

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО**Описание изобретения**  
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2201646

(22) 02.03.2022

(46) Бюл. 186, 2022

(71)(73) Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана (ТД)

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

(54) **ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДА  $Gd_4Sb_3$  И ВИСМУТИДА  $Pr_4Bi_3$** 

(57) Изобретение относится к новым химическим соединениям, а именно к твердым растворам на основе антимонида  $Gd_4Sb_3$  и висмутида  $Pr_4Bi_3$  с общей формулой  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-$

2

2.7). Они могут быть использованы как магнитные материалы в криогенной технике.

Твердые растворы получают смешиванием порошка антимонида  $Gd_4Sb_3$  и висмутида  $Pr_4Bi_3$  в молярном соотношении (0.9-0.1):(0.1-0.9). Смесь прессуют в таблетку и проводят ее нагрев до  $1523 \pm 50$  К в вакууме при остаточном давлении  $1.33 \cdot 10^{-2}$  Па с выдержкой в течение  $2 \pm 0.5$  ч.

Твердые растворы кристаллизуются в кубической сингонии типа

анти- $Th_3P_4$ . Парамагнитная температура Кюри твердых растворов составляет 32-198 К.

3

Изобретение относится к химическим соединениям - к твердым растворам на основе антимонида  $Gd_4Sb_3$  и висмутида  $Pr_4Bi_3$  с общей формулой  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ ).

Висмутид празеодима - $Pr_4Bi_3$  при комнатной температуре является парамагнетиком с относительно низкой парамагнитной температурой Кюри, равной 11 К. Относительную высокую парамагнитную температуру Кюри (235 К) показывает антимонид  $Gd_4Sb_3$  [1]. Указанные соединения изоструктурны и кристаллизуются в кубической структуре типа анти- $Th_3P_4$  [2].

На основе  $Gd_4Sb_3$  и  $Pr_4Bi_3$  возможно создание новых магнитных материалов с повышенными парамагнитными температурами Кюри

Цель изобретения - синтез на основе антимонида  $Gd_4Sb_3$  и висмутида  $Pr_4Bi_3$  твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ ) - магнитных материалов, парамагнитная температура Кюри которых была бы существенно выше, чем у  $Pr_4Bi_3$ . Данное изобретение аналогов не имеет.

Для достижения цели на основе антимонида  $Gd_4Sb_3$  и висмутида  $Pr_4Bi_3$  приготавливают твердые растворы состава  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ ).

Для получения гомогенных твердых растворов указанных составов порошки антимонида  $Gd_4Sb_3$  и висмутида  $Pr_4Bi_3$  смешивают в стехиометрическом соотношении, (0.9-0.1): (0.1-0.9), прессуют в таблет-

1282

4

ку 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  $1523 \pm 50^\circ\text{C}$  и при этой температуре выдерживают  $2 \pm 0.5$  ч. После чего печь выключают и тигель с веществом охлаждают до комнатной температуры.

Установлено, что скорость нагрева и охлаждения не играет

существенной роли при синтезе твердых растворов. Существенное значение при синтезе имеют конечная температура синтеза, и время выдержки реакционной смеси при этой температуре. Так, при продолжительности менее двух часов не достигается полной гомогенизации продукта, а продолжительность синтеза более двух часов не имеет смысла, поскольку дальнейшее продолжение времени синтеза не влияет на фазовый состав полученного гомогенного продукта. Синтез при температуре ниже  $1523^\circ\text{C}$  приводит к образованию неомогенного продукта, вследствие неполного взаимодействия  $Gd_4Sb_3$  с  $Pr_4Bi_3$ .

Твердые растворы составов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ ) синтезируются при одном и том же температурном и временном режиме, т.е. при  $1523 \pm 50^\circ\text{C}$  и времени выдержки  $2 \pm 0.5$  ч.

Получение твердых растворов иллюстрируется следующими примерами:

**Пример 1.** При получении твердого раствора состава  $Gd_{2.8}Sb_{2.1}Pr_{1.2}Bi_{0.9}$  в количестве 20 г, в соотношении мольных долей  $Gd_4Sb_3$  и  $Pr_4Bi_3$  как 0.7:0.3, 13.216 г порошка  $Gd_4Sb_3$  смешивают с 6.784 г порошка  $Pr_4Bi_3$ . Затем смесь прессуют в таблетку и загружают в герметичный тигель из молибдена. Нагрев тигля с таблеткой от комнатной температуры до  $1523 \pm 50$  °C осуществляют в вакууме  $1.33 \cdot 10^{-2}$  Па и выдерживают при этом  $2 \pm 0.5$  ч. После этого печь и тигель с таблеткой охлаждают до комнатной температуры.

**Пример 2.** При получении твердого раствора состава  $Gd_{2.4}Sb_{1.8}Pr_{1.6}Bi_{1.2}$  в количестве 20 г, в соотношении мольных долей  $Gd_4Sb_3$  и  $Pr_4Sb_3$  как 0.6:0.4, 11.118 г порошка  $Gd_4Sb_3$  смешивают с 8,8823 г порошка  $Pr_4Bi_3$ . Затем смесь прессуют в таблетку и загружают в герметичный тигель из молибдена. Нагрев тигля с таблеткой от комнатной температуры до  $1523 \pm 50$  °C осуществляют в вакууме  $1.33 \cdot 10^{-2}$  Па и выдерживают при этом  $2 \pm 0.5$  ч. После этого печь и тигель с таблеткой охлаждают до комнатной температуры.

**Пример 3.** При получении твердого раствора состава

$Gd_{0.8}Sb_{0.6}Pr_{3.2}Bi_{2.4}$  в количестве 20 г, в соотношении мольных долей  $Gd_4Sb_3$  и  $Yb_4Bi_3$  как 0.2:0.8, 3.458 г порошка  $Gd_4Sb_3$  смешивают с 16.542 г порошка  $Pr_4Bi_3$ . Затем смесь прессуют в таблетку и

загружают в герметичный тигель из молибдена. Нагрев тигля с таблеткой от комнатной температуры до  $1523 \pm 50$  °C осуществляют в вакууме  $1.33 \cdot 10^{-2}$  Па и выдерживают при этом  $4-2 \pm 0.5$  ч. После этого печь и тигель с таблеткой охлаждают до комнатной температуры.

Установлено, что антимонид  $Gd_4Sb_3$  и висмутид  $Pr_4Bi_3$  образуют

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

Из таблицы. 2. видно, что парамагнитная температура Кюри

твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ ) выше температуры Кюри  $Pr_4Bi_3$  и в интервале 10-90 мол.%  $Pr_4Bi_3$  составляет 32-198 К.

Как видно из данных табл. 2. парамагнитная температура Кюри твердых растворов  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ ) выше температуры Кюри  $Pr_5Bi_3$ . При этом наибольшее значение температуры Кюри (198 К) показывает твердый раствор  $Gd_{3.6}Sb_{2.7}Pr_{0.4}Bi_{0.3}$ .

Таким образом, на основе антимонида  $Gd_4Sb_3$  и висмутада  $Pr_4Bi_3$  получены новые магнитные материалы -твердые растворы  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$

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

**Таблица 1**  
**Кристаллохимические свойства соединений и твердых растворов**  
 **$Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ )**

| Твердые растворы                   | Параметр элементарной ячейки,<br>$\pm 0.0005$ нм | Плотность,<br>кг/м <sup>3</sup> |         |
|------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------|---------|
|                                    |                                                  | экспер.                         | расчет. |
| 1                                  | 2                                                | 3                               | 4       |
| $Gd_4Sb_3$                         | 0.9220                                           | 8429                            | 8432    |
| $Gd_{3.6}Sb_{2.7}Pr_{0.4}Bi_{0.3}$ | 0.9256                                           | 8662                            | 8668    |
| $Gd_{3.2}Sb_{2.4}Pr_{0.8}Bi_{0.6}$ | 0.9298                                           | 8686                            | 8691    |
| 1                                  | 2                                                | 3                               | 4       |
| $Gd_{2.8}Sb_{2.1}Pr_{1.2}Sb_{0.9}$ | 0.9336                                           | 8716                            | 8721    |
| $Gd_{2.4}Sb_{1.8}Pr_{1.6}Bi_{1.2}$ | 0.9380                                           | 8722                            | 8728    |
| $Gd_2Sb_{1.5}Pr_2Bi_{1.5}$         | 0.9420                                           | 8740                            | 8743    |
| $Gd_{1.6}Sb_{1.2}Pr_{2.4}Bi_{1.8}$ | 0.9458                                           | 8744                            | 8750    |
| $Gd_{1.2}Sb_{0.9}Pr_{2.8}Bi_{2.1}$ | 0.9498                                           | 8758                            | 8765    |
| $Gd_{0.8}Sb_{0.6}Pr_{3.2}Bi_{2.4}$ | 0.9542                                           | 8778                            | 8783    |
| $Pr_4Bi_3$                         | 0.9620                                           | 8933                            | 8938    |

**Таблица 2**  
**Магнитные свойства соединений и твердых растворов**  
 **$Gd_{4-x}Sb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x = 0.4-3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ ) при 298 К**

| №  | Индивидуальные соединения и твердые растворы | Молярная магнитная восприимчивость, $\chi_m \cdot 10^6$ | Парамагнитная температура Кюри, $\theta_p$ , К |
|----|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| 1. | $Gd_4Sb_3$                                   | 124241.2                                                | 235                                            |

|     |                                    |         |     |
|-----|------------------------------------|---------|-----|
| 2.  | $Gd_{3.6}Sb_{2.7}Pr_{0.4}Bi_{0.3}$ | 68600   | 198 |
| 3.  | $Gd_{3.2}Sb_{2.4}Pr_{0.8}Bi_{0.6}$ | 52608.2 | 158 |
| 4.  | $Gd_{2.8}Sb_{2.1}Pr_{1.2}Sb_{0.9}$ | 34151   | 139 |
| 5.  | $Gd_{2.4}Sb_{1.8}Pr_{1.6}Bi_{1.2}$ | 26021.5 | 112 |
| 6.  | $Gd_2Sb_{1.5}Pr_2Bi_{1.5}$         | 20200   | 98  |
| 7.  | $Gd_{1.6}Sb_{1.2}Pr_{2.4}Bi_{1.8}$ | 16203.7 | 82  |
| 8.  | $Gd_{1.2}Sb_{0.9}Pr_{2.8}Bi_{2.1}$ | 12110.7 | 69  |
| 9.  | $Gd_{0.8}Sb_{0.6}Gd_{3.2}Bi_{2.4}$ | 10406.5 | 52  |
| 10. | $Gd_{0.4}Bi_{0.3}Pr_{3.6}Bi_{2.7}$ | 7443.6  | 32  |
| 11. | $Pr_4Bi_3$                         | 5261.3  | 11  |

### Источники информации, принятые во внимание при составлении описания изобретения

1. 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.

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

3. Убайдов С.О., Абулхаев В.Д., Холов Н.Ш. Диаграмма состояния и некоторые физические свойства сплавов системы  $Gd_5Sb_3-Pr_5Bi_3$ .//Материалы международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», по-

священной 50-летию химического факультета. Душанбе.: Изд-во ТНУ, 2009. С. 117-118.

4. Убайдов С.О., Абулхаев В.Д., Азизов Ю.С., Магнитные свойства твердых растворов системы  $Gd_4Sb_3-Pr_4Bi_3$ // Материалы республиканской научной конференции: «Проблемы современной координационной химии», посвященной 60-летию член-корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А.А. - Душанбе.: Изд-во ТНУ, 2011. –

С. 16-17.

### Формула изобретения

Твердые растворы на основе антимонида  $Gd_4Sb_3$  и висмута  $Pr_4Bi_3$  формулы  $Gd_4$

$_xSb_{3-y}Pr_xBi_y$  ( $x= 0.4- 3.6$ ;  $y = 0.3-2.7$ ), в качестве магнитных материалов.

Компьютерный набор: Нигораи А.

---

|                                                                                 |       |           |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------|
| Заказ                                                                           | Тираж | Подписное |
| Национальный патентно-информационный центр РТ 734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а |       |           |