



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2201658

(22) 06.04.2022

(46) Бюл. 191, 2023

(71)(73) Абулхаев В.Дж. (TJ); Убайдов С.О. (TJ);

Балаев М.А. (TJ)

(72) Абулхаев В.Дж. (TJ); Убайдов С.О. (TJ);

Балаев М.А. (TJ)

(54) **ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СИСТЕМЫ $Gd_4Sb_3 - Tb_4Bi_3$**

(56) 1. Холов Н.Ш, Абулхаев В.Д., Назаров Х.Х., Ганиев И.Н. Магнитные и электрофизические свойства сплавов и соединений системы тербий – висмут //Материалы республиканской научн.-практич. конф. «Инновация-эффективный фактор связи науки с производством». Душанбе.: Деваштич. 2008. С. 292-295.

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

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

2

(57) Изобретение относится к новым химическим соединениям, а именно к твердым растворам на основе антимонида Gd_4Sb_3 и висмутида Tb_4Bi_3 с общей формулой $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$). Они могут быть использованы как магнитные материалы в криогенной технике.

Твердые растворы получают смешиванием порошка антимонида Gd_4Sb_3 и висмутида Tb_4Bi_3 в молярном соотношении (0.9-01):(0.1-0.9). Смесь прессуют в таблетку и проводят ее нагрев до $1773 \pm 50^\circ C$ в вакууме при остаточном давлении $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па с выдержкой в течение 3 ± 0.5 ч.

Твердые растворы кристаллизуются в кубической сингонии типа

анти- Th_3P_4 . Парамагнитная температура Кюри твердых растворов составляет

128-255 К.

1. Изобретение относится к химическим соединениям - к твердым растворам на основе антимонида Gd_4Sb_3 и висмутида Tb_4Bi_3 с общей формулой $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$). Висмутид тербия $-Tb_4Bi_3$ при комнатной температуре является парамагнетиком с парамагнитной температурой Кюри, равной 128 К [1]. Относительную высокую парамагнитную температуру Кюри (235 К) показывает антимонид Gd_4Sb_3 [2]. Указанные соединения изоструктурны и кристаллизуются в кубической структуре типа анти- Th_3P_4 [3]. На основе Gd_4Sb_3 и Tb_4Bi_3 возможно создание новых магнитных материалов с повышенной парамагнитной температурой Кюри.

2. Цель изобретения - синтез на основе антимонида Gd_4Sb_3 и висмутида Tb_4Bi_3 твердых растворов $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) - магнитных материалов, парамагнитная температура Кюри которых была бы выше, чем у Gd_4Sb_3 и Tb_4Bi_3 .

3. Для достижения цели на основе антимонида Gd_4Sb_3 и висмутида Tb_4Bi_3 приготавливают твердые растворы состава $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$).

4. Для получения гомогенных твердых растворов указанных составов порошки антимонида Gd_4Sb_3 и висмутида Tb_4Bi_3 смешивают в стехиометрическом соотношении, (0.9-0.1); (0.1-0.9), прессуют в таблетку и помещают в герметичный молибденовый тигель. Затем тигель с веществом подвергают нагреву в вакуумированной среде (до $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па) от комнатной температуры до 1773 ± 50 °С и при этой температуре выдерживают 3 ± 0.5 ч. После чего печь выключают и тигель с веществом охлаждают до комнатной температуры.

5. Твердые растворы составов $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$)

6. синтезируются при одном и том же температурном и временном режиме, при 1773 ± 50 °С и времени выдержки 3 ± 0.5 ч.

7. Получение твердых растворов иллюстрируется следующими примерами:

8. **Пример 1.** При получении твердого раствора состава $Gd_{3.6}Sb_{2.7}Tb_{0.4}Bi_{0.3}$ в количестве 10 г, в соотношении мольных долей Gd_4Sb_3 и Tb_4Bi_3 как 0.9:0.1, 8.763 г порошка Gd_4Sb_3 смешивают с 1.237 г порошка Tb_4Bi_3 . Затем смесь прессуют в таблетку и

загружают в герметичный тигель из молибдена. Нагрев тигля с таблеткой от комнатной температуры до 1773 ± 50 °С осуществляют в вакууме $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па и выдерживают при этом 3 ± 0.5 ч. После этого печь и тигель с таблеткой охлаждают до комнатной температуры.

9. **Пример 2.** При получении твердого раствора состава $Gd_2Sb_{1.5}Tb_2Bi_{1.5}$ в количестве 15 г, в соотношении мольных долей Gd_4Sb_3 и Tb_4Bi_3 как 0.5:0.5, 5.593 г порошка Gd_4Sb_3 смешивают с 4.407 г порошка Tb_4Bi_3 . Затем смесь прессуют в таблетку и загружают в герметичный тигель из молибдена. Нагрев тигля с таблеткой от комнатной температуры до 1773 ± 50 °С осуществляют в вакууме $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па и выдерживают при этом 3 ± 0.5 ч. После этого печь и тигель с таблеткой охлаждают до комнатной температуры.

10. **Пример 3.** При получении твердого раствора состава $Gd_{0.4}Sb_{0.3}Tb_{3.6}Bi_{2.7}$ в количестве 20 г, в соотношении мольных долей Gd_4Sb_3 и Tb_4Bi_3 как 0.1:0.9, 1.990 г порошка Gd_4Sb_3 смешивают с 18.01 г порошка Tb_4Bi_3 . Затем смесь прессуют в таблетку и загружают в герметичный тигель из молибдена. Нагрев тигля с таблеткой от комнатной температуры до 1773 ± 50 °С осуществляют в вакууме $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па и выдерживают при этом 3 ± 0.5 ч. После этого печь и тигель с таблеткой охлаждают до комнатной температуры.

11. Установлено, что антимонид Gd_4Sb_3 и висмутид Tb_4Bi_3 образуют

12. между собой непрерывный ряд изоструктурных твердых растворов замещения, кристаллизующихся в кубической сингонии типа анти- Th_3P_4 (табл.1.)

13. Из таблицы. 2. видно, что парамагнитная температура Кюри твердых растворов $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) выше температуры Кюри Gd_4Bi_3 и Tb_4Bi_3 . К. При этом наибольшее значение температуры Кюри (255 К) показывает твердый раствор $Gd_{3.6}Sb_{2.7}Tb_{0.4}Bi_{0.3}$.

14. Таким образом, на основе антимонида Gd_4Sb_3 и висмутида Tb_4Bi_3 получены новые магнитные материалы - твердые растворы $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$).

Таблица 1

**Кристаллохимические свойства соединений и твердых растворов
Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y (x= 0.4-3.6; y = 0.3-2.7)**

Твердые растворы	Параметр элементарной ячейки, ±0.0005 нм	Плотность, кг/м ³	
		экспер.	расчет.
Gd ₄ Sb ₃	0.9220	8429	8432
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 ₂ Sb _{1,5} Tb ₂ Bi _{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
Tb ₄ Bi ₃	0.9314	1043	1039

Таблица 2

Магнитные свойства соединений и твердых растворов Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y (x= 0.4-3.6; y = 0.3-2.7) при 298 К

№	Индивидуальные соединения и твердые растворы	Молярная магнитная вос- приимчивость, $\chi_m \cdot 10^6$	Парамагнитная темпера- тура Кюри, θ_p , К
	2	3	4
1.	Gd ₄ Sb ₃	124241.2	235
2.	Gd _{3,6} Sb _{2,7} Tb _{0,4} Bi _{0,3}	184939.5	255
3.	Gd _{3,2} Sb _{2,4} Tb _{0,8} Bi _{0,6}	174002.0	250
4.	Gd _{2,8} Sb _{2,1} Tb _{1,2} Bi _{0,9}	174002.0	228
5.	Gd _{2,4} Sb _{1,8} Tb _{1,6} Bi _{1,2}	87378.6	195
6.	Gd ₂ Sb _{1,5} Tb ₂ Bi _{1,5}	84909.0	187
7.	Gd _{1,6} Sb _{1,2} Tb _{2,4} Bi _{1,8}	83556.0	180
8.	Gd _{1,2} Sb _{0,9} Tb _{2,8} Bi _{2,1}	82432.8	173
9.	Gd _{0,8} Sb _{0,6} Tb _{3,2} Bi _{2,4}	80890.2	165
10.	Gd _{0,4} Sb _{0,3} Tb _{3,6} Bi _{2,7}	79031.6	156
11.	Tb ₄ Bi ₃	74977.0	128

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Твердые растворы на основе антимонида
Gd₄Sb₃ и висмутида Tb₄Bi₃ формулы Gd_{4-x}Sb_{3-y}Tb_xBi_y

(x= 0.4-3.6; y = 0.3-2.7), в качестве магнитных материалов.

Компьютерный набор: Нигораи А.