



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **368**

(51) **МПК(2006) C 01 F**
17/00; C 01 G 29/00; 30/00

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1000457

(22) 27.04.2010

(46) Бюл.59 (3), 2010

(71) Абулхаев В.Ч. (ТJ); Ганиев И.Н. (ТJ); Балаев М.А. (ТJ); Холов Н.Ш. (ТJ).

(72) Абулхаев В.Ч. (ТJ); Ганиев И.Н. (ТJ); Балаев М.А. (ТJ); Холов Н.Ш. (ТJ).

(73) Абулхаев В.Ч. (ТJ); Ганиев И.Н. (ТJ); Балаев М.А. (ТJ); Холов Н.Ш. (ТJ).

(54) **ТВЕРДЫЙ РАСТВОР НА ОСНОВЕ
ВИСМУТИДА ГАДОЛИНИЯ И АНТИМО-
НИДА ПРАЗЕОДИМА**

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

(57) Изобретение относится к химическим соединениям, а именно к твердым растворам на основе висмутида Gd_4Bi_3 и антимонида Pr_4Sb_3 с общей формулой $\text{Gd}_{4-x}\text{Bi}_{3-y}\text{Pr}_x\text{Sb}_y$ где $(x=0.4-3.6; y=0.3-2.7)$. которые могут быть использованы как магнитные материалы в криогенной технике.

Изобретение относится к химическим соединениям, к твердым растворам на основе висмута Gd_4Bi_3 и антимонида Pr_4Sb_3 с общей формулой $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Pr_xSb_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$).

Антимонид празеодима $-Pr_4Sb_3$ при комнатной температуре является парамагнетиком с относительно низкой парамагнитной температурой Кюри, равной 25 К.

Среди изоструктурных соединений редкоземельных элементов с сурьмой и висмутом, наиболее высокую парамагнитную температуру Кюри (340-364 К) показывает Gd_4Bi_3 [1, 2]. На основе Gd_4Bi_3 и Pr_4Sb_3 возможно создание новых магнитных материалов с повышенными парамагнитными температурами Кюри.

Данное изобретение аналогов не имеет.

Цель изобретения - синтез на основе висмута Gd_4Bi_3 и антимонида Pr_4Sb_3 твердых растворов $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Pr_xSb_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) - магнитных материалов, парамагнитная температура Кюри которых была бы существенно выше, чем у Pr_4Sb_3 .

Для достижения цели на основе висмута Gd_4Bi_3 и антимонида Pr_4Sb_3 приготавливают твердые растворы состава $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Pr_xSb_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$).

Для получения гомогенных твердых растворов указанных составов порошки висмута Gd_4Bi_3 и антимонида Pr_4Sb_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 $1400 \pm 50^\circ C$ и при этой температуре выдерживают 2-4 ч. После этого 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 2 ч. не достигается полной гомогенизации продукта, а продолжительность синтеза более 4 ч. не имеет смысла, поскольку дальнейшее продолжение времени синтеза не влияет на фазовый состав полученного гомогенного продукта. Синтез при температуре ниже $1350^\circ C$ приводит к образованию негомогенного продукта, вследствие неполного взаимодействия Gd_4Bi_3 с Pr_4Sb_3 .

Твердые растворы составов $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Pr_xSb_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) синтезируются при одном и том же температурном и временном режиме, т.е. при $1400 \pm 50^\circ C$ и времени выдержки 2-4 ч.

Получение твердых растворов иллюстрируется следующими примерами:

Пример 1. При получении твердого раствора состава $Gd_{3.2}Bi_{2.4}Pr_{0.8}Sb_{0.6}$ в количестве 10 г, в соотношении мольных долей Gd_4Bi_3 и Pr_4Sb_3 как 0.8:0.2, 8.440 г порошка Gd_4Bi_3 смешивают с 1.560 г порошка Pr_4Sb_3 . Затем смесь прессуют в таблетку и загружают в герметичный тигель из молибдена. Нагрев тигля с таблеткой от комнатной температуры до $1400 \pm 50^\circ C$ осуществляют в вакууме $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па и выдерживают при этом 2-4 ч. После этого печь и тигель с таблеткой охлаждают до комнатной температуры.

Пример 2. При получении твердого раствора состава $Gd_{1.6}Bi_{1.2}Pr_{2.4}Sb_{1.8}$ в количестве 15 г, в соотношении мольных долей Gd_4Bi_3 и Pr_4Sb_3 как 0.4:0.6, 7.111 г порошка Gd_4Bi_3 смешивают с 7.889 г порошка Pr_4Sb_3 . Затем смесь прессуют в таблетку и загружают в герметичный тигель из молибдена. Нагрев тигля с таблеткой от комнатной температуры до $1400 \pm 50^\circ C$ осуществляют в вакууме $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па и выдерживают при этом 2-4 ч. После этого печь и тигель с таблеткой охлаждают до комнатной температуры.

Пример 3. При получении твердого раствора состава $Gd_2Bi_{1.5}Pr_2Sb_{1.5}$ в количестве 25 г, в соотношении мольных долей Gd_4Bi_3 и Pr_4Sb_3 как 0.5:0.5, 14.371 г порошка Gd_4Bi_3 смешивают с 10.629 г порошка Pr_4Sb_3 . Затем смесь прессуют в таблетку и загружают в герметичный тигель из молибдена. Нагрев тигля с таблеткой от комнатной температуры до $1400 \pm 50^\circ C$ осуществляют в вакууме $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па и выдерживают при этом 2-4 ч. После этого печь и тигель с таблеткой охлаждают до комнатной температуры.

Установлено, что висмутид Gd_4Bi_3 и антимонид Pr_4Sb_3 образуют между собой непрерывный ряд изоструктурных твердых растворов замещения, кристаллизующихся в кубической сингонии типа NaCl (табл.1.)

Из таблицы. 2. видно, что парамагнитная температура Кюри твердых растворов $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Pr_xSb_y$ ($x = 0.4-3.6$; $y = 0.3-2.7$) выше температуры Кюри Pr_4Sb_3 и в интервале 10-90 мол.% Pr_4Sb_3 составляет 25-238 К.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Твердый раствор на основе висмута га-
долиния и антимонида празеодима формулы

$Gd_{4-x}Bi_{3-y}Pr_xSb_y$ где $(x=0.4-3.6; y=0.3-2.7)$ в каче-
стве магнитного материала.

Компьютерный набор: Назарова Дж.Д.

Заказ

Тираж

Подписное

Национальный патентно-информационный центр РТ
734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а.

Таблица 1

Кристаллохимические свойства соединений и твердых растворов
 $Gd_{4-x}Bi_{3-y}Pr_xSb_y$ ($x=0.4-3.6$; $y=0.3-2.7$)

№	Индивидуальные соединения и твердые растворы	Содержание висмута и антимонида, мол. %		Параметр элементарной ячейки а, нм	Плотность, кг/м ³	Микротвердость, МПа
		Gd ₄ Bi ₃	Pr ₄ Sb ₃			
1.	Gd ₄ Bi ₃	100		0.9382	10159	3600
2.	Gd _{3.6} Bi _{2.7} Pr _{0.4} Sb _{0.3}	90	10	0.9379	9901	4200
3.	Gd _{3.2} Bi _{2.4} Pr _{0.8} Sb _{0.6}	80	20	0.9378	9640	4600
4.	Gd _{2.8} Bi _{2.1} Pr _{1.2} Sb _{0.9}	70	30	0.9376	9381	4800
5.	Gd _{2.4} Bi _{1.8} Pr _{1.6} Sb _{1.2}	60	40	0.9374	9122	5000
6.	Gd ₂ Bi _{1.5} Pr ₂ Sb _{1.5}	50	50	0.9372	8863	4750
7.	Gd _{1.6} Bi _{1.2} Pr _{2.4} Sb _{1.8}	40	60	0.9370	8602	4560
8.	Gd _{1.2} Bi _{0.9} Pr _{2.8} Sb _{2.1}	30	70	0.9369	8341	4500
9.	Gd _{0.8} Bi _{0.6} Pr _{3.2} Sb _{2.4}	20	80	0.9367	8080	4450
10.	Gd _{0.4} Bi _{0.3} Pr _{3.6} Sb _{2.7}	10	90	0.9365	7820	4400
11.	Pr ₄ Sb ₃		100	0.9362	7561	4150

Таблица 2

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

№	Индивидуальные соединения и твердые растворы	Молярная магнитная восприимчивость, $\chi_m \cdot 10^6$	Парамагнитная температура Кюри, θ_p , К	Эффективный магнитный момент, $\mu_B \times 10^{24}$
1.	Gd_4Bi_3	117878.8	364	73.45
2.	$Gd_{3.6}Bi_{2.7}Pr_{0.4}Sb_{0.3}$	106681.6	238	66.75
3.	$Gd_{3.2}Bi_{2.4}Pr_{0.8}Sb_{0.6}$	57127.8	176	69.46
4.	$Gd_{2.8}Bi_{2.1}Pr_{1.2}Sb_{0.9}$	41667.6	154	67.60
5.	$Gd_{2.4}Bi_{1.8}Pr_{1.6}Sb_{1.2}$	35122.0	134	63.15
6.	$Gd_2Bi_{1.5}Pr_2Sb_{1.5}$	23379.8	120	53.69
7.	$Gd_{1.6}Bi_{1.2}Pr_{2.4}Sb_{1.8}$	17625.8	108	48.22
8.	$Gd_{1.2}Bi_{0.9}Pr_{2.8}Sb_{2.1}$	10277.8	96	38.02
9.	$Gd_{0.8}Bi_{0.6}Pr_{3.2}Sb_{2.4}$	9148.2	82	35.79
10.	$Gd_{0.4}Bi_{0.3}Pr_{3.6}Sb_{2.7}$	7461.3	68	34.49
11.	Pr_4Sb_3	5825.4	25	33.20