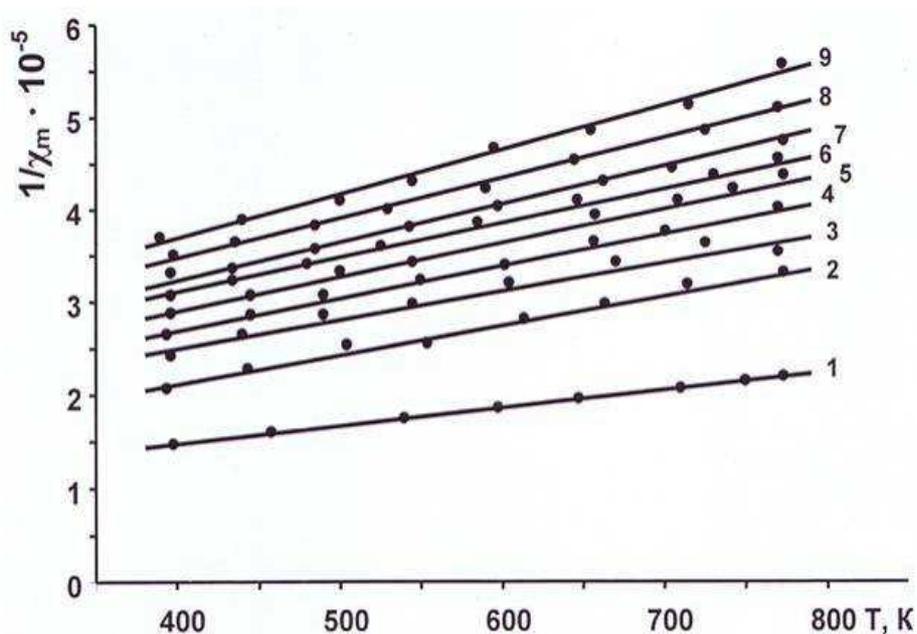
**Рисунок 5.34** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{5-x}Ho_xV_i_3$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80 и 9 -90 мол. %  $Ho_5V_i_3$  в диапазоне температур 298-400 К



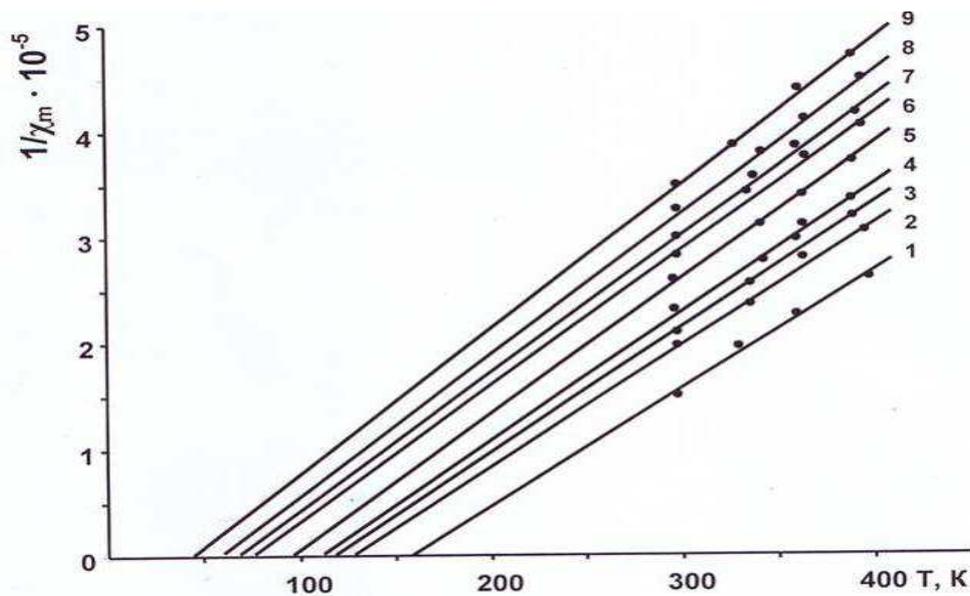
**Рисунок 5.35** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{5-x}Ho_xV_i_3$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80 и 9 -90 мол. %  $Ho_5V_i_3$  в диапазоне температур 400-773 К



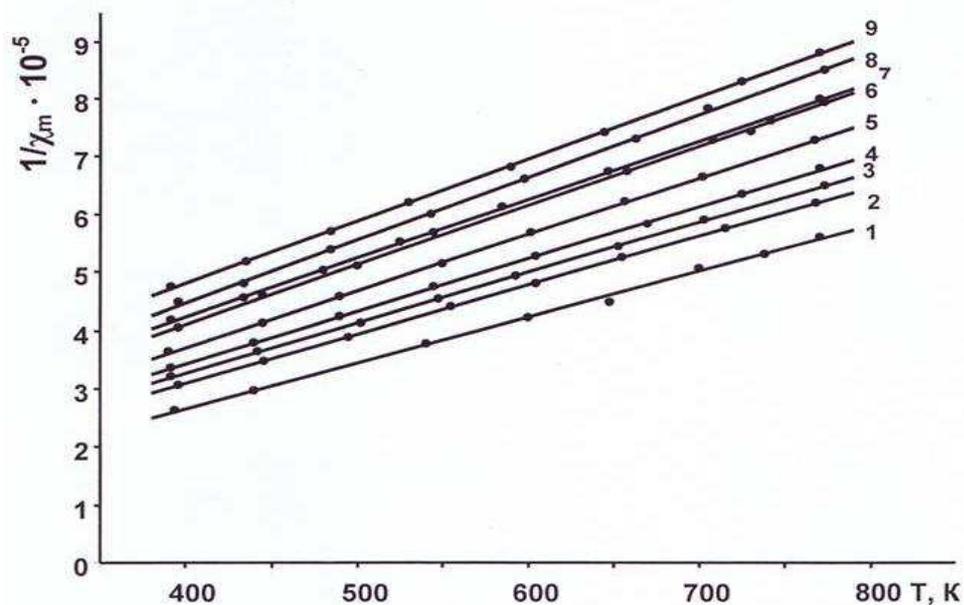
**Рисунок 5.36** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{5-x}Er_xBi_3$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80 и 9-90 мол. %  $Er_5Bi_3$  в диапазоне температур 298-400 К



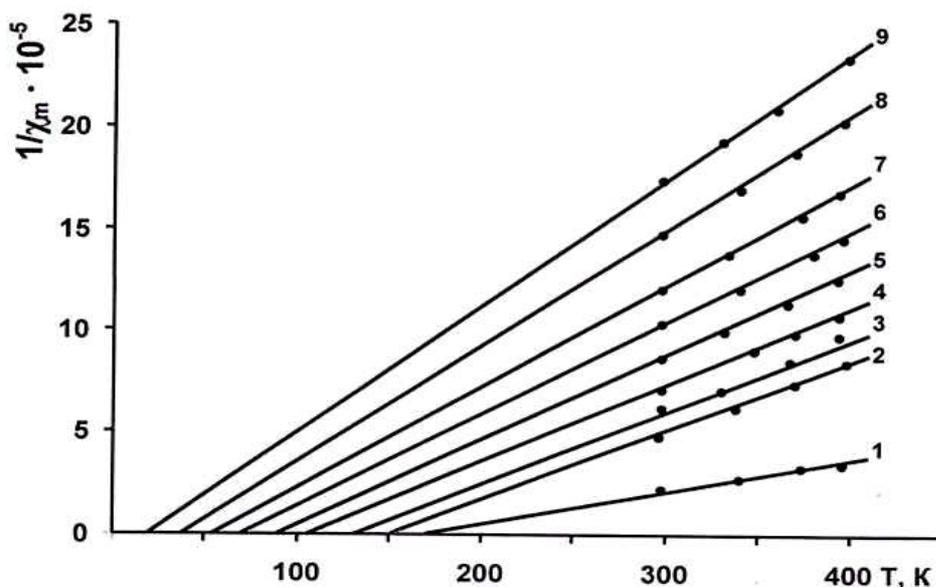
**Рисунок 5.37** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{5-x}Er_xBi_3$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80 и 9-90 мол. %  $Er_5Bi_3$  в диапазоне температур 400-773 К



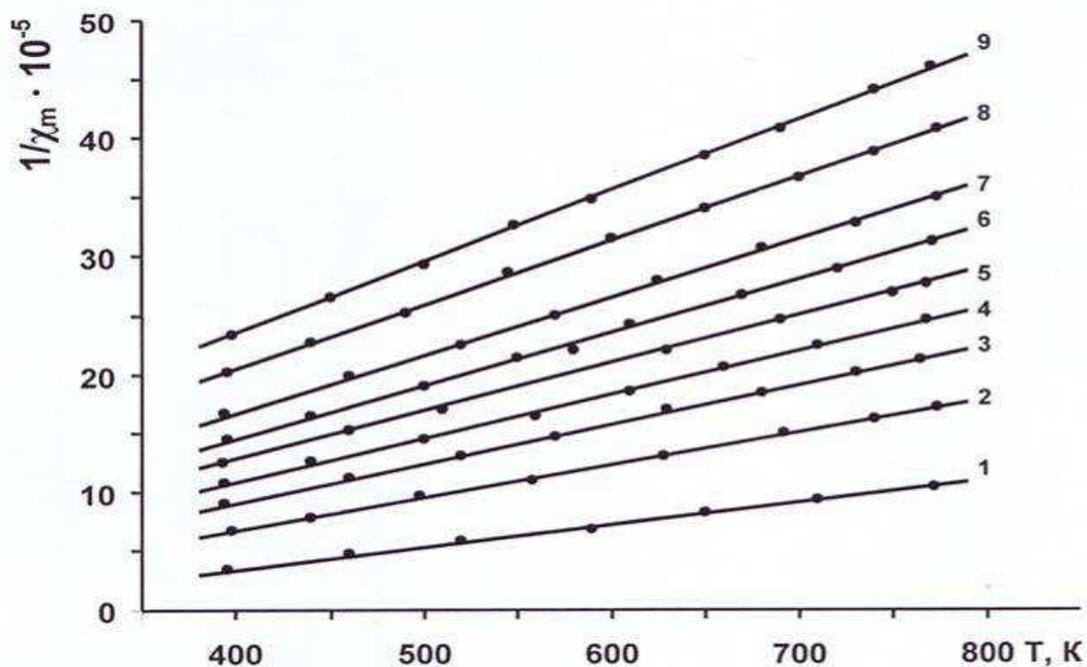
**Рисунок 5.38** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости твердых растворов  $Gd_{5-x}Tm_xBi_3$ , содержащих 1-10, 2-20, 3-30, 4-40, 5-50, 6-60, 7-70, 8-80 и 9-90 мол.%  $Tm_5Bi_3$  в диапазоне температур 298-400 К



**Рисунок 5.39** - 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 и 9-90 мол.%  $Tm_5Bi_3$  в диапазоне температур 400-773 К



**Рисунок 5.40** - 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 и 9-90 мол. %  $Lu_5Bi_3$  в диапазоне температур 298-400 К



**Рисунок 5.41** - 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 и 9-90 мол. %  $Lu_5Bi_3$  в диапазоне температур 400-773 К

**Таблица 5.7** - Магнитные свойства твердых растворов систем  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$   
(Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu)

Твердые растворы	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	$\theta_p, K$	$\mu_{эфф.} \times 10^{24}, A \cdot m^2$
1	2	3	4
Твердые растворы системы $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$			
$Gd_{4.5}Tb_{0.5}Bi_3$	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
Твердые растворы системы $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$			
$Gd_{4.5}Dy_{0.5}Bi_3$	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
Твердые растворы системы $Gd_4Bi_3 - Ho_5Bi_3$			
$Gd_{4.5}Ho_{0.5}Bi_3$	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

1	2	3	4
$Gd_3Ho_2Bi_3$	54945.0	128	80.2
$Gd_{2.5}Ho_{2.5}Bi_3$	52631.5	114	81.06
$Gd_2Ho_3Bi_3$	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
Твердые растворы системы $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$			
$Gd_{4.5}Er_{0.5}Bi_3$	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
Твердые растворы системы $Gd_5Bi_3 - Tm_5Bi_3$			
$Gd_{4.5}Tm_{0.5}Bi_3$	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
Твердые растворы системы $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$			
$Gd_{4.5}Lu_{0.5}Bi_3$	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
$Gd_{2.5}Lu_{2.5}Bi_3$	11626.8	86	41.17
$Gd_2Lu_3Bi_3$	9652.6	68	39.13
$GdLu_4Bi_3$	6801.5	34	35.14
$Gd_{0.5}Lu_{4.5}Bi_3$	5760.3	18	33.29

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

В данном разделе приведены результаты исследования температурной зависимости молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений систем Ln - Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb). Следует отметить, что полученные нами сплавы и соединения указанных систем соответствуют фазовому составу диаграммам состояния, исследованных в [48, 54, 60, 62].

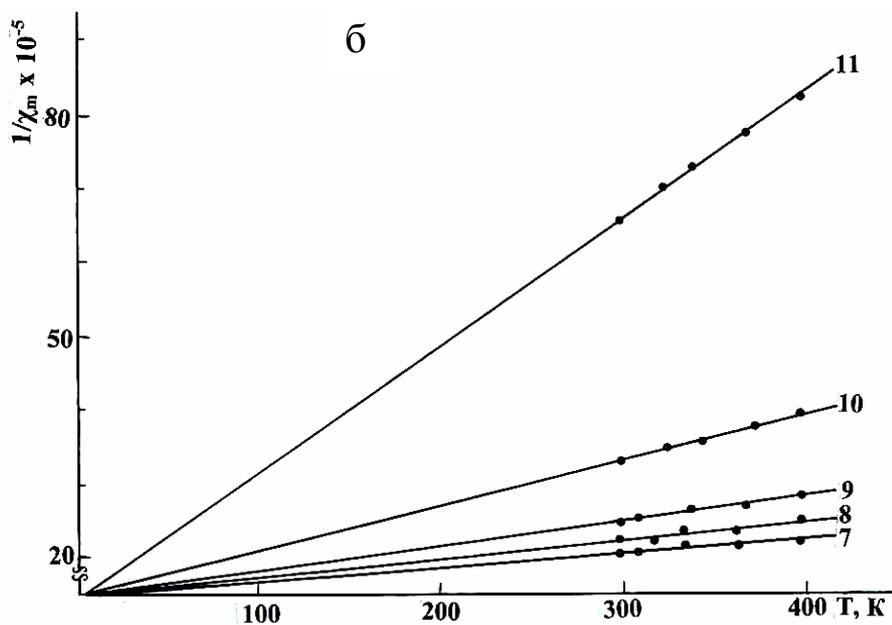
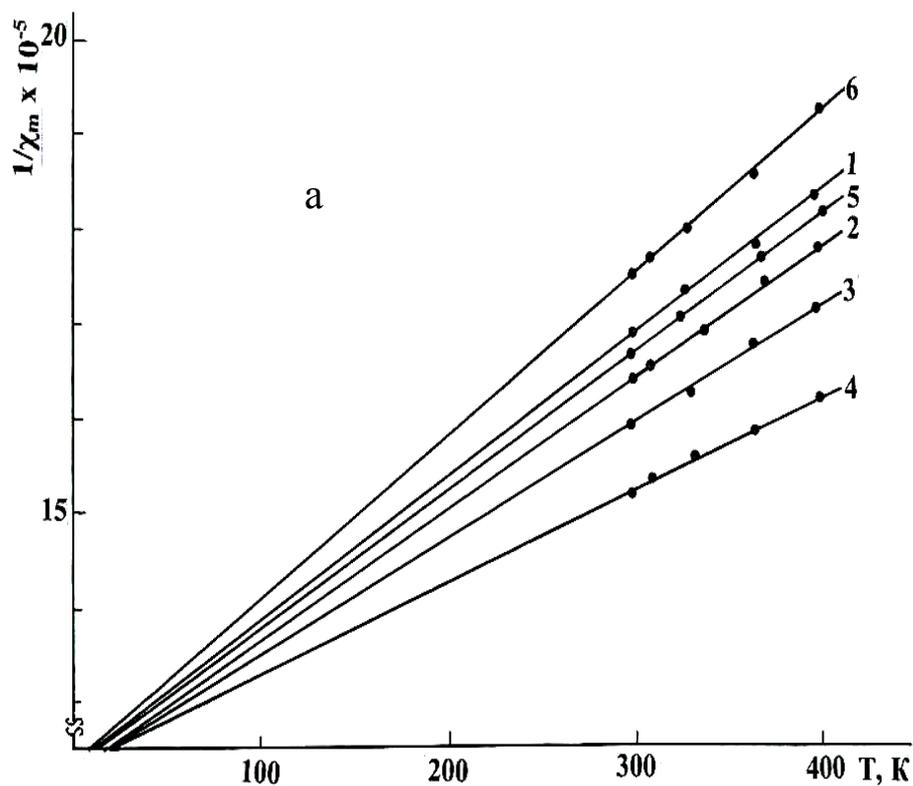
### **5.5.1. Магнитные свойства сплавов и соединений системы Pr – Bi в диапазоне температур 298-773 К**

Температурные зависимости обратной величины молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Pr – Bi в диапазоне температур 298-773 К приведены на рисунках 5.42, а, б, 5.43, а, б. Как видно из рисунков, температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости во всем диапазоне температур подчиняется закону Кюри-Вейсса.

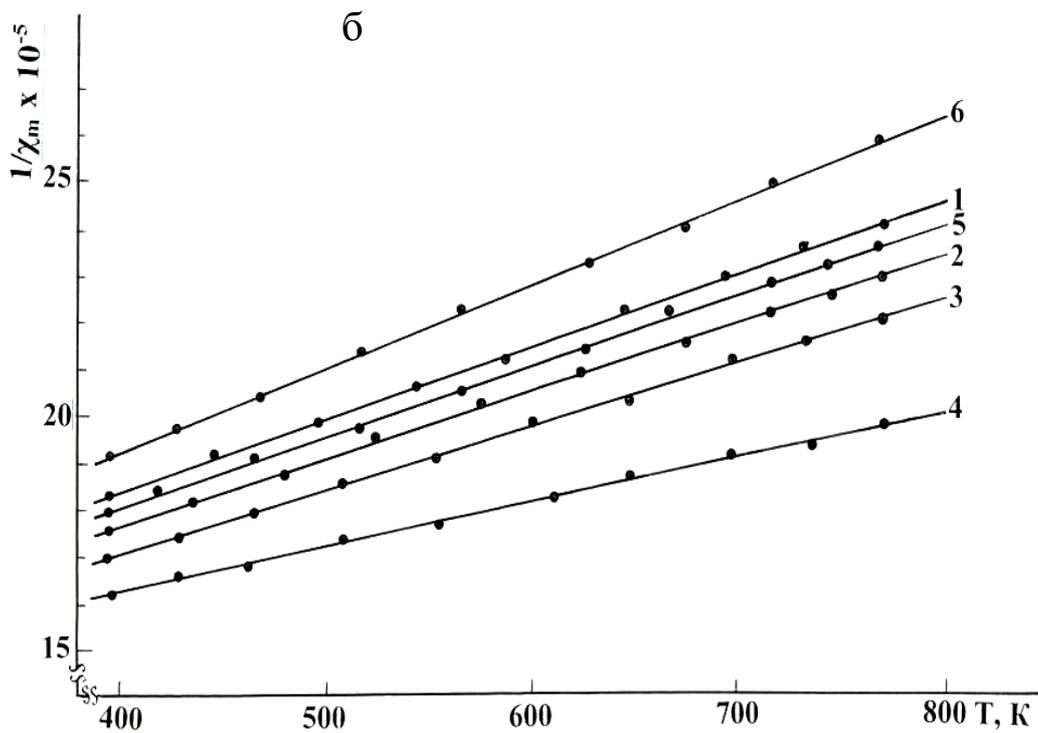
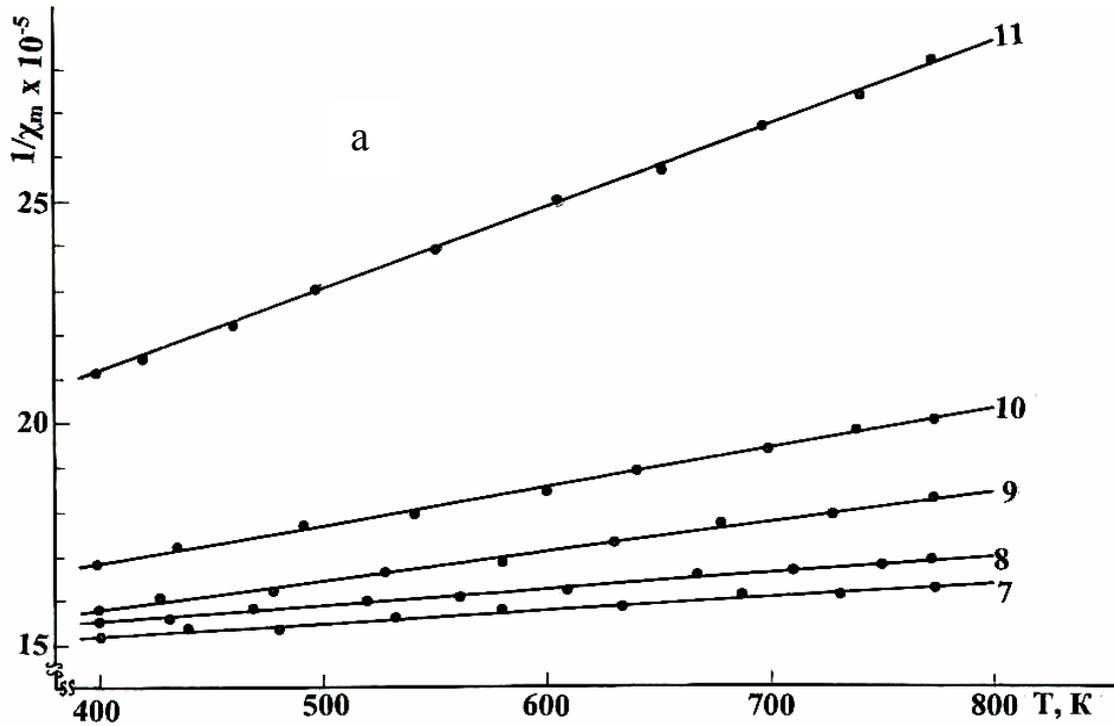
Значения молярной магнитной восприимчивости при 298 К и парамагнитной температуры Кюри сплавов и соединений системы Pr – Bi представлены в таблице 5.8. Из таблицы следует, что среди сплавов и соединений системы Pr – Bi наибольшее значение молярной магнитной восприимчивости и парамагнитной температуры Кюри показывает соединение Pr<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>.

### **5.5.2. Магнитные свойства сплавов и соединений системы Nd - Bi в диапазоне температур 298-773 К**

Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Nd - Bi во всем исследованном диапазоне температур следует закону Кюри-Вейсса (рисунки 5.44, а, б. и 5.45, а, б.). В таблице 5.8 приведены значения молярной магнитной восприимчивости парамагнитной температуры Кюри сплавов и соединений системы Nd – Bi, а также эффективных магнитных моментов, приходящих на ион неодима.



**Рисунок 5.42** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Pr– Bi, содержащих (ат. % Bi) а: 1-10; 2-20, 3-33.3 ( $\text{Pr}_2\text{Bi}$ ), 4-37.5 ( $\text{Pr}_3\text{Bi}_3$ ), 5-42.8 ( $\text{Pr}_4\text{Bi}_3$ ), 6-50 ( $\text{PrBi}$ ), б: 7-60; 8-66.6 ( $\text{PrBi}_2$ ), 9-70, 10-80, 11-90 в диапазоне температур 298-400 К



**Рисунок 5.43** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Pr – Bi (ат. % Bi) а: 1-10, 2-20, 3-33.3 ( $\text{Pr}_2\text{Bi}$ ), 4-37.5 ( $\text{Pr}_5\text{Bi}_3$ ), 5-42.86 ( $\text{Pr}_4\text{Bi}_3$ ), 6-50 ( $\text{PrBi}$ ); б: 7-60, 8-66.6 ( $\text{PrBi}_2$ ), 9-70, 10-80, 11-90 в диапазоне температур 400-773 К

С уменьшением концентрации висмута в сплавах наблюдается увеличение значений парамагнитных температур Кюри. При этом парамагнитная температура Кюри сплавов диапазона 10-80 ат.% Вi больше  $\theta_p$  неодима (10 К, [55]).

В сплавах диапазона концентраций 10-50 ат.% Вi эффективный момент иона неодима близок к таковому иона  $Nd^{+3}$  ( $33.48 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{ м}^2$ , [12]), а в диапазоне 60-90 ат.% Вi наблюдается его уменьшение.

**Таблица 5.8** - Магнитные свойства сплавов и соединений систем Ln– Вi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) при 298 К

Содержание висмута в сплавах и соединениях, ат.%.Вi	Фазовый состав	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	$\theta_p$ , К	$\mu_{\text{эфф.}} \times 10^{24}$ , А·м <sup>2</sup>
1	2	3	4	5
Система Pr– Вi				
10	Pr <sub>2</sub> Вi +эвтектика	5903	5	33.01
20	Pr <sub>2</sub> Вi +эвтектика	6091.2	10	33.20
33.3	Pr <sub>2</sub> Вi	6275.8	12	33.57
37.5	Pr <sub>5</sub> Вi <sub>3</sub>	6539.3	13	34.22
42.86	Pr <sub>4</sub> Вi <sub>3</sub>	5962	11	32.73
50	PrВi	5685	8	32.18
60	PrВi + PrВi <sub>2</sub>	4886.2	6	29.95
66.6	PrВi <sub>2</sub>	4458.6	5	28.65
70	PrВi <sub>2</sub> + Вi <sub>ТВ.р.</sub>	3989.4	4	27.17
80	PrВi <sub>2</sub> + Вi <sub>ТВ.р.</sub>	3008.8	3	23.64
90	PrВi <sub>2</sub> + Вi <sub>ТВ.р.</sub>	1498.4	2	16.69
Система Nd -Вi				
10	Nd <sub>2</sub> Вi +эвтектика	6913.8	62	33.48
20	Nd <sub>2</sub> Вi +эвтектика	7038.2	68	33.38
33.3	Nd <sub>2</sub> Вi	7510.7	78	33.66
37.5	Nd <sub>5</sub> Вi <sub>3</sub>	7897.2	84	34.03
42.86	Nd <sub>4</sub> Вi <sub>3</sub>	6801.9	56	33.66

Продолжение таблицы 5.8				
1	2	3	4	5
50	NdBi	6451.6	42	33.66
60	NdBi + NdBi <sub>2</sub>	4385.6	28	31.06
66.6	NdBi <sub>2</sub>	3426.8	21	25.5
70	NdBi <sub>2</sub> + Bi <sub>ТВ.р.</sub>	2986.4	16	24.01
80	NdBi <sub>2</sub> + Bi <sub>ТВ.р.</sub>	1984.6	11	19.75
90	NdBi <sub>2</sub> + Bi <sub>ТВ.р.</sub>	1210.04	4	14.74
Система Gd– Bi				
10	Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> +эвтектика	288300	325	73.17
20	Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> +эвтектика	204844.7	336	73.17
30	Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> +эвтектика	147555.7	350	72.61
37.5	Gd <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	280526.0	270	73.54
42.86	Gd <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	116180.5	365	73.17
50	GdBi	35672.1	86	72.15
60	GdBi + Bi <sub>ТВ.р.</sub>	31314.7	60	71.60
70	GdBi + Bi <sub>ТВ.р.</sub>	28961.2	54	70.29
80	GdBi + Bi <sub>ТВ.р.</sub>	28777	48	70.48
90	GdBi + Bi <sub>ТВ.р.</sub>	28687.8	42	71.13
Система Tb– Bi				
10	Tb <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> +эвтектика	185970	206	92,55
20	Tb <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> +эвтектика	130421	178	92,36
30	Tb <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub> +эвтектика	103529,4	154	92,09
37,5	Tb <sub>5</sub> Bi <sub>3</sub>	94580,1	142	92,36
42,86	Tb <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	85448,2	128	92,36
50	TbBi	76086,9	112	91,81
60	TbBi + Bi <sub>ТВ.р.</sub>	56279	58	91,25
70	TbBi + Bi <sub>ТВ.р.</sub>	53049,3	50	90,23
80	TbBi + Bi <sub>ТВ.р.</sub>	48000	28	89,95
90	TbBi + Bi <sub>ТВ.р.</sub>	45486,3	16	89,67

### **5.5.3. Магнитные свойства сплавов и соединений системы Gd - Bi в диапазоне температур 298-773 К**

Результаты исследования магнитных свойств сплавов и соединений системы Gd - Bi представлены на рисунках 5.46 – 5.48 и в таблице 5.8.

Как видно из рисунков, температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Gd – Bi диапазона концентраций 10-42.86 ат. % Bi качественно отличается от аналогичных зависимостей сплавов систем Ln – Bi ( $L_n = Pr, Nd$ ). Так, температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости сплавов диапазона концентраций 10, 20, 30, 37.5, 42.86 ат. % Bi при температурах 353, 393, 434, 453 и 498 К, соответственно, не подчиняется закону Кюри-Вейсса.

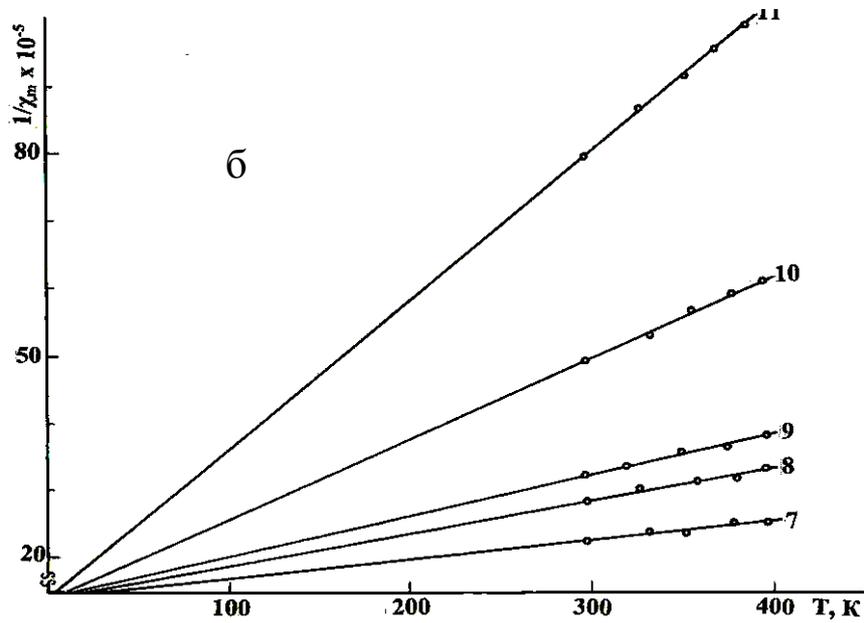
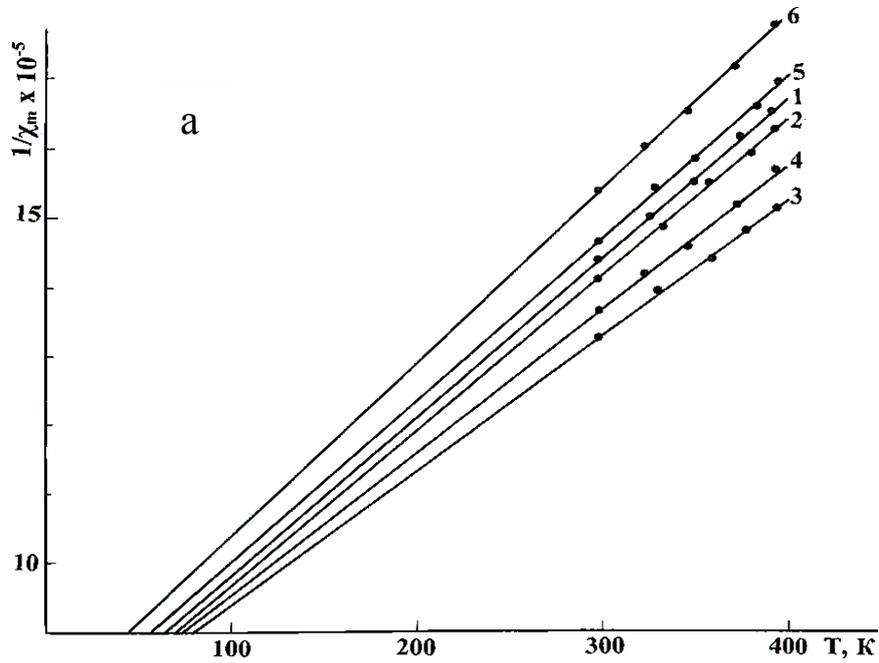
В диапазоне 10-42.86 ат. % Bi наблюдается рост парамагнитной температуры Кюри (таблица 5.8), которая больше  $\theta_p$  чистого гадолиния (310 К., [55]).

Далее, в диапазоне концентраций 50-90 ат. % Bi парамагнитная температура Кюри сплавов резко уменьшается от 365 до 42 К.

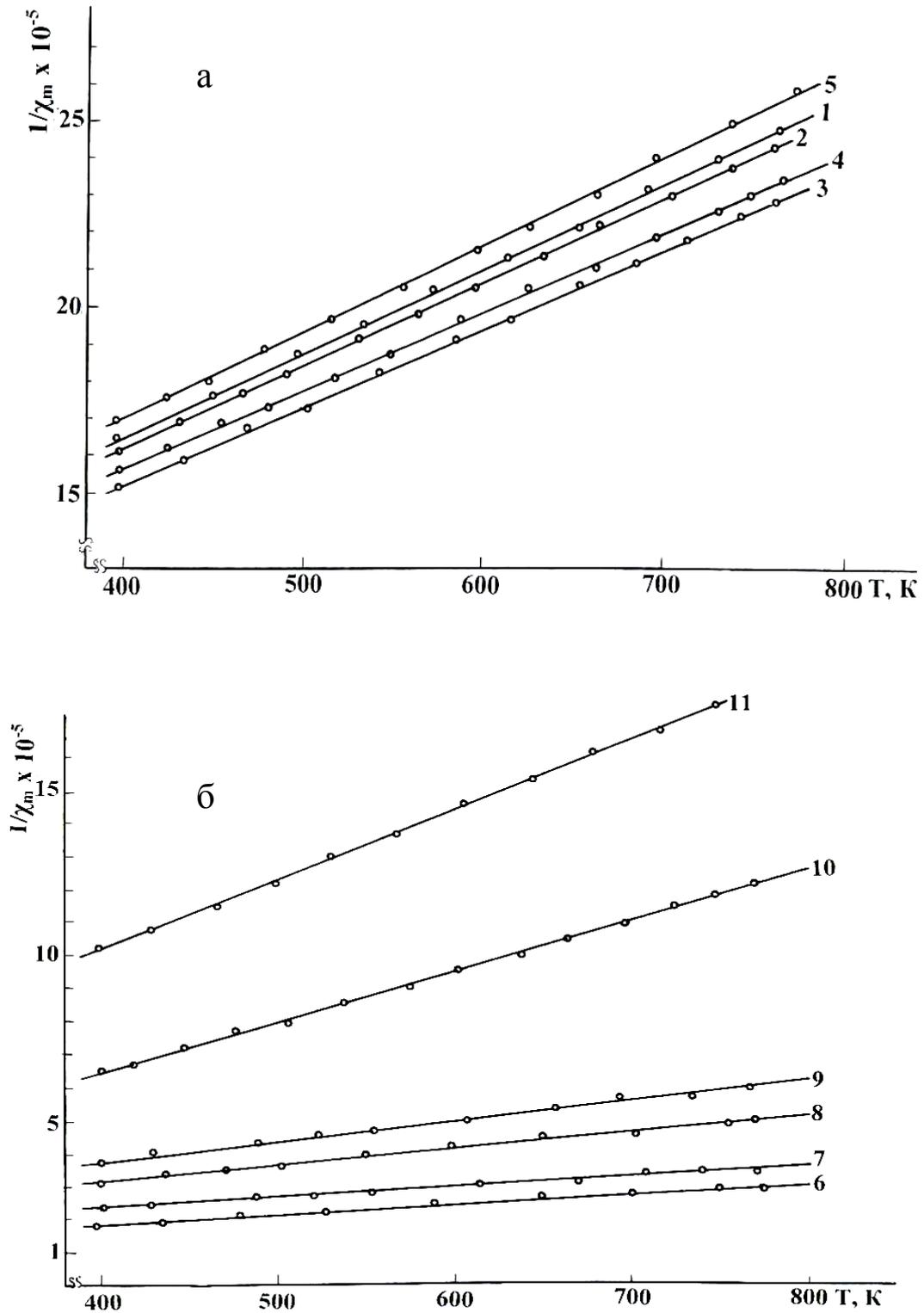
### **5.5.4. Магнитные свойства сплавов и соединений системы Tb - Bi в диапазоне температур 298-773 К**

Сплавы и соединения системы Tb – Bi, как и все выше рассмотренные сплавы систем Ln – Bi ( $L_n = Pr, Nd, Gd$ ), в диапазоне температур 298-773 К, проявляют парамагнитные свойства.

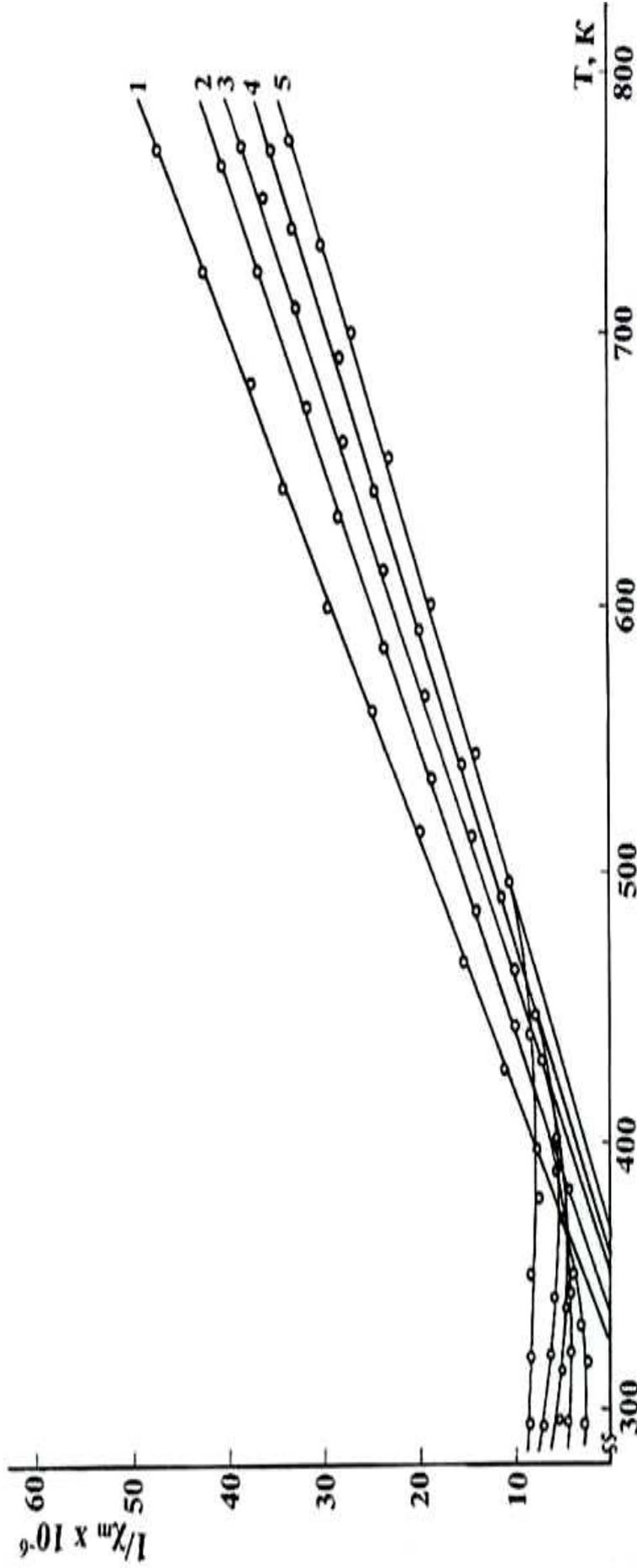
Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Tb – Bi во всем исследованном диапазоне температур подчиняется закону Кюри-Вейсса (рисунки 5.49, а, б, и 5.50, а, б). При этом наибольшее значение парамагнитной температуры Кюри показывает сплав, содержащий 10 ат. % Bi (таблица 5.8).



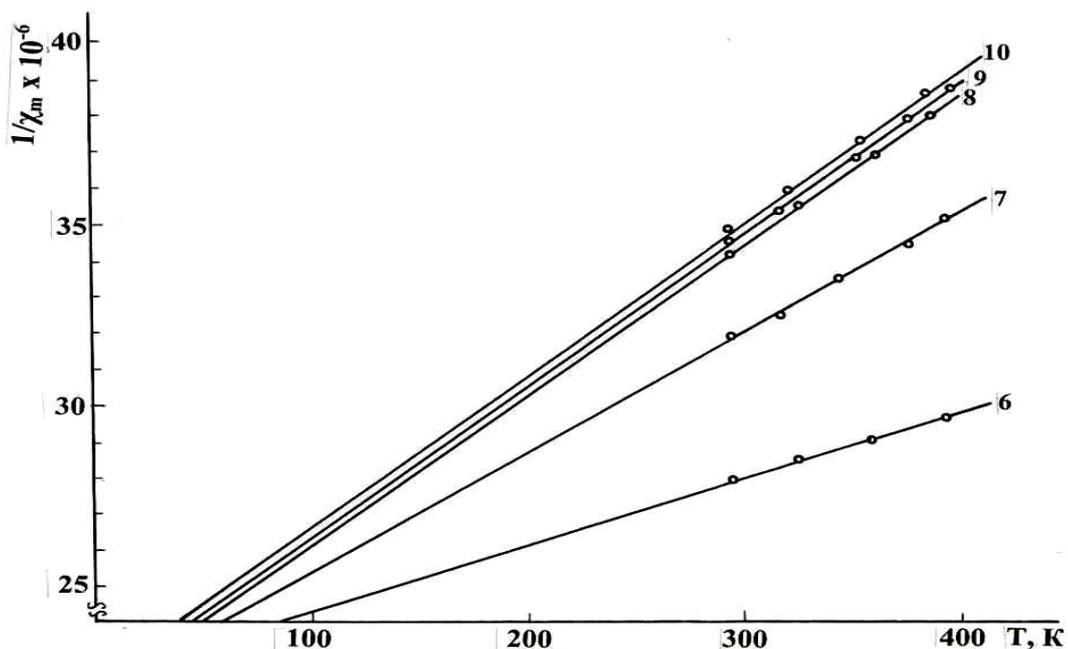
**Рисунок 5.44** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Nd – Bi (ат. % Bi) а: 1-10, 2-20, 3-33.3 ( $\text{Nd}_2\text{Bi}$ ), 4-37.5 ( $\text{Nd}_5\text{Bi}_3$ ), 5-42.86, ( $\text{Nd}_4\text{Bi}_3$ ), 6-50 ( $\text{NdBi}$ ), б: 7-60, 8-66.6 ( $\text{NdBi}_2$ ), 9-70), 10-80, 11-90 в диапазоне температур 298-400 К



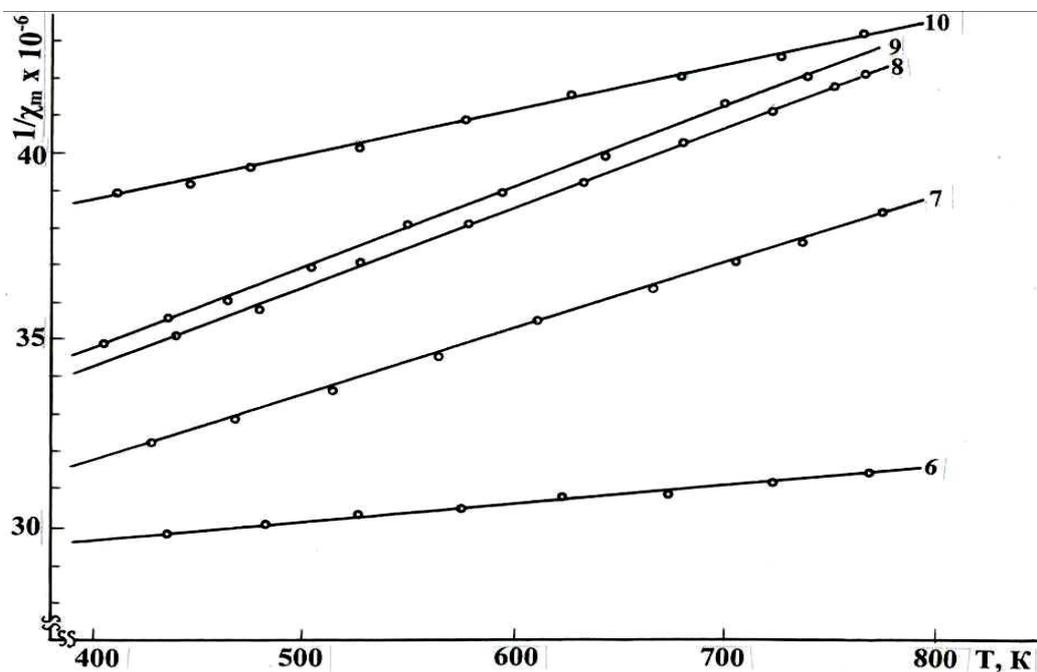
**Рисунок 5.45** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Nd – Bi (ат. % Bi) а: 1-10, 2-20; 3-33.3 ( $\text{Nd}_2\text{Bi}$ ), 4-37.5 ( $\text{Nd}_5\text{Bi}_3$ ), 5-42.86 ( $\text{Nd}_4\text{Bi}_3$ ); б: 7-60, 8-66.6 ( $\text{NdBi}_2$ ), 9-70; 10-80, 11-90 в диапазоне температур 400-773 К



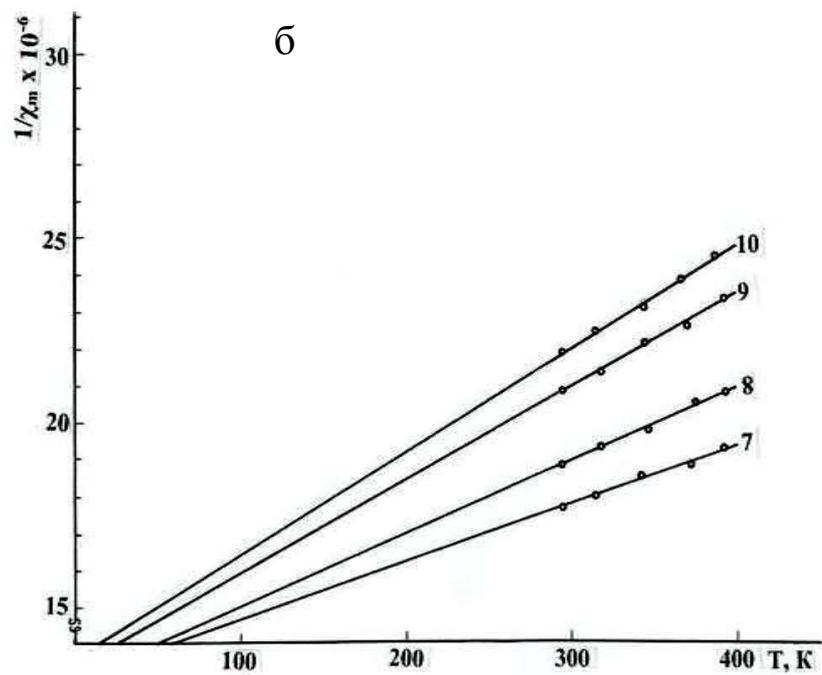
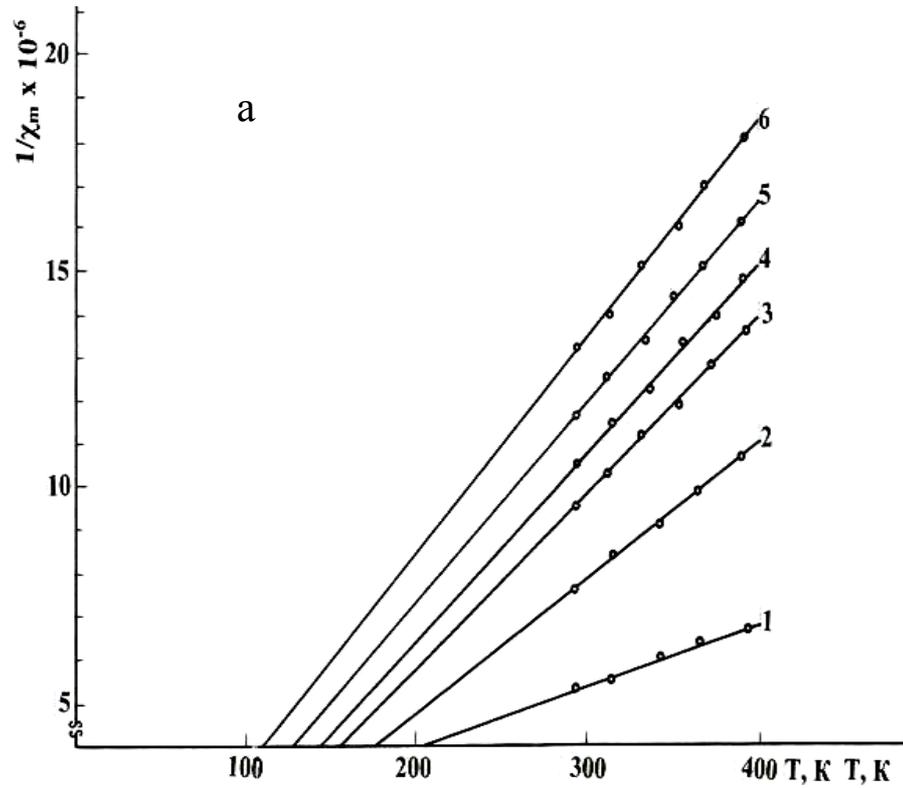
**Рисунок 5.46** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Gd – Bi (ат. % Bi): 1-10, 2-20, 3-30, 4-37.5 (Gd<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>), 5-42.86 (Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>) в диапазоне температур 298-773 К



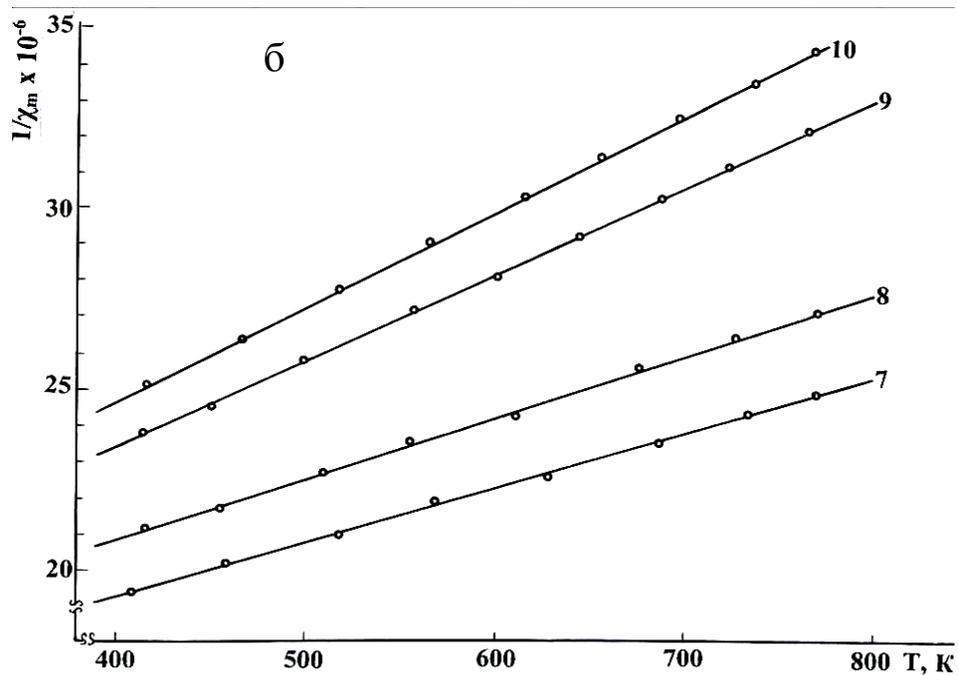
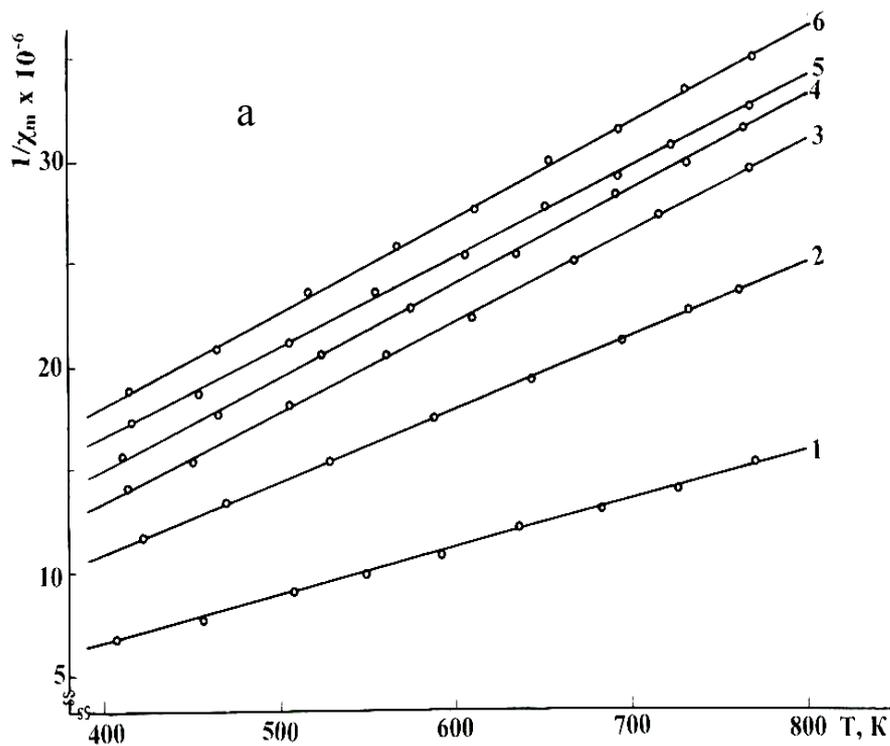
**Рисунок 5.47** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Gd – Vi (ат.% Vi) 6-50 (GdVi), 7-60, 8-70, 9-80, 10-90 в диапазоне температур 298-400 К



**Рисунок 5.48** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Gd – Vi (ат.% Vi) 6-50 (GdVi), 7-60, 8-70, 9-80, 10-90 в диапазоне температур 773-400 К



**Рисунок 5.49** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Tb – Vi (ат.% Vi) а: 1-10, 2-20, 3-30, 4-37.5 ( $Tb_5Vi_3$ ), 5-42.86 ( $Tb_4Vi_3$ ), 6-50 ( $TbVi$ ); б: 7-60; 8-70; 9-80; 10-90 в диапазоне температур 298-400 К



**Рисунок 5.50** - Температурная зависимость обратной молярной магнитной восприимчивости сплавов и соединений системы Tb – Bi (ат. % Bi) а: 1-10; 2-20; 3-30; 4-37.5 ( $Tb_5Bi_3$ ); 5-42.86 ( $Tb_4Bi_3$ ); 6-50 ( $TbBi$ ); б: 7-60; 8-70; 9-80; 10-90 в диапазоне температур 400-773 К

Рассчитанные по экспериментальным данным эффективные магнитные моменты ионов тербия в сплавах разного химического составов, за исключением сплавов содержащих 80-90 ат.% Bi, оказались несколько больше эффективного магнитного момента трехзарядного иона тербия ( $90.14 \cdot 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ , [12]).

## **5.6. Обсуждение результатов и перспективы использования твердых растворов**

### **5.6.1. Синтез твердых растворов систем $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$**

(Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb),  $\text{Tb}_4\text{Sb}_3 - \text{Dy}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb),  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb),  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  (Ln = Pr, Nd),  $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и сплавов систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb)

Малоизученность сплавов и соединений РЗЭ с сурьмой и висмутом, объясняется трудностью получения чистых и гомогенных препаратов. Это связано с рядом причин. Во-первых, редкоземельные элементы при комнатной температуре могут взаимодействовать с кислородом воздуха. Поэтому с целью предотвращения возможного окисления РЗЭ, операция по их измельчению и взятию навесок должны проводиться в условиях вакуума или в инертной среде. Во-вторых, жесткие требования предъявляются к материалу, из которого изготавливаются тигли для проведения взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом. Материал тигля не должен взаимодействовать с исходными компонентами – редкоземельными элементами, сурьмой, висмутом и продуктом реакции. Этому требованию отвечают тигли, изготовленные из молибдена, тантала или вольфрама. В-третьих, поскольку давление паров сурьмы и висмута при высоких температурах достаточно высокое, во избежание изменения состава продукта реакции, исключается возможность проведения жидкофазного синтеза. При этом, как правило, ограничиваются твердофазным синтезом.

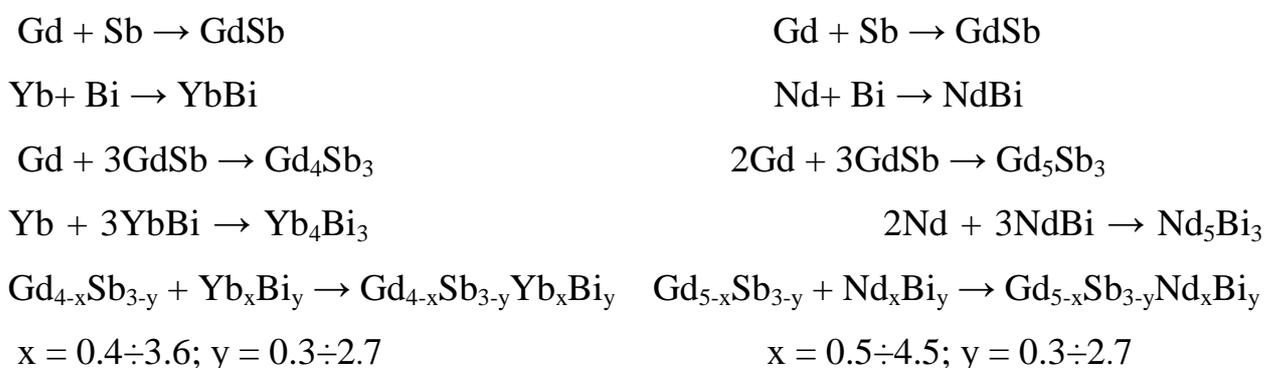
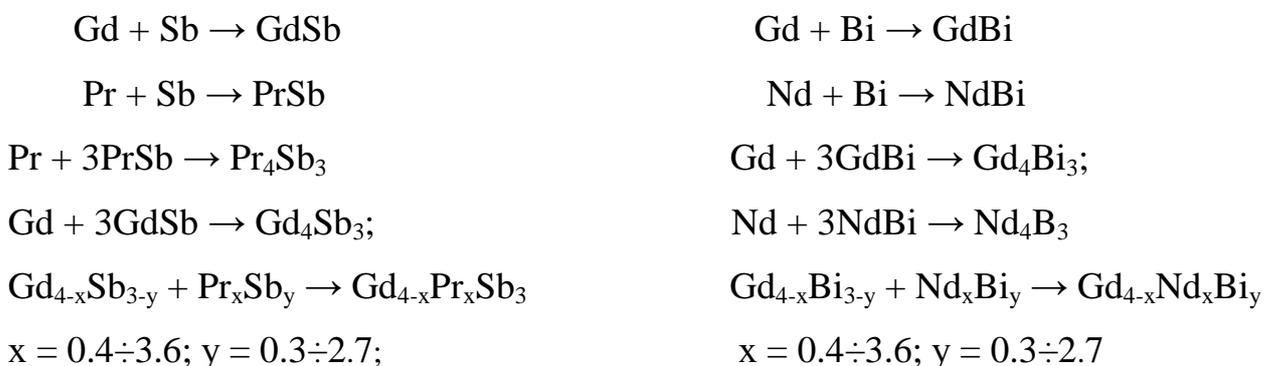
Исследование процесса взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом, при образовании моноантимонидов  $\text{LnSb}$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb),

моновисмутидов  $\text{LnBi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Yb}$ ), антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Yb}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ) и сплавов и соединений систем  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb}$ ), а также твердых растворов систем  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Yb}$ ),  $\text{Tb}_4\text{Sb}_3 - \text{Dy}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb}$ ),  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$ ),  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ ) и  $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ),  $\text{Yb}$ ) показало, что температура начала взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом не зависит от соотношения компонентов. По данным РФА фазовый состав продукта взаимодействия РЗЭ с сурьмой и висмутом при образовании твердых растворов в основном зависит от температуры. Как видно из таблиц (Глава 2, таблицы 2.4, 2.8, 2.11, 2.14, 2.17) при относительно низких температурах синтеза в составе продуктов взаимодействия преобладают моноантимониды –  $\text{LnSb}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb}$ ), моновисмутиды –  $\text{LnBi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Yb}$ ) и свободные РЗЭ. По мере роста температуры в составе продуктов взаимодействия наблюдается исчезновение моноантимонидов, моновисмутидов и появление антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Yb}$ ),  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ), а также твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$ ,  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ) и  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ).

Проведенные исследования по синтезу указанных твердых растворов указали на возможность получения их прямым взаимодействием РЗЭ, сурьмы и висмута, а также с использованием в качестве исходных компонентов предварительно синтезированных антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$ , висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  и  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$ .

Процесс прямого взаимодействия РЗЭ сурьмы и висмута при образовании твердых растворов всех изученных систем протекает

одинаково - постадийно (Глава 2, таблицы 2.4, 2.8, 2.11, 2.14, 2.17). Для примера приведен процесс образования некоторых твердых растворов прямым взаимодействием исходных компонентов:



Второй метод получения твердых растворов, с применением в качестве исходных компонентов предварительно синтезированных антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$ , висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  и  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$ , по сравнению с первым методом, проявляет ряд преимуществ:

-использование в качестве исходных компонентов предварительно синтезированных антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) и  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) надежно обеспечивает получение твердых растворов;

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

-использование в качестве исходных компонентов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  и  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  позволяет нагревать реакционную смесь с большей скоростью и тем

самым значительно сократить время синтеза твердых растворов (Глава 2, таблицы 2.5, 2.9, 2.12, 2.15, 2.18).

Сплавы систем Ln – Bi (Ln =Pr, Nd, Gd, Tb) получали прямым взаимодействием исходных компонентов в герметизированных тиглях из молибдена (Глава 2, таблица 2.20).

Соединения систем Ln–Bi (Ln=Pr, Nd, Gd, Tb) кристаллизуются в шести сингониях: тетрагональной типа  $Ti_2P$ , гексагональной типа  $Mn_5Si_3$ , ромбической типа  $Y_5Bi_3$  и ромбической типа  $LaSb_2$ ; кубической типа NaCl и кубической типа anti- $Th_3P_4$  (Глава 2, таблицы 2.2, 2.21).

Следует отметить, что поскольку синтез твердых растворов и индивидуальных соединений систем проводился в герметизированных тиглях, без потери массы исходной навески, это исключило необходимость проведения химического анализа полученных сплавов (установлено нами в процессе исследования).

Следует отметить, что физико-химических исследования проводили на образцах твердых растворов, полученных вторым способом.

### **5.6.2. Характеристики изученных систем и закономерности проявляющиеся в их строении**

Сопоставление исследованных диаграмм состояния систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  (Ln = Pr, Nd) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) указывает на их однотипность (Глава 3). В данных системах образуются твердые растворы замещения изоструктурных с исходными компонентами -  $Ln_4Sb_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb),  $Ln_4Bi_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb),  $Ln_5Bi_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Nd, Tm, Lu) и кристаллизующихся в кубической сингонии типа anti- $Th_3P_4$ , гексагональной сингонии типа  $Mn_5Si_3$  и ромбической сингонии типа  $Y_5Bi_3$  (Глава 2, таблицы 2.6, 2.10, 2.13, 2.16, 2.19).

Образование в изученных системах твердых растворов можно объяснить с позиции существующей теории [94]. В металлических системах

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

Согласно размерному фактору – фактору Юм-Розери твердые растворы образуются при условии, если атомные радиусы компонентов разнятся менее, чем на 13-14%. Структурный фактор требует подобия или близость строения кристаллических структур компонентов. По требованию электрохимического фактора при образовании твердых растворов разность электроотрицательности исходных компонентов не должна превышать 0,6 единиц.

Образованию твердых растворов в системах  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),

$Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) и

$Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), с нашей точки зрения, способствуют два фактора: размерный и структурный. Атомные радиусы РЗЭ относительно атомного радиуса иттербия разнятся не более, чем на 5.7 %, что способствует образованию твердых растворов. Структурный фактор также благоприятствует образованию твердых растворов, поскольку исходные компоненты и твердые растворы изоструктурны. Влиянием электрохимического фактора на образование твердых растворов можно пренебречь по той причине, что РЗЭ, сурьма и висмут связаны в исходных компонентах.

### **5.6.3. Особенности электрофизических и магнитных свойств твердых растворов**

Концентрационные зависимости электрофизических свойств (удельного электросопротивления и термо-э.д.с.) твердых растворов коррелируют со всеми соответствующими им системами  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), (Глава 3), поскольку на кривых этих зависимостей

экстремальные точки не проявляются.

Концентрационные зависимости удельного электросопротивления и термо-э.д.с. сплавов и соединений, также коррелируют и с системами Ln –Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb), (Глава 4. рисунки 4.17, 4.20, 4.23, 4.26).

Выявлено, что как исходным компонентам – антимонидам  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) висмутидам  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb),  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), сплавам и соединениям систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb), так и твердым растворам вышеуказанных систем, свойственна металлическая проводимость. Об этом свидетельствуют значения удельного электросопротивления антимонидов, висмутидов и твердых растворов при 298 К (Глава 4, таблицы 4.1, 4.2, 4.3) и их линейное изменение в диапазоне температур 298-773 К (Глава 4, рисунки 4.1-4.16, 4.18, 4.19, 4.21, 4.22, 4.24, 4.25).

О металлической проводимости исследованных систем свидетельствуют и их концентрационные зависимости микротвердости твердых растворов, описывающихся кривыми с максимумами, приходящих на определенные составы (Глава 3).

Согласно [261] указанный характер изменения микротвердости свойствен всем металлическим системам, где образуются твердые растворы. Объясняется это усилением жесткости кристаллической решетки твердых растворов за счет сокращения межатомных расстояний в их кристаллической решетке. Так, если в антимонидах  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb) длина связей Pr-Pr, Nd-Nd, Gd-Gd, Tb-Tb, Dy-Dy и Yb-Yb составляет 0.362, 0.364, 0.358, 0.354, 0.356, 0.388 нм соответственно, то в структуре твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb) и  $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$  дисперсия длины этих связей составляет до двух процентов.

Для других твердых растворов исследованных систем, дисперсия указанных связей составляет в среднем 2.5-3 процента. Кроме того, в структуре твердых растворов жесткость кристаллической решетки может придать и связь Ln-Sb и Ln-Bi. В среднем длина связей Ln-Sb и Ln-Bi в

твердых растворах изученных систем составляет 0.3242 нм. По-видимому, максимальное влияние этой связи на жесткость кристаллической решетки твердых растворов приходится на составы с максимальным значением микротвердости.

Установлено, что антимониды, висмутиды, твердые растворы, сплавы и соединения систем Ln–Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) по электрической проводимости занимают промежуточное положение между проводниками и полупроводниками. Из таблиц 4.1, 4.2 и 4.3 видно, что электропроводность антимонидов, висмутидов и твердых растворов на порядок меньше электропроводности РЗЭ и на два порядка меньше электропроводности известных проводников (таблица 5.9).

**Таблица 5.9** - Электрофизические свойства металлов: РЗЭ, Ag, Cu, Au, Al [55, 266]

Металлы	$\rho \times 10^6,$ Ом·м	$\sigma \times 10^{-5},$ Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>
1	2	3
Pr	0.68	14.7
Nd	0.64	15.62
Gd	1.40	7.14
Tb	1.16	8.62
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
Ag	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$6.25 \cdot 10^7$
Cu	$1.72 \cdot 10^{-8}$	$5.81 \cdot 10^7$
Au	$2.2 \cdot 10^{-8}$	$4.54 \cdot 10^7$
Al	$2.7 \cdot 10^{-8}$	$3.7 \cdot 10^7$

Относительно низкую электропроводность, проявляемую антимонидами, висмутидами и твердыми растворами, с нашей точки зрения, объясняется вкладом магнитной составляющей удельного электросопротивления в общее удельное электросопротивление и влиянием химической связи.

Согласно [267], для РЗЭ в парамагнитной области, справедливо выражение:

$$\rho_{\text{общ.}} = \rho_0 + \rho_{\text{ф}} + \rho_{\text{м}},$$

где:  $\rho_{\text{общ.}}$  – общее удельное электросопротивление;  $\rho_0$  – температурно независимое остаточное удельное электросопротивление, обусловленное рассеянием электронов на нейтральных примесях и дефектах кристаллической решетки;  $\rho_{\text{ф}}$  – удельное электросопротивление, возникающее из-за рассеяния электронов на акустических колебаниях решетки (фононах);  $\rho_{\text{м}}$  – магнитное удельное электросопротивление, связанное с обменным взаимодействием электронов проводимости с локализованными магнитными моментами 4f – электронов ионов РЗЭ. Принимается, что это взаимодействие зависит от относительной ориентации спина s-электрона проводимости и результирующего спина 4f – слоя.

При 0 К спине 4f - электронов упорядочены и магнитное сопротивление равно нулю. При повышении температуры магнитный порядок нарушается и появляется дополнительное магнитное сопротивление, возрастающее при приближении к точке магнитного упорядочения. Выше этой температуры, когда упорядочение 4f – слоя полностью разрушено (парамагнитная область), магнитное сопротивление достигает своего максимального значения и становится постоянным.

Следует отметить, что в [85] произведен расчет магнитного удельного электросопротивления антимонидов  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ), которое составляет 1.5, 12.5, 7.9, 4.5, 2.8)  $\cdot 10^{-6}$  Ом·м, соответственно.

На электрофизические свойства антимонидов, висмутидов и изученных

твердых растворов заметное влияние может оказать и гетеродесмичный характер их химической связи в структурах. Так, проявление антимонидами, висмутидами и твердыми растворами металлической проводимости, видимо, обусловлено наличием в их структуре металлической связи  $L_n - L_n$  и  $Gd - L_n$  ( $L_n = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ). С другой стороны, электропроводность всех исследованных антимонидов, висмутидов и твердых растворов оказалась меньше электропроводности самих РЗЭ. Это указывает на то, что в их структуре, в отличие от РЗЭ, какая-то часть свободных электронов локализована и не участвует в переносе электрического заряда. По всей видимости, это связано с наличием в структурах антимонидов и висмутидов ионной составляющей химической связи  $L_n - Sb$ ,  $L_n - Bi$ , а в твердых растворах двух таких связей  $L_n - Sb$  и  $L_n - Bi$  ( $L_n = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ).

Результаты исследования магнитных свойств антимонидов  $L_n_4Sb_3$  ( $L_n = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - L_n_4Sb_3$  ( $L_n = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - L_n_4Bi_3$  ( $L_n = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - L_n_4Bi_3$  ( $L_n = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - L_n_5Bi_3$  ( $L_n = Pr, Nd$ ), висмутидов  $L_n_5Bi_3$  ( $L_n = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ),  $Gd_5Bi_3 - L_n_5Bi_3$  ( $L_n = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), и сплавов и соединений системы  $Lu - Bi$  ( $L_n = Pr, Nd, Gd, Tb$ ), указывают на их парамагнитную природу. Зависимость  $1/\chi_m - T$  всех изученных антимонидов, висмутидов и твердых растворов, образующихся на их основе, следует закону Кюри-Вейсса.

Установлено, что среди антимонидов состава  $L_n_4Sb_3$  ( $L_n = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутидов состава  $L_n_4Bi_3$  ( $L_n = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$ ) и висмутидов состава  $L_n_5Bi_3$  ( $L_n = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), относительно высокими значениями температур Кюри ( $\theta_p$ ) обладают антимониды  $L_n_4Sb_3$  ( $L_n = Gd, Tb, Dy$ ), висмутиды  $L_n_4Bi_3$  ( $L_n = Gd, Tb$ ) и  $L_n_5Bi_3$  ( $L_n = Gd, Tb$ ) (рисунки 5.1, 5.2 и таблицы 5.1, 5.8). При этом значения эффективных магнитных моментов РЗЭ указанных антимонидов и висмутидов, определенных исходя из экспериментальных данных, близки к

теоретическим значениям трехзарядных ионов редкоземельных элементов (таблица 5.10).

**Таблица 5.10** Электронное состояние, теоретические моменты РЗЭ и трехзарядных ионов парамагнитная температура Кюри РЗЭ [55]

Ионы РЗЭ	Число 4f-электронов	$g_J$ -фактор	J	$\mu_{\text{теор.}}$ $\times 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$	$\theta_p, \text{ К}$ РЗЭ [55]
$\text{Pr}^{+3}$	2	4/5	4	33,20	-
$\text{Nd}^{+3}$	3	8/11	9/2	33.57	10
$\text{Gd}^{+3}$	7	2	7/2	73.63	310
$\text{Tb}^{+3}$	8	3/2	6	90,14	236
$\text{Dy}^{+3}$	9	4/3	15/2	98.67	151
$\text{Ho}^{+3}$	10	5/4	8	10.61	88
$\text{Er}^{+3}$	11	6/5	15/2	9.60	50
$\text{Tm}^{+3}$	12	7/6	6	7.56	17.4
$\text{Yb}^{+3}$	13	8/7	7/2	42.01	-
$\text{Lu}^{+3}$	14	0	-	-	-

Парамагнитная температура Кюри твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ) систем  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) и  $\text{Tb}_4\text{Sb}_3 - \text{Dy}_4\text{Sb}_3$  во всем диапазоне концентраций больше, чем  $\theta_p \text{ Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), а также больше  $\theta_p$ , неодима, тербия и диспрозия (рисунки 5.3-5.11, таблица 5.2, 5.9). При этом  $\theta_p$  твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Tb}_x\text{Sb}_3$  и  $\text{Gd}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$  в диапазоне концентраций 10 -50 мол %  $\text{Tb}_4\text{Sb}_3$  и 10-40 мол %  $\text{Dy}_4\text{Sb}_3$ , соответственно, больше, чем  $\theta_p \text{ Gd}_4\text{Sb}_3$  (таблица 5.2).

Как видно из таблицы 5.2, среди твердых растворов  $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ) систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$  наиболее высокими парамагнитными температурами Кюри обладают твердые растворы систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy$ ).

Результаты исследования магнитных свойств твердых растворов  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) показали, что они, как и твердые растворы систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ , проявляют парамагнитные свойства (рисунки 5.12-5.15, таблица 5.3) с относительно высокими значениями парамагнитной температуры Кюри ( $\theta_p$ ).

Парамагнитная температура Кюри твердых растворов систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) (рисунки 5.12-5.13, таблица 5.3), во всем диапазоне концентраций выше  $\theta_p$  висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ), а также  $\theta_p$  празеодима и неодима (таблица 5.10). Парамагнитная температура Кюри твердых растворов системы  $Gd_4Bi_3 - Tb_4Bi_3$  выше  $\theta_p$   $Tb_4Bi_3$  (таблица 5.8), а при концентрации 10 мол %  $Tb_4Bi_3$  выше  $\theta_p$  тербия (таблица 5.10).

$\theta_p$  твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ) систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) во всем диапазоне концентраций выше  $\theta_p$  висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) и  $\theta_p$  празеодима, неодима, но меньше  $\theta_p$   $Gd_4Bi_3$  (рисунки 5.16-5.23, таблицы 5.4, 5.8). При этом  $\theta_p$  твердых растворов системы  $Gd_4Sb_3 - Tb_4Bi_3$ , содержащих 10-20 мол%  $Tb_4Bi_3$  выше, чем  $\theta_p$  тербия (таблица 5.10).

Твердые растворы  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ) систем  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ), как и выше рассмотренных твердых растворов, в диапазоне температур 298-773 К проявляют парамагнитные свойства.  $\theta_p$  твердых растворов во всем диапазоне концентраций превышает значения  $\theta_p$  висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ), празеодима и неодима (рисунки 5.24-5.25, таблицы 5.5, 5.10), но меньше  $\theta_p$   $Gd_5Sb_3$  (263 К [85]).

Результаты исследования магнитных свойств висмутидов  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) показали, что среди них наиболее высокие парамагнитные температуры Кюри свойственны висмутидам  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ ), (рисунки 5.26-5.29, таблица 5.6).

Парамагнитная температура Кюри твердых растворов  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ) систем  $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) во всем диапазоне концентраций выше  $\theta_p$   $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ), а также в диапазоне концентраций 10 мол. %  $\text{Tb}_5\text{Bi}_3$ , 10-30 мол. %  $\text{Dy}_5\text{Bi}_3$ , 10-60 мол. %  $\text{Ho}_5\text{Bi}_3$ , 10-70 мол. %  $\text{Er}_5\text{Bi}_3$ , 10-90 мол. %  $\text{Tm}_5\text{Bi}_3$  и 10-90 мол. %  $\text{Lu}_5\text{Bi}_3$  выше тербия, диспрозия, гольмия, эрбия тулия и лютеция (таблицы 5.6, 5.7, 5.10)

Установлено, что все сплавы и соединения системы  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$ ) в диапазоне температур 298-773 К проявляют парамагнитные свойства (рисунки 5.42-5.50, таблица 5.8). При этом парамагнитная температура Кюри сплавов и соединений систем  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) ниже  $\theta_p$  сплавов и соединений систем  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ ). Следует отметить, что соединения типа  $\text{Ln}_2\text{Bi}$  и  $\text{LnBi}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) в системах  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}$ ) не образуются.

Исключение составляют сплавы и соединения системы  $\text{Gd} - \text{Bi}$  диапазона концентраций 10-42.86 ат. %  $\text{Bi}$  температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости, которых от комнатной до температур 353, 393, 434, 453 и 498 К, соответственно, не подчиняется закону Кюри-Вейсса (рисунок 5.46). Не исключено, что при этих температурах сплавы указанного состава, возможно, испытывают магнитное упорядочение (ферри- или ферромагнитное), о чем свидетельствуют относительно высокие значения  $\theta_p$  сплавов системы  $\text{Gd}-\text{Bi}$ , диапазона концентраций 10-42.86 ат.%  $\text{Bi}$ .

Самую высокую парамагнитную температуру Кюри проявляет  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3$  (таблица 5.8), что не противоречит данным [91, 92].

Известно, что в редкоземельных элементах иттриевой погруппы, при определенных температурах, образуются сложные магнитные структуры: геликоидальные, циклоидальные, синусоидальные [267]. При охлаждении РЗЭ парамагнитное их состояние переходит сначала в антиферромагнитное и при дальнейшем понижении температуры антиферромагнитное состояние сменяется ферромагнитным, с обычным параллельным (коллинеарным) или непараллельным (неколлинеарным) расположением атомных моментов.

Учитывая это, можно предположить, что магнитные свойства  $Gd_4Bi_3$ , в отличие от магнитных свойств  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ), определяются особенностью его магнитной структуры, которую в дальнейшем можно выявить, например, методами нейтронографии, ядерного магнитного резонанса и ядерного гамма-резонанса [267].

По существующей теории [267], магнитный порядок в РЗЭ устанавливается под действием косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости, так называемым взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ). Сущность этого взаимодействия заключается в следующем. В РЗЭ расстояния между 4f-оболочками соседних атомов слишком велики для того, чтобы в них установилось прямое обменное взаимодействие. Средний радиус 4f-оболочки составляет приблизительно 1/10 межатомного расстояния. При этом взаимодействие 4f-электронов осуществляется посредством поляризации электронов проводимости спином 4f-электрона.

В механизме обмена важная роль отводится s – f обменному взаимодействию [268]. Согласно этому представлению в РЗЭ магнетиках существует как локализованные электроны нескомпенсированных d- или f-оболочек, дающих основной вклад в магнетизм, так и локализованные (s, p) электроны.

Под действием s – f обмена спины электронов проводимости подмагничиваются (поляризуются) локализованными f – электронами. s – f обменное взаимодействие зависит от направления спинов. Это приводит к

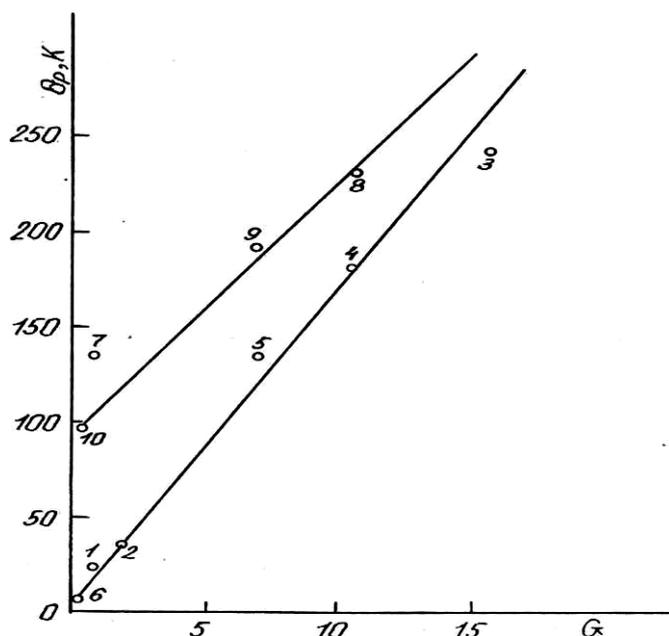
периодическому изменению плотности электронов с заданным направлением спина, т.е. ее осцилляции. Отсюда следует, что  $s - f$  обменное взаимодействие вызывает поляризацию спинов электронов проводимости осцилляционного характера.

Исходя из полученных результатов, можно констатировать, что магнитный порядок в исследованных антимонидах, висмутидах и твердых растворах, также, как и в чистых РЗЭ, устанавливается под действием косвенного обмена  $4f$ -электронов через электроны проводимости. Такой характер взаимодействия подтверждается и линейным изменением парамагнитной температуры Кюри антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) и  $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$  и висмутидов  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ), (рисунки 5.51-5.53.), являющейся мерой энергии обменного взаимодействия, от фактора Де Жанна:

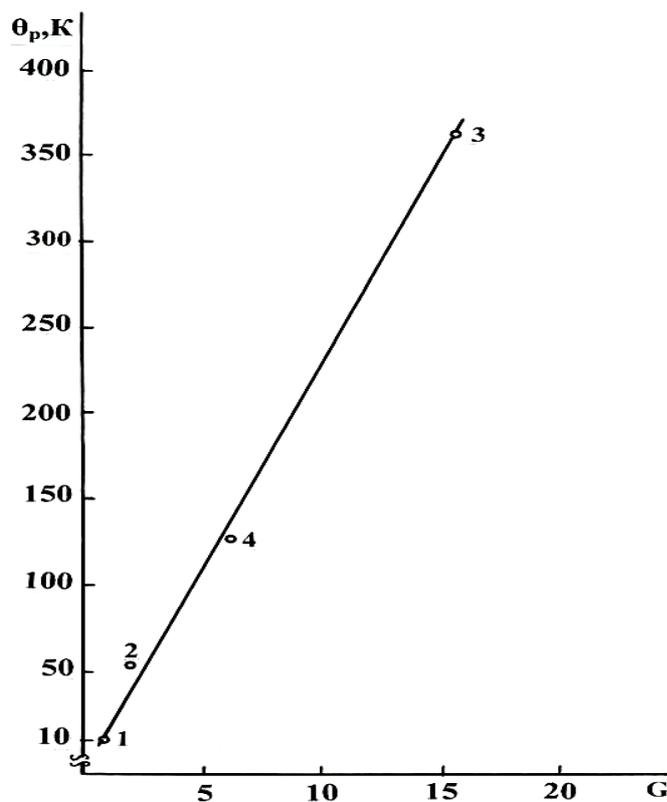
$$G = (g_J - 1)^2 \cdot J(J + 1),$$

где:  $g_J$  – фактор Ланде;  $J$  – полное квантовое число атома (таблица 5.9).

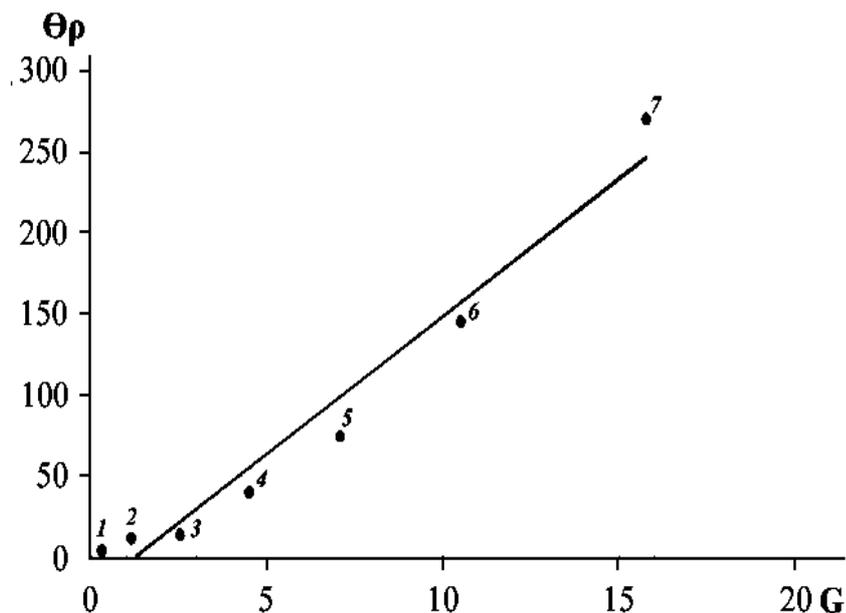
Относительно высокие значения парамагнитных температур Кюри твердых растворов можно объяснить относительно высокой энергией обмена между ионами Gd-Gd и ионами Gd-Ln ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$ ) поскольку, как показано выше, в антимонидах  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ), в висмутидах  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) и  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) и во всех полученных твердых растворах с увеличением в них концентрации ионов гадолиния, тербия и диспрозия наблюдается заметный рост парамагнитной температуры Кюри.



**Рисунок 5.51** – Зависимость парамагнитной температуры Кюри антимонидов: 1-Pr<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 2- Nd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 3-Gd<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 4-Tb<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 5-Dy<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, 6-Yb<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> твердых растворов: 7-Gd<sub>1.6</sub>Pr<sub>2.4</sub>Sb<sub>3</sub>, 8-Gd<sub>1.6</sub>Tb<sub>2.4</sub>Sb<sub>3</sub>, 9-Tb<sub>1.6</sub>Dy<sub>2.4</sub>Sb<sub>3</sub>, и 10- Gd<sub>1.6</sub>Yb<sub>2.4</sub>Sb<sub>3</sub> от фактора Де Жанна



**Рисунок 5.52** - Зависимость парамагнитной температуры Кюри висмутидов 1-Pr<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, 2-Nd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>, 3-Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> и 4-Tb<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> от функции Де Жанна



**Рисунок 5.53** - Зависимость парамагнитной температуры Кюри висмутидов 1-Lu<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, 2-Tm<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, 3-Er<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, 4-Ho<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, 5-Dy<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, 6-Tb<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>, 7-Gd<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> от функции Де Жанна

Сравнение электрофизических и магнитных свойств твердых растворов, антимонидов Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb), висмутидов Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>

(Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb), сплавов и соединений систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) с такими же свойствами празеодима, неодима, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия и лютеция и соединениями Ln<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho) [55, 83, 85], показывает их близкое сходство, которое проявляется в следующем.

Во-первых, твердые растворы, антимониды, висмутиды и РЗЭ являются проводниками. Во-вторых, твердые растворы как РЗЭ и Ln<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho) при комнатной температуре являются парамагнетиками с относительно высокими значениями парамагнитной температуры Кюри. По данным [55, 85] неодим, гадолиний, тербий и антимониды Ln<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho) при температурах ниже θ<sub>p</sub> испытывают ферри- или ферромагнитное упорядочение. Учитывая близость магнитных свойств РЗЭ, антимонидов Ln<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Nd, Gd, Tb, Dy, Ho) и твердых растворов

изученных систем можно предположить, что последние при температурах ниже  $\theta_p$  также магнитоупорядочены.

Таким образом, в диссертационной работе решена важная техническая задача. Впервые получены и исследованы новые магнитные материалы - твердые растворы систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ),  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) с повышенными магнитными свойствами, по сравнению с исходными компонентами – антимонидами  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутидами  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) и висмутидами  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ).

#### **6.4. Перспективы использования антимонидов, висмутидов и твердых растворов**

Полученные данные по электрофизическим и магнитным свойствам антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$ ),  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), сплавов и соединений системы  $Ln - Bi$ , а также твердым растворам изученных систем позволяет сделать ряд соображений по поводу перспективы их использования.

Антимониды, висмутиды, твердые растворы, сплавы и соединения систем  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ), по электрической проводимости занимают промежуточное положение между проводниками и полупроводниками. Поэтому они могут представить интерес для электронной техники при создании термоэлементов и резисторов.

Для установления влияния f- и d - элементов на физико-химические свойства полупроводников типа  $A^{III}B^V$  ( $AlSb, GaSb, InSb$ ) [269], определённый интерес представляет использование антимонидов, висмутидов и твердых растворов в качестве добавок в указанные соединения. В научной литературе работы, посвящённые этому вопросу имеются, например, [270, 271].

Антимониды, висмутиды и твердые растворы проявляют близкие магнитные свойства с РЗЭ (высокие значения парамагнитных температур Кюри и магнитных моментов). Это дает возможность предположить об использовании указанных сплавов в тех областях, где уже применяются РЗЭ, в частности, в качестве наконечников для магнитных сверхпроводящих соленоидов. Кроме того, твердые растворы, имеющие высокие значения парамагнитной температуры Кюри, можно будет использовать в криогенной технике для повышения магнитного потока в устройствах, работающих не только при температурах жидкого азота, но и при гелиевых температурах. Твердые растворы можно использовать и как добавки в магнитные материалы для повышения магнитной индукции.

Акты испытания, подтверждающие данные, полученные в настоящей работе по магнитным свойствам, на примере твердых растворов  $Gd_{4-x}Tb_xSb_3$ , ( $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $Gd_{5-x}Tb_xBi_3$  и  $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$  ( $x = 0.5 \div 4.5$ ), к диссертации прилагаются.

Данные по физико-химическим, электрофизическим, магнитным свойствам антимонидов, висмутидов, твердых растворов, диаграммам состояния систем являются справочным материалом. Этими данными могут пользоваться аспиранты и научные сотрудники, 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.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### *Основные научные результаты диссертации:*

1. На основании результатов исследования процесса начала взаимодействия РЗЭ с сурьмой, висмутом и диаграмм состояния систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ),  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) разработаны следующие методы синтеза антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$ ) и  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) [1–3, 9–12, 18–24, 45, 49–52, 57, 60-A]:

- синтез антимонидов  $Ln_4Sb_3$ , висмутидов  $Ln_4Bi_3$ ,  $Ln_5Bi_3$  и твердых растворов  $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ;  $x=0.4\div3.6$ ),  $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$  ( $x=0.4\div3.6$ ),  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln=Pr, Nd, Tb$ ;  $x=0.4\div3.6$ ),  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$ ;  $x=0.4\div3.6$ ;  $y=0.3\div2.7$ ),  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln=Pr, Nd$ );  $x=0.5-4.5$ ;  $y=0.3-2.7$ ),  $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ );  $x = 0.5\div4.5$ ), прямым взаимодействием исходных компонентов [75–77-A];

- синтез антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$ ) и  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) проводили с использованием в качестве сурьму- и висмутсодержащих компонентов моноантимонидов и моновисмутидов РЗЭ, а выше указанные твердые растворы получали посредством предварительно синтезированных антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) и  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) [77–79-A].

2. По совокупности данных дифференциального термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов построены двадцать одна диаграмма состояния систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ , ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ),  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ). Установлена корреляция концентрационных зависимостей

удельного электросопротивления, термо-э.д.с. с соответствующими им системами [1–3, 40–44, 54, 55, 59, 61, 70, 74-A].

3. Установлены общие закономерности в строении диаграмм состояния, которые проявляются в следующем [1–3, 9–12, 29–31, 30, 31, 35, 45, 56, 69, 71-A]:

-диаграммы состояния систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$ , ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ),  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) однотипны. В системах образуются твердые растворы замещения  $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ) и  $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ );

-указанные твердые растворы изоструктурны с исходными компонентами и кристаллизуются в кубической структуре типа  $anti-Th_3P_4$ , гексагональной структуре типа  $Mn_5Si_3$  и ромбической структуре типа  $Y_5Bi_3$ .

4. Исследованием электрофизических свойств антимонидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутидов  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$ ),  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), твердых растворов  $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ) и  $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ) в диапазоне температур 298-773 К установлено, что им свойственна металлическая проводимость. По электропроводности эти твердые растворы на порядок уступают самим РЗЭ и на два порядка известным проводникам- Ag, Cu, Au и Al [7, 8, 13-15, 29, 32, 33, 36-39, 46-48, 66, 72, 73-A].

Относительно низкая их электропроводность объясняется вкладом магнитным удельным электросопротивлением в общее удельное электросопротивление, связанное с обменным взаимодействием электронов

проводимости с локализованными магнитными моментами  $4f$  – электронов ионов РЗЭ.

5. Исследованием магнитных свойств антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ),  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ), твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}; x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}; x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}; x = 0.4 \div 3.6; y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}; x = 0.5 \div 4.5; y = 0.3 \div 2.7$ ) и  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$ ) в диапазоне температур 298 – 773 К установлено, что им свойственна парамагнитная природа. Температурная зависимость молярной магнитной восприимчивости данных антимонидов, висмутидов и твердых растворов в диапазоне температур 298 – 773 К следует закону Кюри-Вейсса. Исключение составляют сплавы системы Gd-Bi диапазона концентраций 10-42.86 ат. % Bi температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости, которых от комнатной до температур 353, 393, 434, 453 и 498 К, соответственно, не подчиняется закону Кюри-Вейсса. Не исключено, что при этих температурах сплавы указанного состава, возможно, испытывают магнитное упорядочение (ферри- или ферромагнитное), о чем свидетельствуют относительно высокие значения парамагнитной температуры Кюри сплавов системы Gd – Bi, диапазона концентраций 10-42.86 ат. % Bi [4–6, 9–12, 16, 17, 25–28, 63–65-А].

6. Определены значения парамагнитных температур Кюри, эффективных магнитных моментов ионов РЗЭ в антимонидах  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ),  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ), в твердых растворах  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}; x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}; x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}; x = 0.4 \div 3.6; y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}; x = 0.5 \div 4.5; y = 0.3 \div 2.7$ ) и  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$ ). Установлено, что магнитный порядок в антимонидах, висмутидах и твердых растворах, как и в РЗЭ,

устанавливается под действием косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости, так называемым взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ) [1-3, 9-12, 56-А].

***Рекомендации по практическому использованию результатов:***

- показана перспективность использования антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ),  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ), твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}; x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}; x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}; x = 0.4 \div 3.6; y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}; x = 0.5 \div 4.5; y = 0.3 \div 2.7$ ) и  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.5 \div 4.5$ ), как новых магнитных материалов в криогенной технике для создания термоэлементов и резисторов, в качестве добавок к полупроводникам типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , для повышения магнитного потока в устройствах, работающих не только при температурах жидкого азота, но и при гелиевых температурах; как добавки в магнитные материалы для повышения магнитной индукции;
- материалы диссертационной работы могут использоваться и в учебном процессе при чтении лекций по физической, неорганической химии, физико-химическому анализу и материаловедению.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### *Список использованных источников:*

- [1]. Abdusalyamova, M.N. The phase diagram of Pr – Sb system / M.N. Abdusalyamova, O.I. Rakhmatov, N.D. Faslyeva, A.G. Tchuiko // J. Less-Common Metals - 1988. -V.141.- №2. P.- 23-26.
- [2]. Яценко, С.П. Редкоземельные элементы. Взаимодействие с р-элементами/ С.П. Яценко, Е.Г. Федорова -М.: Наука, -1990.- 278 с.
- [3]. Borzone, G. Determation of heats of formation of praseodymium antimonides/ G.Borzone, A. Borseese, G. Zanicohi, R. Ferro // J. Them. Anal.- 1982.- V.25. -№3. -P. 433-440.
- [4]. Кобер, В.И. Исследование металлических расплавов/ В.И.Кобер// Свердловск.: Институт металлургии УНЦ АН СССР. -1979. -Ч.2. -С. 67-71.
- [5]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Pr –Sb/ В.Д. Абулхаев, В.К. Бабков, И.Н. Ганиев// Изв. АН Республ. Таджикистан. Отд. Физ-мат, хим. и технич. Наук. -1995. -№3 (11). -С. 13-17.
- [6]. Кобзенко, Г.Ф. Диаграмма состояния системы Nd – Sb/ Г.Ф. Кобзенко, В.Б. Черногоренко, Э.Л. Мартынчук и др. // Изв. АН СССР. Металлы.-1972. -Т.14. -№3. -С. 224-227.
- [7]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Nd – Sb/ В.Д. Абулхаев, // Журн. Неорган. химии. -1999. -Т.44. -№2. -С. 308-312.
- [8]. Borseese, A. Heats of formation of neodymium-antimony alloys/A. Borseese, R. Ferro, R. Capelly, S. Delfino//J. Less-Comm. Metals. -1977. -№55. -P. 77-83.
- [9]. Кобзенко, Г.Ф. Диаграмма состояния и некоторые свойства сплавов системы Nd – Sb / Г.Ф. Кобзенко, В.Б. Черногоренко, Э.Л. Мартынчук и др. // Металлофизика. Киев.: Наук. Думка. -1972. -Вып. 48. -С. 87-93.
- [10]. Кунгуров, И.М. Некоторые физические свойства сплавов системы Nd – Sb и их корреляция с диаграммой состояния./ И.М. Кунгуров, С.Н. Львов, В.Б. Черногоренко, Г.Ф. Кобзенко //Укр. физич. Журнал. -1972. –

Т. 17. -№ 11. -С. 1787-1790.

[11]. 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.

[12]. Горячева, В.И. Изучение термодинамических свойств антимонидов гадолиния методом электродвижущих сил. / В.И. Горячева, А.В. Никольская, Я.И. Герасимов // Докл. АН СССР.-1971. -Т. 197. -№ 2. -С. 389-392.

[13]. Горячева, В.И. Термодинамические свойства интерметаллидов и твердых растворов в системе гадолиний-сурьма / В.И. Горячева, Нафа Мессауден, А.В. Никольская, Я.И. Герасимов //Журн. Вестник МГУ -№ 2724-77. Депонирована.

[14]. Abdusalyamova, M.N. The alloy systems Ln – Sb./ M.N. Abdusalyamova, O.R. Burnashev, K.E. Mironov // J. Less-Comm. Metals. -1986. -V.125. -№1. -P. 1-6.

[15]. Абдусальямова, М.Н. Диаграмма состояния Tb – Sb. / М.Н. Абдусальямова, О.Р. Бурнашев, Н.А. Власов, К.Е. Миронов //Тезисы докл. II Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников. Л.: -1979. -С. 92.

[16]. Abdusalyamova, M.N. The terbium antimony alloy system/ M.N. Abdusalyamova, O.R. Burnashev, K.E. Mironov // J. Less-Comm. Metals. -1981. -V.77. -№1. -P. 81-88.

[17]. Eatough, N.L. High-pressure synthesis of lutetium diantimonide / N.L. Eatough, H.T. Holl // Inorg. Chem. -1970. -V.9. -№2. -P. 416-417.

[18]. Миронов, К.Е. Фазовая диаграмма состояния системы Dy – Sb/ К.Е. Миронов, О.Р. Бурнашев// Докл. АН СССР. -1979. -Т.245. -№5. -С. 1163-1166.

[19]. Абдусальямова, М.Н. Фазовая диаграмма системы Dy – Sb/ М.Н. Абдусальямова, О.Р. Бурнашев, К.Е. Миронов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. -1980. -Т.16. -№11. -С. 1951-1956.

[20]. Шанк, Ф. Структуры двойных сплавов./ Ф. Шанк, // М.: Металлургия. -1973. -760 с.

[21]. Bodnar, R.E. The phase equilibrium and crystal chemistry of the intermediate phase in the ytterbium-antimony system / R.E. Bodnar, H. Steinfink // Inorg. Chem. -1967. -V.6. -№2. -P. 327-330.

[22]. Clark, H.L. The crystal structure of  $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$ ./ H.L. Clark, H.D. Simpson, H.Steinfink //Inorg. Chem. -1970. -V.9. -№8. -P. 1962-1964.

[23]. Brunton, G.D. The crystal structure of  $\beta$ -ytterbium triantimonide, a low-temperature phase / Brunton, G.D. H. Steinfink // Inorg. Chem. -1971. -V.10. -P. 2301-2303.

[24]. Самсонов, Г.В. Температуры плавления моноантимонидов редкоземельных элементов. Получение и исследование свойств соединений РЗЭ./ М.Н. Абдусалимова, О.Р. Бурнашев, Э.П. Григорьева// Киев.: ИПМ УССР. -1975. -С. 62-65.

[25]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния и свойства сплавов системы Yb – Sb/ В.Д. Абулхаев, //Неорган. материалы. -1999. -Т.35. -№5. -С. 530-534.

[26].Vogel, R. Uber die sustanbilden cer- lanthan, lanthan –antimon und cer – indium/ R.Vogel, H. Klose //Z. Metallk. -1954. -Bd.45.-No. 4. -S. 633-638.

[27]. Rieger, W. antimonides with  $D_8$  and  $\text{Hf}_4\text{Sn}_3\text{Cu}$  types / W. Rieger, E. Parthe // Acta Cryst. -1968. -V.B24. -P. 456-458.

[28]. Горячева, И.И. Термодинамическое исследование сплавов системы La – Sb методом электродвижущихся сил / И.И. Горячева, А.В. Никольская, Я.И. Герасимов // Докл. АН СССР. -1971. -Т.199. -№3. -С. 632-634.

[29]. Borzone, G. Heats of formations of lanthanum-antimoni alloys / G. Borzone, A. Borsese, X. Convegno//N. Chim. Inorg. Bress.-1977. -№B3. -P. 256-259.

[30]. Borzone, G. Heats of formation of Lanthanum-antimony alloys / G. Borzone, A. Borsese, A.Saccone, R. Ferro //J. Less-Comm. Metals. -1979. -V.65. -№2. -P. 253-262.

- [31]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы La – Sb/В.Д. Абулхаев, //Изв. АН Республ. Тадж. Отд. физ.-мат., хим. и тех. наук -1995. - №3(11) -С. 7-12.
- [32]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Ce – Sb / В.Д. Абулхаев // Журн. неорган. химии. -1997. -Т.42. -№2. -С. 341-345.
- [33]. Borsese, A. Heats of formation of Ce–Sb alloys/A.Borsese, G. Borzone, D. Mazzone, R. Ferro // J. Less-Comm. Metals. -1981. -V.79. -№1 -P. 57-63.
- [34]. Olcese, G.I. Sul comportamento magnetico di valenza del cerio nelle fasi intermedie con As, Sb o Bi/ G.I. Olcese //Chem. Industria. -1965. -V.47. -No 4. -P. 437-439.
- [35]. Sadigov, F.N. The samarium-antimony phase diagram/F.N. Sadigov, N.S.Shahgulyev, O.M. Aliev//J. Less-Comm. Metals.-1988.-V.144.-№2.-P.L5-L8.
- [36]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Sm – Sb / В.Д. Абулхаев //Неорган. Материалы. -1992. -Т.28. -№1. -С. 81-86.
- [37]. Borzone, G. Antimony compounds of the rare-earth. Heats of formation of the Sm – Sb alloys / G. Borzone, A. Borsese, A. Calabretta, R. Ferro // Z. Metallk. -1985. -V.Bd.76. -№3 -P. 208-213.
- [38]. Schmidt, F.A. Yttrium – antimony alloy system /F.A. Schmidt, O.D. McMasters //J. Less-Comm. Metals. -1970. -V.21. -№4. -P. 415-425.
- [39]. Borsese, A. Heats of formations of yttrium – antimony alloys / A. Borsese, G. Borzone, A. Saccone, R. Ferro //J. Less-Comm. Metals. -1977. -V.52. -№1.- P. 123-128.
- [40]. Abdusalyamova, M.N. The Ho – Sb alloy systems / M.N. Abdusalyamova, O.R. Burnashev, K.E. Mironov // J. Less-Comm. Metals. -1984. -V.102. -№1.-P. L19-L22.
- [41]. Абдусалымова, М.Н. Фазовая диаграмма системы тулий – сурьма / М.Н. Абдусалымова, О.И. Рахматов, Н.Д. Фазлыева, А.Г. Чуйко // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1991. -Т.27. -№8. -С. 1650-1652.
- [42]. Азизов, Ю.С. Диаграмма состояния системы Tm – Sb / Ю.С.

Азизов, В.Д.Абулхаев, И.Н. Ганиев //Докл. АН РТ. -1998. -Т.41. -№1-2. -С. 52-55.

[43]. Abdusalyamova, M.N. et. Al. The Lu – Sb system /M.N. Abdusalyamova, N.D. Faslyeva, A.A.Eliseev //J. Less-Comm. Metals. -1990. -V.166. -№1. -P. 229-232.

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

[45]. Yoshihara, K. Rare-earth bismuthides / K. Yoshihara, L.B.Taylor, L.D. Calvert, J.G. Despault//J. Less-Common Metals.-1975. -V.41. - No2. - P. 329-337.

[46]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Pr – Bi / В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев //Тез. докл. по материалам научн. конф., посвященной памяти академика Нуманова И.У. - Душанбе, 1994. - С. 5.

[47]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Pr – Bi / В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев // Изв. АН РТ, отд. физ.-мат., хим. и технич. наук. – 1995. - №3,4. - С. 62-66.

[48]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния и некоторые свойства сплавов системы Pr–Bi / В.Д. Абулхаев // Неорган. материалы. - 1997. - Т. 33. - №5. -С. 524-527.

[49]. Васильев, М.В. Расчет эвтектической концентрации двойных металлических систем / М.В. Васильев // Журн. физ. химии. - 1970. - Т. 28. - № 1. - С. 2170-2174.

[50]. 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.

[51]. Borsese, A. Heat of formation of neodymium-bismuth allos / A. Borsese, R. Capelli, S. Delfino // Termochim. Acta. – 1974 - V.8. - No 1.- P. 393-397.

[52]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Nd – Bi / В.Д.

Абулхаев, Ганиев И.Н. //Тез. докл. по материалам научн. конф., посвященной памяти академика Нуманова И.У. Душанбе, -1994. - С. 6.

[53]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Nd – Bi / В.Д. Абулхаев, Ганиев И.Н.// Докл. АН РТ. - 1995. - Т. XXXVIII. - № 5,6. - С. 32-37.

[54]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния и свойства сплавов системы неодим – висмут // В.Д. Абулхаев // Журнал неорганической химии. - 2001. - Т.46. - №4. - С. 659-662.

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

[56]. Абдусаллямова, М.Н. Физикохимия антимонидов и висмутидов редкоземельных элементов / М.Н. Абдусаллямова. // ЖВХО им. Менделеева -1981. -Т. 26. -№ 6. -С. 73-78.

[57]. Borzone, G. Heat of formation of gadolinium-bismuth alloys/G. Borzone A. Borsese, R. Ferro//Termochim. Acta. -1980.-V. 41. -No 2. -P. 175-180.

[58]. Hohnke, D. Rare-earth bismuthides with  $D_8$  and  $Hf_5Sn_3Cu$ -type structures/D. Hohnke, E.Parthe//J.Less-Common Metals.-1969.–V.17.–No3.-P.291-296.

[59]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Gd – Bi / В.Д. Абулхаев //Диаграммы состояния металлических систем: Тез. докл. V Всесоюзного. совещания -Звенигород, -1987. -С. 119.

[60]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния Gd – Bi / В.Д. Абулхаев //Иzv. РАН. Металлы. -1993. - № 1. –С. 187-190.

[61]. 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.

[62]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния Tb – Bi /В.Д. Абулхаев//Иzv. РАН. Металлы. -1997. -№4. –С. 105-108.

[63]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы Dy – Bi / В.Д. Абулхаев //Неорган. материалы. -1992. -Т. 28. -№ 9. -С. 1877-1881.

- [64]. Heat of formation of dysprosium-bismuth alloys / A. Borseese, G. Borzone, R. Ferro, S. Delfino // *J. Less-Common Metals*. -1977. -V.55. -No1. -P. 115-120.
- [65]. Абулхаев, В.Д. Фазовая диаграмма системы  $\text{Ho} - \text{Bi}$  / В.Д. Абулхаев, С.С. Тимофеев // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и физике редкоземельных полупроводников. -Саратов, -1990. -Ч. II -С. 19.
- [66]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния  $\text{Ho} - \text{Bi}$  / В.Д. Абулхаев // Изв. РАН. Металлы. -1993. -№ 2. -С. 196-199.
- [67]. Абулхаев, В.Д., Фазовая диаграмма системы  $\text{Er} - \text{Bi}$  / В.Д. Абулхаев, С.С. Тимофеев // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии и физике редкоземельных полупроводников. -Саратов, -1990. -Ч.11. С. 16.
- [68]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы  $\text{Er} - \text{Bi}$  / В.Д. Абулхаев // Неорганические материалы. -1992. -Т.28. -№ 10/11. С. 2111-2115.
- [69]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния и свойства сплавов системы  $\text{Tm} - \text{Bi}$  / В.Д. Абулхаев // Неорганические материалы. -2003. -Т. 39, -№ 1, -С. 54-57.
- [70]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния  $\text{Lu} - \text{Bi}$  / В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев // Изв. РАН. Металлы. -1995. -№ 2. -С. 157-160.
- [71]. 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.
- [72]. Самсонов, Г.В. Висмутиды / Г.В. Самсонов, М.Н. Абдусалымова, В.Б. Черногоренко. –Киев.: Наукова Думка, -1977. -138 с.
- [73]. 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.
- [74]. Olcese, G.L. Sul comportamento magnetico del cerio nei composti intermetallici. V. I. sistemi  $\text{Ce} - \text{P}$ ,  $\text{Ce} - \text{As}$ ,  $\text{Ce} - \text{Sb}$  e  $\text{Ce} - \text{Bi}$  / G.L. Olcese // *Atti Acad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fis., mat. e nat.* -1966. -V. 40. -No 4. -P. 629-634.
- [75]. Borzone, G. Heat of formation of cerium-bismuth alloys / G. Borzone, A. Borseese, A. Calabretta, R. J. Ferro // *Less-Common Metals*. -1978. -V. 58. -No. 2. -P. 31-36.
- [76]. Sadigov, F.M. The phase diagram of the  $\text{Sm} - \text{Bi}$  system / F.M. Sadigov, O.M. Alieyev, P.G. Rustamov // *J. Less-Common Metals*. -1985. -V. 113. –

No. 2. -P. L17-L19.

[77]. Абдусалямова, М.Н. Некоторые свойства моновисмутидов редкоземельных металлов цериевой подгруппы /М.Н. Абдусалямова, О.И. Рахматов, Х.Ш. Шокиров //Изв. АН СССР. Металлы. -1988. -№ 1. -С. 187-189

[78]. 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. -С. 215-220.

[79]. Heat of formation of yttrium-bismuth alloys /Ferro R., Borseese A., Capelli R., Delfino S. //Termochim. Acta. -1974.-V. 8. -No 2. -P. 387-389.

[80]. 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.

[81]. Borzone, G. 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.

[82]. Балаев, М.А. Твердые растворы систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$ ): дис... канд. тех. наук : 02.00.04/ Балаев Мухамадшо Ахтамович –Душанбе., -2010. -123 с.

[83]. Балаев, М.А. Синтез и магнитные свойства твердых растворов системы  $Gd_4Bi_3 - Gd_4Sb_3$ /М.А. Балаев, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, Н.Ш. Холов //Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., химич, геологич. и технич. наук -2010. -№ 3 (140). –С. 70-75.

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

[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]. Гладышевский, Е.И. Кристаллохимия силицидов, и германидов/ Е.И. Гладышевский // М.: Металлургия. -1971. -С. 208-209.

[87]. Крипякевич, П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. / П.И. Крипякевич // М.: Наука. -1977. -С. 55-56.

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

[89]. Wang, V. 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.

[90]. Abdusalyamova, M.N. et. al. The Lu – Sb system / M.N. Abdusalyamova, N.D. Faslyeva, A.A. Eliseev // J. Less-Comm. Metals. - 1990. - V.166. - №1. - P. 229-232.

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

[92]. 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.

[93]. Hohnke, D. The anti- $Th_3P_4$  structure for rare earth germanides, antimonides and bismutides / D. Hohnke, E. Parthe // Acta Cryst. - 1966. - V. 21. - № 3. - P. 435-437.

[94]. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. / У. Пирсон//М.: Мир. -1977. -Т. 2. -471 С.

[95]. Meisel, U. Kristallstrukturen von Thoriaphosphiden/ U. Meisel //Z. Anorg. Allgem. Chem. -1939. -Bd. 240. -S. 300-312.

[96]. Iandelli, A. Sulla struttura cristallina dei composti terre rare con i metalloidi del V gruppo / A. Iandelli, E. Botti //Atti Accad. naz. Lincei, Rend, Cl. Sci. fis., mat. e nat. -1937. -V. 25. -P. 498-502.

[97]. Iandelli, A. Sulla struttura cristallina dei composti terre rare con i metalloidi del V gruppo. Composti del neodimio / A. Iandelli, E. Botti //Atti Acad. naz. Lincei, Rend, Cl. Sci. fis., mat. e nat. -1937. -V. 25. -P. 638-640.

[98]. Iandelli, A. Sulla struttura cristallina dei composti terre rare con i

metalloidi del V gruppo. Composti 1:1 con bismuto /Labi, CeBi. PrBi /A. Iandelli, E. Botti //Atti Acad. naz. Lincei, Rend, Cl. Sci. fis., mat. e nat. -1937. -V. 26. -P. 233-238.

[99]. Iandelli, A. Su alcuni cjmposti intermettallici e semimettallici del gadolinio / A. Iandelli //Atti Acad. naz. Lincei, Rend, Cl. Sci. fis., mat. e nat. -1960. -V. 29. -P. 62-69.

[100]. Iandelli, A. Sui composti di formula MX formiati delle terre rare con P, As, Sb, Bi, S, Se, Te. Composti e del lutezio / A. Iandelli // Atti Acad. naz. Lincei, Rend, Cl. Sci. fis., mat. e nat. -1964. -V. 37. -P. 160-164.

[101]. Ианделли, А. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость соединений редкоземельных металлов с P, As, Sb, Bi, S, и Te типа MX. / Ианделли, А. // В кн. Новые исследования редкоземельных металлов. –gbh bb vbccvzazsaM.: Мир, -1964. - С. 78-88.

[102]. Iandelli, A. Uber einige verbingen des samarium von NaCl-typ/ A. Iandelli //Z. Anorg.Chem. -1956. -Bd. 288. -No ½. -S/ 81-86.

[103]. Brixner, L.H. Structure and electrical properties of some new rare earth arsenides, antimonides and tellurides / L.H. Brixner //J. Inorg. Nucl. Chem. - 1960. -V. 15. -No. 1/2. -P. 199-201.

[104]. Brussone, G. Composti dell erbio con i metalloidi del V e VI gruppo / G. Brussone // Atti Acad. naz. Lincei, Rend, Cl. Sci. fis., mat. e nat. -1961. -V.31. -No 5. -P. 260-264.

[105]. Brussone, G. Proprieta strutturali e magnetiche dei composti MX format dell Ho con I metalloidi del 5° e 6° gruppo / G. Brussone // Atti Acad. naz. Lincei, Rend, Cl. Sci. fis., mat. e nat. -1961. -V.30. - No 2. -P. 208-213.

[106]. Иверонова, В.И. Струкура 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.

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

[108]. 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.

[109]. 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.

[110]. Przybylska, M. The preparation and structure of lutetium diboride, scandium dodecarboride and lutetium antimonide (LuSb) / M. Przybylska, A.H. Reddoch, G.J. Ritter // J.Amer. Chem. Soc. - 1963. - V. 85. - № 4. - P. 407-411.

[111]. Bruzzone, G. Sul comportamento di ittrio, europio e itterbio nea composti MX con i metalloidi del V e VI/G. Bruzzone, A. Ruggiero, G.L. Olcese // Atti Acad. naz. Lincei, Rend, Cl. Sci. fis., mat. e nat.-1964.-V. 36. -No 1.-P. 66-69.

[112]. Schob, O. AB compaunds with Sc, Y, and rare earth metals.  
1. Scandium and yttrium compounds with CrB and CsCl structure / O. Schob, E. Parthe //Acta Crystallogr. -1965. -V. 19. -No 2. -P. 214-224.

[113]. Гончарова, Е.В. Некоторые физические свойства антимонида лантана / Е.В. Гончарова, Т.Б. Жукова, З.И. Лопатина // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1968. - Т. 4. - № 1. - С. 44-48.

[114]. Абдусалямова, М.Н. Синтез и физико - химические исследования некоторых стибнидов РЗМ / М.Н. Абдусалямова, С. Низамиддинов, Х.Ш. Шокиров //Докл. АН Тадж. ССР. - 1971. - Т. 14. - № 11. - С. 44-46.

[115]. Самсонов, Г.В. Антимониды /Г.В. Самсонов, М.Н.Абдусалямова// -Душанбе. Дониш, -1977. -244 с.

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

[117]. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия./Г.Б. Бокий// -М.: Наука,-1971.-399 с.

[118]. Холов, Н.Ш. Сплавы систем Ln – Bi (Ln=Pr, Nd, Tb) и Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> – Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln=Pr, Nd, and Tb): автореф. дис. ... канд. техн. наук. /Н.Ш. Холов// - Душанбе, -2009. - 122 с.

[119]. 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.

[120]. Wang, R. The crystal chemistry of selected  $AB_2$  rare earth compounds with selenium, tellurium and antimony / R.Wang, K. Steinfink //Inorg.Chem. -1967. -V. 6. -No 9. -P. 1685-1692..

[121]. Eatough, N.L. High-pressure synthesis of rare-earth diantimonides / N.L. Eatough, H.T. Holl //J. Inorg. Chem. -1969. -V. 8. -No 7. -H. 1439-1445.

[122]. Wang, R. The preparation and crystal structure studies of selected  $AB_2$  rare-earth intermetallic compounds with group V and VI elements (LaSb<sub>2</sub> – La, Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) / R. Wang //Nucl. Science Abstr. -1967. -V. 21. -No 45961.

[123]. Holl, H.T. High pressure syntheses involving rare –earth /H.T. Holl // Rev. Phys. Chem. -1969,-V. 39. -No 2. -P. 110-116.

[124]. Turborfield, K.C. Crystal fields in rare earth metallic compounds /K.C. Turborfield, L. Passel//Phys. Rev, Letters.-1970, V. 25, -No 11. -P. 752-755.

[125]. Jonson, Q. The crystal structure of high –pressure synthesized holmium diantimonide / Q. Jonson //Inorg. Chem.-1971. -V. 10. -No. 9. -P. 2089-2090.

[126]. Абдусалымова, М.Н. Диантимониды тяжелых редкоземельных элементов / М.Н. Абдусалымова, О.Р. Бурнашев, К.Е. Миронов и др. //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1988. -Т. 24.№ 3. -С. 495-498.

[127]. Hulliger, F. Crystal structure and antiferromagnetism of  $EuSb_2$  /F.Hulliger, R.Schmelczer // J. Solid State Chemistry. - 1978. - V.26. - № 26. - P. 389-396.

[128]. Wang, R. The structure of  $YbSb_2$ , a  $ZrSi_2$  istype / R.Wang, R. Bodnar, H. Steinfink // Inorg. Chem. - 1966. - V.5. - № 8. - P. 1468-1470.

[129]. Bodnar, R.E. The phase equilibrium and crystal chemistry of the intermediate phase in the ytterbium-antimony system / R.E. Bodnar, H. Steinfink // Inorg. Chem. - 1967. - V.6. - №2. - P. 327-330.

[130]. Stassen, W.N. The crystal structure of  $\text{La}_2\text{Sb}$  / W.N. Stassen, M.Sato, L.D. Calvert // *Acta Crystallogr.* -1970. -V. -B 26. -Pt. 10. -P. 1534-1540.

[131]. Wang, Y. Is there on oxygen atom in  $\text{La}_2\text{Sb}$ . / Y. Wang, L. D. Calvert, J.B. Taylor // *Acta Crystallogr.* -1980.-V. -B 36. -P. 220-225.

[132]. Taylor, J.B. Rare earth arsenides: the metal-rich europium arsenides / J.B. Taylor, L.D. Calvert, T. Utsunomiya, V.U. Wang, J.G Despault. // *J. Less-Comm. Metals.* - 1978. -V. 57. -№ 1. -P. 39-57.

[133]. Chapuis, G. The crystal structure and properties of  $\text{Eu}_2\text{Sb}_3$  / G. Chapuis, F. Hulliger, R. Schmelczer // *J. Solid St. Chem.* -1980. -V. 31. -P. 59-67.

[134]. Clark, H.L. The crystal structure of  $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$ . / H.L. Clark, H.D. Simpson, H. Steinfink // *Inorg. Chem.* - 1970. - V. 9. - № 8. - P. 1962-1964.

[135]. Абдусалямова, М.Н. Способ получения антимонида диспрзия  $\text{Dy}_4\text{Sb}_3$  / М.Н. Абдусалямова, О.Р. Бурнашев, Н.А. Власов // *А.с.* -№ 854381 (СССР). -1981.

[136]. Абулхаев, В.Д. Способ получения антимонида  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3$  / В.Д. Абулхаев, М.Н. Абдусалямова, С.А. Кутолин, В.В.Карпенко // *А. с. СССР.* - 1979, № -674375.

[137]. Абулхаев, В.Д. Способ получения антимонида самария / В.Д. Абулхаев, А.Г.Чуйко // *А. с. СССР.* -1988. -№ 1397409.

[138]. Абулхаев, В.Д. Способ получения антимонида иттербия / В.Д. Абулхаев, А.Г.Чуйко // *А. с. СССР.* -1989. -№ 1492657.

[139]. Абдусалямова, М.Н. Способ получения моноантимонидов редкоземельных элементов цериевой подгруппы / М.Н. Абдусалямова, О.И. Рахматов, Т.П. Рогожина // *А.с. СССР.* -1981. -№ 82831.

[140].Guomo, J.J. Arc process for forming high melting point compounds/ J.J.Guomo, R.G. Gambino // *Pat.* -3.326.820.6-20-67. -Cl. 252-478 (USA).

[141]. Holtzberg, F. Ferromagnetic compounds Rare-E metals / F. Holtzberg, S.J. Methfessel // *Pat.* -1.038. 826. -1968 (England).

[142]. Holtzberg, F. Ferromagnetic compounds Rare-E metals /F. Holtzberg, S.J. Methfessel // *Pat.* -1.037 887. 1-968 (England).

[143]. Myrray, J.J. Halide vapor transport of binary rare-earth arsenicides, antimonides, tellurides / J.J. Myrray, J.B. Taylor //J. Less-Comm. Metals. - 1970. - V.21. - № 2. - P. 152-159.

[144]. Косолапова, Т.Я. Карбиды./Т.Я. Косолапова//М.:Наука.-1968.-48с.

[145]. Шуберт, К. Кристаллическая структура двухкомпонентных фаз/ К. Шуберт // М.: Металлургия. -1971. -92 с.

[146]. Tsuchida, T. Magnetic characteristic of compounds of cerium and praseodymium with VA elements /T.Tsuchida, W.E. Wallace //J. Chem. Phys - 1965. -V.43. -No. 8. -P.2885-2889.

[147]. Busch, G. Magnetic anisotropies HoP, HoAs and HoSb /G. Busch, P. Schwob, O. Vogt //Phys. Letters, -1966. -V.23. -No. 11. -P. 636-638.

[148]. Busch, G. Magnetic properties of TmP, TmAs and TmSb /G. Busch, A. Menth, O.Vogt //Phys Letters. -1966. -V. 19. -No. 8. -P. 622-623.

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

[150]. Busch, G. Magnetic anisotropy of CeSb single crystals /G. Busch, O. Vogt //Phys. Letters. -1967. -V. 25 A. -No. 6. -P. 449-450.

[151]. Busch, G. Magnetische eigenschaften von CeSb einkristallen/G. Busch, O. Vogt //Helv. Phys. Acta. -1967. -V. 40. -No. 4. -S. 372-377.

[152]. Busch, G., Magnetic anisotropies in anti-ferromagnetic rare earth antimonides single crystals/G. Busch, O. Vogt//J. Appl. Phys.-1968. -V. 39. -No. 2. -P. 1334-1335.

[153]. Rainford, B. Magnetic properties of cerium arsenide and antimonide deduced from neutron scattering data / B. Rainford, K. C. Turberfield, G. Busch, O. Vogt //Solid State Phys, -1968. -Ser. C. -No. 3. -P. 679-683.

[154]. Vogt, O. Anisotropic magnetization of TmSb/ O.Vogt, B. Cooper //J. Appl. Phys. -1968. -V. 39. -No. 2. -P.1202-1204.

[155]. Tsuchida, T. Magnetic properties of neodimium compounds with V a elements / T. Tsuchida, Y. Nakamura, T. Kaneko //Phys. Soc. Japan. -1969. -V. 26. -No. 2. -P.284-287.

[156]. McGuire, T.R. Magnetic structure and exchange interactions in cubic gadolinium compounds / T.R. McGuire, R.J. Gambino, S. J. Pickart, H.A. Alperin // *J. Appl. Phys.*-1969. -V. 40. -No. 3. -P. 1009-1010.

[157]. Адамян, В.Е. Магнитная восприимчивость монокалькогенидов и антимонида лантана / В.Е. Адамян, Н.П. Бодрова, Е. В. Гончарова, Г.М. Логинов // *ФТТ.* -1970. -Т.12. -Вып. 9. -С.2770-2771.

[158]. Nereson, N. Neutron diffraction studies on DySb, NdSb, CeSb / N. Nereson, V. Struebing // *AIR Conf. Proc.* -1971. -No. 85. -Pt. 2. -P.1385-1390.

[159]. Bucher, E. et.al. Magnetic and structural phase transition in DySb / E. Bucher, R. Burgeneau, J.Naita // *Phys. Rev. Letters.* -1972. -V.28. -No. 12. -P. 746-749.

[160]. Fischer, R. Magnetic ordering of neodymium monopnictides determined by neutron diffraction / R. Fischer, O.Vogt, E.Kaldis // *J. Phys.* -1973. -V. 6. -C. No. 4. -P. 725-737.

[161]. Mulen, M.E. Magnetic –ionlattice interaction R.E. antimonides / M.E. Mulen, B. Zuthi, P.S. Wang // *Phys. Rev.* -1974. -V. 10. -B. No 1. -P. 186-199.

[162]. Holden, T.M. Vagnetic excitations in terbium antimonite / T.M. Holden, E.C.Swenson, W.J.L. Bugers, O.Vogt // *Phys. Rev.* -1974. -V.10. -No.9. -P. 3864-3876.

[163]. Hulliger, F. Low-temperature magnetic phase transitions of CeBi and CeSb / F. Hulliger, M. Landolf, H.R. Ott, R. Schmelzer // *J. Low-Temp. Phys.* -1975. -V.20.-№ 3/4. -P. 269-284.

[164]. Greetin, R.P. et. al. Pressure dependent susceptibillity of singlet-ground-state paramagnets: Pr, Tm monopnictides and Pr monochalcogenides / R.P. Greetin, J.E. Crow, L.D Longinotti // *Phys. Rev.* -1975. -V.12 B. -No.3. -P. 1005-1014.

[165]. Furrer, A. Magnetic excitations in neodymium antimonite / A. Furrer, W.J.L. Baggors, R.M. Nickow, O. Vogt // *Phys. Rev.* -1976. -V. 14. -No. 1. -P. 179-187.

[166]. Weaver, H.T. Temperature and volume dependence of some magnetic

properties of Pr-pnictides /H.T. Weaver, J.E. Schirber, B. Morosin // Solid State Communes. -1977. -V. 23. -No. 11. -P. 785-787.

[167]. Vottier, C. Pressure dependence of magnetic excitations in PrSb /C. Vottier, D.B. Mc Whan, E.J. Brout, G. Shirane //Phys. Rev. Letters. -1977, -V. 39. -No. 16. -P. 1028-1031.

[168]. Rossat-Mignod, J. et. al. Phase diagram and magnetic structures of CeSb / J. Rossat-Mignod, P. Burlet, J. Villai //Phys. Rev. - 1977. - V. B16. - №1. - P. 440-461.

[169]. Missel, F.P. Magnetic properties of NdSb, GdSb, DySb, HoSb, and ErSb under hydrostatic pressure /F.P. Missel, R.P. Guertin, R. Foner //Solid State Communs. -1977. -V. 23. -No. 6. -P. 369-372.

[170]. Fischer, P. Magnetische phasen ubergange von CeSb / W. Halg, G. Meier //Helv. Phys. Acta. -1977. -V. 50. -No. 2. -S. 162-165.

[171]. Bartholin, H. Pressure effect on the magnetic properties of CeSb /H. Bartholin, D. Florence, O. Vogt //J. Phys. Chem. Solids. -1978. -V. 39. -No. 1. -P. 86-89.

[172]. Hillier, F. Low-temperature properties of samarium monpnictides /F. Hillier, D. Natteror, K. Ruegg // J. Physic. -1978. -V. 32. B. -No. 1. -P. 37-42.

[173]. Hulliger, F. Magnetic properties of the rare earth pnictides /F. Hulliger //J.Magn, Magn. Mater.-1978, -V.8. -No. 3. -P.183-205.

[174]. Meier, G. et. al. Magnetic phase transition of CeSb. II Effects of applied magnetic field /G. Meier, P. Fischer, W.Halg //Solid State Phys. -1978. -V. 11. -No. 6. -P. 1173-1185.

[175]. Fisher, P. et. al. Magnetic phase transitions of CeSb: 1. Zero applied magnetic field/ P. Fisher, B. Lebech, G. Meier //Solid State Phys. -1978.-V. 11. -No. 2.-P. 345-364.

[176]. Burlet, P. Magnetic phase diagram of CeSb for a field applied along a III direction/ P. Burlet, J. Rossat-Mignot, H. Bartholin, O. Vogt //J. Physique. - 1979. -V. 40. -No. 1. -P. 47-50.

[177]. Furrer, A. Magnetic excetations in ferromagnetic CeSb /A. Furrer, W.

Hald, H. Heer, O. Vogt //J. Appl. Phys. -1979. -V. 50. -No. 50. -Pt. 2. -P. 2040-2042.

[178]. Boehn, J. Devil's staircase and the commensurate transition in CeSb/ J. Boehn, P. Bak //Phys. Rev, Letters. -1979.-V. 42. -P. 121-125.

[179]. Siemen, R. Alternative modes of lattice distortions and the effects on magnetic transitions. Behavior of CeBi/ R. Siemen, B. Cooper //J. Appl, Phys.-1979. -V. 50. -P. 1997-1999.

[180]. Siemen, R. Enhanced lattice-displacement effects on the anomalous magnetic anisotropy in cerium monopnictides/ R. Siemen, B. Cooper //Phys. Rev. -1979. -V. 19. -No. 5. -P. 2645-2647.

[181]. Everett, G. E. Single crystal magnetization studies of DySb/ G. E. Everett, P. Streit //J.Magn. Mater. -1979. -V. 12. -No. 3.- P. 277-284.

[182]. Yakinthos, J.K. Magnetic properties of the  $R_5Sb_3$  compounds (R = La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Y) /J.K. Yakinthos, I.P. Semitelov //J. Magn. Materials. - 1983. - V.36. - P. 136-140.

[183]. Yakinthos, J.K. Conical spiral in  $Tb_5Sb_3$  compounds /J.K. Yakinthos, I.P. Semitelov, E. Roudaut//Solid State Communs.-1986. -V.59. -№ 4. -P. 227-231.

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

[185]. Абдусалымова, М.Н. Электронное строение и физические свойства антимонидов Р.З.М. иттриевой подгруппы / М.Н. Абдусалымова, Н.А. Власов, Ю.Н. Горячев //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1984. -Т. 20. -№ 9. -1445-1448.

[186]. Кунгуров, И.М. Некоторые физические свойства сплавов системы Nd – Sb и их корреляция с диаграммой состояния /И.М. Кунгуров, С.Н. Львов, В.Б. Черногоренко, Г.Ф. Кобзенко //Укр. Физич. Журнал. -1972. -Т. 17. -№ 11. -С.1787-1790.

[187]. Лесная, М.И. 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. 100-103.

[188]. Лесная, М.И. Магнитная восприимчивость сплавов системы неодим-сурьма /М.И. Лесная, В.Б. Черногоренко, Г.Ф. Кобзенко //Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов. -Душанбе.: Дониш. -1978. -С. 269-274.-С. 100-103.

[189]. Vodnar, R.E. Magnetic and electrical properties of some Yb – Sb phases / R.E. Vodnar, H. Steinfink, K.V.L. Narasimhan //J. Appl. Phys. -1968. -V. 39. -No.3. -P. 1485-1488.

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

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

[192]. Ried, F.J. Electrical properties of selected rare earth compounds and alloys/F.J. Ried, L.K. Matson, J.F. Miller, R.C. Himes //J. Electrochem. Sos. 1-964. -V. 111. -№ 8. -P. 943-950.

[193]. Гончарова, Е.В. О коэффициенте термо-э.д.с. антимонида лантана в интервале температур (80-500) К / Е.В. Гончарова, И.А. Смирнов //ФТТ. -1968. -Т. 10. -№ 1. -С. 329-330.

[194]. Гончарова, Е.В. Тепловые и электрические свойства антимонида лантана / Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, В.В. Жданова и др. //ФТТ. -1968. -Т. 10. -№ 5. -С.1322-1329.

[195]. Абдусаллямова, М.Н. Исследование физико-химических свойств антимонида иттрия / М.Н. Абдусаллямова, Х.Ш. Шокиров //Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ. мат. хим. и геологич. наук. -1971.- № 4. -С. 69-72.

[196]. Абдусаллямова, М.Н. Электропроводность и термо-э.д.с.

антимонида гадолия / М.Н. Абдусаллямова, А. Абдурахимов, Х.Ш. Шокиров // Докл. АН Тадж. ССР. -1971. -№ 12. -С. 24-25.

[197]. Абдусаллямова, М.Н. Электрохимические свойства моноантимонида тербия / М.Н. Абдусаллямова, Х. Шокиров, А.П. Пастухов // Докл. АН Тадж. ССР. -1973. -№ 7. -С. 43-45.

[198]. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства моноантимонидов редкоземельных металлов / Г.В. Самсонов, М.Н. Абдусаллямова, Х. Шокиров, С.А. Пряхина // Изв. АН СССР, Неорган. материалы. -1974. -Т. 10. -№ 11. -С. 1951-1954.

[199]. Абдусаллямова, М.Н. Некоторые физические свойства моноантимонида лютеция / М.Н. Абдусаллямова, Шокиров Х.Ш. // Химия в Таджикистане. -Душанбе. Дониш. -1974. -С. 256-259.

[200]. Самсонов, Г.В. Электрические, термоэлектрические и гальваномагнитные свойства моноантимонидов редкоземельных металлов / Г.В. Самсонов, М.Н. Абдусаллямова, Ю.Б. Падерно, Х. Шокиров // Получение и исследование свойств соединений РЗМ. - Киев. ИПМ АН УССР.-1975. -С. 66-72.

[201]. Абдусаллямова, М.Н. Исследование физико-химических свойств антимонида гольмия / М.Н. Абдусаллямова, В.И. Лазоренко, Х.Ш. Шокиров // Получение и исследование свойств соединений РЗМ. -Киев. ИПМ АН УССР. -1975. -С. 73-78.

[202]. Абдуаллямова, М.Н. Некоторые особенности электропереноса в антимонидах РЗЭ // Получение и исследование свойств соединений РЗЭ / М.Н. Абдусаллямова, Б.А.Ковенская, Х.Ш. Шокиров // Получение и исследование свойств соединений РЗМ. -Киев. ИПМ АН УССР. -1975. -С.79-83.

[203]. Абдусаллямова, М.Н. Оптическое поглощение и параметры электропереноса в антимониде диспрозия / М.Н. Абдусаллямова, В.И. Горюшко, Л.А. Иванченко, Ю.Б. Падерно // Получение и исследование свойств соединений РЗМ. -Киев. ИПМ АН УССР. -1975. -С.84-87.

[204]. Абдусаллямова, М.Н. Исследование электрофизических свойств

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

[205]. Абдусалямова, М.Н. Электрофизические свойства моновисмутидов иттриевой подгруппы/ М.Н. Абдусалямова, Б.А. Ковенская //Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов. -Душанбе. -1978. -С. 288-291.

[206]. Абдусалямова, М.Н. Параметры электропереноса и природа химической связи в антимонидах редкоземельных элементов / М.Н. Абдусалямова, Ю.Б. Падерно, Х.Ш. Шокиров и др. // Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов. -Новосибирск. Наука СО. -1979.-С. 109-113.

[207]. Кост, М.Е. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. /М.Е. Кост, А.Л. Шилов, В.И. Михеева и др. // М.: Наука. -1983. -272 С.

[208]. Абдусалямова, М.Н. Расчет энергетического спектра тетраборидов редкоземельных металлов иттриевой группы и электронное строение некоторых их антимонидов / М.Н. Абдусалямова, В.Г. Арабей, Ю.М. Горячев, Б.А. Ковенская //Химическая связь в кристаллах и их физические свойства. Минск: Наука и техника. -1976. -Т.2. -С. 33-34.

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

[210]. Гончарова, Е.В. Определение эффективной массы антимонида лантана по инфракрасным спектрам отражения/Е.В. Гончарова, А.А. Кухарский //ФТТ. -1967. -Т. 9. -№ 5. -С. 1543-1545.

[211]. Гончарова, Е.В. Оптическое поглощение в антимониде лантана/ Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Д.П. Лукарский //ФТТ. -1968. -Т. 10. -№ 7. -С. 2262-2263.

[212]. Абдусалямова, М.Н., Иванченко Ю.Б., Шокиров Х. Ширина запрещенной зоны и параметры электропереноса в моноантимонидах РЗЭ//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т.14. С. 2247-2249.

[213]. Абдусалямова М.Н., Падерно Ю.Б., Иванченко Ю.Б., Шокиров Х. Оптические свойства моноантимонидов редкоземельных элементов//Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. Новосибирск.: Наука. СО. -1979. -С. 105-108.

[214]. Kasuya T., Sakai O., Tanaka J., Kitazawa H., Susuki T. Electronic structures in cerium monopnictides//J. Magn. Magn. Mater. 1987. V.63-64. P.9-14.

[215].Hulliger F., Ott H.R. Superconductivity of lanthanum pnictides//J. Less-Comon Metals. 1977. V. 55. No. 1. P. 103-113.

[216]. Kwon Y.S., Ochial A., Kitazawa H. et.at. Kondo states of  $\text{Yb}_4\text{Sb}_3$  and  $\text{Yb}_4\text{As}_3$ //J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 70. No. 1-3. P. 397-399.

[217]. Ковенская Б.А., Абдусалямова М.Н., Абдусаламова М.Н., Абулхаев В.Д. Теплофизические свойства моновисмутидов РЗМ иттриевой подгруппы //Теплофиз. высок. температур. - 1977. - Т. 15. - С. 1000-1003.

[218]. Абдусалямова М.Н., Бохан Л.М., Горячев Ю.М., Рахматов О.И. Теплопроводность моноантимонидов редкоземельных элементов //Теплофиз. высок. температур. - 1980. - Т.18. - № 1. - С. 208-210.

[219]. Гончарова Е. В., Жукова Лопатина З.И. Некоторые физические свойства антимонида лантана /Изв. АН СССР Неорган. материалы. 1968. Т. 4. № 1. С. 44-48.

[220]. Самсонов Г.В., Абдусалямова М.Н., Шокиров Х.Ш. Термическое расширение моноантимонидов редкоземельных металлов //Изв. АН СССР.//Неорган. Материалы. - 1974. - Т.10. - № 5. - С. 923-924.

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

[222].Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения р.з.м. с неметаллами. / Г.В. Самсонов, // М.: Metallurgizdat. -1964. -244 С.

[223]. Borsese, A. Heat of formation of  $\text{La}_4\text{Bi}_3$  and  $\text{LaBi}$  compounds / A. Borsese, R. Capelli, S. Delfino, R. Ferro // *Termochim. Acta.* - 1974. - V.9. - No 2. - P. 313-317.

[224]. Термодинамические свойства твердых металлических сплавов. -Минск.: Изд-во Белорус. Ун-та, -1976. - С. 66-68.

[225]. Горячева, В.И. Термодинамические свойства моноантимонидов лютеция, эрбия и теллуридов эрбия / В.И. Горячева, В.П. Васильев, Я.И. Герасимов //Тезисы докл. II Всесоюзн. конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников. Л.: -1979. -С. 96-98.

[226]. Герасимов, Я.И. Исследование термодинамических свойств моноантимонида лютеция / Я.И. Герасимов, В.И. Горячева, В.П. Васильев //Докл. АН СССР.-1979.-Т. 247. -№ 1. -С. 135-137.

[227]. Ямщиков, Л.Ф. Термодинамические свойства сплавов иттрия с легкоплавкими металлами / Л.Ф. Ямщиков, В.А. Лебедев, И.Ф. Ничков и др. //Журн. физ. химии -1979. -Т. 53. -Вып. 5. -С. 1163-1167.

[228]. Горячева, В.И. Термодинамические исследования моноантимонидов гольмия и эрбия методом электродвижущих сил/ В.И. Горячева, Ю.И. Герасимов, В.П. Васильева //Журн. физ. химии. -1981.-Т. 55. -Вып. 4. -С. 1080-1082.

[229]. Кобер, В.И. Термодинамические свойства разбавленных растворов  $\text{Nd-Sb}$  / В.И. Кобер, В.А. Дубинин, С.П. Распопин, С.Р. Каневский //Журн. физ. химии. -1985. -Т.59. -Вып. 7. -С. 1839-1840.

[230]. Кобер, В.И. Термодинамические свойства разбавленных растворов гадолиний – сурьма /В.И. Кобер, В.А. Дубинин, И.Ф.Ничков //Изв. вузов. Цветная металлургия. -1985. -№ 4. -С. 108-110.

[231]. Кобер, В.И. Термодинамические свойства разбавленных растворов лантана с сурьмой / В.И. Кобер, И.Ф. Ничков, С.П. Распопин, С.С. Звонцев //Изв.вузов. Цветная металлургия. -1987. -№ 1. -С. 120-122.

[232]. Ferro, R. On the thermochemistry of the rare-earth antimonides / R. Ferro, G. Borzone, G. Casiamani // *Thermochim. Acta.* -1988. -V. 129. -No 1. –

C.99-113.

[233]. 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.

[234]. Borseese, A. Thermochemistry of binary alloys of rare earth a comparison / A. Borseese, G. Borzone, R. Ferro //J. Less-Common Metals. -1980. - V. 70. -P. 213-216.

[235]. Ямщиков, Л.Ф. Термодинамика образования богатых легкоплавким компонентом сплавов диспрзия с висмутом и свинцом / Л.Ф. Ямщиков, А.В. Волынчук, Курочкин и др. //Изв. АН СССР. Металлы. -1989. -№ 3. -С. 204-206.

[236]. Виксман, Г.Ш. Термодинамические свойства твердых моноантимонидов редкоземельных металлов / Г.Ш. Виксман, С.П. Гордиенко, Б.В. Феночка //Журн. физ. химии. -1979. -Т. 53. -Вып. 2. -С. 517-518.

[237]. Абдусалямова, М.Н. Термодинамические свойства твердых монофосфидов и моностибнидов редкоземельных металлов / М.Н. Абдусалямова, Г.Ш. Виксман, В.Ф. Гольник и др. // Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов. -Душанбе.: Дониш. -1978. -С. 275-282.

[238]. Виксман, Г.Ш. Физико-химические свойства моноантимонида самария / Г.Ш. Виксман, С.П. Гордиенко //Тезисы докл. II Всесоюзн. Конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников. Л.: -1979. -С. 95-96.

[239]. Виксман, Г.Ш. Термодинамические характеристики моновисмутидов лантана, празеодима, неодима и гадолиния / Г.Ш. Виксман, С.П. Гордиенко //Тезисы докл. II Всесоюзн. Конф. по физике и химии редкоземельных полупроводников. -Новосибирск. -1987. -С. 123.

[240]. Гордиенко, С.П. Термодинамические свойства моновисмутидов лантана, празеодима, неодима и гадолиния / С.П. Гордиенко, Г.Ш. Виксман //Тезисы докл. III Всесоюз. Конф. по термодинамике и материаловедению

полупроводников. М.: -1986. -Т. 2. -С. 216-217.

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

[242]. Абдусалымова, М.Н. Изучение поведения моноантимонидов редкоземельных элементов при нагревании на воздухе методом дериватографии/ Абдусалымова, М.Н. В.В. Карпенко, А.С. Парамзин //Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов. - Душанбе.: Дониш, - 1978. - С. 300-303.

[243]. Абдусалымова, М.Н. Кинетика окисления моновисмутидов РЗЭ цериевой подгруппы / М.Н. Абдусалымова, С.И. Малахова, Л.М. Шалухина, О.И. Рахматов// Журн. физ. химии. - 1980, - Т.54. - С. 1191-1194.

[244]. Насонова, С.Н. Получение и некоторые свойства стибнитов редкоземельных элементов /С.Н.Насонова, В.В. Серебрянников, Г.А. Нарнов //ЖНХ. -1973. -Т. 18. -Вып.8. -С. 2068-2071.

[245]. Абдусалымова, М.Н. Некоторые химии-ческие свойства моноантимонидов и моновисмутидов редкоземельных элементов (РЗЭ) / М.Н. Абдусалымова, В.П. Гармашева, О.И. Рахматов // Изв. АН Тадж.ССР. отд. физ.-мат. химич. и геологич. наук. - 1980. - №2 (76). - С. 96-99.

[246]. Gaume-Mane, F. The rare-earth metal-refractory metal systems and their applacatione /F. Gaume-Mane, C. Madej //Progress in the science and technology of the rare-earth. Oxford, -London.: -1968. -V. 3. -P. 515-535.

[247]. Dennison, D.N. The solubility of tantalum in eight liquid rare-earth metals / D.N. Dennison, T. Tschetter, K.A. Gschneidner //Less-Common Metals. - 1966. -V.11. -P.423-435.

[248]. Dennison, D.N. The solibillity of tantalum and tangsten in liquid rare-earth metals/ D.N. Dennison //Less-Common Metals. -1966. -V.10. -P. 108-111.

[249]. Эллиот, Р.П. Структуры двойных сплавов. / Р.П. Эллиот // М.: Металлургия. -1970. -Т. 1. 455 -С., -Т. 2. 472 с.

[250]. Кочержинский, Ю.А. 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.

[251]. Энциклопедия неорганических материалов. -Киев.: УСЭ, -1977. -Т.1. -840 с.

[252]. Физический энциклопедический словарь. -М.: СЭ, -1963. -624 с.

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

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

[255]. Недома, И. Расшифровка рентгенограмм порошков /И. Недома.// -М.: Металлургия, -1975. -423 с.

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

[257]. Roman, W.A. The metallographic preparation of some rare-earth metals. / W.A. Roman // J. Less-Common Metals. -1966.-V.10. -No 2. -P.150-158.

[258]. Харитонов, Л.Г. Определение микротвердости./ Л.Г. Харитонов// М.: Металлургия.-1967. -С. 82

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

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

[261]. Кабардин, О.Ф. Физика. Справочные материалы/О.Ф. Кабардин// -М.: Просвещение, -1991. -367 с.

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

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

[264]. Угай, Я.А. Введение в химию полупроводников/ Я.А. Угай// -М.: Высшая школа, -1975. -302. с.

[265]. Дадашев, И.Ш. Исследование лигирующих добавок f-d переходного элемента (Sm, Mn) на свойства GaSb / И.Ш. Дадашев, Сафаралиев Г.И. // В кн. Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов // Душанбе: Дониш, -1978. –С. 363-367.

[266]. Сафаралиев, Г.И. Получение и исследование кинетических свойств сплавов квазибинарного разреза GaSb-SmSb тройной системы Ga-Sm-Sb/ Г.И. Сафаралиев, А.Н. Гулиев, И.Ш.Дадашев // В кн. Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов // Душанбе: Дониш, -1978. –С. 368-373.

***Список научных публикаций соискателя ученой степени по теме диссертации:***

[1-А]. **Назаров, Х.Х.** Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3-Tb_4Sb_3$  / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2004.- Т. XLVII. - № 1-2. - С. 52-55.

[2-А]. Авезов, С.К. Твердые растворы системы  $Gd_4Sb_3-Tb_4Sb_3$  / С.К. Авезов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, Б.А. Кадыров // Вестник Таджикского государственного педагогического университета им. К. Джураева. – 2004. - С. 30.

[3-А]. **Назаров, Х.Х.** Диаграмма состояния и некоторые свойства сплавов системы  $Tb_4Sb_3-Dy_4Sb_3$  / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005.- Т. XLVIII. - № 1. - С. 4-7.

[4-А]. **Назаров, Х.Х.** Магнитные свойства сплавов системы  $Gd_4Sb_3-Tb_4Sb_3$  / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2005. - Т. XLVIII. - № 1. - С. 48-52.

[5-А]. **Назаров, Х.Х.** Магнитные свойства твердых растворов  $Gd_{4-x}Dy_xSb_3$  ( $x=0,4-3,6$ ) / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2005. - Т. XLVIII. - № 1. - С. 70-73.

[6-А]. Абулхаев, В.Д. Магнитные свойства некоторых антимонидов РЗЭ системы  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nb, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) / **Х.Х. Назаров**, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики

Таджикистан. – 2005. - Т. XLVIII. - № 1. - С. 85-89.

[7-А]. Холов, Н.Ш. Температурные и концентрационные зависимости электрофизических свойств сплавов и соединений системы Nd–Bi / Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2007. - Т. 50. - №1. - С. 452-456.

[8-А]. Холов, Н.Ш. Электрофизические свойства сплавов и соединений системы Pr –Bi / Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Известия АН Республики Таджикистан. – 2007. - № 4 (129). - С. 26-30.

[9-А]. Холов, Н.Ш. Синтез, магнитные свойства сплавов и соединений системы Nd–Bi / Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. - Т. 51. - № 3. - С. 203-207.

[10-А]. Холов, Н.Ш. Диаграмма состояния и магнитные свойства сплавов системы Nd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>- Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> / Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. - Т. 51. - № 6. - С. 436-441.

[11-А]. Холов, Н.Ш. Диаграмма состояния и магнитные свойства твердых растворов системы Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub>-Tb<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> / Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. - Т. 51. - № 7. - С. 526-531.

[12-А]. Холов, Н.Ш. Синтез, магнитные свойства сплавов и соединений системы Gd–Bi / Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. - Т. 51. - № 8. - С. 610-614.

[13-А]. Холов, Н.Ш. Синтез, электрофизические и магнитные свойства твердых растворов системы Gd<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> - Pr<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> // Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Вестник ТТУ.– 2008. - № 3 - С. 25-29.

[14-А]. Рахимов, Х.А. Диаграмма состояния и некоторые физические свойства твердых растворов системы Gd<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>-Er<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, С.О. Убайдов, **Х.Х. Назаров** // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2013. - Т. 56. - № 11. - С. 894-897.

[15-A]. Рахимов, Х.А. Электрофизические свойства висмутидов  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, С.О. Убайдов, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2014. - Т. 57. - № 5. - С. 386-390.

[16-A]. Рахимов, Х.А. Магнетохимические свойства сплавов системы  $\text{Gd}_5\text{Bi}_3$ -  $\text{Lu}_5\text{Bi}_3$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров** // Вестник Таджикского национального университета. – 2014. - № 1/4 (153). - С. 131-135.

[17-A]. Убайдов, С.О. Магнитные свойства твёрдых растворов системы  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3$ - $\text{Pr}_5\text{Sb}_3$  / С.О. Убайдов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назарзода**, М.А. Балаев // Политехнический вестник ТТУ. - 2019. - № 3(47). – С. 87-91.

[18-A]. **Назаров, Х.Х.** Твёрдые растворы на основе антимонидов гадолиния и диспрозия состава 4:3 / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, И.Н. Ганиев // Материалы республиканской конференции «Достижения в области химии и химической технологии». – Душанбе, 2002. - С. 40-44.

[19-A]. Абулхаев, В.Д. Магнитные материалы на основе антимонидов редкоземельных элементов / В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, О. Эргашев, И.Н. Ганиев // Материалы межвузовской научно практической конференции «Достижения в области металлургии и машиностроения Республики Таджикистан». – Душанбе, 2004. - С. 45-46.

[20-A]. **Назаров, Х.Х.** Твёрдые растворы системы  $\text{Tb}_4\text{Sb}_3$ - $\text{Dy}_4\text{Sb}_3$  / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, И.Н. Ганиев // Материалы шестой научной конф. молодых учёных Таджикистана посв.80-летию г.Душанбе. «Чавонон ва чохони андеша». – Душанбе, 2004. - С. 157-159.

[21-A]. **Назаров, Х.Х.** Диаграмма состояния и некоторые физические свойства сплавов системы  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3$ - $\text{Yb}_4\text{Sb}_3$  / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, И.Н. Ганиев // Депонирована в НПИЦентре Республики Таджикистан. – Душанбе, 2005. - Вып. 5. - № 29 (1713). - С. 1-6.

[22-A]. **Назаров, Х.Х.** Диаграмма состояния и магнитные свойства твердых растворов системы  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3$ - $\text{Nd}_4\text{Sb}_3$  / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев,

Ю.С. Азизов, И.Н. Ганиев // Депонирована в НПИЦентре Республики Таджикистан. – Душанбе, 2005. - Вып. 5. - № 30 (1714). - С. 1-5.

[23-А]. **Назаров, Х.Х.** Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3-Pr_4Sb_3$  / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов, И.Н. Ганиев // Депонирована в НПИЦентре Республики Таджикистан. – Душанбе, 2005. - Вып. 5. - № 31 (1715). - С. 1-4.

[24-А]. **Назаров, Х.Х.** Диаграмма состояния и свойств сплавов систем  $Gd_4Sb_3-Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Tb, Dy$ ) и  $Tb_4Sb_3-Dy_4Sb_3$  / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, Ю.С. Азизов // Материалы первой международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». – Душанбе, 2005. - С. 106-107.

[25-А]. **Назаров, Х.Х.** Магнитные свойства сплавов систем  $Tb_4Sb_3-Dy_4Sb_3$  / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев // Материалы первой международной научно-практической конференции «Перспективы и развития науки и образования в XXI веке». – Душанбе, 2005. - С. 107-108.

[26-А]. Холов, Н.Ш. Концентрационная зависимость некоторых физических свойств сплавов и соединений системы  $Dy-Vi$  / Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров** // Материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». – Душанбе, 2006. - С. 102-104.

[27-А]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния системы  $Gd_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$  / В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров** // Материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». – Душанбе, 2006. - С. 104-106.

[28-А]. Абулхаев, В.Д. Магнитные свойства сплавов системы  $Gd_4Sb_3-Pr_4Sb_3$  / В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, И.Н. Ганиев // Материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». – Душанбе, 2006. - С. 106-108.

[29-А]. Холов, Н.Ш. Кристаллохимические, магнитные и электрофизические свойства сплавов и соединений системы гольмий-висмут

/ Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». – Душанбе, 2006. - С. 108-110.

[30-А]. Холов, Н.Ш. Сплавы и соединений системы  $L_n - Bi$  ( $L_n = Er, Tm, Lu$ ) /Н.Ш. Холов, **Х.Х. Назаров**, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев // Материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». – Душанбе, 2006. - С. 111-112.

[31-А]. Абулхаев, В.Д. Закономерности, проявляющиеся в строении диаграмм состояния систем РЗЭ – висмут / В.Д. Абулхаев, Н.Ш. Холов, **Х.Х. Назаров** // Материалы международной конференции «Современная химическая наука и её прикладные аспекты». – Душанбе, 2006. - С. 113-115.

[32-А]. Холов, Н.Ш. Магнитные и электрофизические свойства сплавов и соединений системы тербий–висмут / Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, И.Н. Ганиев // Материалы республиканской научно – практической конференции «Инновация-эффективный фактор связи науки с производством». – Душанбе, 2008. - С. 292-295.

[33-А]. Холов, Н.Ш. Некоторые физические свойства сплавов и соединений системы  $Gd-Bi$ ./Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Материалы республиканской научно – практической конференции «Инновация – эффективный фактор связи науки с производством».– Душанбе, 2008. - С. 295-299.

[34-А]. Холов, Н.Ш. Магнитные свойства сплавов и соединений системы  $Pr-Bi$  / Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Материалы научно – теоретической конференции посвященной 17-годовщины независимости РТ, 1150 летию основоположника таджикско – персидской литературы А. Рудаки и году Таджикского языка.– Душанбе, 2008. – Ч.1. - С. 46-47.

[35-А]. Холов, Н.Ш. Диаграмма состояния и некоторые свойства сплавов системы  $R_{n_4}Bi_3 - Gd_4Bi_3$  / Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Материалы научно-теоретической конференции

посвященной 17 – годовщины независимости РТ, 1150 летию основоположника таджикско – персидской литературы А. Рудаки и году Таджикского языка.– Душанбе, 2008.- Ч.1.- С. 49-52.

[36-А]. **Назаров, Х.Х.** Получение и некоторые физические свойства сплавов системы  $Gd_4Bi_3-Nd_4Bi_3$  / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, Д.Т. Исоев, Х.А. Рахимов, Н.Ш. Холов // Материалы Республиканской научно – практической конференции «Прогрессивные методы производства», посвященной 35–летию кафедры «Технология машиностроения металлорежущие станки и инструменты» Прогрессивные методы производства. – Душанбе, 2009. - С. 85-89.

[37-А]. Рахимов, Х.А. Электрофизические свойства сплавов и соединений системы  $Du-Vi$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров** // Материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе, 2009. - С. 175- 177.

[38-А]. Абулхаев, В.Д. Синтез и концентрационные зависимости электрофизических свойств твердых растворов системы  $Gd_4Bi_3-Pr_4Bi_3$  / В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, Н.Ш. Холов // Материалы VI Нумановских чтений.– Душанбе, 2009. - С. 178- 180.

[39-А]. Рахимов, Х.А. Электрофизические свойства сплавов и соединений системы гольмий – висмут / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе, 2009. - С. 180-182.

[40-А]. Балаев, М.А. Синтез и некоторые свойства сплавов и соединений системы  $Gd - Sb$  / М.А. Балаев, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии».– Душанбе, 2009. – С. 136-138.

[41-А]. Рахимов, Х.А. Физико-химические свойства сплавов и соединений системы  $Gd - Vi$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Н.Ш. Холов, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров** // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической

технологии и металлургии». – Душанбе, 2009. – С. 165-167.

[42-А]. **Назаров, Х.Х.** Новые магнитные материалы на основе сплавов систем  $Gd_4Sb_3$ –  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln=Tb, Dy$ ) / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, Х.А. Рахимов, Н.Ш. Холов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции молодых учёных Таджикистана, посвященной 1310-летию Имома Аъзама «Чавонон ва илми муосир». – Душанбе, 2010. – С. 180-184.

[43-А]. Абулхаев, В.Д. Получение и некоторые физические свойства сплавов и соединений системы  $Pr-Vi$  / В.Д. Абулхаев, Н.Ш. Холов, **Х.Х. Назаров**, Х.А. Рахимов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции молодых учёных Таджикистана, посвященной 1310-летию Имома Аъзама «Чавонон ва илми муосир». – Душанбе, 2010. – С. 185-188.

[44-А]. **Назаров, Х.Х.** Синтез и концентрационные зависимости некоторых физических свойств твердых растворов  $Gd_4Vi_3-Nd_4Vi_3$  / Х.Х. Назаров, Х.А. Рахимов, Н.Ш. Холов, В.Д. Абулхаев, Д.Т. Исоев // Материалы республиканской научно-теоретической конференции молодых учёных Таджикистана, посвященной «Года образования и технической культуры». «Чавонон ва илми муосир». – Душанбе, 2010. – С. 274-277.

[45-А]. Холов, Н.Ш. Диаграмма состояния и некоторые физические свойства твердых растворов системы  $Gd_4Vi_3-Tb_4Vi_3$  / Н.Ш. Холов, **Х.Х. Назаров**, Х.А. Рахимов, Д.Т. Исоев, В.Д. Абулхаев // Материалы научно-теоретической областной конференции, посвященной «Году образования и технической культуры». - Курган – Тюбе, 2010. - С. 197-199.

[46-А]. Холов, Н.Ш. Диаграмма состояния, электрофизические и магнитные свойства твердых растворов системы  $Gd_4Vi_3-Pr_4Vi_3$  / Н.Ш. Холов, **Х.Х. Назаров**, Д.Т. Исоев, Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев // Материалы научно-теоретической областной конференции, посвященной «Году образования и технической культуры». – Курган–Тюбе, - 2010. - С. 199-201.

[47-А]. Холов, Н.Ш. Электрофизические и магнитные свойства сплавов и соединений системы  $Gd - Vi$  / Н.Ш. Холов, **Х.Х. Назаров**, Х.А.

Рахимов, Д.Т. Исоев, В.Д. Абулхаев // Материалы республиканской научно-теоретической конференции, посвященной «Году образования и технической культуры». –Курган–тюбе, 2010. - С. 137-139.

[48-А]. Холов, Н.Ш. Концентрационные зависимости электрофизических и магнитных свойств твердых растворов системы  $Gd_4Bi_3-Ln_4Bi_3$ . ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ). / Н.Ш. Холов, **Х.Х. Назаров**, Х.А. Рахимов, Д.Т. Исоев, В.Д. Абулхаев // Материалы республиканской научно-теоретической конференции, посвященной «Году образования и технической культуры». – Курган-Тюбе. - 2010. - С. 139-141.

[49-А]. Убайдов, С.О. Твердые растворы системы  $Gd_4Sb_3-Tb_4Bi_3$  / С.О. Убайдов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, Х.А. Рахимов, Н.Ш. Холов // Материалы научно-теоретической конференции молодых учёных Таджикистана «Молодеж и современная наука», посвященной 20–летию 16-ой сессии Верховного Совета Республики Таджикистан». – Душанбе, 2012. – С. 320-324.

[50-А]. Рахимов, Х.А. Висмутиды редкоземельных элементов состава)  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ) / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, Н.Ш. Холов // Материалы научно-теоретической конференции молодых учёных Таджикистана «Молодеж и современная наука», посвященной 20–летию 16-ой сессии Верховного Совета Республики Таджикистан». – Душанбе, 2012. –С. 324-327.

[51-А]. **Назаров, Х.Х.** Твердые растворы на основе антимонидов системы  $Gd_4Sb_3-Nd_4Sb_3$  / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, Д.Т. Исоев // Материалы XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России. - Санкт – Петербург. - 2013. - С. 225-228.

[52-А]. Рахимов, Х.А. Физико-химическое взаимодействие системе  $Gd_5Bi_3- Er_5Bi_3$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, Д.Т. Исоев, **Х.Х. Назаров** // Материалы Республиканской научно-практической коференции. ”Наука и использование энергетического потенциала Таджикистана”.– Курган-Тюбе. - 2013. - С. 235-237.

[53-A]. Рахимов, Х.А. Магнетохимические свойства сплавов системы  $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, С.О. Убайдов, Н.Ш. Холов // Материалы 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. – Душанбе, 2014. - С. 48-50.

[54-A]. Рахимов, Х.А. Синтез и электрофизические свойства твердых растворов системы  $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$  / Х.А.Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, С.О.Убайдов, Н.Ш. Холлов // Материалы Республиканской научной конференции «Экология и вопросы обучения и воспитания», посвященной 70-летию заведующего кафедрой «Химическая технология и экология» ТГПУ им. С.Айни, доцента Шарипова И.Н. – Душанбе, 2014. - С. 50-52.

[55-A]. Рахимов, Х.А. Синтез и некоторые физические свойства твёрдых растворов системы  $Gd_5Bi_3 - Lu_5Bi_3$ /Х.А.Рахимов, **Х.Х. Назаров**, В.Д. Абулхаев, Н.Ш. Холов, Д.Т. Исоев // Материалы Девятая Международная теплофизическая школа. – Душанбе, 2014. - С. 258-262.

[56-A]. Рахимов, Х.А. Диаграмма состояния системы  $Gd_5Bi_3 - Tm_5Bi_3$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, С.О.Убайдов // Материалы республиканской конференции «Применение современных технических средств в обучении предмета технологии», посвященной 20–летию конституции Республики Таджикистан. – Душанбе, 2015. - С. 184-186.

[57-A]. Рахимов, Х.А. Твердые растворы системы  $Gd_5Bi_3 - Dy_5Bi_3$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, С.О.Убайдов // Материалы республиканской конференции: «Применение современных технических средств в обучении предмета технологии», посвященной 20–летию конституции Республики Таджикистан. – Душанбе, 2015. - С. 187-190.

[58-A]. Рахимов, Х.А. Магнитные свойства твердых растворов системы  $Gd_5Bi_3 - Er_5Bi_3$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, С.О.Убайдов // Материалы республиканской конференции «Применение современных

технических средств в обучении предмета технологии», посвященной 20-летию конституции Республики Таджикистан.– Душанбе, 2015. - С. 190-193.

[59-А]. Рахимов, Х.А. Синтез и кристаллохимические свойства сплавов системы  $Gd_5Bi_3$ – $Ho_5Bi_3$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров** // Сборник тезисов докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки, посвященной 70-летию Победы в ВОВ. – Душанбе, 2015. - С. 38-39.

[60-А]. Рахимов, Х.А. Твердые растворы на основе висмутидов гадолиния и лютеция состава 5:3 / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров** // Сборник тезисов докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки, посвященной 70-летию Победы в ВОВ. – Душанбе, 2015. - С. 39-40.

[61-А]. Рахимов, Х.А. Синтез и некоторые физические свойства твердых растворов системы  $Gd_5Bi_3$ – $Lu_5Bi_3$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров** // Материалы XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан», посвященные 55-летию со дня рождения доктора химических наук, профессора, член-корреспондента Академии наук Республики Таджикистан Куканиева М.А. – Душанбе, 2015. - С. 101-103.

[62-А]. Рахимов, Х.А. Кристаллохимические и магнитные свойства сплавов системы  $Gd_5Bi_3$  –  $Er_5Bi_3$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров** // Материалы XII Нумановских чтений «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан», посвященные 55-летию со дня рождения доктора химических наук, профессора, член-корреспондента Академии наук Республики Таджикистан Куканиева М.А. – Душанбе, 2015. - С. 103-105.

[63-А]. Рахимов, Х.А. Синтез и некоторые физические свойства твердых растворов системы  $Gd_5Bi_3$  -  $Er_5Bi_3$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров** // Материалы республиканской научно-теоретической конференции ТНУ, посвященной «25-летию государственной Независимости

Республики». – Душанбе, 2016. - С. 143-147.

[64-А]. **Назаров, Х.Х.** Концентрационные зависимость некоторых физических свойств сплавов и соединений Dy-Sb / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев // Материалы республиканской научно-практической конференции «Экономическое развитие энергетики в Республике Таджикистан», посвященной 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан. – Курган-Тюбе, 2016. - С. 99-101.

[65-А]. **Назаров, Х.Х.** Концентрационные зависимости и некоторых физических свойств твердых растворов на основе антимонидов  $Gd_4Sb_3$  –  $Nd_4Sb_3$  / Х.Х. Назаров, В.Д. Абулхаев, Н.Ш. Холов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Экономическое развитие энергетики в Республике Таджикистан», посвященной 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан. – Курган-Тюбе, 2016. - С. 181-186.

[66-А]. Холов Н.Ш. Электрофизические и магнитные свойства сплавов и соединений системы Gd – Bi / Н.Ш. Холов, **Х.Х. Назаров**, Х.А. Рахимов, Д.Т. Исоев, В.Д. Абулхаев // Вестник Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава. Серия естественных наук. - 2016. - № 2-4 (42). - С. 71-74.

[67-А]. Рахимов, Х.А. Магнитные свойства сплавов системы  $Gd_5Bi_3$ - $Tm_5Bi_3$ / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, Н.Ш. Холов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Молодёжь в поисках дружбы», посвященный 20-летию Национального примирения и году Молодёжи в Республики Таджикистан. – Бохтар, 2017. - С. 82-87.

[68-А]. Рахимов, Х.А. Магнетохимические свойства сплавов системы  $Gd_5Bi_3$  -  $Dy_5Bi_3$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, Н.Ш. Холов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Развитие стабильной энергетики в годы независимости», посвященный празднованию дня энергетиков и 10-летия Института энергетики Таджикистана. – Курган-Тюбе, 2016. - С. 181-186.

[69-A]. Рахимов, Х.А. Диаграмма состояния и магнитные свойства твёрдых растворов системы  $Gd_5Bi_3 - Tb_5Bi_3$  / Х.А. Рахимов, В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назарзода** // Материалы международной научно-практической конференции «Независимость – основа развития энергетики страны», посвященной празднованию «День энергетики». – Бохтар, 2017. – С. 143-147.

[70-A]. Абулхаев, В.Д. Синтез и некоторые физические свойства твердых растворов системы  $Gd_5Sb_3 - Nd_5Bi_3$  / В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назарзода**, С.О. Убайдов, Х.А. Рахимов // Сборник материалов международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан» посвященной «Дню химика» и 70-летию доктора химических наук, профессора академика АН Республики Таджикистан Ганиева И.Н. – Душанбе, 2017. – С. 54-55.

[71-A]. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nb, Gd, Tb, Dy$ ) / В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назарзода**, М.А. Балаев, Х.А. Рахимов // Материалы Международной научно-практической конференции «Устойчивое развитие водно – энергетического консорциума средней азии – главный путь достижения энергетической независимости Республики Таджикистан». – Кушониён, 2018. – С. 124-127.

[72-A]. Абулхаев, В.Д. Электрофизические свойства антиманидов  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nb, Gd, Tb, Dy, Yb$ ) и висмутида  $Gd_4Bi_3$  / В.Д. Абулхаев, М.А. Балаев, **Х.Х. Назарзода**, Х.А. Рахимов // Материалы Международной научно – практической конференции «Устойчивое развитие водно-энергетического консорциума средней азии – главный путь достижения энергетической независимости Республики Таджикистан». – Кушониён, 2018. – С. 128-131.

[73-A]. **Назарзода, Х.Х.** Электрофизические свойства сплавов и соединений системы  $Tb-Sb$  / Х.Х. Назарзода, В.Д. Абулхаев, Х.А. Рахимов, М.А. Балаев // Материалы Международной научно-практической конференции «Развитие гидроэнергетики-развитие Таджикистана». – Кушониён, 2018. – С. 174-177.

[74-А]. Абулхаев, В.Д. Синтез и физико–химические свойства сплавов и соединений системы иттербий–сурьма / В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назарова**, Х.А. Рахимов, М.А. Балаев // Материалы Международной научно–практической конференции «Ускоренная индустриализация – основной фактор развития Таджикистана». – Кушониён, 2019. – С. 11-12.

[75-А]. Абулхаев, В.Д. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 352. Твердые растворы на основе антимонида гадолиния и висмутида неодима / В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев, **Х.Х. Назаров**, С.О. Убайдов // Заявление № 1000446, дата подачи заявления 12.04.2010 г. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 30.06.2010г.

[76-А]. Абулхаев, В.Д. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 377. Твердые растворы на основе антимонида гадолиния и висмутида празеодима / В.Д. Абулхаев, **Х.Х. Назаров**, С.О. Убайдов // Заявление № 1000494, дата подачи заявления 15.07.2010 г. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 02.09.2010г.

[77-А]. Абулхаев, В.Д. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 671. Твердые растворы на основе висмутида гадолиния и висмутида тербия / В.Д. Абулхаев, Х.А. Рахимов, **Х.Х. Назаров** // Заявление № 1400898 дата подачи заявления 20.06.2014 г. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 18.02.2015 г.

[78-А]. Абулхаев, В.Д. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 788. Твердые растворы на основе висмутидов  $Gd_5Vi_3$ -  $Ho_5Vi_3$  / В.Д. Абулхаев, Х.А. Рахимов, **Х.Х. Назаров** // Заявление № 1601036 дата подачи заявления 04.05.2016 г. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 20.09.2016 г.

[79-А]. Абулхаев, В.Д. Малый патент Республики Таджикистан №ТJ 854. Твердые растворы на основе висмутидов  $Gd_5Vi_3$ - $Dy_5Vi_3$  / В.Д. Абулхаев, Х.А. Рахимов, **Х.Х. Назаров** // Заявление № 1701098 дата подачи заявления 09.03.2017 г. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан 02.11.2017 г.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

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

РЗЭ	Марка	Примеси других РЗЭ	Cu	Fe	Si	N <sub>2</sub>	C	H <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>
Pr	ПрМД-2	0.2	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.001	0.01
Nd	НдМД-2	0.1	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.001	0.01
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	-	-
Yb	ИбМД-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 сурьми марки Су 18-4 (ТУ 48-14-18-75), мас. %.

№ п/п	Наименование примесей	Содержание в мас. %	№ п/п	Наименование примесей	Содержа- ние в мас. %
1.	Cd	$2 \times 10^{-6}$	7.	Se	$5 \times 10^{-5}$
2.	Ag	$2 \times 10^{-6}$	8.	S	$5 \times 10^{-5}$
3.	Te	$1 \times 10^{-5}$	9.	Zn	$5 \times 10^{-5}$
4.	Pb	$1 \times 10^{-5}$	10.	Au	$5 \times 10^{-5}$
5.	Ni	$2 \times 10^{-5}$	11.	As	$5 \times 10^{-5}$
6.	Fe	$2 \times 10^{-5}$	12.	Mn	$5 \times 10^{-5}$

Таблица 3- Химический состав висмута марки ОСЧ 11-4 (ТУ 05-159-69)

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

Таблица 4 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_{1.6}Pr_{2.4}Sb_3$  (60 мол.%  $Pr_4Sb_3$ ).  $a = 0.9315$  нм. Излучение  $CuK_{\alpha}$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^\circ$	$I/I_0$ , %
1.	211	0.3802	11.69	4
2.	220	0.3293	13.54	12
3.	310	0.2945	15.17	100
4.	321	0.2489	18.04	65
5.	400	0.2328	19.34	<1
6.	420	0.2082	21.74	4
7.	332	0,1985	22.85	10
8.	422	0.1901	23.92	8
9.	510 431	0.1826	24.96	15
10.	521	0.1700	26.97	12
11.	440	0.1646	27,93	8
12.	612	0.1511	30.67	10
13.	620	0.1472	31.58	6
14.	541	0.1437	32.44	12
15.	631	0.1373	34.15	8
16.	444	0.1344	35.01	6
17.	721	0.1267	37.54	10
18.	642	0.1244	38.29	6
19.	732, 651	0.1159	40.45	12

Примечание: hkl – индексы плоскостей;  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние;  $\theta^\circ$  – угол скольжения;  $I/I_0$  – относительная интенсивность рефлексов на дифрактограмме

Таблица 5 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_{0.8}Nd_{3.2}Sb_3$  (80 мол.%  $Nd_4Sb_3$ ).  $a = 0.9360$  нм. Излучение  $CuK_{\alpha}$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^\circ$	$I/I_0$ , %
1.	211	0.3820	11.64	3
2.	220	0.3309	13.47	6
3.	310	0.2960	15.09	100
4.	321	0.2501	17.89	70
5.	400	0.2340	19.27	<1
6.	420	0.2092	21.62	3
7.	332	0.1992	22.76	6
8.	422	0.1904	23.90	12
9.	510, 431	0.1835	24.84	14
10.	521	0,1708	26.82	10
11.	440	0,1654	27.78	6
12.	612, 532	0,1518	30.51	12
13.	620	0,1478	31.43	6
14.	541	0.1444	32.26	8
15.	631	0.1379	33.98	6
16.	444	0.1350	34.81	16
17.	721	0.1273	37.27	10
18.	642	0.1250	39.18	8
19.	732, 651	0.1188	40.45	12

Таблица 6 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_{2.8}Tb_{1.2}Sb_3$   
(30 мол.%  $Tb_4Sb_3$ ).  $a = 0.9210$  нм. Излучение  $CuK_{\alpha}$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^{\circ}$	$I/I_0$ , %
1.	211	0.3760	11.84	3
2.	220	0.3255	13.70	15
3.	310	0.2912	15.35	100
4.	321	0.2461	19.56	75
5.	400	0,2302	19,56	2
6.	420	0.2060	21.98	7
7.	332	0.1963	23.12	12
8.	422	0.1880	24.20	15
9.	510 431	0.1806	25.26	18
10.	521	0.1681	27.30	6
11.	440	0.1628	28.26	3
12.	612, 532	0.1493	31.08	10
13.	620	0.1456	31.97	5
14.	541	0.1417	32.86	12
15.	631	0,1357	34.62	6
16.	444	0.1329	35.46	8
17.	721 552	0,1253	37.96	15
18.	642	0.1230	38.81	4
19.	732	0.1170	40.92	10

Таблица 7 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_2Dy_2Sb_3$   
(50 мол.%  $Dy_4Sb_3$ ).  $a = 0.9190$  нм. Излучение  $CuK_{\alpha}$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^{\circ}$	$I/I_0$ , %
1.	211	0.3750	11.86	2
2.	220	0,3248	13.73	12
3.	310	0.2905	15.39	100
4.	321	0.2455	18.30	65
5.	400	0.2296	19.60	2
6.	420	0.2054	22.04	5
7.	332	0.1958	23.18	10
8.	422	0.1875	24.27	12
9.	510 431	0.1801	25.34	15
10.	521	0.1677	27.36	8
11.	440	0,1624	28.34	3
12.	612, 532	0.1490	31.16	12
13.	620	0.1452	32.06	4
14.	541	0.1417	32.95	15
15.	631	0.1354	34.69	8
16.	444	0.1326	35.55	10
17.	721, 552	0.1250	38.08	12
18.	642	0,1227	38.92	3
19.	732	0.1170	40.38	8

Таблица 8 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_{2.4}Yb_{1.6}Sb$  (40 мол.%  $Yb_4Sb_3$ ).  $a = 0.9268$  нм. Излучение  $CuK_{\alpha}$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^{\circ}$	I/I <sub>0</sub> , %
1.	211	0.3783	11.76	4
2.	220	0.3276	13.68	10
3.	310	0.2930	15.25	100
4.	321	0.2477	18.13	70
5.	400	0.2317	19.43	<1
6.	420	0.2072	21.84	3
7.	332	0.1976	22.96	8
8.	422	0.1891	24.06	10
9.	510 431	0.1817	25.10	12
10.	521	0.1692	27.09	10
11.	440	0.1638	28.07	6
12.	612 532	0.1503	30.85	15
13.	620	0.1465	31.74	4
14.	541	0.1430	32.68	8
15.	631	0.1366	34.35	6
16.	444	0.1337	35.21	10
17.	721, 552	0.1261	37.68	12
18.	642	0.1238	38.51	5
19.	732, 651	0.1177	40.85	10

Таблица 9 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Tb_{1.2}Dy_{2.8}Sb_3$  (70 мол.%  $Dy_4Sb_3$ ).  $a = 0.9132$  нм. Излучение  $CuK_{\alpha}$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^{\circ}$	I/I <sub>0</sub> , %
1.	211	0.3727	11.94	4
2.	220	0.3228	13.58	10
3.	310	0.2887	15.49	100
4.	321	0.2440	18.40	70
5.	400	0.2282	19.74	<1
6.	420	0.2048	22.19	3
7.	332	0.1946	23.33	8
8.	422	0.1864	24.43	10
9.	510, 431	0.1790	25.5	12
10.	521	0.1667	27.54	10
11.	440	0.1614	28.58	6
12.	612, 532	0.1481	31.36	15
13.	620	0.1443	32.29	4
14.	541	0.1408	33.19	8
15.	631	0.1346	34.93	6
16.	444	0.1326	35.79	10
17.	721, 552	0.1242	38.36	12
18.	642	0.1220	39.18	5
19.	732, 651	0.1159	41.69	10

Таблица 10 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $\text{Pr}_4\text{V}_3$   
 $a = 0.9622$  нм. Излучение  $\text{CuK}_\alpha$

№ п/п	hkl	$d_{\text{hkl}}$ , нм	$\theta^\circ$	$I/I_0$ , %
1.	211	0.3928	11.32	3
2.	220	0.3401	12.95	6
3.	310	0.3042	14.68	100
4.	321	0.2571	17.45	70
5.	400	0.2405	18.69	<1
6.	420	0.2151	21.00	3
7.	332	0.2051	22.07	6
8.	422	0.1964	23.11	12
9.	510 431	0.1886	24.12	14
10.	521	0.1756	26.04	10
11.	440	0.1700	26.97	6
12.	620	0.1521	30.45	6
13.	612	0.1518	30.52	12
14.	541	0.1502	30.88	8
15.	631	0.1418	32.93	6
16.	444	0.1388	33.80	16
17.	721 552	0,1309	36.08	10
18.	642	0.1285	36.86	8
19.	732 651	0.1222	39.11	12

Таблица 11- Результаты расчета дифрактограммы порошка  $\text{Nd}_4\text{V}_3$   
 $a = 0.9552$  нм. Излучение  $\text{CuK}_\alpha$

№ п/п	hkl	$d_{\text{hkl}}$ , нм	$\theta^\circ$	$I/I_0$ , %
1.	211	0.3900	11.40	2
2.	220	0.3377	13.19	4
3.	310	0.3020	14.79	100
4.	321	0.2552	17.58	70
5.	400	0.2388	18.86	<1
6.	420	0.2135	21.16	2,5
7.	332	0.2036	22.24	7
8.	422	0.1950	23.22	10
9.	510, 431	0.1873	24.30	12
10.	521	0.1743	26.25	8
11.	440	0.1688	27.17	7
12.	620	0.1518	30.52	4
13.	612	0.1510	30.69	10
14.	541	0.1473	31.56	12
15.	631	0.1408	33.19	8
16.	444	0.1378	34.01	14
17.	721, 552	0.1300	36.37	12
18.	642	0.1276	37.17	10
19.	732, 651	0.1213	39.46	12

Таблица 12 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_4Bi_3$   
 $a = 0.9382$  нм. Излучение  $CuK_\alpha$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^\circ$	$I/I_0$ , %
1.	211	0.3830	11.61	3
2.	220	0.3316	13.44	8
3.	310	0.2966	15.07	100
4.	321	0.2507	17.91	65
5.	400	0.2345	19.19	<1
6.	420	0.2097	21.60	2
7.	332	0.200	22.67	4
8.	422	0.1914	23.75	14
9.	510 431	0.1839	24.78	16
10.	521	0.1712	26.76	12
11.	440	0.1658	27.70	8
12.	620	0.1518	30.52	8
13.	612	0.14830	31.22	10
14.	541	0.1465	31.81	12
15.	631	0.1383	33.88	4
16.	444	0.1354	34.70	14
17.	552	0.1276	37.17	12
18.	642	0.1250	38.08	6
19.	732	0.1188	40.46	8

Таблица 13 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Tb_4Bi_3$   
 $a = 0.9316$  нм. Излучение  $CuK_\alpha$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^\circ$	$I/I_0$ , %
1.	211	0.3803	11.69	2
2.	220	0.3293	13.54	8
3.	310	0.2945	15.17	100
4.	321	0.2489	18.04	80
5.	400	0.2328	19.34	<1
6.	420	0.2083	21.72	4
7.	332	0.1986	22.84	4
8.	422	0.1901	23.92	10
9.	510 431	0.1826	24.97	16
10.	521	0.1700	26.99	8
11.	440	0.1646	27.93	4
12.	620	0.1472	31.58	6
13.	612	0.1454	32.02	12
14.	541	0.1437	32.44	7
15.	631	0.1373	34.17	8
16.	444	0.1344	34.99	14
17.	721	0.1267	37.48	12
18.	642	0.1244	38.29	6
19.	732, 651	0.1183	40.67	16

Таблица 14 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_2Pr_2Bi_3$  (50 мол.%  $Pr_4Bi_3$ ).  $a = 0.9502$  нм. Излучение  $CuK_\alpha$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^\circ$	I/I <sub>0</sub> , %
1.	211	0.3879	11.46	2
2.	220	0.3359	13.26	3
3.	310	0.3004	14.89	100
4.	321	0.2539	17.67	70
5.	400	0.2375	18.94	<1
6.	420	0.2124	21.28	2
7.	332	0.2025	22.38	4
8.	422	0.1939	23.49	12
9.	510 431	0.1863	24.44	16
10.	521	0.1734	26.39	10
11.	440	0.1679	27.33	8
12.	620	0.1502	30.88	8
13.	612	0.1483	31.32	10
14.	541	0.1466	31.72	6
15.	631	0.1400	33.42	8
16.	444	0.1344	34.99	12
17.	552	0.1293	36.59	10
18.	642	0.1269	37.40	6
19.	651	0.1206	39.73	10

Таблица 15 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_{1.2}Nd_{2.8}Bi_3$  (70 мол.%  $Nd_4Bi_3$ ).  $a = 0.9434$  нм. Излучение  $CuK_\alpha$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^\circ$	I/I <sub>0</sub> , %
1.	211	0.3851	11.54	3
2.	220	0.3335	13.37	5
3.	310	0.2983	15.00	100
4.	321	0.2521	17.80	65
5.	400	0.2358	19.08	<1
6.	420	0.2109	21.44	2
7.	332	0.2011	22.57	4
8.	422	0.1925	23.65	8
9.	510 431	0.1850	24.63	12
10.	521	0.1722	26.59	14
11.	440	0.1667	27.54	8
12.	620	0.1492	31.11	6
13.	612	0.1473	31.62	14
14.	541	0.1455	31.99	10
15.	631	0.1390	33.68	6
16.	444	0.1361	34.50	12
17.	721 552	0.1283	36.93	14
18.	642	0.1260	37.72	8
19.	651	0.1198	40.05	16

Таблица 16 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_{1.6}Tb_{2.4}Bi_3$  (60 мол.%  $Tb_4Bi_3$ ).  $a = 0.9342$  нм. Излучение  $CuK_{\alpha}$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^\circ$	$I/I_0$ , %
1.	211	0.3813	11.66	3
2.	220	0.3302	13.51	6
3.	310	0.2954	15.19	100
4.	321	0.2496	17.99	70
5.	400	0.2335	19.28	<1
6.	420	0.2088	21.66	3
7.	332	0.2011	22.54	8
8.	422	0.1991	22.77	10
9.	510 431	0.1832	24.88	12
10.	521	0.1705	26.88	10
11.	440	0.1651	27.83	8
12.	620	0.1477	31.46	4
13.	612	0.1458	31.92	14
14.	541	0.1439	32.40	10
15.	631	0.1377	34.04	8
16.	444	0.1348	34.88	16
17.	721 552	0.1271	37.33	8
18.	642	0.1248	38.15	12
19.	732 651	0.1186	40.54	16

Таблица 17 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_{2.8}Sb_{2.1}Pr_{1.2}Bi_{0.9}$  (30 мол.%  $Pr_4Bi_3$ ).  $a = 0.9336$  нм. Излучение  $CuK_{\alpha}$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^\circ$	$I/I_0$ , %
1.	211	0.3811	11.67	3
2.	220	0.3300	13.51	6
3.	310	0.2952	15.14	100
4.	321	0.2495	17.98	70
5.	400	0.2333	19.74	<1
6.	420	0.2087	21.67	3
7.	332	0.1990	22.79	6
8.	422	0.1905	23.87	12
9.	510, 431	0.18309	24.90	14
10.	521	0.1704	26.89	10
11.	440	0.1650	27.85	6
12.	620	0.1476	31.48	6
13.	612	0.1458	31.92	12
14.	541	0.1440	32.37	8
15.	631	0.1376	34.07	6
16.	444	0.1347	34.92	16
17.	721, 552	0.1270	37.38	10
18.	642	0.1247	38.18	8
19.	732, 651	0.1185	40.58	12

Таблица 18 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_2Sb_{1.5}Nd_2Bi_{1.5}$  (50 мол.%  $Nd_4Bi_3$ ).  $a = 0.9386$  нм. Излучение  $CuK_\alpha$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^\circ$	I/I <sub>0</sub> , %
1.	211	0.3831	11.6	4
2.	220	0.3318	13.43	3
3.	310	0.2967	15.05	100
4.	321	0.2508	17.9	60
5.	400	0.2346	19.18	1
6.	420	0.2098	21.56	6
7.	332	0.2001	22.67	8
8.	422	0.1915	23.77	10
9.	510 431	0.1840	24.76	12
10.	521	0.1713	26.74	8
11.	440	0.1659	27.68	5
12.	620	0.1483	31.32	5
13.	612	0.1465	31.75	12
14.	541	0.1448	32.16	8
15.	631	0.1383	33.83	4
16.	444	0.1354	34.69	18
17.	721 552	0.1277	37.13	12
18.	642	0.1254	37.93	8
19.	732	0.1192	40.3	10

Таблица 19 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_{1.2}Sb_{0.9}Tb_{2.8}Bi_{2.1}$  (70 мол.%  $Tb_4Bi_3$ ).  $a = 0.9287$  нм. Излучение  $CuK_\alpha$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^\circ$	I/I <sub>0</sub> , %
1.	211	0.3791	11.73	3
2.	220	0.3283	13.58	8
3.	310	0.2936	15.22	100
4.	321	0.2482	18.09	65
5.	400	0.2321	19.39	2
6.	420	0.2076	21.80	4
7.	332	0.1980	22.90	6
8.	422	0.1895	24.00	12
9.	510 431	0.1821	25.03	16
10.	521	0.1695	27.05	12
11.	440	0.1641	28.02	8
12.	620	0.1468	31.67	8
13.	612	0.1450	32.12	18
14.	541	0.1432	32.57	10
15.	631	0.1370	34.24	8
16.	444	0.1340	35.12	20
17.	721, 552	0.1263	37.62	15
18.	642	0.1240	38.43	10
19.	651	0.1180	40.8	12

Таблица 20 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_{4.5}Sb_{2.7}Pr_{0.5}Bi_{0.3}$   
(10 мол.%  $Pr_5Bi_3$ ).  $a = 0.9016$ ,  $c = 0.6402$  нм. Излучение  $CuK_{\alpha}$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^{\circ}$	I/I <sub>0</sub> , %
1.	100	0.7816	5.66	7
2.	200	0.3908	11.38	1.5
3.	111	0.3693	12.04	1
4.	002	0.3212	13.86	20
5.	210	0.3191	13.98	32
6.	211	0.2684	16.69	70
7.	300	0.2605	17.21	100
8.	202	0.2481	18.10	8
9.	310	0.2168	20.83	20
10.	221	0.2129	21.23	10
11.	311	0.2054	22.04	12
12.	302	0.2023	22.39	1
13.	400	0.1954	23.22	2.5
14.	222	0.1846	24.72	12
15.	320	0.1793	13.23	3
16.	321	0.1727	26.51	29
17.	410	0.1705	26.88	6
18.	402	0.1670	27.49	15
19.	004	0.1606	28.68	12
20.	500	0.1563	29.54	8
21.	223	0.1553	29.76	5
22.	313	0.1523	30.40	2
23.	330	0.1504	30.82	4
24.	420	0.1477	31.44	8
25.	331	0.1464	31.77	4
26.	421	0.1440	32.36	1
27.	502	0.1405	33.29	15
28.	511	0.1371	34.21	10
29.	332	0.1362	34.47	21
30.	422	0.1342	35.06	1
31.	520	0.1251	38.08	1
32.	333	0.1231	38.78	4

Таблица 21 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  
 $Gd_{1.0}Sb_{0.6}Nd_{4.0}Bi_{2.4}$  (80 мол.%  $Nd_5Bi_3$ ).  $a = 0.9282$ ,  $c = 0.6497$  нм. Излучение  $CuK_{\alpha}$

№ п/п	hkl	$d_{hkl}$ , нм	$\theta^{\circ}$	I/I <sub>0</sub> , %
1	2	3	4	5
1.	100	0.8043	5.50	5
2.	200	0.4021	11.60	2
3.	111	0.3780	11.76	4
4.	002	0.3251	13.40	25
5.	210	0.3040	14.69	30
6.	211	0.2754	16.25	65
7.	300	0.2681	16.71	100
8.	202	0.2528	17.75	10

Продолжение табл. 21

1	2	3	4	5
9.	310	0.2230	20.23	18
10.	221	0.2186	20.65	12
11.	311	0.2110	21.43	15
12.	302	0.2063	21.94	4
13.	400	0.2010	22.55	6
14.	222	0.1889	24.08	10
15.	320	0.1845	24.69	2
16.	321	0,1775	25.74	32
17.	410	0,1755	26.05	4
18.	402	0.1710	26.79	10
19.	004	0.1625	28.32	15
20.	500	0.1608	28.64	5
21.	223	0.1584	29.12	8
22.	313	0.1554	29.74	4
23.	330	0.1548	29.86	6
24.	420	0.1520	30.48	10
25.	331	0.1506	30.79	8
26.	421	0.1480	31.40	2
27.	502	0.1440	32.36	20
28.	511	0.1410	33.14	12
29.	332	0.1397	33.49	25
30.	422	0.1377	34.04	2
31.	520	0.1288	36.76	1
32.	333	0.1250		8

Таблица 22 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_5Bi_3$   
 $a = 0.8230$ ,  $b = 0.9626$ ,  $c = 1.2110$  нм. Излучение  $CuK_\alpha$

№ п/п	h k l	$d_{hkl}$ , нм	$\theta$ , °	$I/I_0$ , %
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

*Продолжение табл. 22*

1	2	3	4	5
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 23 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $\text{Lu}_5\text{Bi}_3$   
 $a = 0.8046$ ,  $b = 0.9768$ ,  $c = 1.1718$  нм. Излучение  $\text{CuK}_\alpha$

№ п/п	h k l	$d_{hkl}$ , нм	$\theta$ , °	$I/I_0$ , %
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

<i>Продолжение табл.23</i>				
1	2	3	4	5
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
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 24 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_{3.5}Tb_{1.5}Bi_3$   
 $a = 0.8250$ ,  $b = 0.9576$ ,  $c = 1.2024$  нм. Излучение  $CuK_{\alpha}$

№ п/п	h k l	$d_{hkl}$ , нм	$\theta$ , °	I/I <sub>0</sub> , %
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
26.	134	0.2116	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 25 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $GdDy_4Bi_3$   
 $a = 0.81348$ ,  $b = 0.9452$ ,  $c = 1.2124$  нм. Излучение  $CuK_\alpha$

№ п/п	h k l	$d_{hkl}$ , нм	$\theta$ , °	$I/I_0$ , %
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
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 26 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_{1.5}Ho_{3.5}Bi_3$   
 $a = 0.8148$ ,  $b = 0.9794$ ,  $c = 1.1987$  нм. Излучение  $CuK_{\alpha}$

№ п/п	h k l	$d_{hkl}$ , нм	$\theta$ , °	$I/I_0$ , %
1.	111	0.5557	6.98	<1
2.	112	0.4332	10.25	<1
3.	200	0.4076	10.90	8
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
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 27 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_2Er_3Bi_3$   
 $a = 0.8134$ ,  $b = 0.9744$ ,  $c = 1.1864$  нм. Излучение  $CuK_\alpha$

№ п/п	h k l	$d_{hkl}$ , нм	$\theta$ , °	I/I <sub>0</sub> , %
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
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
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 28 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_{2.5}Tm_{2.5}Bi_3$   
 $a = 8.158$ ,  $b = 9.438$ ,  $c = 12.024$  нм. Излучение  $CuK_{\alpha}$

№ п/п	h k l	$d_{hkl}$ , нм	$\theta$ , °	$I/I_0$ , %
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
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
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 29 - Результаты расчета дифрактограммы порошка  $Gd_3Lu_2Bi_3$   
 $a = 8.152$ ,  $b = 9.676$ ,  $c = 12.288$  нм. Излучение  $CuK_\alpha$

№ п/п	h k l	$d_{hkl}$ , нм	$\theta$ , °	$I/I_0$ , %
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
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
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



УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора по

производству

НИПК-ЭЛТО

Бобоев Дж.

2005 г.

## АКТ ИСПЫТАНИЙ

Настоящим актом удостоверяется:

1. В НИПК-ЭЛТО Республики Таджикистана проведено измерение магнитных свойств твердых растворов  $Gd_{4-x}Tb_xSb_3$  ( $x=0,4-3,6$ ), полученных в Институте химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан.
2. Результаты измерений (см. табл.) показали, что магнитные свойства указанных твердых растворов совпадают с данными, полученными в Институте химии им. В.И. Никитина АН РТ. Подтверждено, что значения температур Кюри твердых растворов превышают  $\theta_p$   $Gd_4Sb_3$  и  $Tb_4Sb_3$ .
3. Твердые растворы  $Gd_{4-x}Tb_xSb_3$  ( $x=0,4-3,6$ ) являются перспективными магнитными материалами для практического использования их в области криогенных температур.

Таблица.

Магнитные характеристики твердых растворов  $Gd_{4-x}Tb_xSb_3$   
( $x=0,4-3,6$ )

Твердые растворы	По данным испытаний		По данным Института химии АН РТ	
	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	$\theta_p$ , К	$\chi_m \times 10^6$ при 298 К	$\theta_p$ , К
$Gd_4Sb_3$	122300	238	122291	235
$Gd_{3,6}Tb_{0,4}Sb_3$	150456	242	150463	245
$Gd_{3,2}Tb_{0,8}Sb_3$	189200	258	189156	254
$Gd_{2,8}Tb_{1,2}Sb_3$	216690	260	216682	258
$Gd_{2,4}Tb_{1,6}Sb_3$	275592	262	275615	265
$Gd_2Tb_2Sb_3$	164572	238	164604	240
$Gd_{1,6}Tb_{2,4}Sb_3$	133254	222	133286	226
$Gd_{1,2}Tb_{2,8}Sb_3$	116256	207	116360	210
$Gd_{0,8}Tb_{3,2}Sb_3$	107027	200	106957	198
$Gd_{0,4}Tb_{3,6}Sb_3$	97875	182	98023	184
$Tb_4Sb_3$	95066	173	95087	175

Примечание:  $\chi_m$  -молярная магнитная восприимчивость;  
 $\theta_p$  -парамагнитная температура Кюри.

Настоящий акт составили:

Д.х.н., зам. директора  
по научной работе  
Института химии АН РТ

В.Д. Абулхаев

К.т.н., доцент ТТУ им.  
акад М. Осими

Ю.С. Азизов

Аспирант Института химии  
АН РТ

Х.Х. Назаров

Начальник КТО НИПК-ЭЛТО

Б.Л. Сериков

Начальник ОТК НИПК-ЭЛТО

С.Д. Федяшев

Ведущий инженер КТО НИПК-ЭЛТО

А. Ковалевский

«Утверждаю»

Главный инженер

ЗАО «Сомон-Гачхизот»

ОДИНАЕВ Э.Ш.

» ноября 2016 г.

## АКТ ИСПЫТАНИЙ

Настоящим актом удостоверяется:

Проведено измерение магнитных свойств твердых растворов

Gd<sub>5-x</sub>Tb<sub>x</sub>Bi<sub>3</sub> и Gd<sub>5-x</sub>Dy<sub>x</sub>Bi<sub>3</sub>, x=0.5-4.5, полученных в Институте химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан.

Результаты измерений (см. табл.) показали, что магнитные свойства указанных твердых растворов совпадают с данными, полученными в Институте химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан. Подтверждено, что указанные твердые растворы являются парамагнитными и им свойственны относительно высокие значения парамагнитных температур Кюри.

Твердые растворы Gd<sub>5-x</sub>Tb<sub>x</sub>Bi<sub>3</sub> и Gd<sub>5-x</sub>Dy<sub>x</sub>Bi<sub>3</sub>, x=0.5-4.5, являются перспективными магнитными материалами для практического использования их в области криогенных температур.

Твердые растворы	По данным испытаний, проводимых в ЗАО «Сомон-Гачхизот»		По данным Института химии	
	Молярная магнитная восприимчивость, $\times 10^{-6}$	Парамагнитная температура Кюри, К	Молярная магнитная восприимчивость, $\times 10^{-6}$	Парамагнитная температура Кюри, К
1	2	3	4	5
Gd <sub>4.5</sub> Tb <sub>0.5</sub> Bi <sub>3</sub>	225560	264	225555.5	262
Gd <sub>4</sub> TbBi <sub>3</sub>	127418	230	127424.2	232
Gd <sub>3.5</sub> Tb <sub>1.5</sub> Bi <sub>3</sub>	108698	222	108695.6	220
Gd <sub>3</sub> Tb <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub>	95230	198	95238.2	204
Gd <sub>2.5</sub> Tb <sub>2.5</sub> Bi <sub>3</sub>	81312	193	81300.0	192
Gd <sub>2</sub> Tb <sub>3</sub> Bi <sub>3</sub>	68485	180	68493.2	184
Gd <sub>1.5</sub> Tb <sub>3.5</sub> Bi <sub>3</sub>	63298	176	63291.4	172
GdTb <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	59528	164	59523.8	162
Gd <sub>0.5</sub> Tb <sub>4.5</sub> Bi <sub>3</sub>	52915	156	52910.3	154
Gd <sub>4.5</sub> Dy <sub>0.5</sub> Bi <sub>3</sub>	92810	210	92801.4	208
Gd <sub>4</sub> DyBi <sub>3</sub>	73332	174	73336.2	178
Gd <sub>3.5</sub> Dy <sub>1.5</sub> Bi <sub>3</sub>	65795	167	65789.4	165
Gd <sub>3</sub> Dy <sub>2</sub> Bi <sub>3</sub>	56172	142	56179.9	148
Gd <sub>2.5</sub> Dy <sub>2.5</sub> Bi <sub>3</sub>	51030	146	51020.4	138
Gd <sub>2</sub> Dy <sub>3</sub> Bi <sub>3</sub>	45464	128	45454.5	126
Gd <sub>1.5</sub> Dy <sub>3.5</sub> Bi <sub>3</sub>	40990	112	40983.6	108
GdDy <sub>4</sub> Bi <sub>3</sub>	37868	93	37878.7	95
Gd <sub>0.5</sub> Dy <sub>4.5</sub> Bi <sub>3</sub>	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

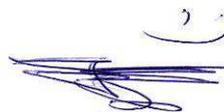
«Утверждаю»  
Директор филиала НИТУ  
«МИСИС» в г. Душанбе  
 Каримов М.Б.  
« 14 » 11 2016

#### Акт подтверждения

Настоящим актом подтверждаем, что результаты исследований магнитных свойств твердых растворов состава  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ) ( $x = 0.4-3.6$ ) систем  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ), полученных в Институте химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан, свидетельствуют о получении новых магнитных материалов с повышенными магнитными свойствами, по сравнению с исходными компонентами  $-Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ).

Указанные магнитные материалы могут быть рекомендованы к использованию в криогенной технике.

Зав. кафедрой металлургии



Нарзиев Б.Ш.

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТИ

## ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Назаров Х.Х.

муаллифи ихтирои *Маҳлулҳои саҳт дар асоси висмутиди гадолийний ва висмутиди тербий*

Ба ихтироъ  
нахустпатенти № ТҶ 671 дода шудааст.

Дорандаи  
нахустпатент Абдулхаев В.Ҷ., Рахимов Х.А., Назаров Х.Х.

Сарзамини Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Абдулхаев В.Ҷ., Рахимов Х.А.

Аввалияти ихтироъ 20.06.2014

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 20.06.2014

Аризаи № 1400898

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

18 февралӣ с. 2015 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент  
эътибор дорад аз 20 июни с. 2014 то 20 июни 2024 с.

Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳукук  
имтиёзҳои ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Курбанов Ҷ.Ҷ.



ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТӢ

## ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Назаров Х.Х.

муаллифи ихтирои *МАҲЛУЛҶОИ САХТ ДАР АСОСИ ВИСМУТИДҶОИ*

*Gd<sub>3</sub>Bi<sub>3</sub> BA Ho<sub>3</sub>Bi<sub>3</sub>*

Ба ихтироъ  
нахустпатенти № ТҶ 788 дода шудааст.

Дорандаи  
нахустпатент Абдулхаев В.Ҷ., Рахимов Х.А., Назаров Х.Х.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Хаммуаллиф(он) Абдулхаев В.Ҷ., Рахимов Х.А.

Аввалияти ихтироъ 04.05.2016

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 04.05.2016

Аризаи № 1601036

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

20 сентябри с. 2016 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент  
эътибор дорад аз 4 май с. 2016 то 4 май с. 2026

Ин гувоҳнома хангоми амалӣ гардонидани ҳукуку  
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузори  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ҷ. Ҷумъахонзода

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ПАТЕНТИ

## ГУВОҲНОМА

Шахрванд Назаров Х.Х.

муаллифи ихтирои *Маҳлули саҳт дар асоси висмутидҳои  $Gd_2Bi_3$  ва  $Dy_2Bi_3$*

Ба ихтироъ  
нахустпатенти № ТҶ 854 дода шудааст.

Дорандаи  
нахустпатент Абулхаев В.Ҷ., Раҳимов Х.А., Назаров Х.Х.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Абулхаев В.Ҷ., Раҳимов Х.А.

Аввалияти ихтироъ 09.03.2017

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 09.03.2017

Аризаи № 1701098

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

2 ноябри с. 2017 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент  
эътибор дорад аз 9 март с. 2017 то 9 март с. 2027

Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку  
имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо кунунгузори  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ҷумъахонзода Ҷ.

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ДАВЛАТИИ  
ПАТЕНТИ

## ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Назаров Х.Х.

муаллифи ихтирои *Маҳдули саҳт дар асоси антимониди гадолиний ва висмутиди празеодим*

Ба ихтироъ № ТҶ 377 мебошад дода шудааст.

Дорандаи нахустпатент Абулхаев В.Ч., Назаров Х.Х., Убайдов С.О.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Хаммуаллиф(он) Абулхаев В.Ч., Убайдов С.О.

Аввалияти ихтироъ 15.07.2010

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 15.07.2010

Аризаи № 1000494

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

2 сентябри с. 2010 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент

эътибор дорад аз 15 июли с. 2010 то 15 июли с. 2020

Ин гувоҳнома хангоми амалӣ гардонидани ҳуқуқи имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ш. Нажмудинов



ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ДАВЛАТИИ  
ПАТЕНТИ

## ГУВОҲНОМА

Шахрванд Назаров Х.Х.

муаллифи ихтирои *Махлули сахт дар асоси антимониди гадолиний ва  
висмутиди неодим*

Ба ихтироъ мебошад  
нахустпатенти № ТҶ 352 дода шудааст.

Дорандаи нахустпатент Абулхаев В.Ч., Ганиев И.Н., Назаров Х.Х., Убайдов С.О.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Хаммуаллиф(он) Абулхаев В.Ч., Ганиев И.Н., Убайдов С.О.

Аввалияти ихтироъ 12.04.2010

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 12.04.2010

Аризаи № 1000446

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

30 юни с. 2010 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент  
этибор дорад аз 12 апрели с. 2010 то 12 апрели с. 2020

Ин гувоҳнома хангоми амали гардонидани ҳукуку  
имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ш. Наҷмудинов

