

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В.И. НИКИТИНА**

На правах рукописи

КАБГОВ ХАМДАМ БОБОМУРОДОВИЧ

**СИНТЕЗ, РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ, СВОЙСТВА
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ФАЗ ЦИНТЛЯ**

02.00.01- неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

**НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:
ДОКТОР ХИМИЧЕСКИХ НАУК,
ЗАСЛУЖЕННЫЙ
ДЕЯТЕЛЬ НАУКИ И ТЕХНИКИ РТ
АБДУСАЛЯМОВА МАХСУДА
НЕГМАТУЛЛАЕВНА**

Душанбе – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА I (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ) ...	10
1.1 Термоэлектрические материалы ...	10
1.2 Фононное стекло - электронный кристалл	15
1.3 Фазы Цинтля	15
1.3.1 Переходные металлы фаз Цинтля	19
1.3.2 Фазы Цинтля: структурный тип $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ состава 14:1:11	20
1.3.3 Электрические и тепловые свойства $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов	21
1.3.4 Магнитные свойства $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов	34
1.3.5 Фазы Цинтля: структурный тип CaAl_2Si_2 состава 1:2:2	39
1.4 Заключение по литературному обзору и постановке задач	40
ГЛАВА II АППАРАТУРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	42
2.1 Аппаратура и методика проведения исследования кинетики окисления синтезированных материалов	42
2.2 Установка для измерения калориметрического растворения	44
2.2.1 Техника заполнения калориметрических ампул	48
2.2.2 Статистическая обработка результатов калориметрических измерений	49
2.3 Аппаратура для измерения температур плавления	50
2.4 Аппаратура для проведения исследований термического расширения образцов	52
ГЛАВА III РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ	54
3.1 Рост монокристаллов и их характеристика	54

3.2	Микрозондовое исследование монокристаллов	55
3.2.1	Микрозондовый анализ твердого раствора с иттрием	56
3.2.2.	Микрозондовый анализ твердого раствора с гадолинием	57
3.2.3	Микрозондовый анализ твердого раствора с диспрозием	58
3.2.4	Микрозондовый анализ твердого раствора с празеодимом	59
3.3	Рост кристаллов и характеристика твердых растворов	
	$\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$ ($x=0.1-0.9$)	60
3.3.1	Микрозондовый анализ твердого раствора $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$	63
3.4	Синтез и характеристика индивидуальных соединений фаз Цинтля	64
3.4.1	Соединения состава 1:2:2	64
3.4.2	Соединения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$	65
3.5	Рентгеноструктурное исследование	67
3.5.1	Структурное изучение: фазовый состав и параметры решетки твердого раствора $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$	68
3.5.2	Рентгеноструктурный анализ твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$	71
3.5.3	Рентгеноструктурный анализ твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$	73
3.5.4	Рентгеноструктурный анализ соединений $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$	76
3.5.5	Структурное изучение: фазовый состав и параметры решетки твердого раствора $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$	80
3.5.6	Рентгеноструктурный анализ индивидуальных соединений	82
ГЛАВА IV ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ		85
4.1	Термическая стабильность	86
4.1.1	Термические характеристики образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$	87
4.1.2	Термические характеристики образцов	88

$\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$	
4.1.3 Термические характеристики образцов	
$\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$	88
4.1.4 Термические характеристики образцов	
$\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$	89
4.1.5 Термические характеристики образцов	
$\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$	89
4.1.6 Термические характеристики индивидуальных соединений	90
4.2 Термическое расширение твердых растворов и индивидуальных соединений	91
4.2.1 Термическое расширение твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$	91
4.2.2 Термическое расширение твердых растворов	
$\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$	93
4.2.3 Термическое расширение твердых растворов	
$\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$	94
4.2.4 Термическое расширение твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$	94
4.2.5 Термическое расширение твердых растворов	
$\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$	95
4.2.6 Термическое расширение твердых растворов индивидуальных соединений	96
4.3 Кинетика окисления твердых растворов и индивидуальных соединений	97
4.3.1 Кинетика окисления твердых растворов типа	
$\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$	97
4.3.2 Кинетика окисления твердых растворов типа	
$\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$	100
4.3.3 Кинетика окисления твердых растворов типа	
$\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$	102
4.3.4 Кинетика окисления твердых растворов типа	

$\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$	104
4.3.5 Исследование кинетики окисления индивидуальных соединений	107
4.4 Калориметрическое исследование твердых растворов и индивидуальных соединений	109
4.4.1 Калориметрическое исследование твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$	109
4.4.2 Калориметрическое исследование твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$	110
4.4.3 Калориметрическое исследование твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$	111
4.4.4 Калориметрическое исследование твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$	112
4.4.5 Калориметрическое исследование индивидуальных соединений	112
Заключение	114
Выводы	117
ЛИТЕРАТУРА	119

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время в мире в основном пользуются энергией, получаемой при переработке нефти, газа и углей. Поскольку запасы ископаемого топлива истощаются, возникает вопрос об освоении новых (альтернативных) источников энергии.

В этом направлении очень интересными являются твёрдые растворы и соединения редкоземельных элементов (РЗЭ).

Диссертационная работа посвящена решению актуальной задачи поиска новых термоэлектрических материалов - синтез и комплексное изучение свойств $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, а также соединений в системе $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln – Pr, Y, Gd, Dy; $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$, которые интересны еще как магнитные материалы, а также, синтезу новых соединений, представляющих собой фазы Цинтля, перспективных как новые термоэлектрические материалы.

Цель и задачи работы. Установление оптимальных условий синтеза, роста монокристаллов и исследования свойств термоэлектрических материалов на основе фаз Цинтля, имеющих уникальные электрические, магнитные, тепловые и термические свойства.

Основные положения, выносимые на защиту:

- определение условий синтеза и роста монокристаллов для твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln- Pr, Y, Gd, Dy; $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$, и соединений состава YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 и $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$;

- результаты микрозондового и рентгеноструктурного анализа, определение параметров решёток, типа кристаллической решётки и зависимость их от химического состава;

- определение коэффициента термического расширения, расчет температуры Дебая и измерение температуры плавления,

- результаты исследования окисления полученных материалов, определение величин истинной скорости окисления и энергии активации;

- результаты калориметрического растворения при определении энтальпий полученных кристаллов.

Поставленная цель достигнута решением следующих задач:

1. Разработать метод и определить наилучшие условия для синтеза и роста монокристаллов, индивидуальных соединений, которые определялись методами рентгеноструктурных и микрозондовых исследований.

2. Найти температуры плавления, термического расширения, расчет температуры Дебая для синтезированных материалов.

3. Изучить процессы окисления полученных материалов кислородом воздуха, найти зависимость кинетических параметров окисления.

4. Методом калориметрии растворения определить значения энтальпии растворения твердых растворов в исследуемых материалах.

Научная новизна:

- впервые синтезированы твёрдые растворы типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln –Pr, Y, Gd, Dy; $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$, определены параметры решётки и структура (тетрагональная) синтезированных веществ. При микрозондовых исследованиях установлено, что в структуру $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ РЗЭ входят только при $x \approx 0.46-0.50$ и никель при $x \approx 0.01-0.03$.

- различными методами синтезированы соединения YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 и $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$;

- изучен процесс плавления полученных кристаллов и показано при помощи термического метода, что твёрдые растворы плавятся инконгруэнтно при высоких температурах;

- определена температура Дебая для многокомпонентных систем и индивидуальных соединений, определены коэффициенты термического расширения;

- установлена истинная скорость окисления и энергия активации $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ и индивидуальных соединений;

- исследован процесс растворения методом калориметрии, в смеси кислот, найдены теплоты растворения;

- полученные данные расширяют понятия фаз Цинтля. Фазы Цинтля устанавливают связь между ионными соединениями и интерметаллидами.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Интерес к термоэлектрическим материалам нового поколения главным образом связан с использованием для перевода отбросного тепла, например в машинах, на космических станциях, в электрическую, для прямого преобразования теплового излучения солнца в электроэнергию.

В лаборатории «Jet Propulsion laboratory» проходят исследования по использованию полученных в диссертации материалов в электрических генераторах (Калифорния, Девис. США).

Установленные данные по химическим и физическим свойствам будут справочными и войдут в банк термодинамических величин как данные по материаловедению полупроводников. Результаты работы можно использовать в учебном процессе в курсе лекций по материаловедению полупроводников.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных данных подтверждается использованием современных методов синтеза и методик анализа. Для идентификации полученных материалов были использованы: рентгеноструктурный метод, метод микрозонда и микроструктурный анализ.

Основные положения диссертации доложены на:

в девятой международной теплофизической школе (6-11 октября 2014 г., Душанбе); Нумановских чтениях (2014 г., 2015 г., 2016 г., Душанбе); Smart Materials and Surfaces International conference (March 23-25 2016, Incheon, Korea); XIII International Conference on Crystals Chemistry of Intermetallic Compounds (IMC-X) (25-29 September 2016, Lviv).

Публикации. Результаты работы опубликованы в 12 научных изданиях, из которых 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации.

Вклад автора работы, заключается в анализе научной литературы по теме диссертации, поиске и использовании экспериментальных методов и расчетных методов при решении поставленных задач для достижения цели работы, в анализе и обобщении результатов исследований, в соавторстве, подготовке публикаций, формулировке и обобщении выводов диссертации.

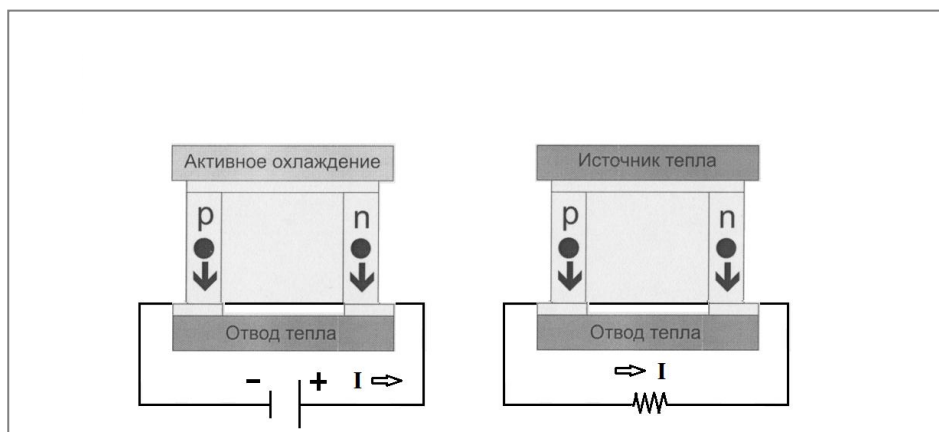
Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, имеет четыре главы, выводы и список использованной литературы. Работа состоит из 134 страниц компьютерного набора, 126 иллюстрированных рисунков и 41 таблицы. Список литературы включает 149 наименований

ГЛАВА 1

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Термоэлектрические материалы

В настоящее время 80% энергии получают от сгорания ископаемого топлива: нефть уголь, газ [1]. В связи с ростом потребности человечества в энергии возникает вопрос о разработке нетрадиционных источников энергии. Один из них поиск новых термоэлектрических материалов. Термоэлектричество есть превращение тепловой энергии в электрическую и обратно. Это находится в основе материалов для получения энергии из тепла и охлаждения под действием электричества (рисунок 1.1).



Добротность:

$$ZN = NS^2/k\rho$$

T – абсолютная температура,

S – коэффициент Зеебека,

k – теплопроводность,

ρ – электрическое сопротивление

А

Современные материалы:

На основе Bi_2Te_3 с добавлением
Ge, Sb, Pb, I, ...

$ZT \approx 0.9$ при 300 К

Легированные сплавы Si/Ge

$ZT \approx 0.6$ при 1000 К

Б

Рисунок 1.1 - Принцип работы простейшего термоэлектрического прибора [1].

А- блок для охлаждения, Б – блок для генерации тока.

Связь между электрическим током и теплотой была впервые установлена Зеебеком в 1823 году, но на протяжении длительного времени представляла лишь теоретический интерес. Преобразование тепловой

энергии в электрическую и электрической в тепловую является основой термоэлектричества. Термоэлектрическое устройство (рисунок 1.1) полупроводникового типа (n и p – тип). Ток, проходящий от n-полупроводника к p-полупроводнику уносит заряды от места контакта по закону Пелтье, заряды уносят тепло и охлаждают место контакта (рисунок 1.1А).

При нагревании места контакта в цепи возникает электрический ток, в результате упорядоченного движения носителей зарядов (рисунок 1.1 Б).

Такие устройства объединяют в группы, собранные последовательно в цепь, эффективность работы такой сборки зависит от добротности термоэлектрического материала [1].

Академик А.Ф. Иоффе предсказал в середине 20-го века, что эффективные термоэлектрические материалы для термоэлектрического охлаждения и термоэлектрической генерации тока (I) нужно искать среди полуметаллов и полупроводников [2]. Благодаря прогнозу А.Ф. Иоффе была найдена целая группа термоэлектрических преобразователей на основе данных теллуридов свинца и висмута, которые оказались эффективны для производства и превращения энергии.

Рассмотрим опубликованные экспериментальные данные по термоэлектрическим материалам [3]:

1. Основу материала для термоэлектрических систем представляют теллур, висмут, сурьма, селен и кадмий. Они применяются в создании термоэлектрических генераторов.

2. Современное развитие материалов для термоэлектрических преобразований идёт по пути создания сплавов с большим количеством допирующих добавок.

Создание современных эффективных преобразователей идет по следующим направлениям:

1. Изготовление новых материалов путем легирования состава.
2. Изменение технологии изготовления.

Эффективность термоэлектрических материалов зависит от коэффициента добротности: $ZT = TS^2 \cdot \sigma / \kappa$, где T - абсолютная температура, S - коэффициент Зеебека, κ - теплопроводность, σ - электропроводность. Фактором мощности определяется эффективность транспорта носителей заряда, который равен $TS^2 \cdot \sigma$. Максимальный фактор мощности у легированных полупроводников с концентрацией носителя заряда 10^{19} - 10^{20} см^{-3} [4].

Это связано с тем, что, несмотря на низкую электропроводность по сравнению с металлами, у полупроводников высокие значения коэффициента Зеебека, а теоретические расчеты показывают, что для достижения $ZT=1$ коэффициент Зеебека должен быть не ниже $157 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ [4].

Несмотря на низкую электропроводность, полупроводники имеют высокие значения коэффициента Зеебека. Расчеты показывают, что для повышения коэффициента добротности $ZT=1$ коэффициент Зеебека должен быть не ниже $157 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ [4].

Основной чертой этих материалов является высокая электропроводность и низкая теплопроводность. Для термоэлектрических материалов эти свойства сопутствуют друг другу, так как хороший проводник одновременно проводит тепло, нагревая место контакта, а плохой проводник электричества нагревается из-за сопротивления и тепло рассеивается.

Общую теплопроводность полупроводников можно разделить на решеточную и электронную с помощью закона Видемана-Франца, приняв для числа Лоренца $L_0 = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{ом} / \text{К}^2$. Электронная составляющая связана с электропроводностью соотношением $\kappa_e = L_0 \cdot \sigma T$. Решеточная составляющая теплопроводности связана с квантовыми колебаниями решетки - фононами, а электронная связана с электропроводностью, чем и вызвано увеличение

теплопроводности с ростом электропроводности. Решёточную теплопроводность уменьшают рассеянием фононов путем увеличения массы атомов, изменением фазовых границ и изменением неоднородности. Термоэлектрические материалы могут быть эффективны при теплопроводимости от $2\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ и ниже.

Принятая классификации термоэлектрических материалов: низкотемпературные, среднетемпературные и высокотемпературные [3].

1. Для низкотемпературных интервал работы 100-600 К. При этой температуре испарение примесей и основного вещества, окисление и диффузия идут медленно. Исходными веществами для низкотемпературных материалов используются Sb, Bi, Te, Se.

2. Для среднетемпературных материалов интервал работы 600-1000 К. Исходным веществом для среднетемпературных материалов является PbTe, PbSe, GeTe.

3. Для высокотемпературных возникают жёсткие условия: летучесть и окисляемость примесей, рост давления паров, растворимость и диффузия легирующих добавок и т.д. Самая изученная система Ge-Si образует ряд твердых растворов с температурой плавления от 1230 К (Ge) до 1693 К (Si).

Применения термоэлектрических материалов для охлаждения сильно ограничено по двум причинам:

1. Современные термоэлектрические материалы не работают при температуре меньше 160 К, это не позволяет использовать их совместно со сверхпроводящими элементами, что затрудняет развитие электроники на сверхпроводящих элементах.

2. Коэффициенты добротности применяемых материалов не превышают 1. Для достижения эффективности термоэлектрического устройства необходимо значение $ZT=3$ [4]. Такие установки вытеснят компрессорные холодильные агрегаты.

Одной из приоритетных задач является поиск новых материалов, которые могли бы работать при высоких температурах. В будущем термоэлектрические преобразователи должны найти применение для перевода тепла, выделяемого машинами в электроэнергию. Тепло, отводимое от двигателя автомобиля, будет преобразовываться в электроэнергию. Ожидают, что эта энергия, отведённая от двигателя автомобиля, будет использована для питания оборудования (фары, и др.), что сэкономит 20-25% горючего [1]. Эффективность термоэлектрических материалов зависит от свойств используемых веществ, поэтому, новые направления поиска термоэлектрических материалов являются приоритетом для науки и техники [5].

Как видно на рисунке 1.2 к коммерческим материалам относятся теллуриды висмута и свинца. Термоэлектрические свойства чистых теллуридов не представляют особого значения. Так для теллуридов висмута, полученных разными методами, найдено $ZT \approx 0.6$. Допинирование этих веществ позволило получить термоэлектрические материалы с высокими значениями ZT [5-8]. Интересными среди традиционных термоэлектрических материалов являются сплавы системы Si-Ge, представляющие собой твердые растворы типа Si_xGe_{1-x} [1]. Сплавы системы Ge-Si применяются в основном при высоких температурах и отсюда предъявляются особые требования при выборе допинирующих добавок: 1- допинированные сплавы должны иметь высокую химическую устойчивость при $T \leq 1200K$; 2- диаметр атомов не должен быть большим, чтобы не нарушать алмазоподобную структуру.

При легировании увеличивалась термо-эдс, но значения выше $ZT=0.6$ не были получены.

Еще одно направление поиска новых материалов связано с конструированием коррелированных элементов и полупроводниковых элементов с высокими значениями коэффициента Зеебека, на основе интерметаллидов содержащих f- элементы [9].

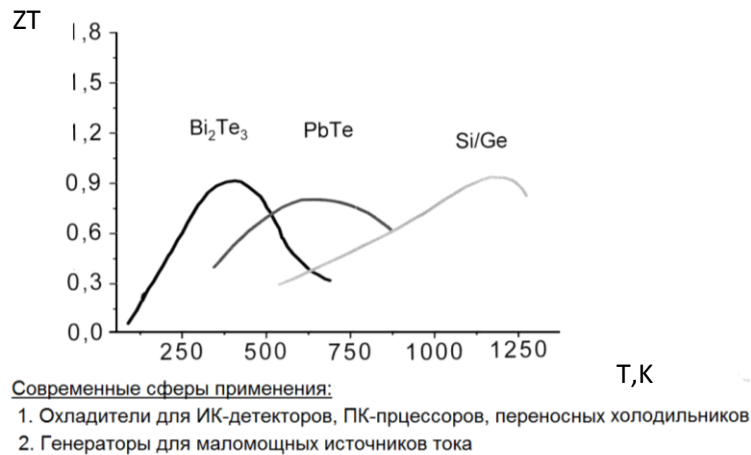


Рисунок 1.2 - Коммерческие материалы и диапазон их работы [4].

1.2 Фононное стекло - электронный кристалл

Новый взгляд на поиск термоэлектрических материалов появился в 1995 г. Слейк выдвинул теорию, получившую название «Фононное стекло» электронный кристалл. (ФСЭК). Он рассматривал вещество проводящее электричество как кристаллический проводник и проводящее тепло как стекло [10]. В этих веществах молекулы или атомы слабо связаны и способны колебаться или вращаться в пределах ограниченного объема. Они используются для снижения теплопроводности, но одновременно это не влияет на электропроводимость, она определяется ковалентно- связанным каркасом [4].

Первыми объектами исследования в рамках модели ФСЭК были наполненные скуттерудиты и полупроводниковые клатраты [11-13]. Большинство этих соединений относятся к фазам Цинтля.

1.3 Фазы Цинтля

Термин «Фаза Цинтля» появился в честь ученого Эдуарда Цинтля. Цинтль жил с 1898-1941 гг. и за это время внес большой вклад в химию синтеза неорганических соединений [14]. Он синтезировал и исследовал

соединения щелочных металлов с элементами главных групп Периодической системы. Пользуясь методом рентгеноструктурного анализа он выявил их характеристики как интерметаллические и солеобразные. Основная часть, состоящая из катионов, анионов или поли анионов подчиняется правилам валентности и является интерметаллидами.

Используя метод потенциометрического титрования Цинтл установил существования полианионов типа As_3^{3-} , As_5^{3-} , As_7^{3-} , Sn_9^{4-} , Pb_7^{4-} . Он выделил эти полуанионы и определил их структуру [14]. Профессор Ф. Лавес [15], после смерти Цинтля, предложил называть подобные интерметаллические соединения *фазами Цинтля*.

Фаза Цинтля - это двойные и тройные соединения щелочных и щелочноземельных металлов, имеющих катионную подрешётку, анионная подрешётка - атомы элементов 13-15 групп Периодической системы [16].

Непереходные элементы 13-15 группы стремятся к завершению электронной конфигурации решетки. В двойных соединениях образовавших катионы **A** и непереходные элементы 13-15 группы **Z**, электронный октет элемента **Z** образуется за счет передачи электронов от катиона **A**, и образования двух электронных гомоядерных связей **Z-Z** и локализующих электронных пар атома **Z**. Это называется - *концепция Цинтля* [16].

По классификации Неспера соединения, которые имеют определённые свойства [17] относятся к фазам Цинтля:

1. Существует соотношение между локальным электронным окружением атомов и химическим составом. $N = an_A + zn_Z = Z(a/zn_A + n_Z)$, где n_A , n_Z – число валентных электронов у нейтральных атомов **A** и **Z**. Отсюда следует, что $N_Z = (a/z)n_A + n_Z$ представляет собой среднее число валентных электронов на один анион, а количество контактов **Z-Z** описывается как $b_Z = 8 - N_Z$.

2. Фазы Цинтля свойство полупроводников.

3. Фазы Цинтля свойство диамагнетиков.

Это справедливо для соединений, которые обладают свойствами полупроводников. Отличие фаз Цинтля в том, что для завершения электронного октета используются электроны от всех элементов, входящих в это соединение, но распределяются они только в анионной подрешётке. Катионы особой роли в ковалентной структуре фаз Цинтля не имеют. Концепция псевдоатомов [18], предложенная Клеммом для отрицательно заряженных атомов элементов [$Z^{(anA/z)}$], где (n_A - число валентных электронов у нейтрального атома A в соединении $A_z Z_z$).

По этой концепции такие анионы должны проявлять структурные характеристики, типичные для изоэлектронного ему элемента. Если среднее количество валентных электронов на один атом (N_Z) представляет собой нецелое число, то для описания наблюдаемого координационного окружения необходимо использовать набор псевдоатомов Клемма с целочисленными формальными степенями окисления.

Объединение подхода Клемма и принципов Цинтля в настоящее время называется *концепция Цинтля-Клемма*. Например соединение, относящееся к фазам Цинтля, которое было получено и исследовано Цинтлем является соединение $NaTl$ [14].

Сумма валентных электронов составляет $n = n_{Na} + n_{Tl} = 1 + 3 = 4 = N_{Tl}$, это значит для достижения электронного октета каждый атом Tl должен образовывать $b_{Tl} = 8 - N_{Tl} = 4$ гомоядерную связь. На рисунке 1.3 видно, что каждый атом талия образует 4 связи с расположенными тетраэдрическими соседями. Возникающая в анионной подрешётке электронная конфигурация псевдоатомов талия Tl^{1-} повторяет конфигурацию атомов углерода в структуре алмаза (рисунок 1.3)

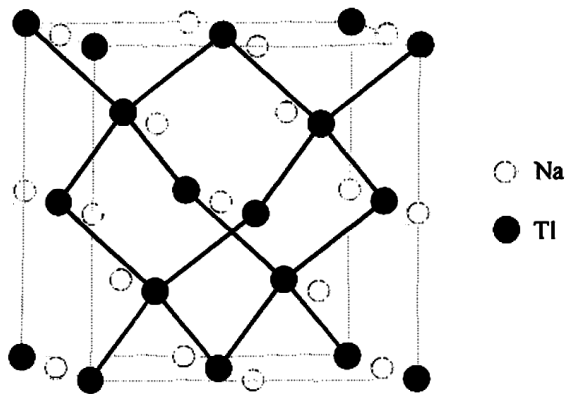


Рисунок 1.3 - Кристаллическая решетка **NaPt**.

Приведённое выше определение фаз Цинтля в настоящее время требует углубления. К фазам Цинтля относится группа фаз, которая наблюдается для элементов 13-14 групп, кроме этого, соединения переходных элементов и f-элементы. В концепции Цинтля были успешно представлены некоторые пниктиды и сульфиды переходных металлов.

При синтезе тройных соединений [11] было представлено, что существует огромное количество возможных комбинаций элементов. Понятие фаз Цинтля сильно расширено и в них включили сложные фазы.

Среди многокомпонентных соединений, относящихся к фазам Цинтля и представляющих интерес как перспективные термоэлектрические материалы, считаются клатраты [11-13].

Клатраты представляет собой объёмный трехмерный каркас. В полостях каркасов находятся дискретные (иногда одномерно-бесконечные) атомы, ионы или молекулы. Клатрат представляет собой ковалентно связанный каркас «хозяин», внутри каркаса расположены атомы «гости» [11]. Термин «Клатрат» используется и в расширенном смысле. К этому семейству относят соединения с трехмерной (решетчатые клатраты), двухмерной (слоистые клатраты или интерклатраты), и «нуль»-мерной (молекулярные клатраты) структурой хозяина [13]. В виде примера можно представить соединения включений в графит, имеющие слоистые структуры и

комплексные соединения краун-эфиров с щёлочноземельными и щелочными элементами.

Кристаллическая решётка «хозяина» может существовать только в присутствии «гостя». Стабилизация каркаса «хозяина» требует заполнения хотя бы некоторой части полостей. Таким образом получение клатратов возможно совместной кристаллизацией «гостя» и «хозяина». Частицы заключённого в матрицу «хозяина» обычно не могут ее покинуть.

Термин «клатрат», который предложил Г. Пауэлл в 1948 г. [19] означает «от лат. clathratus—защищённый решёткой».

Примеры: $\text{Cs}_8[\text{Sn}_{44}]$, $\text{Na}_8[\text{Si}_{46}]$, $\text{Sr}_8[\text{Zn}_4\text{Sn}_{42}]$, $\text{Eu}_8[\text{Ga}_8\text{Ge}_{36}]$, $\text{Na}_{14}[\text{Si}_{136}]$, $\text{Ba}_6[\text{Ge}_{25}]$, $[\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}]\text{Br}_8$.

Клатраты относятся к фазам Цинтля, например, в тетраэдрическом каркасе $\text{Cs}_8[\text{Sn}_{44}]$: 8Sn^{-1} , 36Sn^0 , катионы 8Cs^{-1} , $\sum=0$.

1.3.1 Переходные и редкоземельные металлы фаз Цинтля

Солеобразный характер фаз Цинтля часто приводит к высоким температурам плавления, низкой проводимости. Фазы Цинтля переходных металлов являются перспективными термоэлектрическими материалами [20-36].

Среди фаз Цинтля редкоземельных элементов новыми являются соединения $\text{Eu}_{11}\text{Sb}_{10}$, $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$. Эти фазы описаны как структура содержащая 44Eu^{2+} , 44Yb^{2+} катионов с двумя площадками $[\text{Sb}_4]^{4-}$ восемь $[\text{Sb}_4]^{4-}$ и в гантелеобразном виде 16Sb^{3-} анионов (рисунок 1.4) [37].

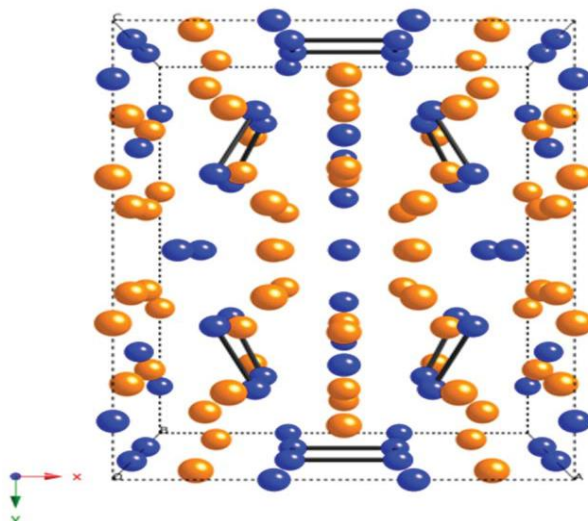
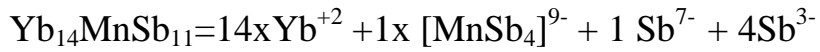


Рисунок 1.4 - Структура $A_{11}Sb_{10}$, (A- Ca, Eu, Yb).

Обозначения: золотистые - кальций или европий или иттербий,
синие - сурьма.

1.3.2 Фазы Цинтля: структурный тип $Yb_{14}MnSb_{11}$ состава 14:1:11

Одним из первых сложных соединений переходных металлов, синтезируемых как фазы Цинтля был $Ca_{14}AlSb_{11}$, который кристаллизуется в тетрагональной структуре [38, 39]. Несмотря на то, что Ca и Yb находятся далеко друг от друга в периодической таблице, они очень похожи и имеют почти одинаковые размеры. Благодаря этим свойствам в 1998 г. был синтезирован $Yb_{14}MnSb_{11}$ [40]. Это соединение изоструктурное фазам Цинтля $Ca_{14}AlSb_{11}$ кристаллизуется тетрагонально. Надо отметить, что хотя синтезировались разные классы фаз Цинтля, которые предполагались как материалы для термоэлектричества, но они слабо исследовались с этих позиций. $Yb_{14}MnSb_{11}$ является одной из первых признанных фаз с превосходными термоэлектрическими свойствами [41]. Он является высокотемпературным термоэлектрическим материалом и ферромагнитным полупроводником с фермионным действием. [42]. Рентгено-электронные и магнитные измерения показали, что марганец и иттербий имеют степень окисления +2 [41]. Эта структура имеет четырнадцать Yb^{+2} катионов, четыре Sb^{3-} анионов, один линейный Sb^{7-} поли-анион и один $[MnSb_4]^{9-}$ тетраэдр:



Кристаллическая решетка представлена на рисунке 1.5.

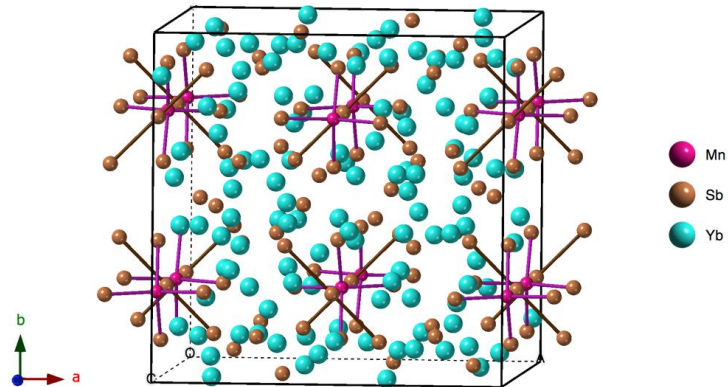


Рисунок 1.5 - Кристаллическая структура $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

Обозначения: голубые - Yb^{+2} -катионы, оранжевые - сурьма, малиновые - катионы марганца.

1.3.3 Электрические и тепловые свойства $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов

Были изучены тепловые, магнитные и электрические свойства соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (рисунки 1.6, 1.7) [43].

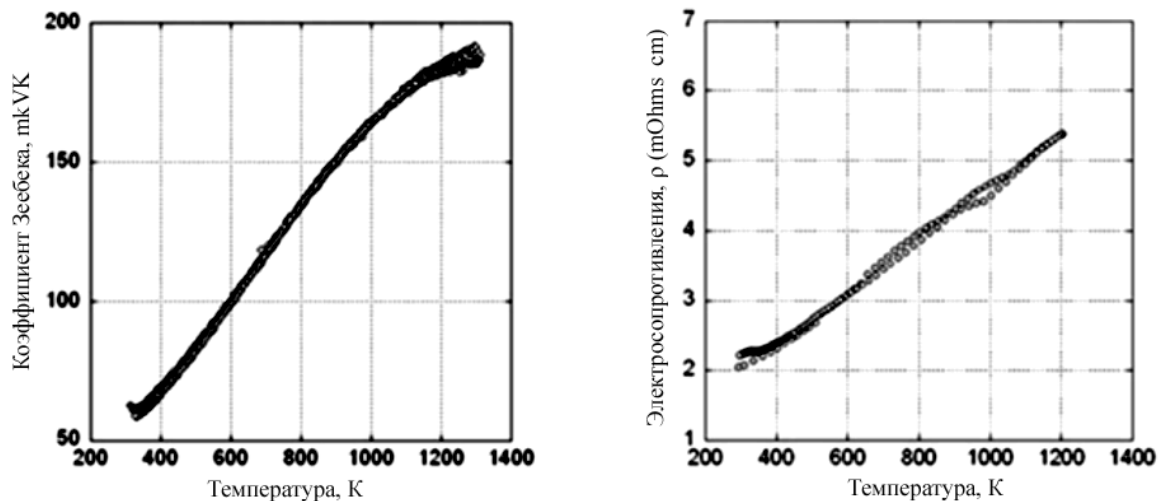


Рисунок 1.6 - Зависимость коэффициента Зеебека и электросопротивления $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ от температуры.

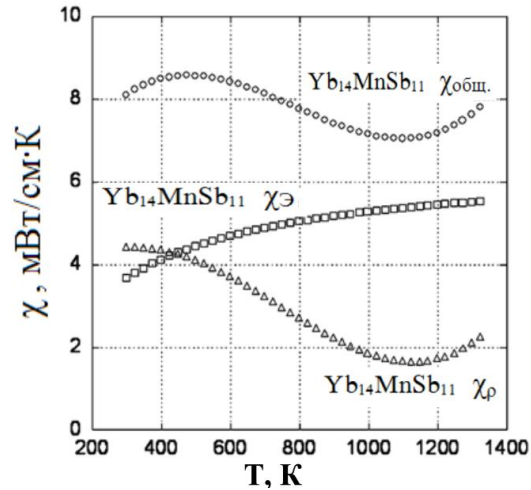


Рисунок 1.7 - Зависимость общей, электронной и решеточной теплопроводности от температуры $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

По электрическим свойствам это соединение является полуметаллом или узкозонным полупроводником, но его термо-эдс остается высокой (50-200 мкВ K^{-1}). Общий заряд атомов сурьмы равен 19, поэтому в соединении остаются некомпенсированные носители заряда, с концентрацией $1.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Имеет невысокую теплопроводность ($8 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}$ при 300 K), это характерно для кристаллической структуры с объемом $\approx 6300 \text{ \AA}^3$. Это соединение на основе фаз Цинтля является эффективным термоэлектрическим материалом [44-47].

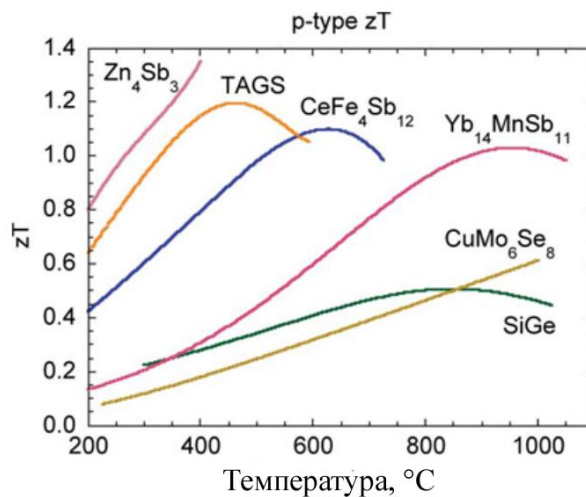


Рисунок 1.8 – Зависимость коэффициента добротности zT от температуры для разных классов термоэлектрических материалов [1].

При синтезе твердых растворов из элементов методом порошковой металлургии были получены образцы с избытком марганца, что способствовало улучшению эффективности $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ как термоэлектрического материала [48].

На рисунках 1.9-1.12 приведены электрофизические данные для $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_x\text{Sb}_{11}$, полученных из элементов.

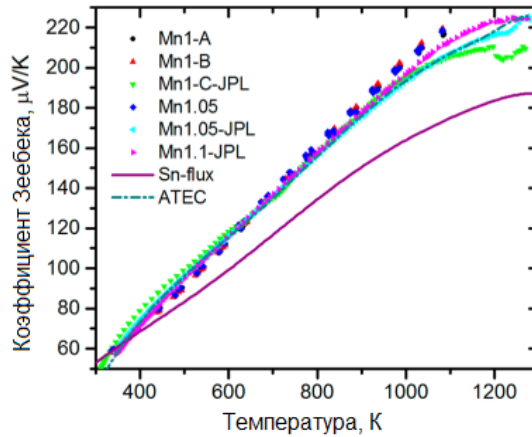


Рисунок 1.9 - Зависимость коэффициента Зеебека $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_x\text{Sb}_{11}$ ($x=1.0; 1.05; 1.10$) от температуры.

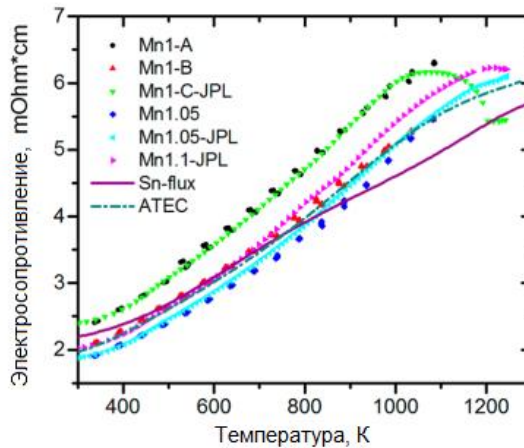


Рисунок 1.10 - Зависимость электросопротивления $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_x\text{Sb}_{11}$ ($x=1.0; 1.05; 1.10$) от температуры.

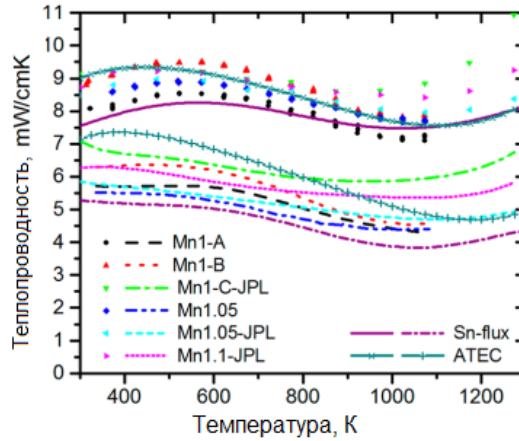


Рисунок 1.11 - Зависимость теплопроводности $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_x\text{Sb}_{11}$ ($x=1.0; 1.05; 1.10$) от температуры. Обозначения: сплошные линии – общая теплопроводность, прерывистая - решеточная теплопроводность.

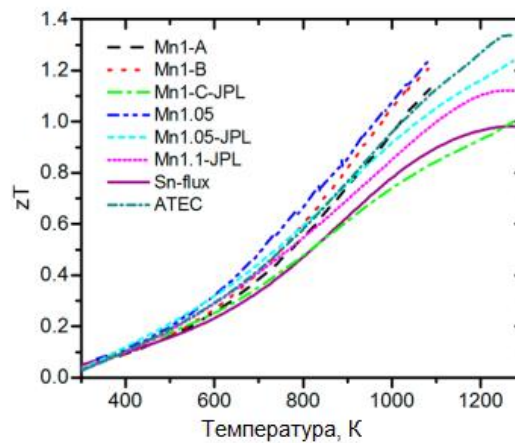


Рисунок 1.12 - Зависимость ZT $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_x\text{Sb}_{11}$ ($x=1.0; 1.05; 1.10$) от температуры.

Для изменения коэффициента Зеебека (увеличения) была проведена замена части иттербия лантаном $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$ [49]. Размер Ln^{3+} - 0.103 нм, а Yb^{2+} - 0.102 нм, предел растворимости лантана 0.4-0.7. При допинировании церием $\text{Yb}_{14-x}\text{Ce}_x\text{MnSb}_{11}$ было измерено электросопротивление для составов $x=0.056$ и $x=0.42$. Оба образца показывают металлическую проводимость и резкое уменьшение сопротивления ниже температуры магнитного упорядочения, причем образец $x=0.42$ показывал более высокое электросопротивление, чем образец $x=0.056$ [50].

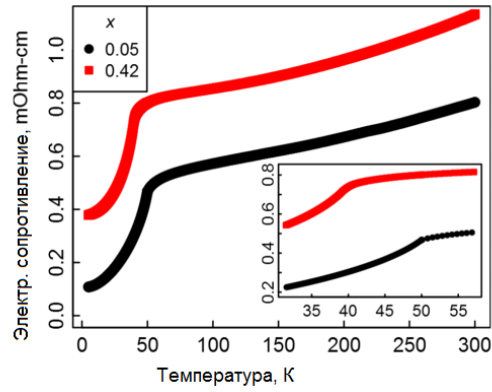


Рисунок 1.13 - Зависимость электросопротивления $\text{Yb}_{14-x}\text{Ce}_x\text{MnSb}_{11}$ от температуры.

Твердые растворы $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{MnSb}_{11}$, синтезированные методом порошковой металлургии, были исследованы в широком температурном интервале. Были измерены их электрофизические и тепловые свойства (рисунки 1.14 - 1.16) [51].

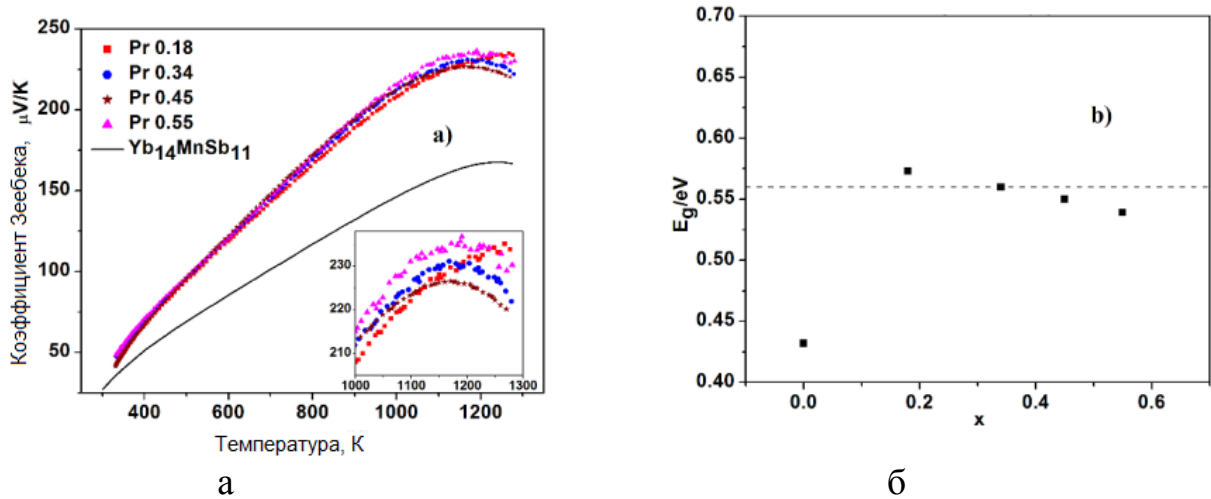


Рисунок 1.14 - Зависимость коэффициент Зебека от температуры(а) и ширины запрещенной зоны от состава (б).

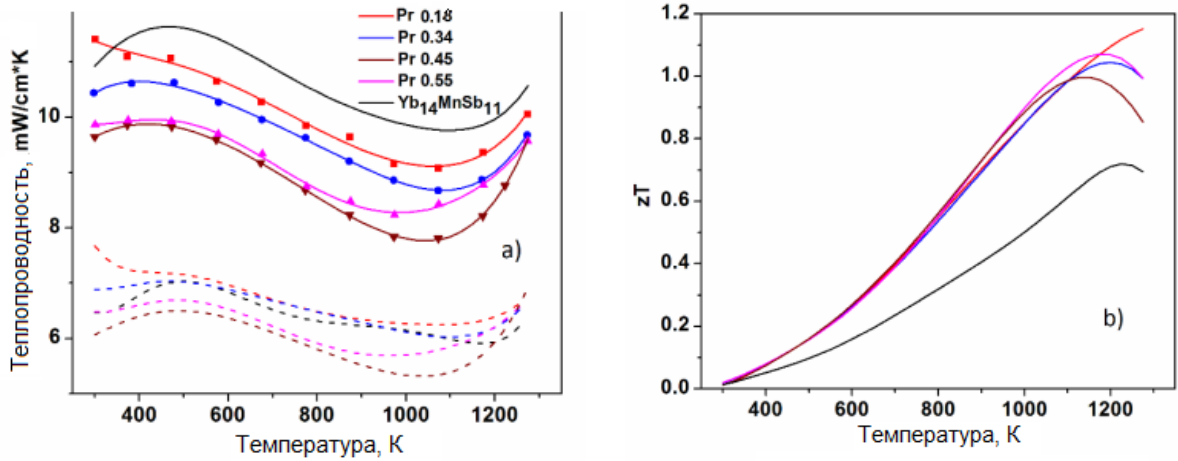


Рисунок 1.15 - Зависимость теплопроводности (а) и коэффициента добротности (б) от температуры.

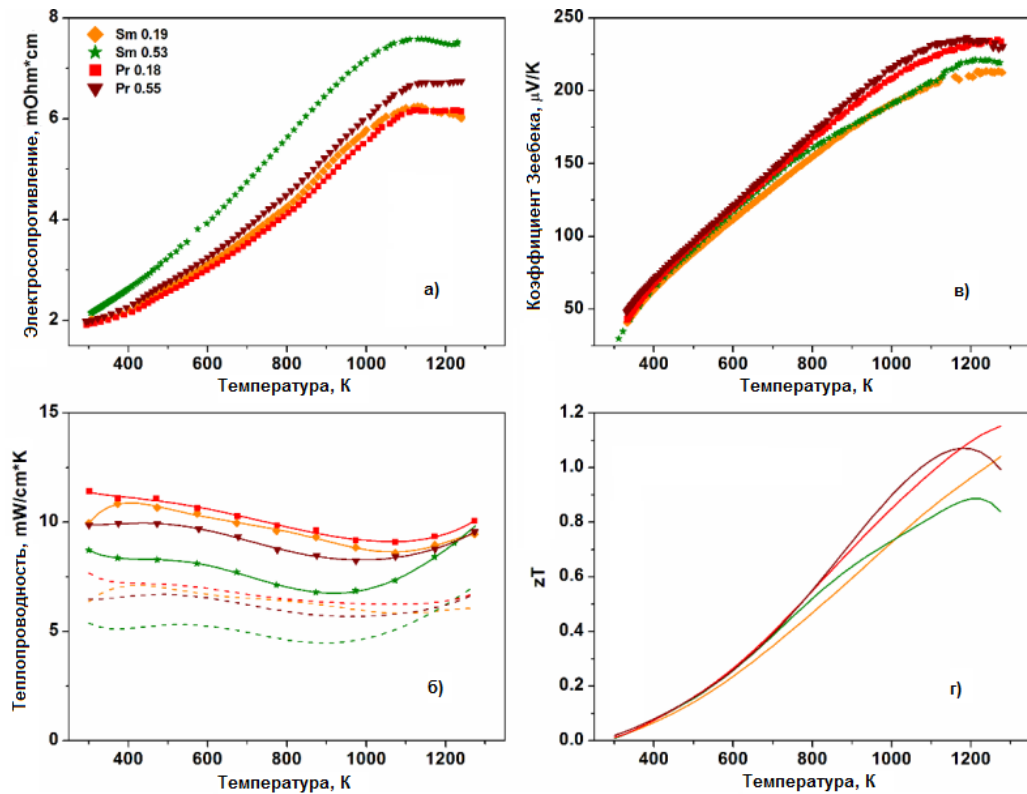


Рисунок 1.16 - Зависимость электросопротивления (а), теплопроводности (б), коэффициента Зеебека (в), коэффициента добротности (г) от температуры.

Допинированные празеодимом образцы имеют меньшее электросопротивление чем допинированные лантаном и большее, чем

допинированные кальцием. Теплопроводность ниже, чем у лантан-допинированных образцов.

Наибольшее значение zT найдено для состава $Yb_{13.82}Pr_{0.18}Mn_{1.01}Sb_{10.99}$ при 1275 К $ZT=1.2$, а для состава $Yb_{13.8}Sm_{0.19}Mn_{1.00}Sb_{11.02}$ $ZT=1$.

После частичной замены иттербия тулием было измерено электросопротивление для составов $x=0.05-0.7$ [52]. Данные электрического сопротивления для состава 0.05-0.4 приведены на рисунке 1.17. Из данного рисунка видно: приведённые образцы имеют металлическую проводимость, при температуре перехода от парамагнитного к ферромагнитному упорядочению имеется скачок. С ростом содержания тулия сопротивление растёт, достигая максимума при $x=0.3$ при 300К.

Минимальное сопротивление было при $x=0.4$. Для достоверности результатов, проведены измерения на нескольких кристаллах этого состава и они подтвердили получение результаты.

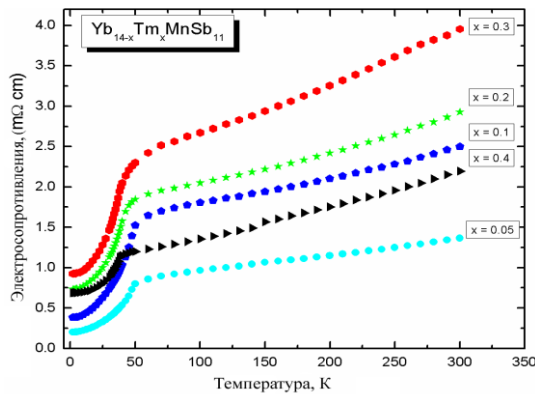


Рисунок 1.17 - Зависимость электрического сопротивления от температуры ($x=0.05$ -бирюзовые круги; 0.1-голубые прямоугольники; 0.2- зеленные звездочки; 0.3- красные шестиугольники; 0.4- черные треугольники; цвета в режиме онлайн).

При содержании тулия $x=0.4$ были построены графики зависимости коэффициента Зеебека (а) от температуры, электросопротивления от температуры (в) и рассчитаны концентрации носителей (с). По сравнению с $Yb_{14}MnSb_{11}$ электрическое сопротивление образцов увеличивается. На

рисунке 1.18 (с) изображена концентрация носителя при двух разных температурах в связи с электрическим удельным сопротивлением и коэффициент Зеебека. Коэффициенты носителя при температуре $T=300\text{K}$ указаны закрашенными символами, при этой температуре коэффициент носителя растет относительно содержания тулия. Допинирование скандием, иттрием [53] и лутецием [54] показало незначительное изменение $ZT=1.05$. С целью увеличения концентрации носителя тока было проведено допирование алюминием $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$ [55]. С увеличением x увеличивается коэффициент Зеебека и электросопротивление, добротность растет и достигает максимума при составах в диапазоне между $x=0.8$ и $x=0.6$ и коэффициент $ZT=1.3$ при 1200K (рисунок 1.19). Допирование германием уменьшило коэффициент добротности до $ZT=0.75$ [56].

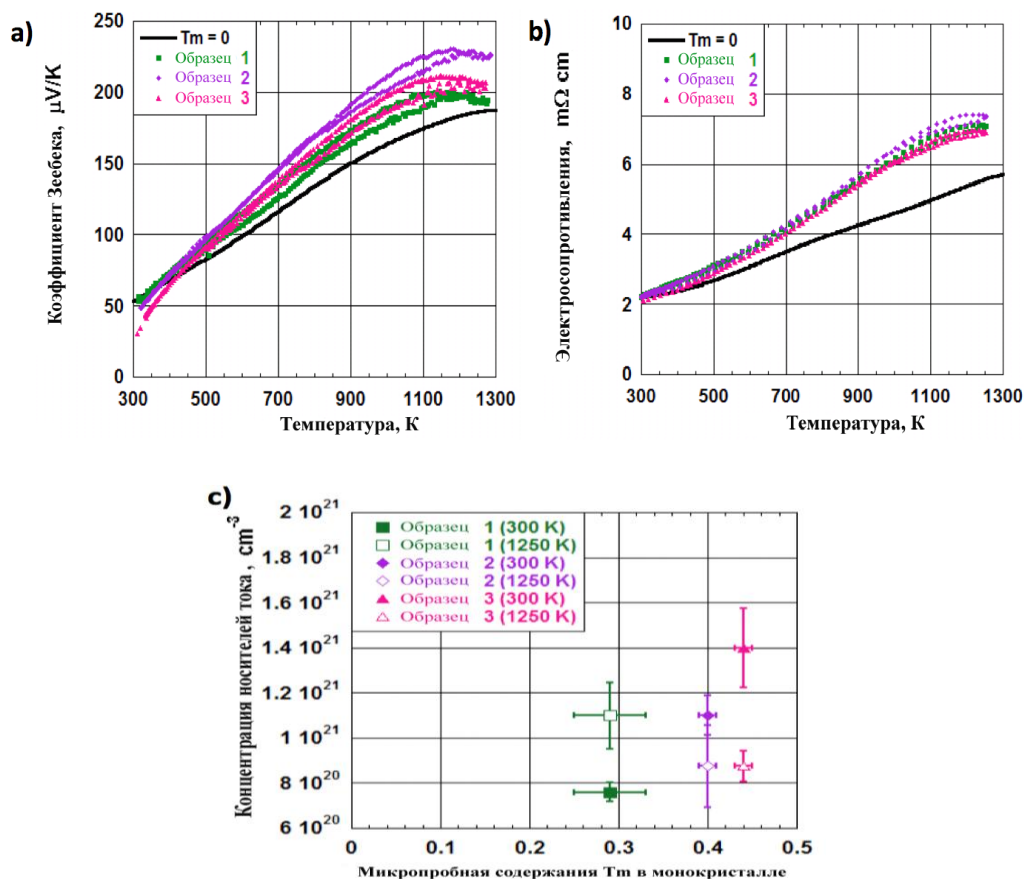


Рисунок 1.18 - Зависимость коэффициента Зеебека (а), электросопротивления (в) и концентрации носителей тока (с) от температуры.

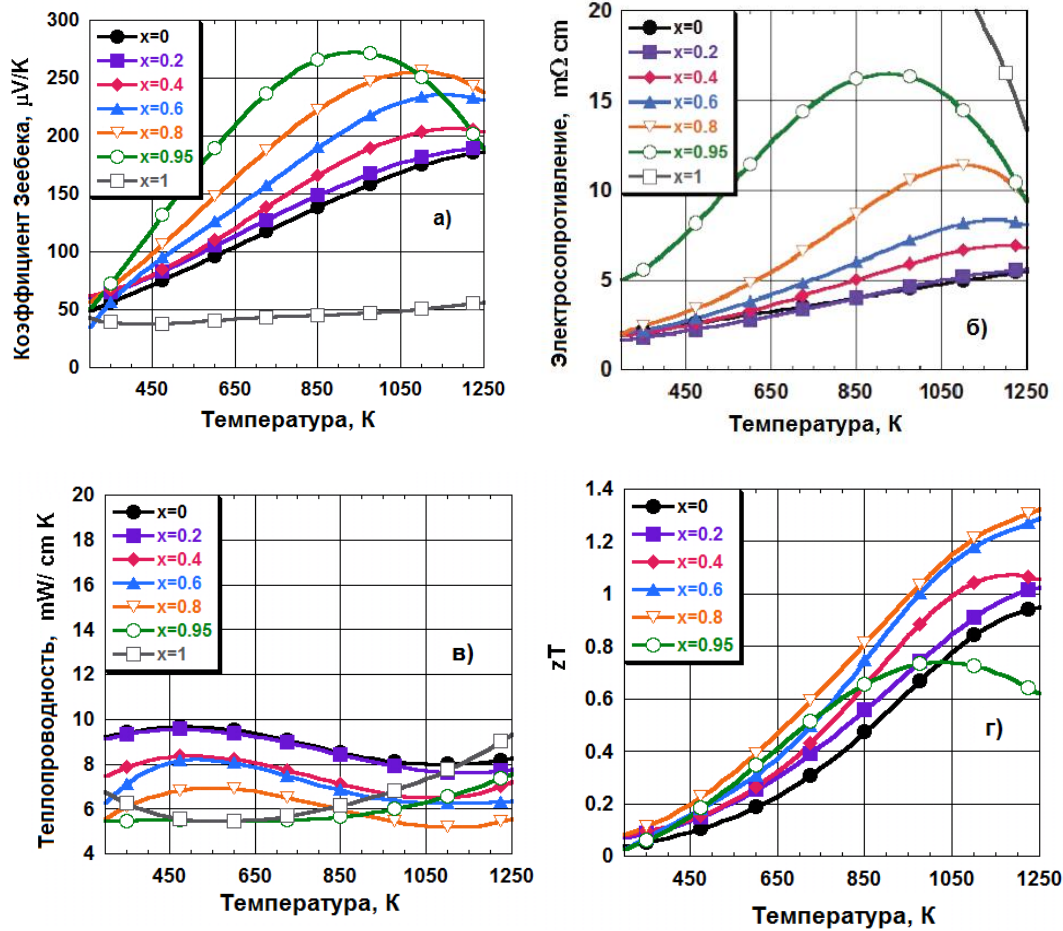


Рисунок 1.19 - Зависимость коэффициента Зеебека (а), электросопротивления (б), теплопроводности (в), коэффициента добротности (г) $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$ от температуры.

Было проведено допирование теллуrom- $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ [57]. Графики зависимости сопротивления от температуры для $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ твёрдых растворов приведены на рисунках 1.20, 1.21.

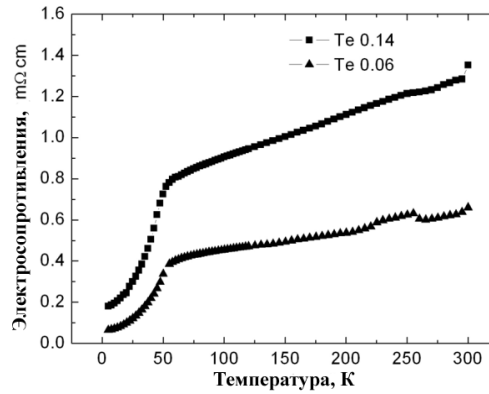


Рисунок 1.20 - Зависимость электрического сопротивления от температуры ($T < 300$ К.) $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ для кристаллов состава $x=0.06$ и $x=0.14$

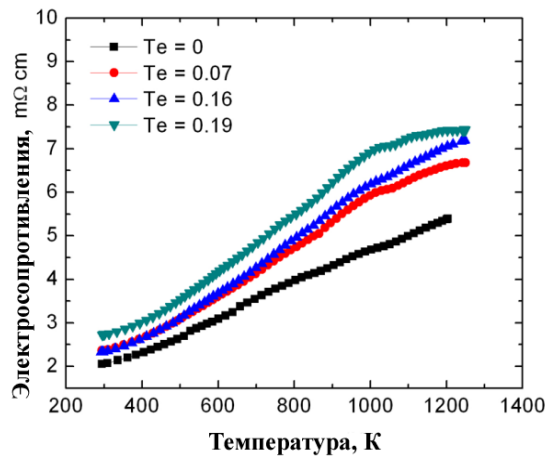


Рисунок 1.21 - Зависимость электрического сопротивления от температуры ($T=300$ К.) $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ для кристаллов состава $x=0.07$, $x=0.16$ и $x=0.19$

Удельное сопротивление линейно падает при снижении температуры. Зависимость электрического сопротивления от температуры типично для депонированных полупроводников. Для всех измеренных температур удельное сопротивление $\text{Yb}_{13.8}\text{Mn}_{1.03}\text{Sb}_{11}\text{Te}_{0.06}$ ниже, чем у $\text{Yb}_{13.82}\text{Mn}_{1.02}\text{Sb}_{11.02}\text{Te}_{0.14}$. Это позволяет предложить, что депонирование теллуrom добавляет электроны, значит, сопротивление растет при росте содержания теллура. Коэффициент Зеебека и удельное сопротивление в зависимости от температуры были измерены также на образцах полученных прессованием (рисунок 1.22). Значение электрического сопротивления для

прессованных образцов выше, чем для монокристаллов (рисунок 1.21). У прессованных образцов электросопротивление при росте температуры растет, причем растет с повышением содержания туллия. Коэффициент Зеебека изменяется по тому же принципу, что удельное сопротивление. Депонирование образцов теллуrom в $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ ($x=0.07; 0.16; 0.19$) показывает максимальное значение коэффициента Зеебека около 1200 К. Это немного меньше чем $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ при 1275 К. Теплопроводность твердых растворов с тулием близка к теплопроводности $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (рисунок 1.23).

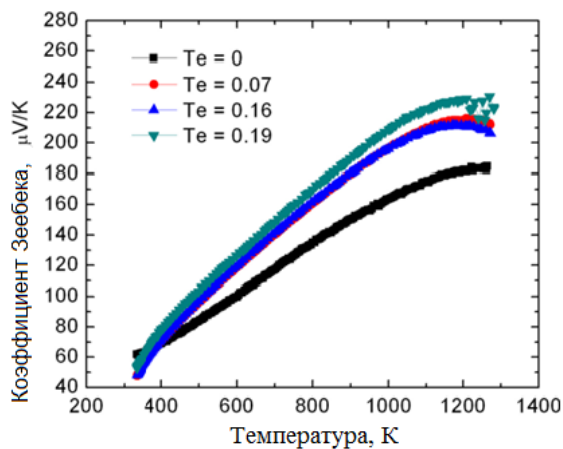


Рисунок 1.22 - Зависимость коэффициента Зеебека от температуры для прессованных образцов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ при составе $x=0; 0.07; 0.164; 0.19$.

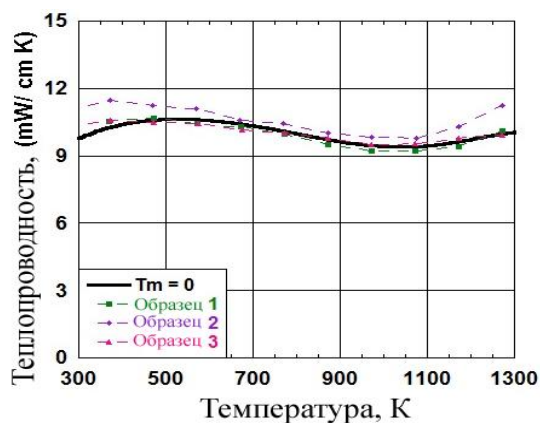


Рисунок 1.23 - Зависимость теплопроводности $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ (1- $Tm=0.3$; 2- $Tm=0.5$; 3- $Tm=0.7$) от температуры.

На рисунке 1.24 и 1.25 изображены графики зависимости коэффициента мощности от температуры и коэффициента добротности от температуры.

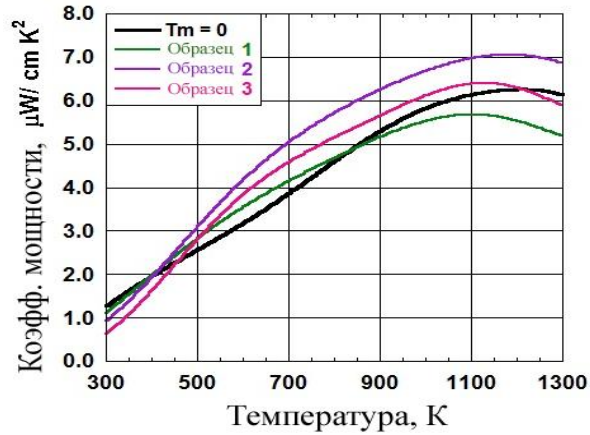


Рисунок 1.24 - Зависимость коэффициента мощности от температуры.

Обозначения: 1-Tm-0.3; 2-Tm-0.5; 3- Tm-0.7

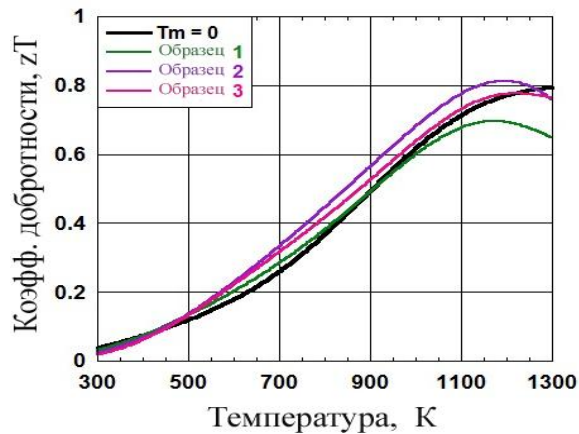


Рисунок 1.25 - Зависимость коэффициента добротности zГ от температуры (1-Tm-0.3; 2-Tm-0.5; 3- Tm-0.7).

Общая теплопроводность твёрдых растворов в зависимости от температуры $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ ($x=0; 0.07; 0.16; 0.19$) изображена на рисунке 1.26.

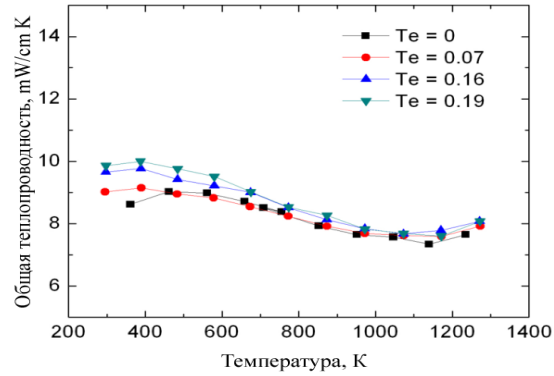


Рисунок 1.26 - Зависимость общей теплопроводности $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ от температуры.

На рисунке 1.27 приведена зависимость коэффициента добротности (zT) от температуры.

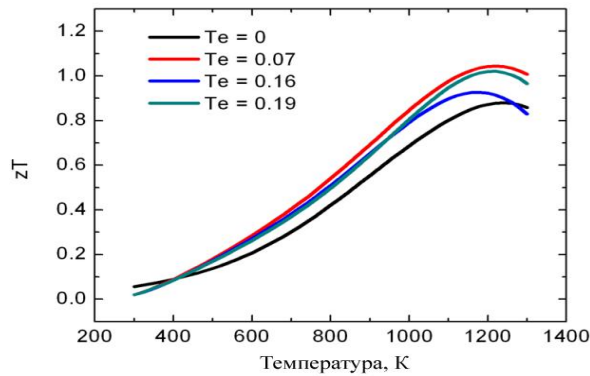


Рисунок 1.27 - Зависимость коэффициента добротности (zT) от температуры для $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$.

При замене части сурьмы теллуrom $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ коэффициент добротности увеличился на 22% при 1275 K [57].

Таблица 1.1 - Электрофизические и тепловые свойства $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов

Образец	R ($\text{m}\Omega \text{ cm}$)	S (mV K^{-1})	K ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ZT	T (K)	Источник
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	5.4	180	0.8	1.0	1223	41
$\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Sb}_{11}$	4.2	190	0.95	1.1	1275	59
$\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.8}\text{Sb}_{11}$	10.0	250	0.5	1.3	1223	55

$\text{Yb}_{13.6}\text{La}_{0.4}\text{MnSb}_{11}$	8.5	230	0.68	1.15	1150	49
$\text{Yb}_{13}\text{CaMnSb}_{11}$	5.5	200	0.8	0.9	1175	60
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_{0.07}$	6.7	220	0.8	1.11	1240	57
$\text{Yb}_{13.82}\text{Pr}_{0.18}\text{Mn}_{1.01}\text{Sb}_{10.99}$	7.5	230	1.0	1.2	1275	51
$\text{Yb}_{13.80}\text{Sm}_{0.19}\text{MnSb}_{11.02}$	6.0	200	0.97	1.0	1275	51
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	10.0	280	0.7	1.2	1100	58
$\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1.05}\text{Sb}_{11}$	6.0	220	0.75	1.2	1000	48
$\text{Yb}_{13.6}\text{Y}_{0.4}\text{MnSb}_{11}$	7.0	220	0.9	1.05	1200	53
$\text{Yb}_{13.6}\text{Sc}_{0.4}\text{MnSb}_{11}$	6.0	230	1.0	1.05	1200	53

1.3.4 Магнитные свойства $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов

Магнитные свойства твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ce}_x\text{MnSb}_{11}$ [50].

Магнитные свойства $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов были измерены в большом интервале температур [50, 57, 61-63].

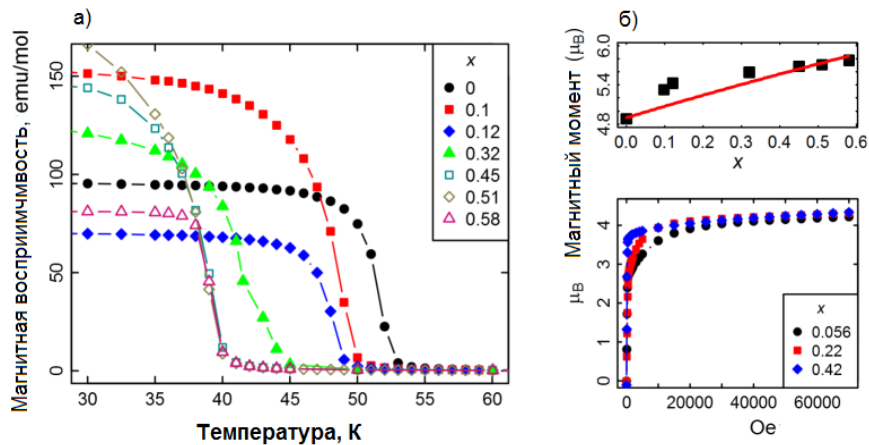


Рисунок 1.28 - Магнитная восприимчивость и магнитные моменты $\text{Yb}_{14-x}\text{Ce}_x\text{MnSb}_{11}$.

Магнитные свойства твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$ [63].

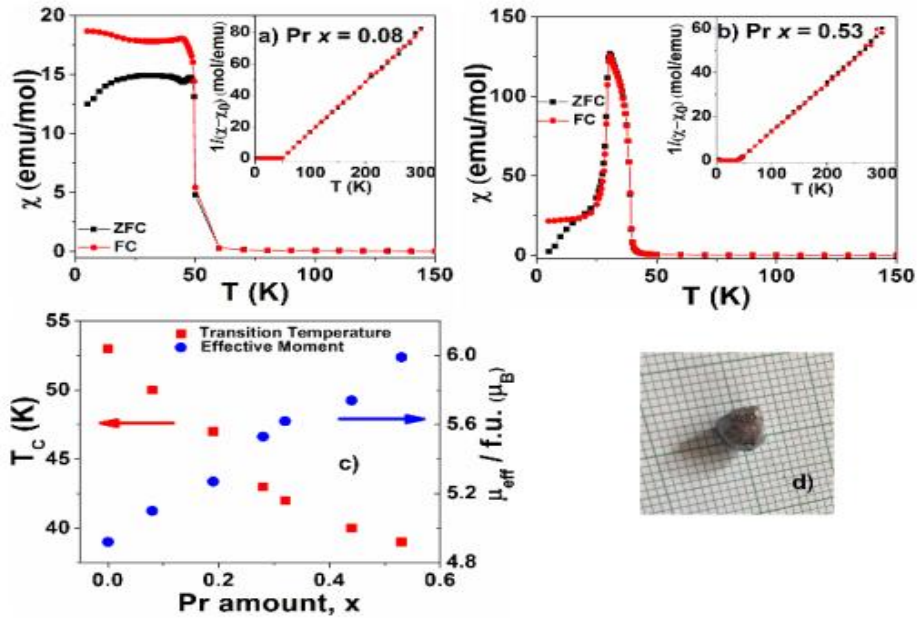


Рисунок 1.29 - Зависимость магнитной восприимчивости $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$ от температуры.

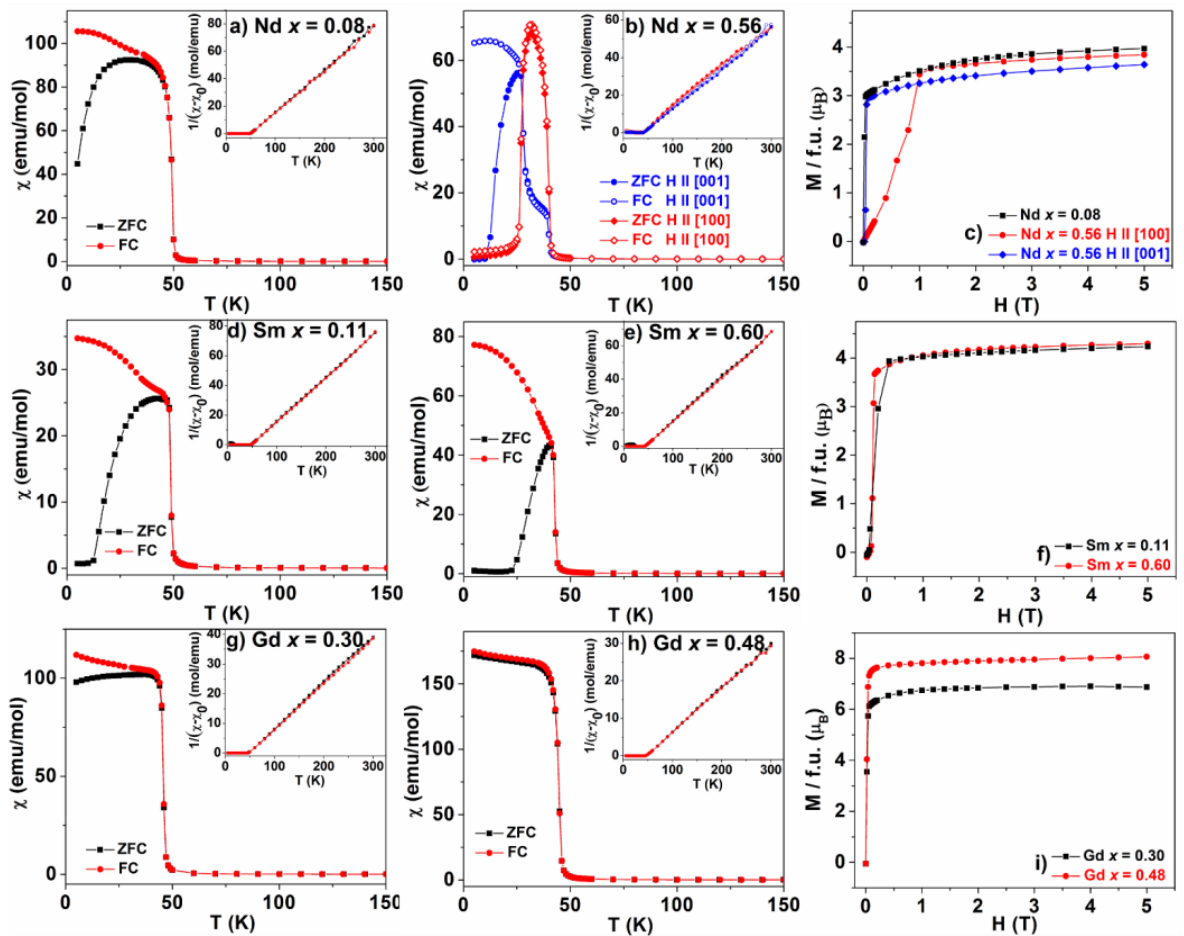


Рисунок 1.30 - Зависимость магнитной восприимчивости твердых растворов Nd, Sm, Gd от температуры.

Магнитные свойства твердых растворов Tb, Dy

Исследование магнитных свойств твердых растворов Tb и Dy было проведено [62].

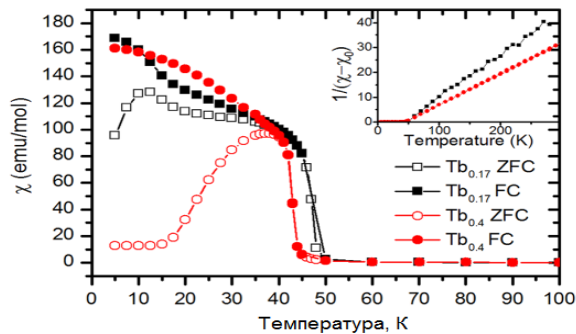


Рисунок 1.31 - Зависимость магнитной восприимчивости (χ) от температуры для состава $Yb_{14-x}Tb_xMnSb_{11}$

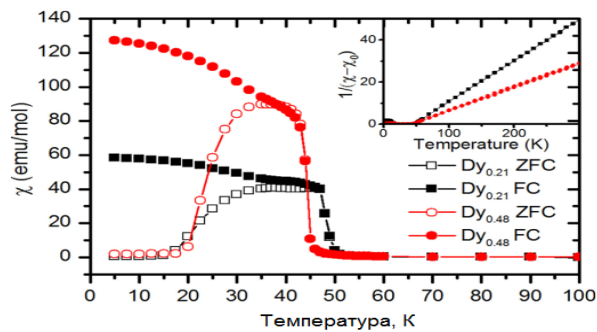


Рисунок 1.32 - Зависимость магнитной восприимчивости (χ) от температуры для состава $Yb_{14-x}Dy_xMnSb_{11}$.

Магнитные свойства твердых растворов $Yb_{14-x}Tm_xMnSb_{11}$ и $Yb_{14}MnSb_{11-x}Te_x$

Для твёрдых растворов с депонированием туллем $0 \leq x \leq 0.50$ были определены магнитные свойства в большом интервале концентрации и температуры (рисунок 1.33) [61].

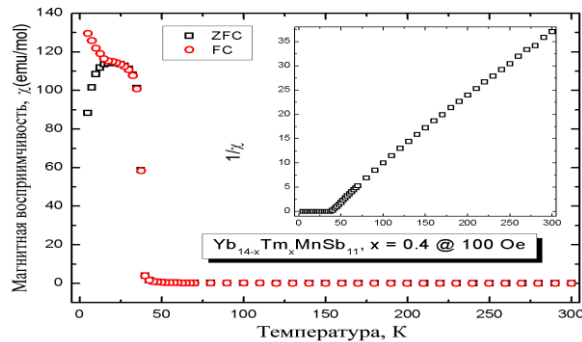


Рисунок 1.33 - Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для $Yb_{14-x}Tm_xMnSb_{11}$ ($x=0.4$).

Магнитная восприимчивость от температуры для составов депонированных туллем $x=0.05; 0.1; 0.2; 0.3$ (рисунок 1.34).

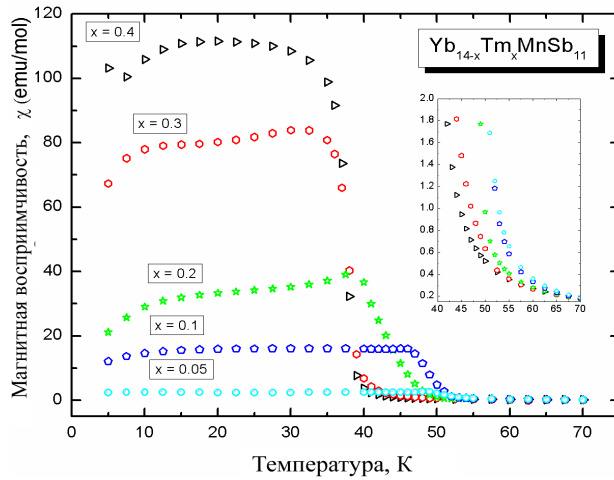


Рисунок 1.34 - Магнитная восприимчивость для $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ ($x=0.05; 0.1; 0.2; 0.3$).

Магнитные свойства $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$

Зависимость молярной восприимчивости от температуры для монокристаллов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ ($x=0.06; 0.14$) приведена на рисунке 1.35.

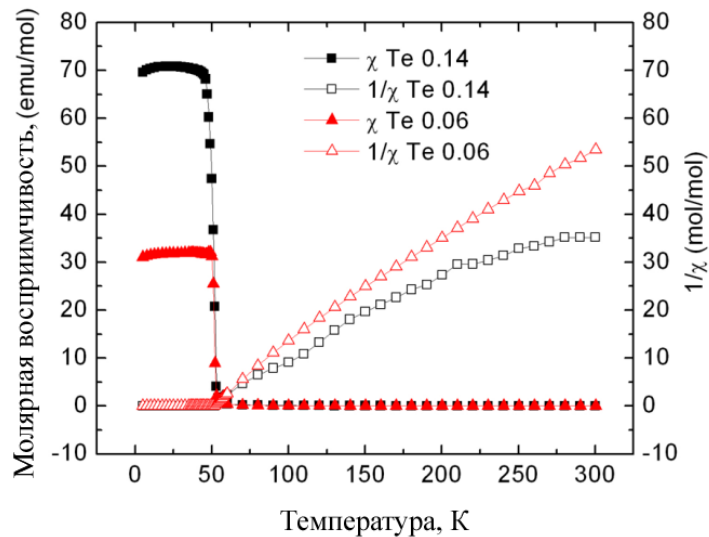


Рисунок 1.35 - Зависимость молярной восприимчивости от температуры для $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$.

Эффективные моменты $\mu_{\text{эфк}}$ были вычислены из уравнения: $\mu_{\text{эфк}} = (7.99C) \cdot 0.5$. Эффективный момент и T_c легированных образцов выше, чем наблюдалось для $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ($4.9 \mu\text{B}$).

Таким образом, исследования магнитных свойств $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов показали, что они являются не только перспективными термоэлектриками, но и хорошими магнитными материалами.

Соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ вызывает интерес как термоэлектрик для применения в космосе, благодаря его высокой эффективности относительно аналога Si-Ge без изменения электронной структуры и транспортных свойств вплоть до 1000°C [41,49]. Все физические измерения показали, что $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ не разлагается и не меняет фазового состояния в температурной области, необходимой для использования в космосе. Но в последние годы было найдено, что средняя скорость сублимации $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, измеренная при 1000°C в вакууме была неприемлемо высокой для временного использования данного материала в такой функции [64-66].

Допинирование $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ионами Ln^{3+} может стать путем улучшения термической стабильности при замене Yb^{2+} на Ln^{3+} , давление пара которого при 1000°C на десять порядков ниже, чем у Yb, а также наименьшим давлением обладают элементы La, Gd и Lu. Эти изменения должны уменьшить общее давление пара над допинированным твердым образцом и, следовательно, и их сублимационную скорость. Исследование термических свойств твердых растворов показали, что при допинировании температура плавления увеличивается [67-81]. Допинирование $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ редкоземельными элементами, особенно цериевой группы, заметно понижает скорость сублимации и повышает термостабильность твердых растворов, где летучий иттербий замещается редкоземельными элементами с низким давлением пара. Этот факт указывает на обоснованную возможность возрастания устойчивости к окислению допинированных объектов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ за счет создания защитных

покрытий из продуктов окисления его элементов. Изучение кинетики окисления некоторых допинированных образцов показало, что скорости окисления этих сложных соединений на воздухе в области температур 773-973К более низкие, чем у исходного YbMnSb_{11} [104].

1.3.5 Фазы Цинтля: структурный тип CaAl_2Si_2 состава 1:2:2

Другими перспективными термоэлектрическими материалами являются соединения состава CaAl_2Si_2 , которые также являются фазами Цинтля. Эти соединения кристаллизуются в тригональной структуре типа CaAl_2Si_2 .

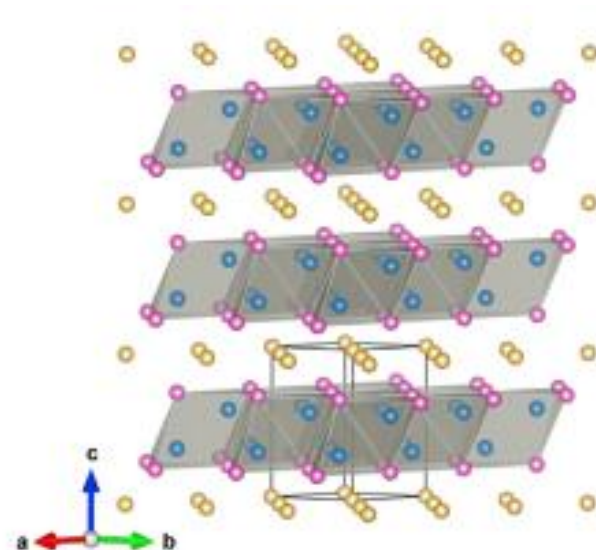


Рисунок 1.36 - Структура AB_2X_2 , где А-желтые, В- голубые, Х-пурпурные.

Таблица 1.2 - Значения электросопротивления, термоэдс, теплопроводности, коэффициента добротности материалов со структурой CaAl_2Si_2

Образец	R ($\text{m}\Omega \text{ cm}$)	S (mV K^{-1})	K ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ZT	T (K)	Источник
BaZn_2Sb_2	6.1	185	1.25	0.33	673	111
YbMg_2Bi_2	5	180	1.8	1.06	650	113
EuZn_2Sb_2	1.8	180	1.45	0.9	713	114

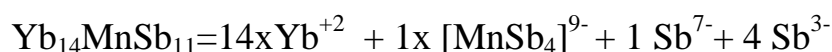
$\text{Yb}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Cd}_2\text{Sb}_2$	4.4	240	0.9	0.96	700	115
$\text{YbCd}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Sb}_2$	1.66	180	1.1	1.2	650	116
$\text{YbCd}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Sb}_2$	3.3	230	1.02	1.08	650	117
$\text{Eu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_2\text{Bi}_2$	3.5	215	0.92	1.3	875	118

Было изучено более 200 соединений и твердых растворов, термические показатели некоторых из них приведены в таблицах 1.1 и 1.2. Проведенные исследования показали, что эти образцы перспективны для использования в виде новых термоэлектрических материалов.

Другая группа малоизученных, перспективных термоэлектрических материалов – соединения состава $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{GaS}_9$. Эти соединения кристаллизуются в ромбической структуре [119-125].

1.4 Заключение по литературному обзору и постановке задач

Анализ литературы связанной с изучением термоэлектрических материалов, особенно относящихся к фазам Цинтля показал, что большой интерес представляет соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, когда



У этого соединения самый высокий коэффициент добротности zT при высокой температуре среди изученных термоэлектрических материалов. При замене иттербия лантаном и тулием, марганца алюминием, сурьмы германием и теллуrom, были получены данные об изменении физических свойств, коэффициента эффективности и области их растворения для термоэлектрических материалов. Несмотря на большое количество работ по депонированию $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ анализ приведенных в литературе данных показал, что в этих данных отсутствует информация о термической стабильности, окислении при росте температуры и растворимости, в разных растворителях. Эти данные имеют значение при использовании $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов. Кроме того, нет работ по изучению допинирования

$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ переходными металлами, которые могут влиять не только на коэффициент добротности, но и на магнитные свойства. Анализ литературы показал, что эти соединения представляют интерес как перспективные термоэлектрические материалы [126-138].

Задачей данной диссертационной работы является синтез монокристаллов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, его твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln-Pr, Y, Gd, Dy), $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$, соединений YbMn_2Bi_2 , YbMn_2Sb_2 , $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ и изучение их термодинамических, термических и физико-химических свойств.

ГЛАВА II АППАРАТУРА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Аппаратура и методика проведения исследования кинетики окисления синтезированных материалов

Для исследования процесса окисления твердых растворов и индивидуальных соединений был использован метод термогравиметрии, основанный на непрерывном взвешивании образцов. Метод позволяет определить кинетические параметры окисления полученных образцов. Исследования кинетики окисления были проведены на установке, принцип работы которой описан в работе [135].

Установка (рисунок 2.1) состоит из печи (1) с чехлом из оксида алюминия (2). Для создания контролируемой атмосферы верхний конец чехла закрывается водоохлаждающимися крышками (7) с отверстиями для газоотводящей трубки (3), термопары (5) и тигля (4) с исследуемым кристаллом, который подвешен на платиновой нити (6) к пружине из молибденовой проволоки (12).

Пружина была калибрована и помещена в баллон из молибденового стекла (11) с притертой крышкой (14). Для избежания вибрации чехол с пружиной укрепляли на подставке (13). Весы были защищены от теплового излучения треном и холодильником (15), который помещали на нижнем конце стеклянного баллона.

Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Исследования проводили в тиглях из оксида алюминия диаметром 18-20 мм и высотой 25-16 мм. Тигли предварительно прокаливали при 1000-1200°C в окислительной среде до постоянного веса.

Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой (5), горячий конец которой находился на уровне поверхности исследуемого вещества. Термопару помещали в чехол из оксида алюминия. Температуру

измеряли с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. В качестве регистрирующего температуру прибора использовали потенциометр ПП-63.

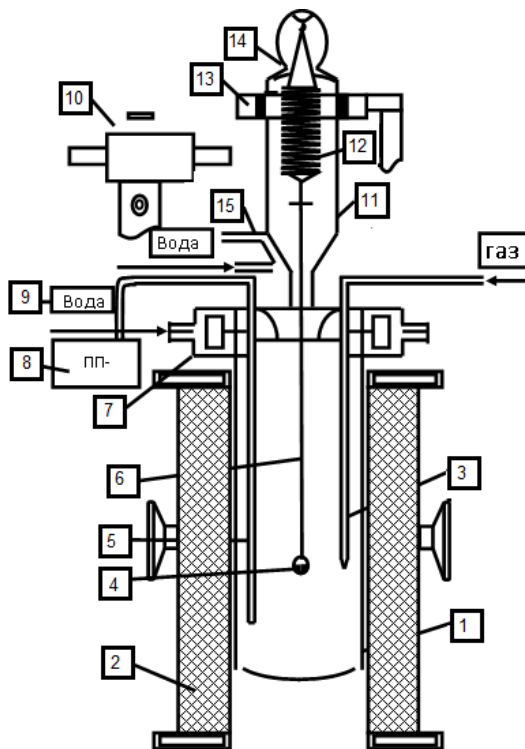


Рисунок 2.1 - Схема установки для изучения кинетики окисления образцов: 1-печь Таммана; 2- чехол из оксида алюминия; 3 - газопроводящая трубка; 4- тигель; 5- термопара; 6- платиновая нить; 7- водоохлаждаемая крышка; 8- потенциометр; 9- вода; 10- катетометр; 11- чехол из молибденового стекла; 12- пружина из молибденовой проволоки; 13- подставка; 14- крышка; 15- трон и холодильник.

После проведения опытов систему охлаждали, тигель с образцом взвешивали и определяли реакционную поверхность. Полученную оксидную пленку снимали с поверхности образца.

Образцы в виде компактных стержней длиной 6-7 мм, диаметром 4-5 мм помещали в тигли из оксида алюминия, прокаливая его перед опытом при температуре $\sim 1200^\circ\text{C}$ в окислительной среде до постоянного веса. Все образцы были подвергнуты окислению при температурах 773, 873 и 973 К. Окисление образцов проводилось в атмосфере воздуха

Вычисленная погрешность всех весовых операций (тигля и образца) не превышала предела 1.6 отн.%. Визуальное обнаружение поверхностных слоев светло-серого цвета указывало на образование слоя окалины $>1000\text{\AA}$, что было важно для выбора соответствующего аналитического уравнения для обработки собственных экспериментальных данных. Сходство полученных экспериментальных зависимостей с теоретическими, выведенными Вагнером [139], позволяло характеризовать состояние окалины, образующейся на поверхности допинированных образцов. По данным возрастания массы окалины на единицу поверхности в единицу времени при допущении макроскопической гомогенности температуры с погрешностью $\pm 5^\circ\text{C}$ и фазовой чистоты образцов на уровне < 5 масс. % составляли аналитическое уравнение типа $\alpha = \alpha(t, T)$, рассчитывая затем константы окисления и энергию активации процесса в координатах $\lg K^{-1}/T$ для допинированных образцов при трех разных температурах.

2.2 Установка для измерения калориметрического растворения

Калориметрические исследования проводили на модифицированной установке, которая описана в работе [138].

Установка состоит из термостата, герметизированной калориметрической ячейки, моста Р-329, самописца EZ-2 с чувствительностью 10^{-10} ампера, блока калибровки и прецизионных стабилизаторов (рисунок 2.2).

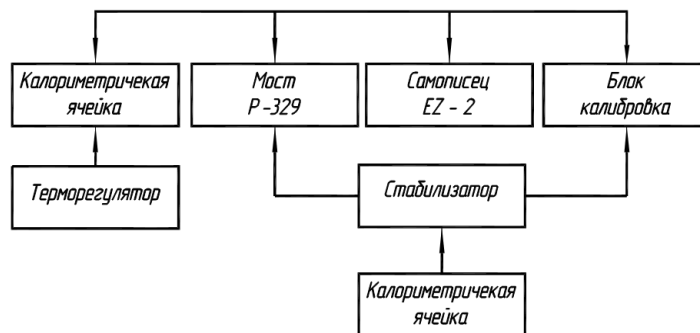


Рисунок 2.2 - Блок-схема калориметрической установки.

На рисунке 2.3 приведена схема калориметрической ячейки. Термостатом служил массивный медный блок (8) высотой 140 мм с наружным диаметром 120 мм. В блоке имелось углубление для размещения калориметрической ячейки. Через центр дна блока проходила ось магнитной мешалки (7). Этот блок во время опытов помещался в воздушный термостат, снабженный открытым, свободно висющим нагревателем, медным змеевиком для охлаждения, вентилятором для перемешивания воздуха и контактным термометром с реле на полупроводниках. В воздушном термостате температура поддерживалась с точностью 0.05°C . Наличие медного блока позволяло сглаживать колебания температуры в воздушной прослойке между блоком и калориметрической ячейкой до 0.005°C .

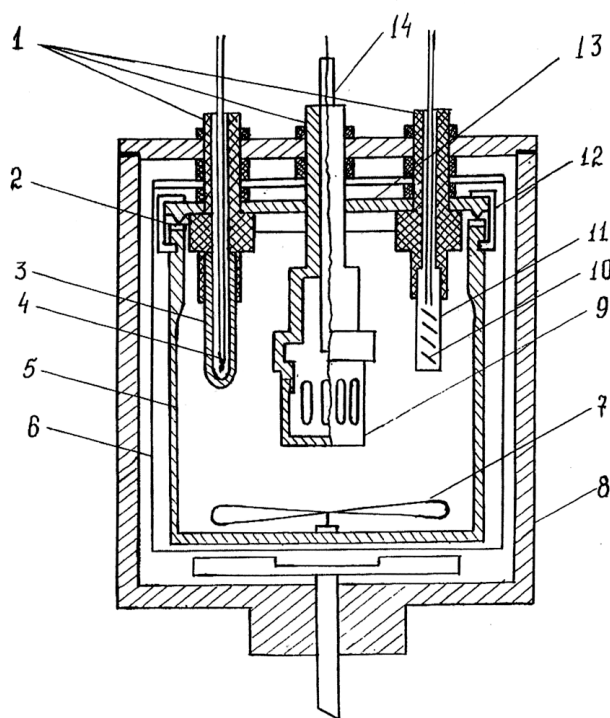


Рисунок 2.3 - Герметизированная калориметрическая ячейка.

1 - тефлоновые выводы; 2 - тефлоновая прокладка; 3, 4 - термистор; 5 - титановый стакан; 6 - защитный экран; 7 - магнитная мешалка; 8 - медный блок; 9 - корзинка; 10 - нагреватель; 11 - титановые чехлы; 12 - накладная гайка; 13 - крышка; 14 - боек.

Герметизированная калориметрическая ячейка представляла собой титановый стакан 5 емкостью 200 см^3 с крышкой, изготовленной также из титана. Ячейка герметизировалась с помощью крышки (13), хромированной накидной гайкой (12) и тефлоновой прокладки (2). На крышке крепились тефлоновые вводы (1) для монтажа защитных титановых чехлов (3 и 11), нагревателя (10) и датчика температуры (4), а также устройства для раздавливания стеклянных ампул (9, 14). В качестве калориметрического датчика температуры применялся точечный термистор (4) марки ММТ-4 (22 Ком при 228 К) с малой инерционностью, впаянный с помощью сплава Вуда в тонкостенный титановый чехол (3). Измерение сопротивления термистора осуществлялось одинарно - двойным мостом постоянного тока - Р-329. В качестве нуля инструмента использовался зеркальный гальванометр марки М-17/2 с критическим сопротивлением 1600 Ом. Сопротивление термистора измерялось с точностью $\pm 0.5 \text{ Ом}$.

Для определения теплового значения калориметра использовался нагреватель (10) из константановой проволоки, впаянной с помощью сплава Вуда в титановый чехол (11). Количество электричества, проходящее через нагреватель во время опыта, определялось по потенциометрической схеме.

Погрешность измерения электрической энергии не превышала 0.1%. Время измерялось секундомером, снабженным электрическими контактами для одновременного включения цепи калибровочной нагрузки с точностью 0.1 сек.

Термистор и нагреватель соединялся с измерительными приборами медными экранированными электрическими проводами. Термометрическая и тепловая чувствительность калориметра составляли соответственно 10^{-4} К и $\pm 0.08 \text{ Дж}$.

Навески исследуемого вещества помещали в стеклянные запаянные ампулы емкостью 1.3- 1.5 см^3 , погрешность взвешивания составляла $1 \cdot 10^{-4} \text{ г}$. Устройство для раздавливания ампул состояло из разъемной корзиночки (9)

для стеклянных ампул, имеющей отверстия для сообщения с калориметрической жидкостью и специальный боёк (14) для разбивания ампул при проведении опытов.

Жидкость в калориметрическом стакане перемешивали пропеллерной магнитной мешалкой (7) из хромосилицированной стали. Мешалка, укрепленная на дне стакана была установлена на тефлоновых подшипниках скольжения. Постоянное число оборотов (400 об/мин.) мешалки достигали, используя синхронный мотор. Питание всей установки осуществлялось от двух прецизионных стабилизаторов напряжения с выходным напряжением 2 и 10 В.

Калориметрический стакан был погружен в добавочный стакан (6), который сделан из алюминия, имеет зеркальную поверхность внутри и служит экраном. Калориметрическая установка калибрована по теплоте растворения хлорида калия в воде при 298 К. Данные по калибровке ячейки приведены в таблице 2.1. Полученные данные пересчитаны к разведению 1 М КСl: 200 Н₂О по данным [142] При этом была взята средняя величина из результатов восьми экспериментов и составляла $\Delta H_m^0 = 17631 \pm 42 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [139].

Таблица 2.1 - Энтальпия растворения хлорида калия при 298 К

Навеска КСl, г	Разведение раствора	Тепловое значение калориметра	Сопротивление термистора, Ом	Энтальпия растворения навески, Дж	Энтальпия растворения навески, Дж/моль	Энтальпия растворения при разведении 1:200 Дж/моль
0.2727	1:1980	1.4008	45.3	63.2	17364	17606
0.3552	1:560	1.3975	159.9	223.8	17447	17585
0.6755	1:800	1.4029	113.3	158.2	17489	17669
1.0020	1:540	1.4008	167.8	234.3	17447	17615
0.8547	1:630	1.4062	143.2	183.3	17468	17606

0.7320	1:730	1.4004	123.0	172.0	17510	17673
0.5830	1:925	1.4075	98.1	137.2	17531	17715
0.9100	1:590	1.4100	150.7	210.9	17447	17585
Среднее: 1763.142						

2.2.1 Техника заполнения калориметрических ампул

На рисунке 2.4 приведена схема установки для заполнения ампул. Взвешенную калориметрическую ампулу (1) заполняли исследуемым веществом в боксе в атмосфере аргона, затем через переходник (4) с вакуумным резиновым шлангом (3, 6) соединяли с ампулой (2), заполненной веществом и закрывали систему зажимом (5).

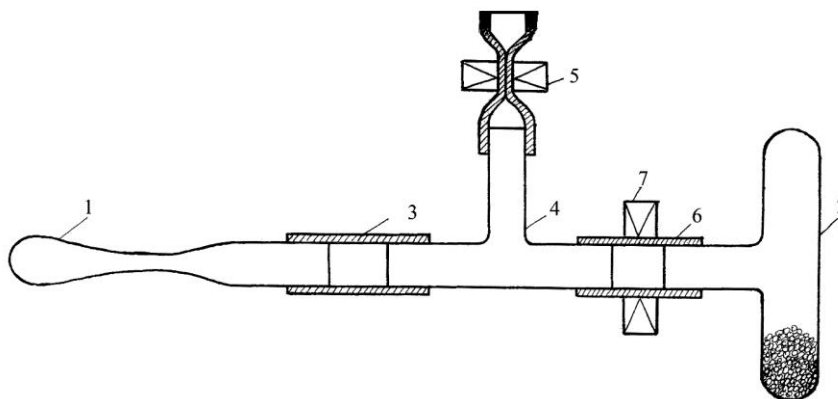


Рисунок 2.4 - Прибор для заполнения калориметрической ампулы:

1 - калориметрическая ампула; 2 - ампула с веществом; 3, 6 - вакуумный шланг; 4 - переходник; 5, 7 - зажим.

Систему выносили из бокса и через вакуумный шланг (6) присоединяли к вакуумному насосу, откачивали и затем закрывали зажим (7). Затем открывали зажим и в калориметрическую ампулу засыпали определенную порцию измельченных кристаллов и запаивали в месте перетяжки. Запаянную часть трубки взвешивали вместе с ампулой. По разности веса заполненной и пустой ампулы находили вес помещенного в ампулу вещества. При этом вводили поправку на уменьшение веса воздуха в ампуле

при вакуумировании. При объеме калориметрической ампулы 3 см^3 уменьшение веса составляло $2 \cdot 10^{-3}$ гр.

2.2.2 Статистическая обработка результатов калориметрических измерений

Изменение теплоты в ходе химических процессов в калориметрических опытах записывалось на диаграммную ленту самопишущим наноамперметром марки EZ-2 в виде кривых. При обработке этих кривых немаловажным обстоятельством является внесение в расчет поправки на теплообмен. При большой продолжительности главного периода калориметрического опыта (более 7 минут) расчет поправки на теплообмен проводился аналитически согласно [141-143]

$$\Delta = K \cdot S,$$

где K - константа охлаждения калориметра; S - площадь под кривой главного периода.

По тангенсу угла наклона прямых начального (tga_1) и конечного (tga_2) периодов вычисляли температурный ход системы (скорости изменения температуры) в начальном периоде (v_0) и конечном $-v_n$.

$$\text{tga}_1 = v_0$$

$$\text{tga}_2 = v_n$$

Используя полученные значения, можно рассчитать константы охлаждения калориметра (K) и температуру конвергации (v_k) используя следующие соотношения:

$$K = v_n - v_0 / Q_n - Q_o$$

$$v_k = v_o - v_n / 2K + Q_o - Q_n / 2,$$

где Q_o и Q_n - средние температуры системы в начальном и конечном периодах.

При малой продолжительности главного периода, расчет поправки на теплообмен проводили графически по методике, описанной в работе [144].

2.3 Аппаратура для измерения температур плавления

Для определения температур плавления и фазовых переходов использовали высокотемпературную установку, которая описана в работах [145, 146] и изготовлена в Институте Неорганической химии Сибирского отд. АН СССР.

Схема установки приведена на рисунке 2.5. В установку вмонтирован фотодиод (8), благодаря которому обнаруживаются фазовые превращения, причем все превращения можно видеть в смотровое стекло (7), которое выполнено из качественного оптического кварца. Фотодиод вмонтирован в окуляр микроскопа (9) и измеряет термическое испускание образца в функции температуры. Фазовые переходы появляются в виде пиков на кривых термического нагревания записанных в координатах $dU/d\tau - T$, где числитель - производная по времени термической радиации образца. Примерно 1-3 мг образца (5) помещенного в открытый Мо тигель (4) нанизанный на W/W-Re (20%) термопару (6), расположен внутри вольфрамового нагревателя специальной геометрии (10). Вся эта конструкция размещена в водоохлаждаемой камере (2), заполняемой гелием, который играет роль защитного и буферного газа. Давление гелия в камере можно менять в интервале от 0.1 до 10 атм, и для измерения давления в систему включен манометр (3). Нагрев можно вести до 2500 К с постоянной скоростью в зависимости от цели исследования, выбирая любое значение в интервале от 1 до 50 К/сек (1). Установка градуируется по температурам плавления общепринятых стандартов Au (1337 К), Co (1766 К), Pt (2045 К), Rh (2236 К), Al_2O_3 (2323 К) перед каждой серией измерений. Погрешность определения температур фазовых превращений не превышает 1-2%.

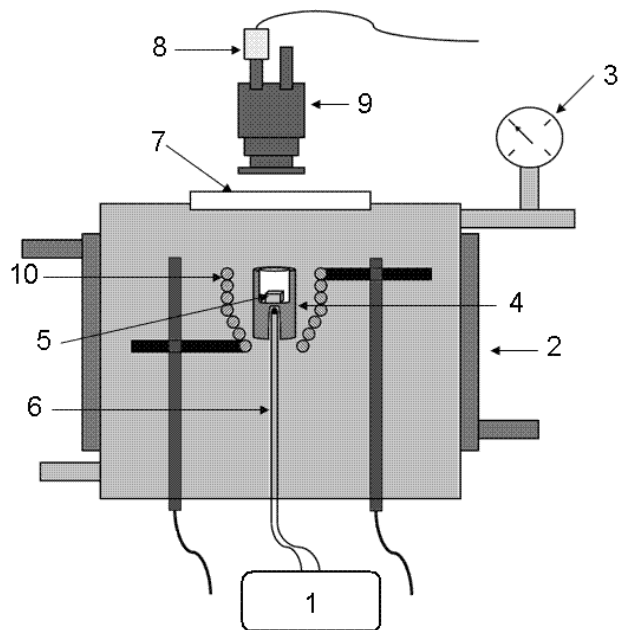


Рисунок 2.5 – Схема установки высокотемпературного термического анализа

Процедура записи кривых нагрева сопровождается и визуальным наблюдением за поведением образца (другой окуляр микроскопа), с фиксацией моментов поверхностного изменения состояния, частичного или полного плавления, процесса интенсивного испарения, приводящего к конденсации пара на смотровом стекле установки, охлаждаемого струей сжатого воздуха(7). По окончании опыта, конденсат пара растворяли со стекла, и его количество и состав находили, используя метод атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Для идентификации полученных превращений образца при его нагревании был разработан ряд процедур: первоначально с выбранной скоростью записывали обзорную кривую нагрева в широком диапазоне температур, которую связывали с температурой появления пиков и с результатами визуального наблюдения. Используя новые навески исследуемого вещества, проводили нагрев до температуры каждого пика и затем нагревание резко прекращали и, таким образом, закаляли образец. После вскрытия камеры выполняли операцию характеристики продуктов нагрева: определяли состав пара,

(иногда и состав твердого остатка), анализировали микроструктуру закаленного образца. Эффект парообразования устанавливали по образованию конденсата на смотровом стекле, а его состав оценивали качественно по цветовому разнообразию осажденного конденсата (осадки бело-серого, голубого и коричневого цвета) и локализации этих цветов на разных температурных участках смотрового стекла. По завершении операции нагрева до каждой температуры, все полученные данные анализировали, сопоставляли, и в итоге получали представление о поведении образца при его нагреве, как до частичного, так и до полного плавления.

2.4 Аппаратура для проведения исследований термического расширения образцов

Исследование термического расширения соединений проводили на индикаторном дилатометре, описанном в работе [147], схема которого приведена на рисунке 2.6.

Образец изучаемого вещества (1) помещали в кварцевую пробирку (2), которая жестко прикреплена с помощью гаек к верхнему фланцу (3). При нагреве образец расширялся и передавал удлинение через кварцевый толкатель (5) на ножку индикатора (4) с ценой деления шкалы 0.002 мм. Индикатор неподвижно укреплен на фланце (3) и расположен в холодном колпаке (6), который в случае проведения опытов в инертной среде при помощи затяжек (7) и прижимного устройства (8) прижимался к фланцу через вакуумную прокладку (9). Корпус (10) соединяется с фланцем 3 через уплотнение из вакуумной резины (11), а с фланцем (12) – через уплотнение 13. Температуру образца измеряли с помощью термопары (14), расположенной в непосредственной близости от образца – на расстоянии 1 мм. Термопару вводили через нижний фланец (15) внутрь прибора через вакуумное уплотнение 16, которое закреплялось гайкой (17). Образец диаметром 3-5 мм и длиной 10-15 мм нагревали в печи со скоростью 5-

8⁰С/мин. С помощью индикатора (4) проводили наблюдение за движением указателя отсчета индикатора в процессе нагрева. Среднеквадратичная ошибка опыта не превышала 7%.

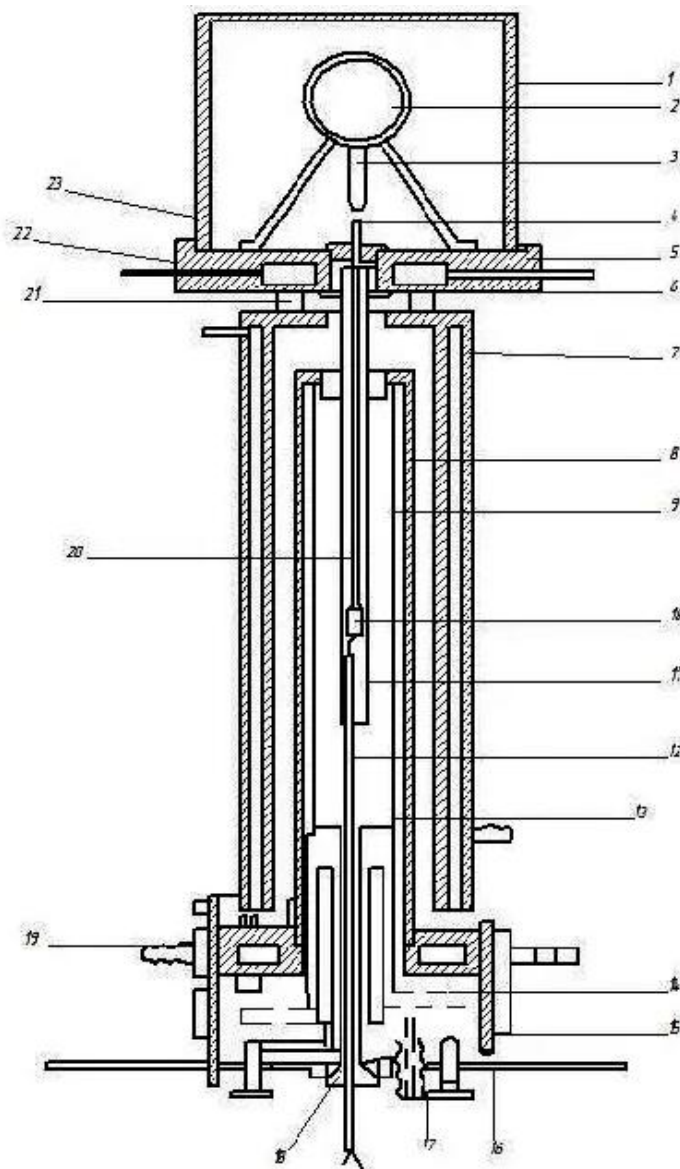


Рисунок 2.6 - Установка для измерения термического расширения
(описание в тексте).

ГЛАВА III

РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для получения исследуемых объектов использовали следующие металлы:

1. Сурьма высокой чистоты марки SCH-0000
2. Чистота редкоземельных элементов приводится ниже (таблица 3.1).
3. Mn- 99,99% Aldrich, Ni-99,98%.

Таблица 3.1 – Характеристика материалов и металлов, использованных при синтезе металлов

Элементы	C, %	Примесь других элементов, %	Fe	Ca	Cu
Yb	99.77	≤ 0.20	≤ 0.01	0.011	≤ 0.01
Gd	99.89	≤ 0.09	0.01	≤ 0.004	0.01
Dy	99.83	≤ 0.15	≤ 0.01	0.0044	0.02
Y	99.9	≤ 0.08	≤ 0.013	≤ 0.004	≤ 0.01

3.1 Рост монокристаллов и их характеристика

Для роста кристаллов использовался флакс-метод, в качестве растворителя - олово (Sn) [41].

В составе шихты: $Yb_{14-x}Ln_xMn_6Sb_{11}Sn_{86}$. Процесс роста проходил в тиглях из стеклографита. Компоненты разделяли по слоям: внизу сурьма-марганец, выше РЗЭ - иттербий-олово, сверху немного ваты из кварца. Вата при центрифугировании используется как фильтр. Стеклографитовый тигель помещаем в ампулу из кварцевого стекла, откачиваем воздух и запаиваем. Ампулу из кварца помещаем в шахтную печь и нагреваем до 1000°C. Выдержка при 1000°C продолжается 6 часов. Затем печь охлаждаем до 700°C

при скорости снижения температуры $2^{\circ}\text{C}/\text{час}$. По достижении 700°C ампулу извлекали из печи и центрифугировали 5 мин. (температурный режим роста кристаллов приведен на рисунке 3.1).

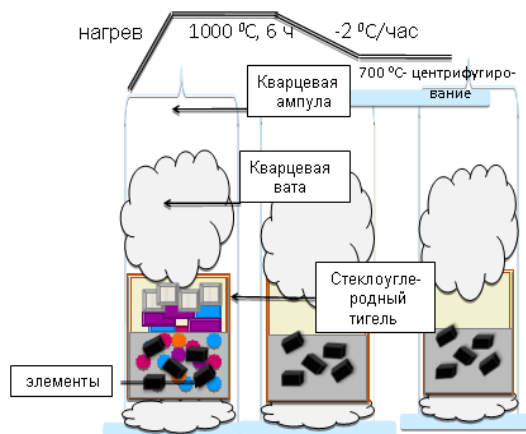


Рисунок 3.1 – Схема температурного режима при получении монокристаллов.

Отделение кристаллов проводят в сухом ящике. Были синтезированы монокристаллы твёрдых растворов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ с иттрием, гадолинием, диспрозием, никелем. При изучение образцов отбирали кристаллы (10-15 шт.) с характерным для них размером и внешним видом. Методом микробюретки определяли плотность, после чего микрозондом определяли их состав и проводили рентгеноструктурное исследование.

3.2 Микрозондовое исследование монокристаллов

Количественный химический состав кристаллов (размер $\geq 1 \times 1 \times 1 \text{ мм}^2$) выполнялся на микрозондовом приборе JXA -8100, JEOL (Japan), при напряжении $U=20 \text{ kV}$ и токе $J=30 \text{ нА}$. Для съёмки образцы готовили так: кристаллы помещали в держатели, заполняли наполнителем и полировали для получения плоскопараллельной геометрии чистой поверхности.

При анализе в качестве стандартных образцов использовались: для Mn это был Mn-гранат (GRAN-25), для Yb это был фосфат YbPO_4 , и для Sb соединение CuSbS_2 , сплав FeNiCo для никеля. Для олова, также проводили анализ, стандарт SnO_2 , LnPO_4 для лантаноидов.

Время экспозиции при съемкемикронзондом 10 сек.

Поверхность кристаллов достаточно однородная, хотя это не есть доказательство ее однофазности. Возможно, что примесь не имеет границы раздела с матрицей.

3.2.1. Микронзондовый анализ твердого раствора с иттрием

Микроструктура образцов, допированных иттрием, показана на фото (рисунки 3.2-3.3).

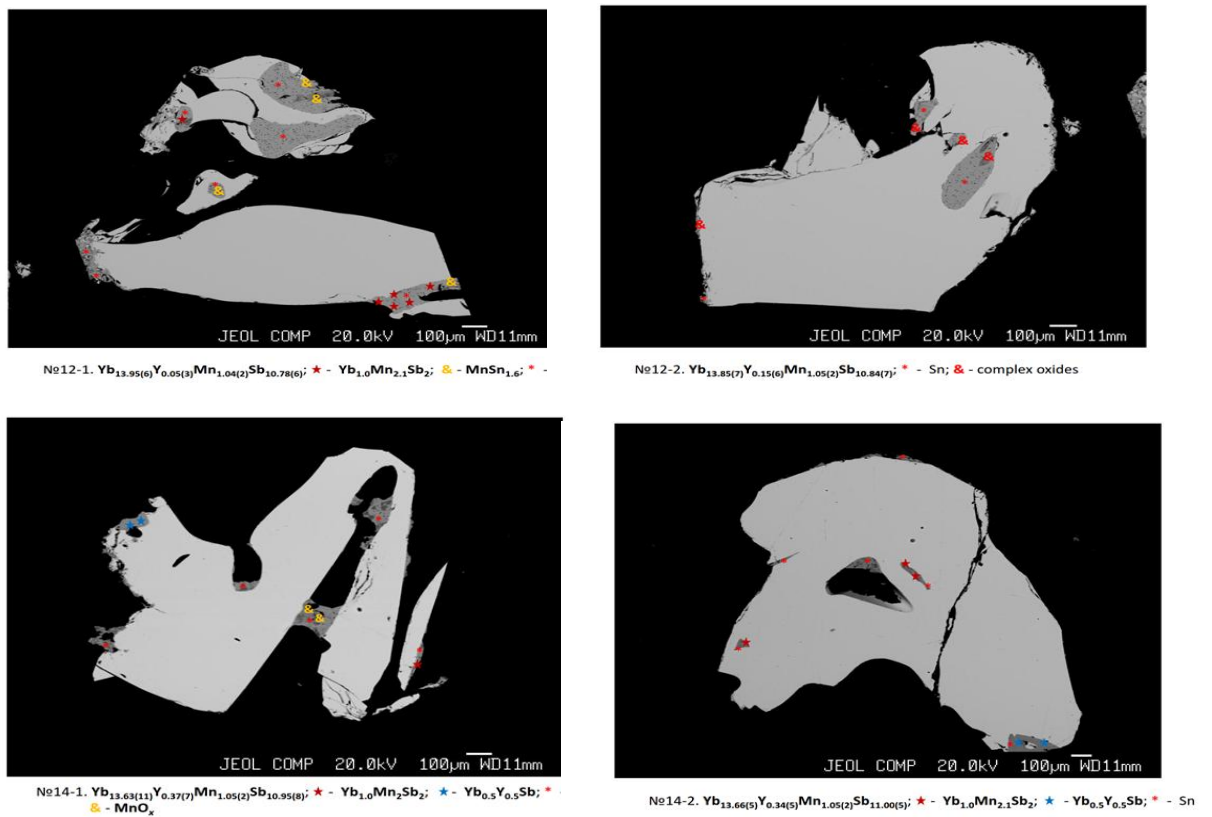


Рисунок 3.2 – Микроструктуры твердых растворов $\text{Yb}_{13.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$.

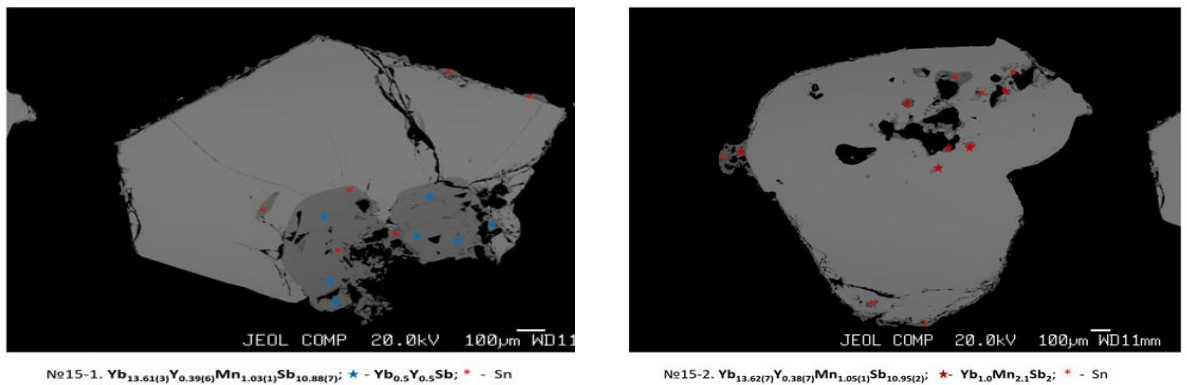


Рисунок 3.3 - Микроструктуры твердых растворов $\text{Yb}_{13.3}\text{Y}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$.

Таблица 3.2 – Составы основных и примесных фаз системы $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$

Номинальный состав	Реальный состав основной фазы	Обнаруженные примесные фазы
$\text{Yb}_{13.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.95(6)}\text{Y}_{0.05(3)}\text{Mn}_{1.04(2)}\text{Sb}_{10.78(6)}$	YbMn_2Sb_2 Sn
	$\text{Yb}_{13.85(7)}\text{Y}_{0.15(6)}\text{Mn}_{1.05(2)}\text{Sb}_{10.84(7)}$	Sn
$\text{Yb}_{13.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.58(6)}\text{Y}_{0.42(7)}\text{Mn}_{1.04(2)}\text{Sb}_{10.83(3)}$	YbMn_2Sb_2 Sn
	$\text{Yb}_{13.62(5)}\text{Y}_{0.38(7)}\text{Mn}_{1.05(2)}\text{Sb}_{11.10(5)}$	Sn
$\text{Yb}_{13.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.63(11)}\text{Y}_{0.37(7)}\text{Mn}_{1.05(2)}\text{Sb}_{10.95(8)}$	YbMn_2Sb_2 Sn
	$\text{Yb}_{13.66(5)}\text{Y}_{0.34(5)}\text{Mn}_{1.05(2)}\text{Sb}_{11.00(5)}$	YbMn_2Sb_2 Sn
$\text{Yb}_{13.3}\text{Y}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.61(3)}\text{Y}_{0.39(6)}\text{Mn}_{1.03(1)}\text{Sb}_{10.88(7)}$	$\text{Yb}_{0.40}\text{Y}_{0.60}\text{Sb}$ Sn
	$\text{Yb}_{13.62(7)}\text{Y}_{0.38(7)}\text{Mn}_{1.05(1)}\text{Sb}_{10.95(2)}$	YbMn_2Sb_2 Sn
$\text{Yb}_{13.1}\text{Y}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.65(7)}\text{Y}_{0.35(8)}\text{Mn}_{1.05(1)}\text{Sb}_{11.02(3)}$	YbMn_2Sb_2 Sn
	$\text{Yb}_{13.64(5)}\text{Y}_{0.36(5)}\text{Mn}_{1.05(2)}\text{Sb}_{10.95(3)}$	YbMn_2Sb_2 Sn

3.2.2 Микронзондовый анализ твердого раствора с гадолинием

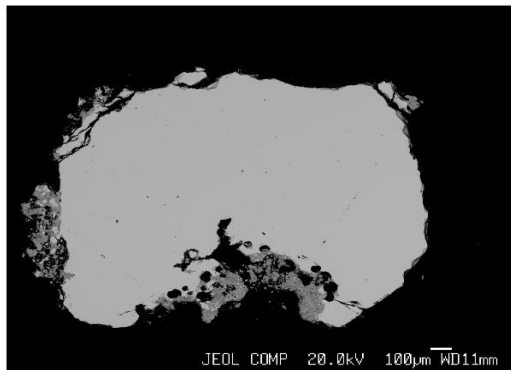
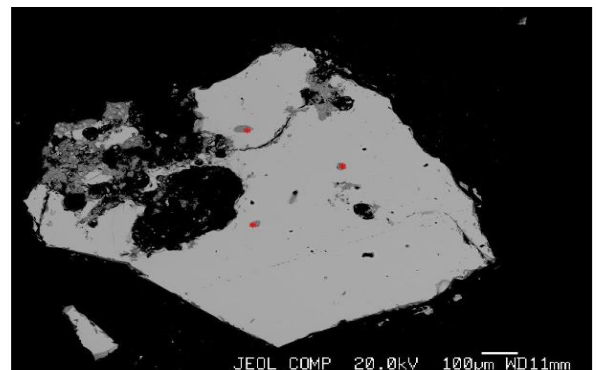
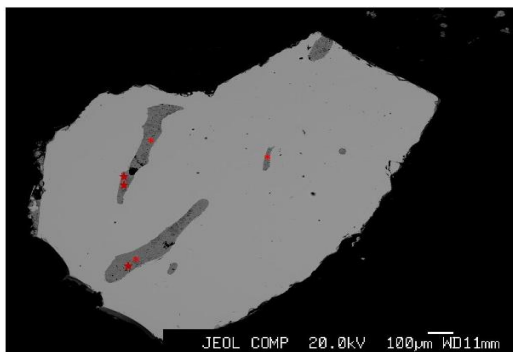
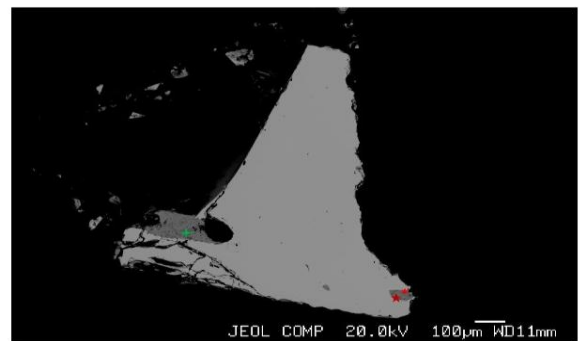
Sample #6. $\text{Yb}_{13.86(3)}\text{Gd}_{0.16(2)}\text{Mn}_{1.12(2)}\text{Sb}_{11.00(3)}$ Sample #6. $\text{Yb}_{13.90(4)}\text{Gd}_{0.17(2)}\text{Mn}_{1.13(2)}\text{Sb}_{11.00(5)}$ * - Sn.Рисунок 3.4 – Микроструктуры твердых растворов $\text{Yb}_{13.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$.Sample #7. $\text{Yb}_{13.74(3)}\text{Gd}_{0.39(2)}\text{Mn}_{1.11(2)}\text{Sb}_{11.00(4)}$ * - Sn, * - $\text{Yb}_1\text{Mn}_2\text{Sb}_2$.Sample #7. $\text{Yb}_{13.57(6)}\text{Gd}_{0.40(1)}\text{Mn}_{1.11(1)}\text{Sb}_{11.00(5)}$ * - Sn, * - $\text{Yb}_1\text{Mn}_2\text{Sb}_2$, + - MnSn_3 .Рисунок 3.5 – Микроструктуры твердых растворов $\text{Yb}_{13.7}\text{Gd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

Таблица 3.3 – Составы основных и примесных фаз системы
 $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$

No	Номинальный состав	Состав основной фазы	Состав примесных фаз
№ 1	$\text{Yb}_{13.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.88(4)}\text{Gd}_{0.17(2)}\text{Mn}_{1.13(2)}\text{Sb}_{11.00(4)}$	- Sn
		$\text{Yb}_{13.90(4)}\text{Gd}_{0.17(2)}\text{Mn}_{1.13(2)}\text{Sb}_{11.00(5)}$	- Sn
№ 2	$\text{Yb}_{13.7}\text{Gd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.61(5)}\text{Gd}_{0.40(1)}\text{Mn}_{1.11(2)}\text{Sb}_{11.00(5)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
		$\text{Yb}_{13.57(6)}\text{Gd}_{0.40(1)}\text{Mn}_{1.11(1)}\text{Sb}_{11.00(5)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
№ 3	$\text{Yb}_{13.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.50(5)}\text{Gd}_{0.49(2)}\text{Mn}_{1.11(2)}\text{Sb}_{11.00(6)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
		$\text{Yb}_{13.47(5)}\text{Gd}_{0.49(2)}\text{Mn}_{1.10(2)}\text{Sb}_{11.00(6)}$	
№ 4	$\text{Yb}_{13.3}\text{Gd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.50(5)}\text{Gd}_{0.48(2)}\text{Mn}_{1.09(2)}\text{Sb}_{11.00(5)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$
№ 5	$\text{Yb}_{13.1}\text{Gd}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.67(6)}\text{Gd}_{0.48(2)}\text{Mn}_{1.14(2)}\text{Sb}_{11.00(5)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$
		$\text{Yb}_{13.60(5)}\text{Gd}_{0.47(2)}\text{Mn}_{1.14(2)}\text{Sb}_{11.00(4)}$	$(\text{Yb}_2\text{Gd}_3)\text{Sb}_5$

3.2.3 Микронзондовый анализ твердого раствора с диспрозием

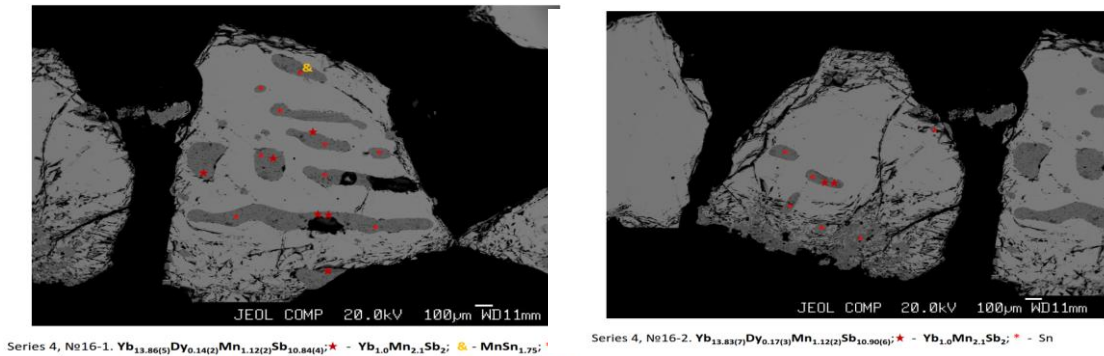


Рисунок 3.6 – Микроструктура твердого раствора $\text{Yb}_{13.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$.

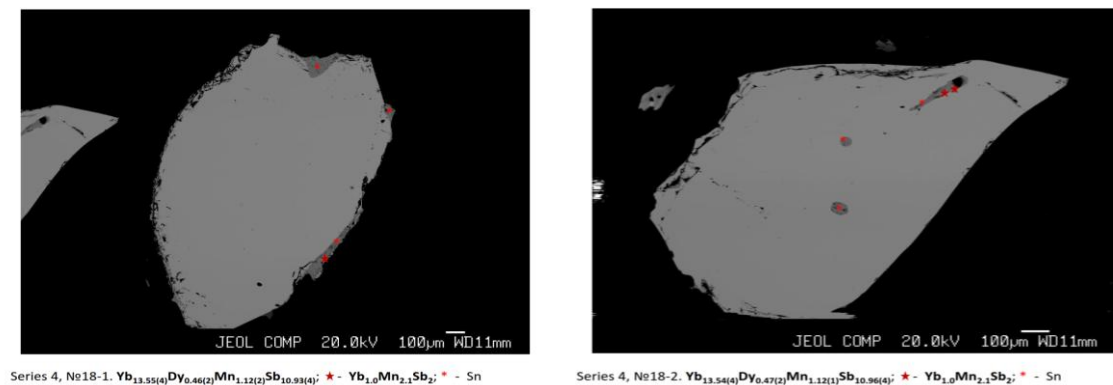


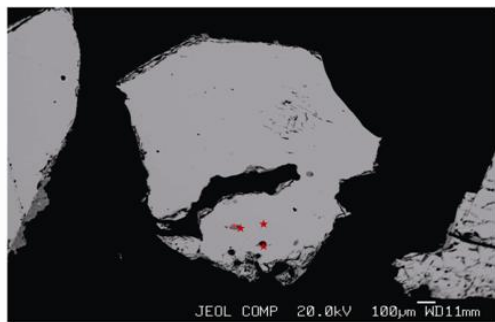
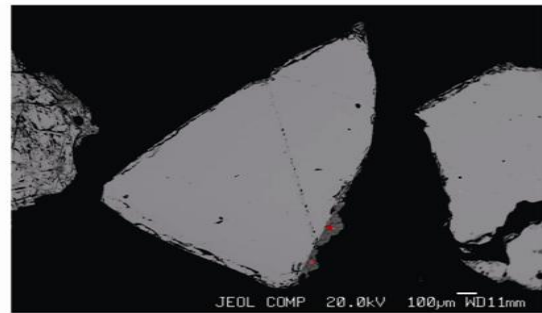
Рисунок 3.7 – Микроструктура твердого раствора $\text{Yb}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$.

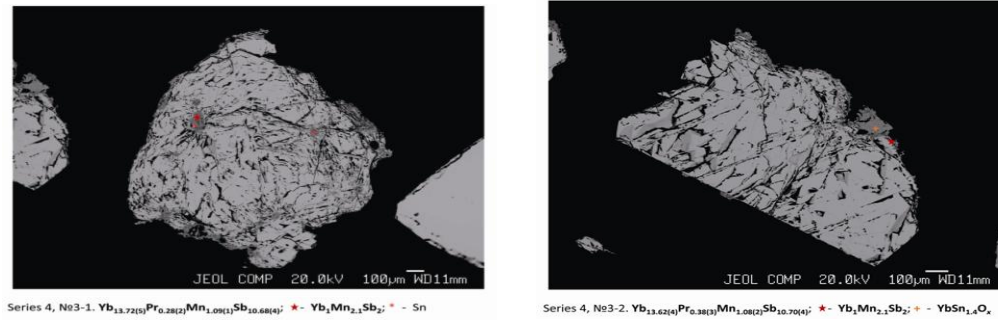
Таблица 3.4 – Составы основных и примесных фаз системы $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$

Номинальный состав	Реальный состав основной фазы	Состав примесных фаз
$\text{Yb}_{13.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.86(5)}\text{Dy}_{0.14(2)}\text{Mn}_{1.12(2)}\text{Sb}_{10.84(2)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_2\text{Sb}_{2.1}$ Sn
	$\text{Yb}_{13.83(7)}\text{Dy}_{0.17(3)}\text{Mn}_{1.12(2)}\text{Sb}_{10.90(6)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_2\text{Sb}_{2.1}$ Sn
$\text{Yb}_{13.7}\text{Dy}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.56(6)}\text{Dy}_{0.45(3)}\text{Mn}_{1.13(1)}\text{Sb}_{10.88(6)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
	$\text{Yb}_{13.57(8)}\text{Dy}_{0.42(6)}\text{Mn}_{1.13(1)}\text{Sb}_{10.86(5)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
$\text{Yb}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.55(4)}\text{Dy}_{0.46(2)}\text{Mn}_{1.12(1)}\text{Sb}_{10.93(4)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
	$\text{Yb}_{13.54(4)}\text{Dy}_{0.47(2)}\text{Mn}_{1.12(1)}\text{Sb}_{10.96(4)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
$\text{Yb}_{13.3}\text{Dy}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.56(5)}\text{Dy}_{0.45(3)}\text{Mn}_{1.12(2)}\text{Sb}_{10.93(6)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
	$\text{Yb}_{13.55(4)}\text{Dy}_{0.45(2)}\text{Mn}_{1.14(2)}\text{Sb}_{10.96(3)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
$\text{Yb}_{13.1}\text{Dy}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.55(6)}\text{Dy}_{0.46(3)}\text{Mn}_{1.13(2)}\text{Sb}_{10.96(7)}$	Sn
	$\text{Yb}_{13.57(8)}\text{Dy}_{0.45(2)}\text{Mn}_{1.12(2)}\text{Sb}_{10.90(7)}$	Sn

3.2.4 Микронзондовый анализ твердого раствора с празеодимом

Микроструктура кристаллов допированных Pr представлена на рисунках 3.8-3.9, где каждое содержание допанта продублировано видом двух фотографий, из которых видно, какие примеси, и где они расположены относительно самой матрицы. Типичным местом их расположения были края кристаллов и систем допированных другими РЗМ, основными примесными фазами были Sn и фаза состава “1-2-2”.

Series 4, №2-1. $\text{Yb}_{13.81(3)}\text{Pr}_{0.19(2)}\text{Mn}_{1.10(1)}\text{Sb}_{10.89(4)}$ * - $\text{Yb}_1\text{Mn}_2\text{Sb}_2$; * - SnSeries 4, №2-2. $\text{Yb}_{13.76(6)}\text{Pr}_{0.24(3)}\text{Mn}_{1.10(2)}\text{Sb}_{10.67(5)}$ * - $\text{Yb}_1\text{Mn}_2\text{Sb}_2$; * - SnРисунок 3.8 - Микроструктуры $\text{Yb}_{13.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$.

Рисунок 3.9 - Микроструктуры $\text{Yb}_{13.7}\text{Pr}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

Составы, полученные микрозондом приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Составы основных и примесных фаз системы $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$.

Заложенный состав	Экспериментальный состав	Состав примесных фаз	
$\text{Yb}_{13.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.91(6)}\text{Pr}_{0.09(2)}\text{Mn}_{1.11(2)}\text{Sb}_{10.73(5)}$ $\text{Yb}_{13.90(6)}\text{Pr}_{0.10(1)}\text{Mn}_{1.10(2)}\text{Sb}_{10.67(5)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$	Sn
$\text{Yb}_{13.7}\text{Pr}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.81(3)}\text{Pr}_{0.19(2)}\text{Mn}_{1.10(1)}\text{Sb}_{10.69(4)}$ $\text{Yb}_{13.76(6)}\text{Pr}_{0.24(3)}\text{Mn}_{1.10(2)}\text{Sb}_{10.67(6)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$	Sn
$\text{Yb}_{13.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.75(5)}\text{Pr}_{0.28(2)}\text{Mn}_{1.09(1)}\text{Sb}_{10.68(4)}$ $\text{Yb}_{13.62(4)}\text{Pr}_{0.38(3)}\text{Mn}_{1.08(2)}\text{Sb}_{10.70(4)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$	Sn
$\text{Yb}_{13.3}\text{Pr}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.58(5)}\text{Pr}_{0.42(3)}\text{Mn}_{1.08(2)}\text{Sb}_{10.60(6)}$ $\text{Yb}_{13.50(5)}\text{Pr}_{0.50(4)}\text{Mn}_{1.08(2)}\text{Sb}_{10.62(5)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.2}\text{Sb}_{2.1}$	Sn
$\text{Yb}_{13.1}\text{Pr}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.46(8)}\text{Pr}_{0.54(4)}\text{Mn}_{1.09(2)}\text{Sb}_{10.60(6)}$ $\text{Yb}_{13.45(5)}\text{Pr}_{0.55(3)}\text{Mn}_{1.07(2)}\text{Sb}_{10.69(4)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_2\text{Sb}_{2.1}$	$\text{YbSn}_{1.6}\text{O}_x$ Sn

3.3 Рост кристаллов и характеристика твердых растворов

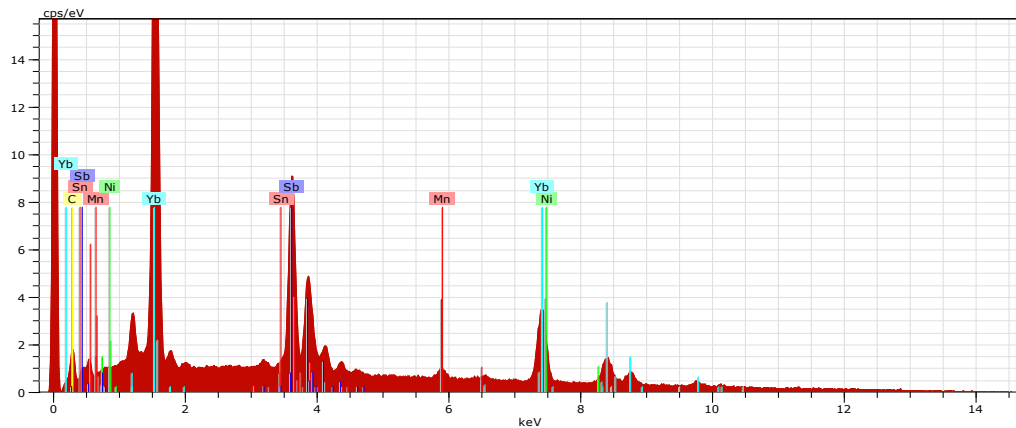
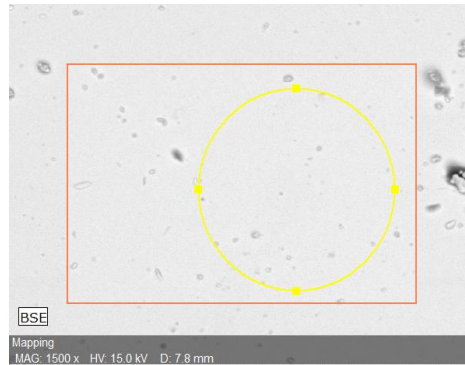
$\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$ ($x=0.1-0.9$)

Состав шихты: $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}\text{Sn}_{86}$

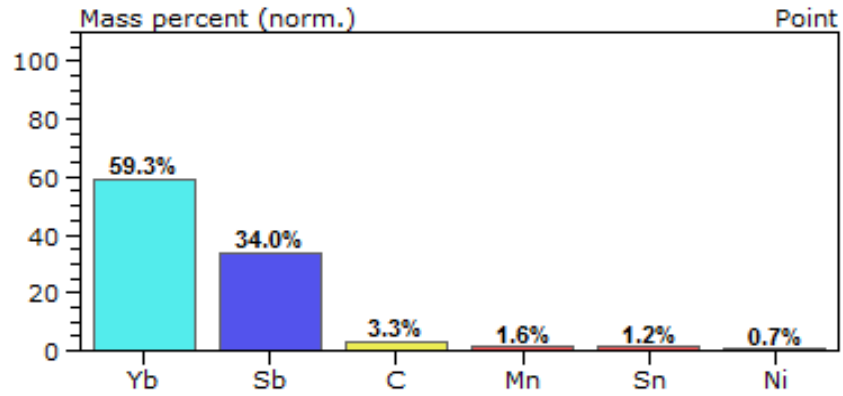
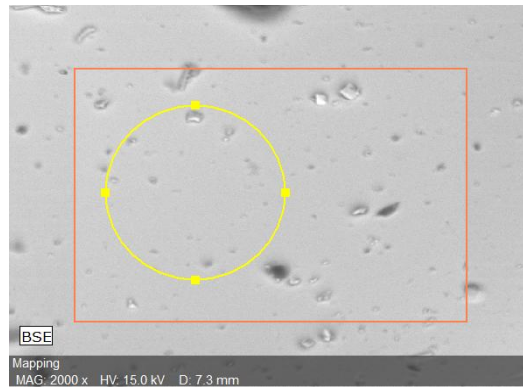
Процесс роста проходил в тиглях из стеклографита. Элементы разделялись на слои: внизу сурьма-марганец, выше РЗЭ - иттербий-олово, сверху немного ваты из кварца. Вата при центрифугировании используется как фильтр. Температурный режим такой же, как приведен на рисунке 3.4.

Поскольку работ по допинированию $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ переходными металлами не было выявлено, то был проведен энерго-дисперсионный анализ

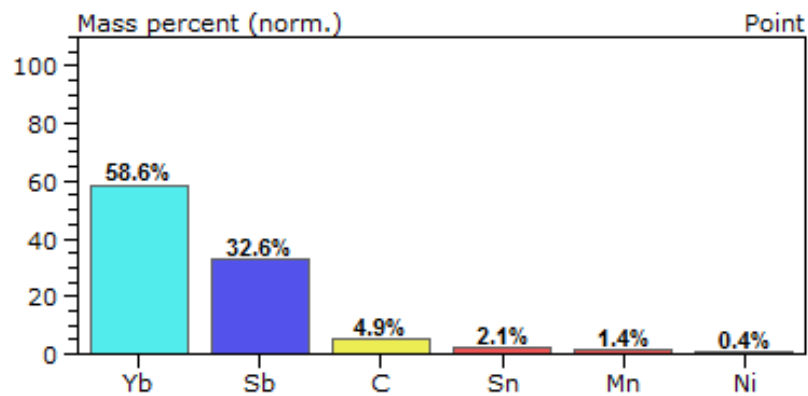
для выяснения входит ли никель в решетку «14-1-11». Для этого использовали сканирующий электронный микроскоп (Hitachi TM-1200), снабженный энерго дисперсионным спектрометром (Swifted-TM apparatus). Рисунок 3.10 представляет полную информацию относительно состава $\text{Yb}_{13.7}\text{Ni}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$, а на рис.3.11 приведен обзорный спектр с аналитическими линиями анализируемых элементов, площадь образцов, с которых снимали измерения и таблица с конечными результатами относительного содержания элементов $\text{Yb}_{13.7}\text{Ni}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$. Эти данные указывают на присутствие никеля в образцах примерно на уровне закладываемых концентраций.



Element	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error	
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]		
Ytterbium	70	L-series	25509	58.01	59.34	36.36	1.8
Antimony	51	L-series	54451	33.21	33.98	29.59	1.0
Carbon	6	K-series	3139	3.18	3.26	28.76	0.5
Manganese	25	K-series	1884	1.53	1.57	3.02	0.1
Tin	50	L-series	1964	1.15	1.18	1.05	0.1
Nickel	28	K-series	488	0.66	0.68	1.23	0.0
Total:			97.75	100.00	100.00		

Рисунок 3.10 – Состав $\text{Yb}_{13.7}\text{Ni}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

Element	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error	
		[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]		
Ytterbium	70	L-series	23421	57.26	58.63	31.84	1.8
Antimony	51	L-series	46711	31.82	32.58	25.15	1.0
Carbon	6	K-series	4347	4.79	4.90	38.35	0.6
Tin	50	L-series	3138	2.06	2.11	1.67	0.1
Manganese	25	K-series	1528	1.35	1.38	2.37	0.1
Nickel	28	K-series	263	0.38	0.39	0.63	0.0
Total:			97.66	100.00	100.00		

Рисунок 3.11 - Состав $\text{Yb}_{13.3}\text{Ni}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$.

3.3.1 Микронзондовый анализ твердого раствора $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$

Экспериментальные измерения для каждого образца обрабатывали математически, затем состав нормировали по элементам и приводили его к электронной формуле фаз. Для всех без исключения образцов наблюдали примерно 10% завышение содержания марганца и небольшой недостаток сурьмы. Как это ранее было установлено, эти отклонения связаны с неполной идентичностью анализируемых и стандартных материалов.

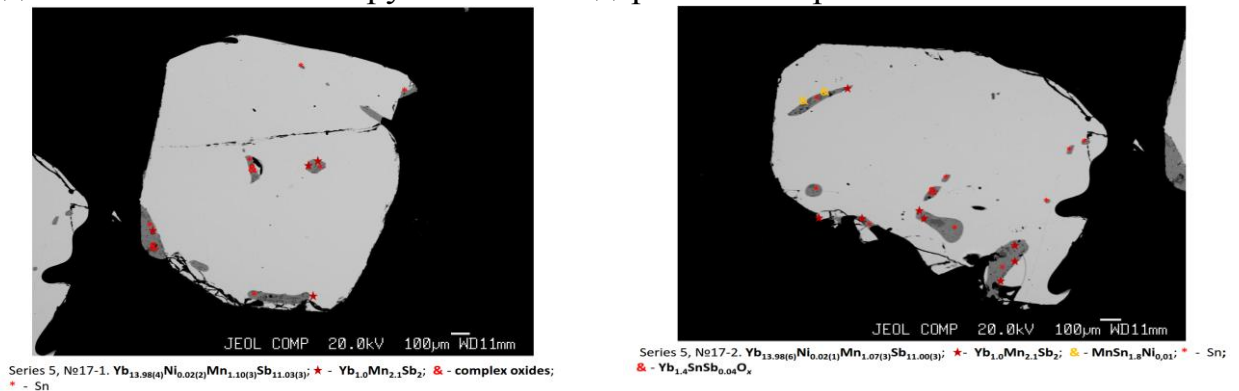


Рисунок 3.12 – Микроструктуры $\text{Yb}_{13.9}\text{Ni}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$.

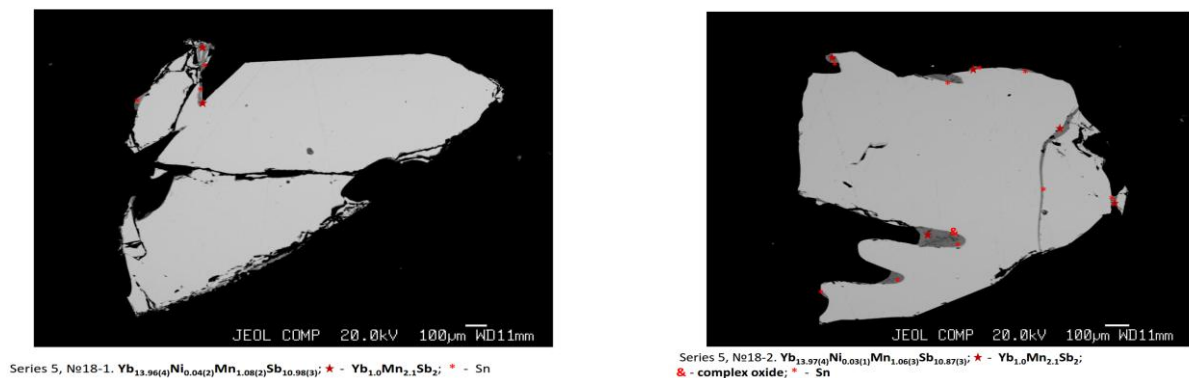


Рисунок 3.13 – Микроструктуры $\text{Yb}_{13.7}\text{Ni}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

Как видно из таблицы 3.6 микронзондовый анализ показал наличие никеля в количестве $x=0.02-0.04$. Возможно, это связано с тем, что никель растворяется в олове и вместе с ним был отфильтрован. Действительно, фазовая диаграмма системы Ni-Sn указывает на высокую растворимость никеля в олове при температуре роста кристаллов. Дисбалансом между введенным и найденным количеством никеля, вероятно, можно объяснить и тот факт, что для этих образцов, кроме обычных и ожидаемых примесных

фаз в виде фазы YbMn_2Sb_2 и интерметаллидов обнаружены еще некие оксидные состояния.

Таблица 3.6 – Составы основных и примесных фаз системы $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$

Обра- зец	Номинальный состав	Реальный состав основной фазы	Обнаруженные примесные фазы
17-1	$\text{Yb}_{13.9}\text{Ni}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.98(4)}\text{Ni}_{0.02(2)}\text{Mn}_{1.10(3)}\text{Sb}_{11.03(3)}$	YbMn_2Sb_2 $\text{Yb}_{1.4}\text{SnSb}_{0.04}\text{O}$ Sn
17-2		$\text{Yb}_{13.98(6)}\text{Ni}_{0.02(1)}\text{Mn}_{1.07(3)}\text{Sb}_{11.00(3)}$	YbMn_2Sb_2 $\text{MnSn}_{1.8}\text{Ni}_{0.01}$ Sn
18-1	$\text{Yb}_{13.7}\text{Ni}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.96(4)}\text{Ni}_{0.04(2)}\text{Mn}_{1.08(2)}\text{Sb}_{10.98(3)}$	YbMn_2Sb_2 Sn
18-2		$\text{Yb}_{13.97(4)}\text{Ni}_{0.03(1)}\text{Mn}_{1.06(3)}\text{Sb}_{10.87(3)}$	YbMn_2Sb_2 $\text{Yb}_{1.4}\text{SnSb}_{0.04}\text{O}_x$ Sn
19-1	$\text{Yb}_{13.5}\text{Ni}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.98(3)}\text{Ni}_{0.02(1)}\text{Mn}_{1.06(4)}\text{Sb}_{11.11(4)}$	YbMn_2Sb_2 $\text{Yb}_{1.4}\text{SnSb}_{0.04}\text{O}_x$ Sn
19-2		$\text{Yb}_{13.98(3)}\text{Ni}_{0.02(1)}\text{Mn}_{1.06(2)}\text{Sb}_{11.03(5)}$	YbMn_2Sb_2 $\text{MnSn}_{2.2}\text{Ni}_{0.03}$ Sn
20-1	$\text{Yb}_{13.3}\text{Ni}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{14.00(5)}\text{Ni}_{0.00(0)}\text{Mn}_{1.12(1)}\text{Sb}_{10.77(4)}$	YbMn_2Sb_2 $\text{Yb}_{1.4}\text{SnSb}_{0.04}\text{O}_x$ Sn
20-2		$\text{Yb}_{14.00(4)}\text{Ni}_{0.00(0)}\text{Mn}_{1.10(1)}\text{Sb}_{10.77(4)}$	Sn
21-1	$\text{Yb}_{13.1}\text{Ni}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.97(7)}\text{Ni}_{0.03(2)}\text{Mn}_{1.05(3)}\text{Sb}_{11.14(10)}$	YbMn_2Sb_2 $\text{Yb}_{1.4}\text{SnSb}_{0.04}\text{O}_x$ YbO_x Sn
21-2		$\text{Yb}_{13.97(9)}\text{Ni}_{0.03(2)}\text{Mn}_{1.08(3)}\text{Sb}_{11.20(10)}$	YbMn_2Sb_2 $\text{Yb}_{1.4}\text{SnSb}_{0.04}\text{O}_x$ Sn

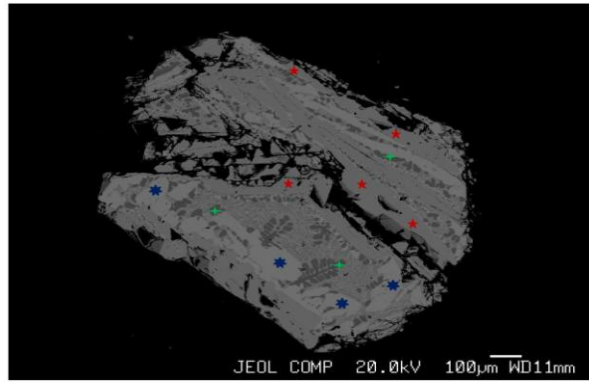
3.4 Синтез и характеристика индивидуальных соединений фаз Цинтля

3.4.1 Соединения состава 1:2:2

При исследовании фазовой диаграммы Yb-Mn-Sb было обнаружено соединение YbMn_2Sb_2 , которое плавилось конгруэнтно при 1540°C [119].

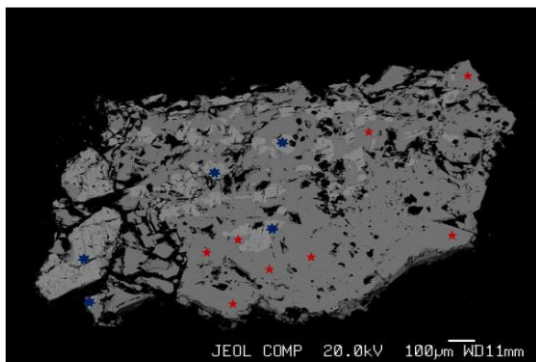
Соединение YbMn_2Bi_2 плавится конгруэнтно при 1470°C [119]. Исходя из этих данных в установке «Кристалл» методом Бриджмена были выращены монокристалл YbMn_2Sb_2 и YbMn_2Bi_2 .

Соединения YbMn_2Sb_2 и YbMn_2Bi_2 были получены двумя путями: кристаллизацией из собственного расплава (образец 13), и из стехиометрической смеси соответствующих компонентов (образец 14).

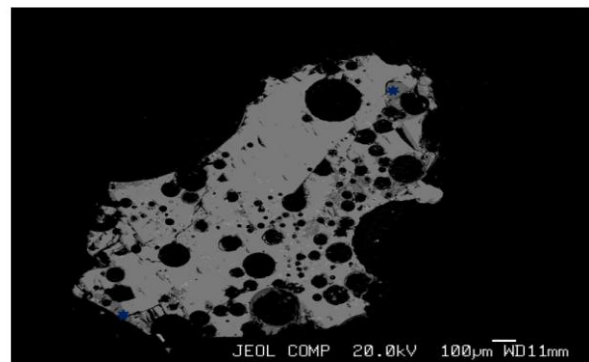


Sample #13. ★ - $\text{Yb}_{1.00(1)}\text{Mn}_{2.11(1)}\text{Sb}_{1.99(1)}$ ★ - $\text{Yb}_{1.00(1)}\text{Mn}_{1.06(1)}\text{Sb}_2$ ★ - $\text{Mn}_{51.4}\text{Sb}_{48.5}$

Рисунок 3.14 – Микроструктуры кристаллов YbMn_2Sb_2 (1).



Sample #14. ★ - $\text{Yb}_{1.00(1)}\text{Mn}_{2.11(1)}\text{Sb}_{1.99(1)}$ ★ - $\text{Yb}_2\text{Mn}_1\text{Sb}_2$



Sample #14. $\text{Yb}_{1.00(1)}\text{Mn}_{2.11(1)}\text{Sb}_{1.99(1)}$ ★ - $\text{Mn}_{14}\text{Sb}_{11}$

Рисунок 3.15 – Микроструктуры кристаллов YbMn_2Sb_2 (2).

Таблица 3.7 – Составы основных и примесных фаз образцов YbMn_2Sb_2

Образцы	Состав основы	Примеси
№ 13	$\text{Yb}_{1.00(1)}\text{Mn}_{2.11(1)}\text{Sb}_{1.99(1)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_1\text{Sb}_2$ $\text{Mn}_{\sim 1}\text{Sb}_{\sim 1}$
№ 14	$\text{Yb}_{1.00(1)}\text{Mn}_{2.10(1)}\text{Sb}_{1.98(1)}$,	$\text{Yb}_2\text{Mn}_1\text{Sb}_2$ $\text{Mn}_{\sim 1.5}\text{Sb}_1$
	$\text{Yb}_{1.00(1)}\text{Mn}_{2.13(1)}\text{Sb}_{1.99(1)}$,	$\text{Mn}_{51}\text{Sb}_{49}$
	$\text{Yb}_{1.00(1)}\text{Mn}_{2.11(1)}\text{Sb}_{1.99(1)}$	Нет

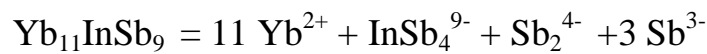
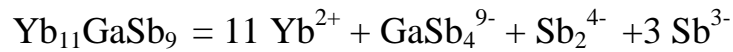
В данном случае различие в микроструктуре и составах фаз объясняется функцией условий приготовления.

3.4.2 Соединения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$

Среди перспективных термоэлектрических материалов отмечаются соединения с галлием и индием состава $\text{Yb}_{11}\text{Ga(In)Sb}_9$ [121, 122].

В данной работе разработана технология получения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$, используя в качестве высокотемпературного растворителя соответствующие металлы: галлий (температура плавления 29.78°C), индий (температура плавления $\sim 156.4^\circ\text{C}$).

Следуя концепции Цинтля, и правилу зарядового баланса, формулу этих соединений можно расписать в виде его основных структурных фрагментов, как это показано ниже:



Поскольку в качестве высокотемпературного растворителя использовали исходные галлий и индий, то их количество увеличивалось $x=70$, $x=100$.

$\text{Yb}_{11}\text{Ga}_x\text{Sb}_{11}$. $x=70$; $x=100$. Процесс роста проходил в тиглях из стеклографита. Компоненты разделяли по слоям: внизу сурьма-галлий иттербий, сверху немного ваты из кварца. Вата при центрифугировании используется как фильтр. Стеклографитовый тигель помещаем в ампулу из кварцевого стекла, откачиваем воздух и запаиваем. Ампулу из кварца помещаем в шахтную печь и нагревают до 1000°C со скоростью $150^\circ\text{C}/\text{ч}$. Выдержка при 1000°C продолжается 24 часа. Затем печь охлаждаем до 600°C при скорости снижения температуры $5^\circ\text{C}/\text{час}$. По достижении 600°C ампулу извлекали из печи и центрифугировали 5 мин.

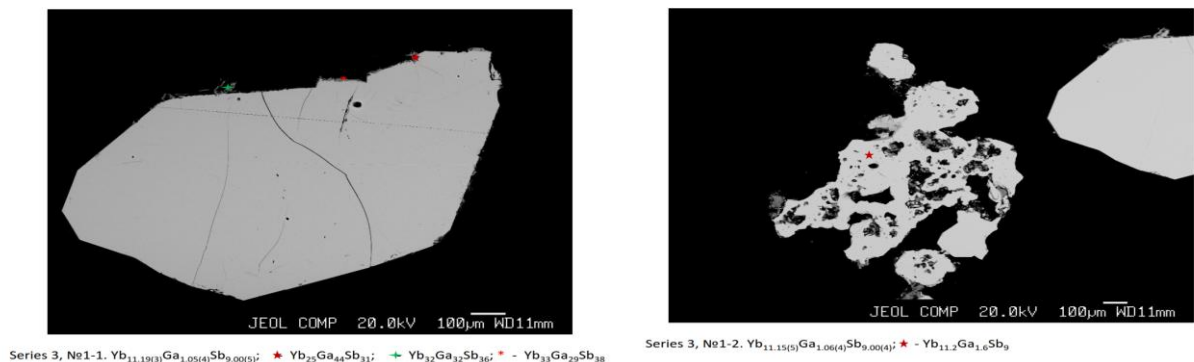
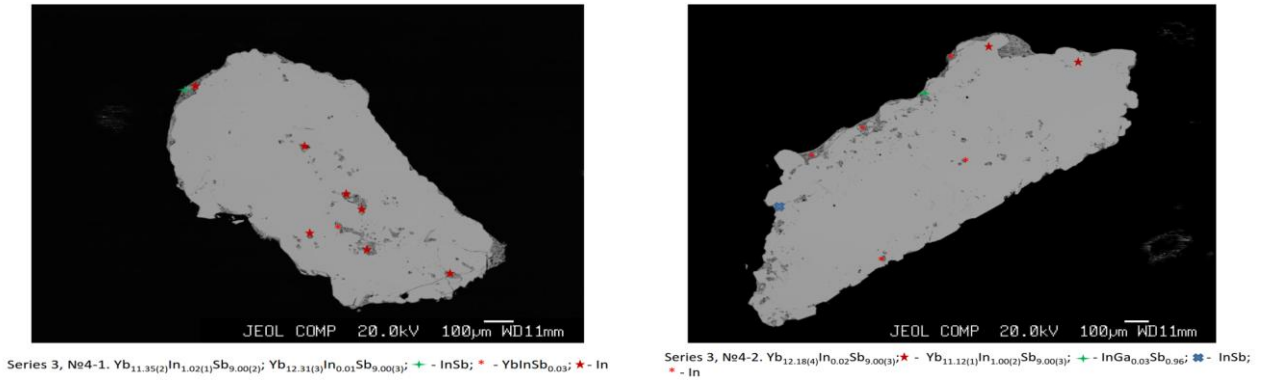


Рисунок 3.16 – Микроструктуры кристаллов $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$.

Таблица 3.8 – Составы основных и примесных фаз $\text{Yb}_{11}\text{Ga}_{70}\text{Sb}_9$

Состав	Состав основы	Примеси
$\text{Yb}_{11}\text{Ga}_{70}\text{Sb}_9$	$\text{Yb}_{11.19(3)}\text{Ga}_{1.05(4)}\text{Sb}_{9.00(5)}$	$\text{Yb}_{25}\text{Ga}_{44}\text{Sb}_{31}$ $\text{Yb}_{32}\text{Ga}_{32}\text{Sb}_{36}$
	$\text{Yb}_{11.15(5)}\text{Ga}_{1.06(4)}\text{Sb}_{9.00(4)}$	$\text{Yb}_{33}\text{Ga}_{29}\text{Sb}_{38}$ $\text{Yb}_{11.2}\text{Ga}_{1.6}\text{Sb}_9$

$\text{Yb}_{11}\text{In}_x\text{Sb}_{11}$; $x=70$, $x=100$. Условия предыдущие. Температурный режим: от 100°C до 1000°C . Температуру поднимали со скоростью $300^\circ\text{C}/\text{ч}$. При 1000°C выдерживали 20 часов и затем охлаждали со скоростью $3^\circ\text{C}/\text{ч}$ до 600°C и центрифугировали.

Рисунок 3.17 – Микроструктуры кристаллов $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$.Таблица 3.9 – Составы основных и примесных фаз $\text{Yb}_{11}\text{In}_{70}\text{Sb}$

Состав	Состав основы	Примеси
$\text{Yb}_{11}\text{In}_{100}\text{Sb}_9$	$\text{Yb}_{11.35(2)}\text{In}_{1.02(1)}\text{Sb}_{9.00(2)}$	InSb , $\text{YbInSb}_{0.03}$ In
	$\text{Yb}_{12.31(3)}\text{In}_{0.01}\text{Sb}_{9.00(3)}$ •	
	$\text{Yb}_{12.18(4)}\text{In}_{0.02}\text{Sb}_{9.00(3)}$ •	
	$\text{Yb}_{11.12(4)}\text{In}_{1.00(2)}\text{Sb}_{9.00(3)}$	$\text{In}_{0.03}\text{Sb}_{0.96}$ InSb , In

3.5 Рентгеноструктурное исследование

Дифрактограммы растертых твердых растворов с иттрием и никелем записывали на дифрактометре PhilipsPW1830, с монохроматическим

излучением CuK_α в области углов $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$, шагом сканирования в 0.02° , и временем выдержки 4 сек. При ошибке гониометра в 0,005 рад, ошибка в углах составляла 0.05%. Время записи одного спектра составляло 4-6 часов. Записанные спектры далее сопоставляли с расчетной дифрактограммой выбранного образца-стандарта $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (PDF:89-783), используя специальную программу Crystallographica Search-Match V.2 (<http://www.oxcryo.com/cg/csm/>). Уточнение параметров решетки методом Ритвельда проводили по программе PCW2.3 (Powder Cell for Windows <http://powdercell-for-windows.software.informer.com/>, приведенной в J. Appl. Cryst. (1996). 29, 301-303, используя кристаллографические данные (координаты атомов и параметры решетки) соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, взятые из Rauscher J.F., Cox C.A., Yi Tanghong et al. //Dalton 2010, 39, 1055.

3.5.1 Структурное изучение: фазовый состав и параметры решетки твердого раствора $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$

На рисунках 3.18-3.22 приведены дифракционные спектры образцов системы Yb-Y-Mn-Sb, на которых экспериментальные спектры сопоставлены с теоретически рассчитанными. Как видно из приведенных рисунков наблюдается хорошее их совпадение друг с другом и четко проявляются пики, относящиеся к примесным фазам. Основной примесью в них является олово, примерно на уровне 5%, но ряд линий низкой интенсивности было трудно отнести к какой-либо из фаз. Это, видимо, были те фазы низкого содержания, которые идентифицировались РМС анализом. Уточненные параметры решеток образцов этих двух систем представлены в таблице 3.10.

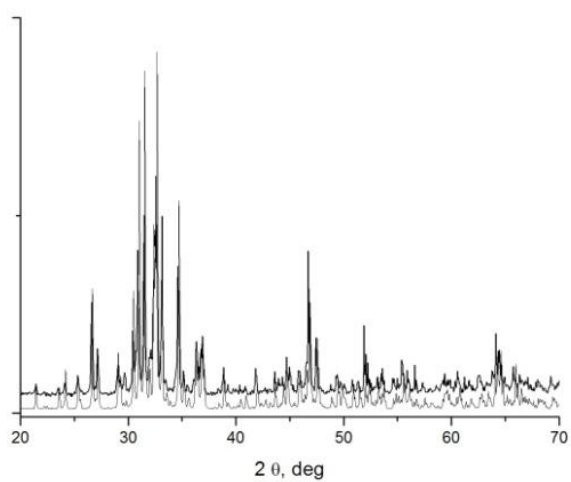


Рисунок 3.18 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$

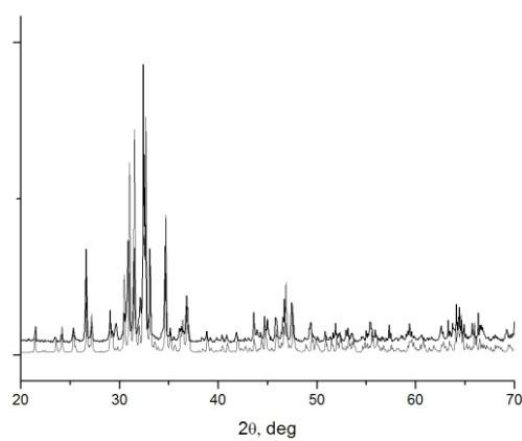


Рисунок 3.19 Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

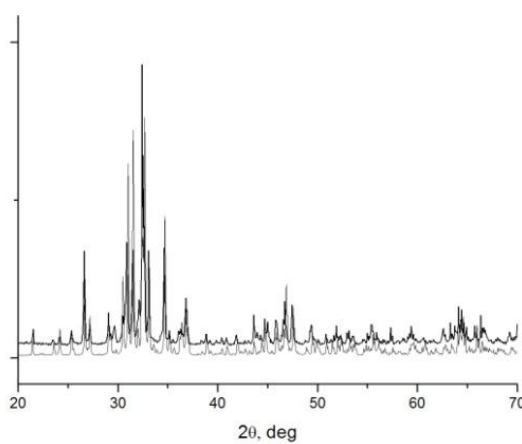


Рисунок 3.20 - Диффрактограмма $\text{Yb}_{13.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$.

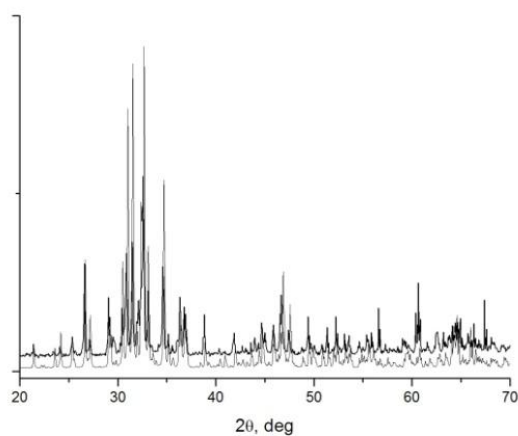


Рисунок 3.21 - Диффрактограмма $\text{Yb}_{13.3}\text{Y}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$.

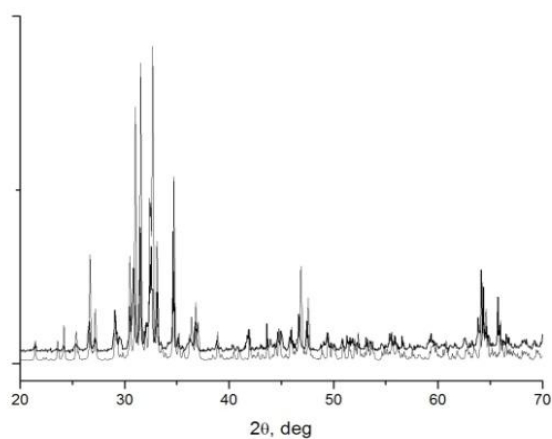


Рисунок 3.22 - Диффрактограмма $\text{Yb}_{13.1}\text{Y}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$.

Таблица 3.10 - Структурные данные образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$

X	a , нм	c , нм	V , нм ³
0	1.6578	2.1897	6.0179
0.1	1.6631	2.2026	6.0921
0.3	1.6625	2.2041	6.0919
0.5	1.6613	2.2006	6.073
0.7	1.6630	2.2030	6.0925
0.9	1.6626	2.2044	6.0934

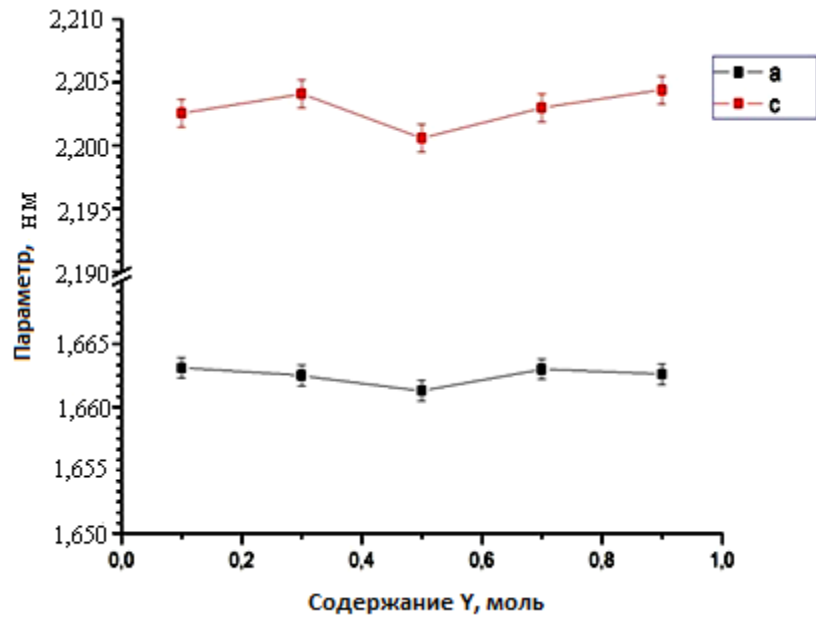


Рисунок – 3.23 - Параметры решетки как функция номинального содержания Y.

3.5.2 Рентгеноструктурный анализ твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$

На рисунках 3.24-3.28 приведены дифрактограммы и в таблице 3.11 параметры решеток твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$.

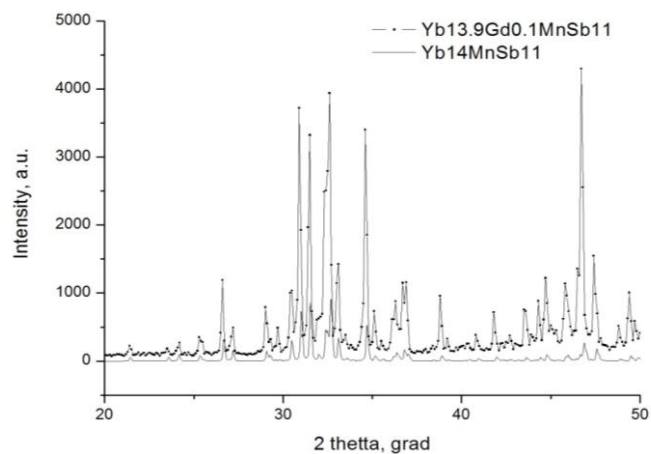


Рисунок 3.24 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$

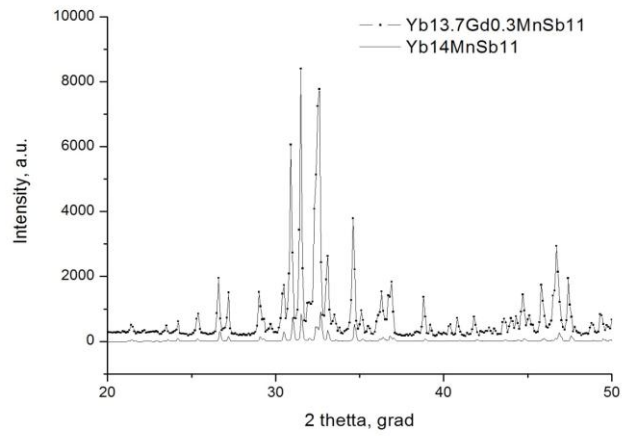


Рисунок 3.25 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13,7}\text{Gd}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$.

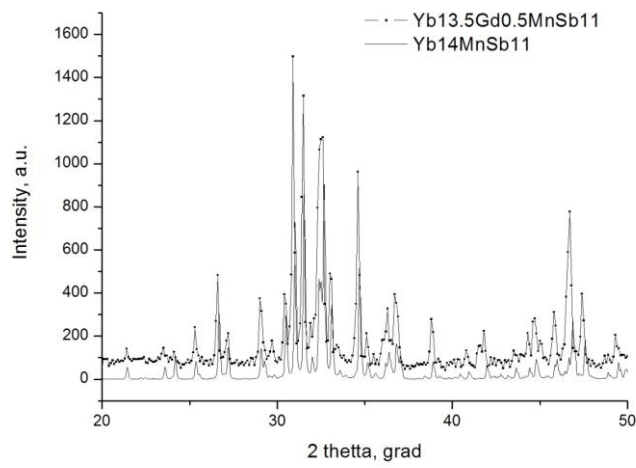


Рисунок 3.26 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13,5}\text{Gd}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$.

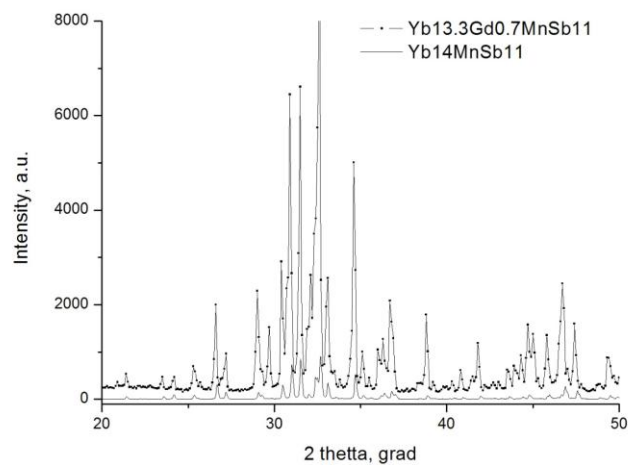


Рисунок 3.27 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13,3}\text{Gd}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$.

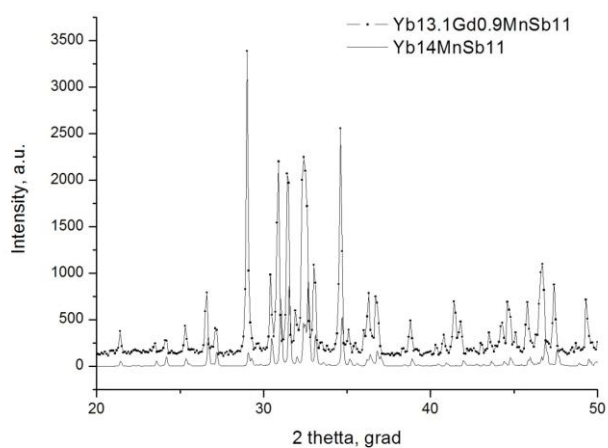


Рисунок 3.28 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13,1}\text{Gd}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$.

Таблица 3.11 - Структурные данные образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$

X	a, нм	c, нм	V, нм ³
0	1.6578	2.1897	6.0179
0.1	1.6618(8)	2.2000(11)	6,0755
0.3	1.6624(8)	2.2028(11)	6,0876
0.5	1.6638(8)	2.2055(11)	6,1053
0.7	1.6639(8)	2.2056(11)	6,1063

3.5.3 Рентгеноструктурный анализ твердых растворов

$\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$

На рисунках 3.29-3.33 приведены дифракционные спектры образцов системы $\text{Yb}_{13,9}\text{Dy}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$. В таблице 3.12 представлены параметры решетки образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$.

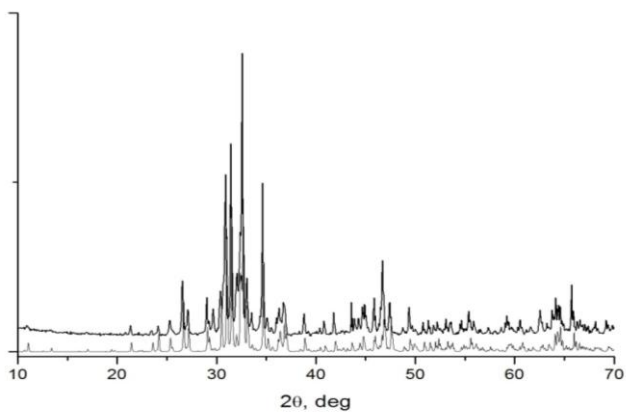


Рисунок 3.29 - Дифрограмма $\text{Yb}_{13.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$.

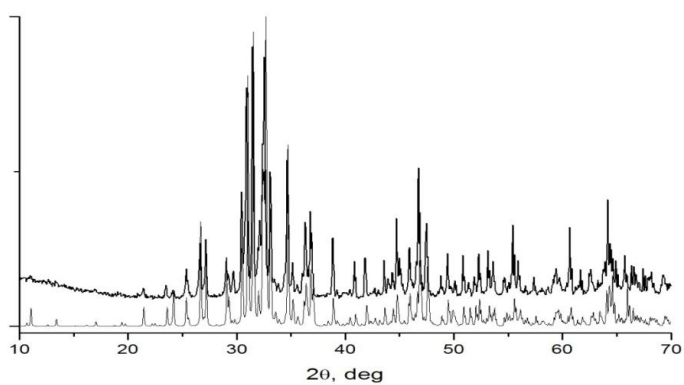


Рисунок 3.30 – Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.7}\text{Dy}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

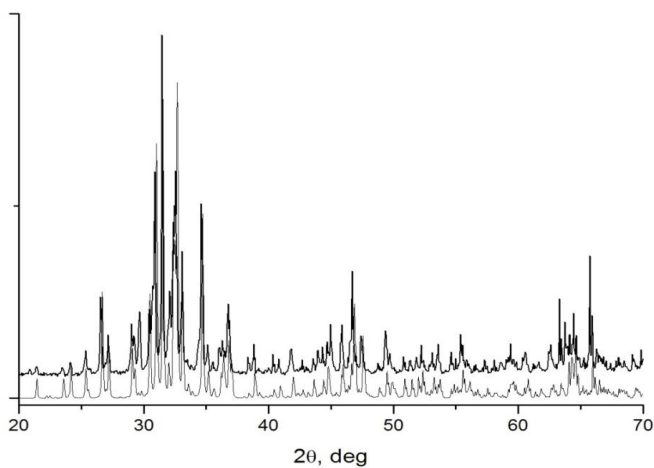


Рисунок 3.31 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$.

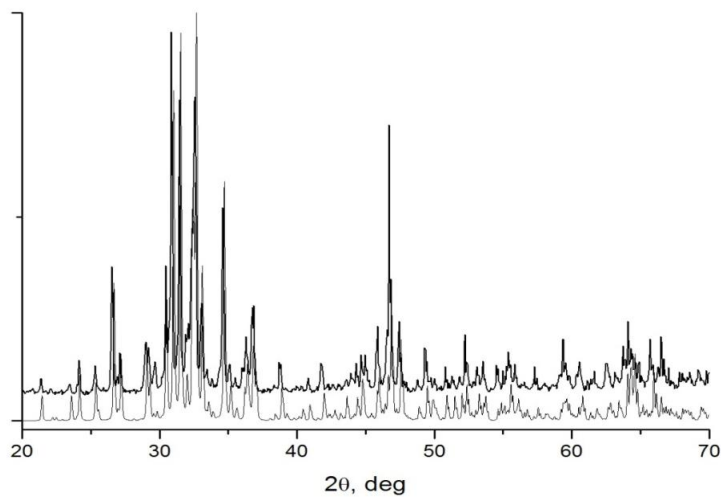


Рисунок 3.32 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.3}\text{Dy}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$.

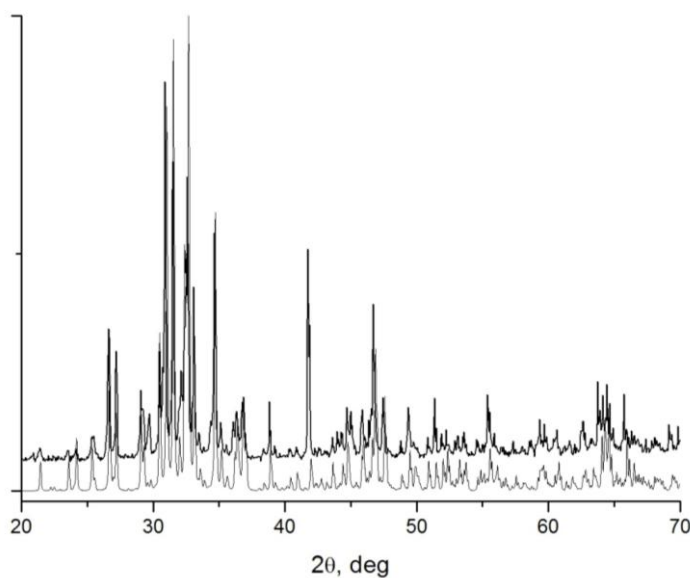


Рисунок 3.33 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.1}\text{Dy}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$.

Таблица 3.12 - Структурные данные образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$

X	a , нм	c , нм	V , нм ³
0	1.6578	2.1897	6.0179
0.1	1.6618	2.1999	6.075
0.3	1.6619	2.2021	6.08
0.5	1.6622	2.2022	6.084
0.7	1.6623	2.2013	6.099
0.9*	1.6635	2.2042	6.099

Параметры решетки были использованы для построения их графической зависимости от номинального и реального составов образцов для определения предела растворимости, введенных в решетку допирующих элементов (рисунок 3.34).

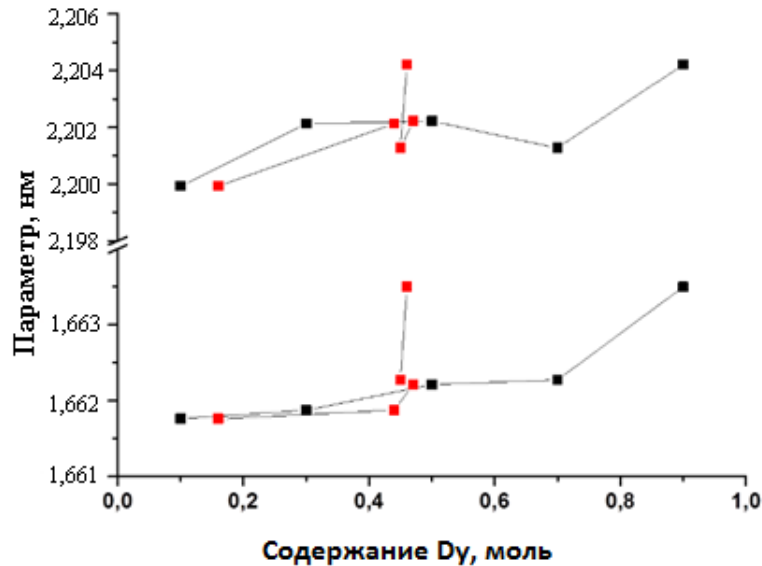


Рисунок 3.34 - Параметры решетки как функция номинального содержания Dy.

3.5.4 Рентгеноструктурный анализ соединений $\text{Yb}_{10-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$

Дифрактограммы записывались с растертыми в порошок 20-30 мг образца на дифрактометре PhilipsPW1830, с монохроматическим излучением CuK_α в области углов $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$, с шагом сканирования 0.02° , и временем выдержки 4 или 10 сек. для улучшения записи спектров. С ошибкой гониометра 0.005 рад ошибка в углах составляла 0.05%. Время записи одного спектра составляла 4-6 ч, а обработка занимала еще такое же время.

Все записанные спектры сопоставлялись с расчетной дифрактограммой образца-стандарта $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (PDF:89-783) с использованием специальной программы CrystallographicaSearch-MatchV.2 (<http://www.oxcryo.com/cg/csm/>). На дифрактограммах обнаружены три примесных пика, два из которых при $2\theta=32.12^\circ$ и 45.0° соответствовали примеси олова, а при $2\theta = 29.4^\circ$ с

интенсивностью на уровне 5% подходила самому интенсивному пику моноантимонида РЗМ с кубической структурой. Это неудивительно, и моноантимониды как индивидуальные фазы часто встречались в исследованиях ряда систем с другими РЗМ. Другие примеси, наблюдаемые при изучении микроструктуры, были в количествах неопределяемых методом РФА.

Дифрактограммы всех образцов представлены на рисунках 3.35-3.39, в которых на экспериментальную кривую черного цвета накладывается теоретическая дифрактограмма стандарта красного цвета

Параметры решетки были рассчитаны методом полнопрофильного анализа, используя программу PCW2.3. Эти данные представлены в таблице 3.13, а в виде графических зависимостей от состава - на рисунке 3.40. На этих рисунках нанесены точки номинального содержания допанта и реального.

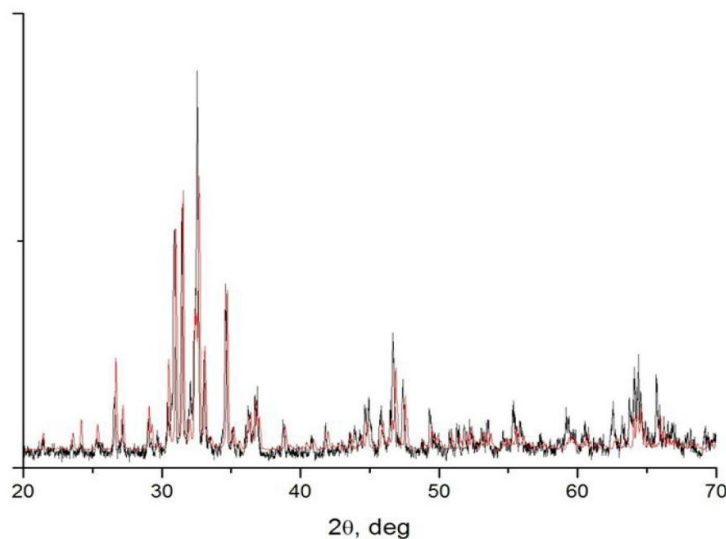


Рисунок 3.35 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$.

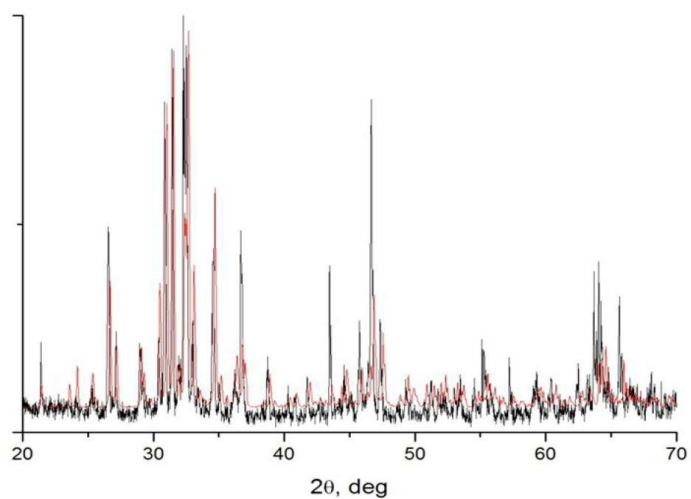


Рисунок.3.36 - Диффрактография $\text{Yb}_{13.7}\text{Pr}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

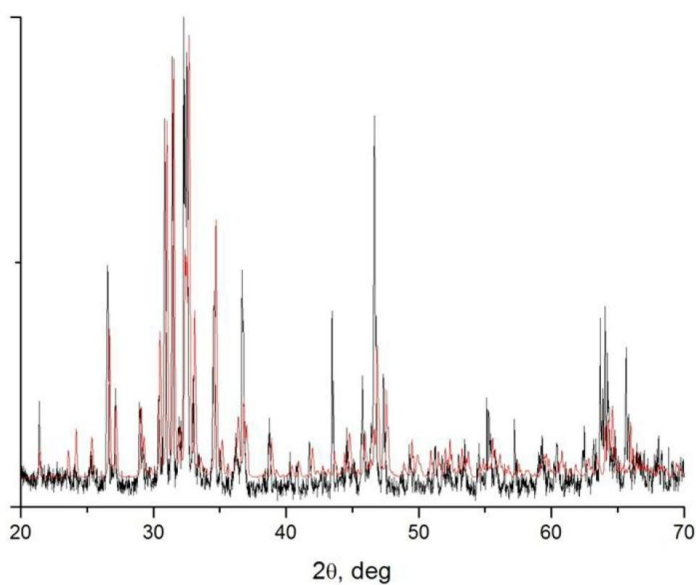


Рисунок 3.37 - Диффрактограммы $\text{Yb}_{13.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$.

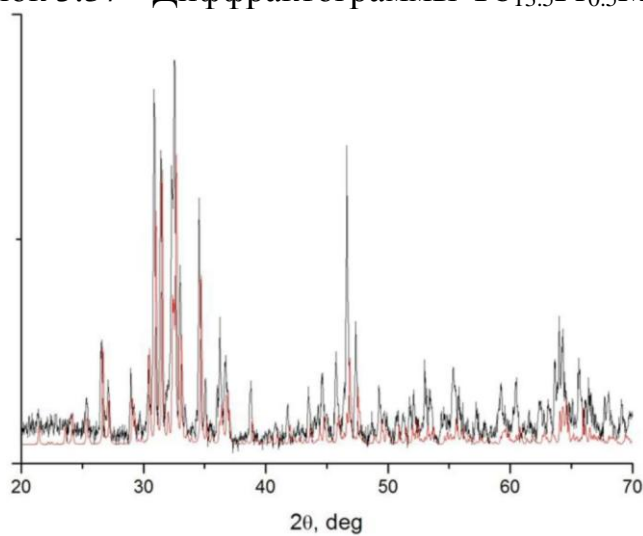


Рисунок 3.38 - Диффрактограмма $\text{Yb}_{13.3}\text{Pr}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$.

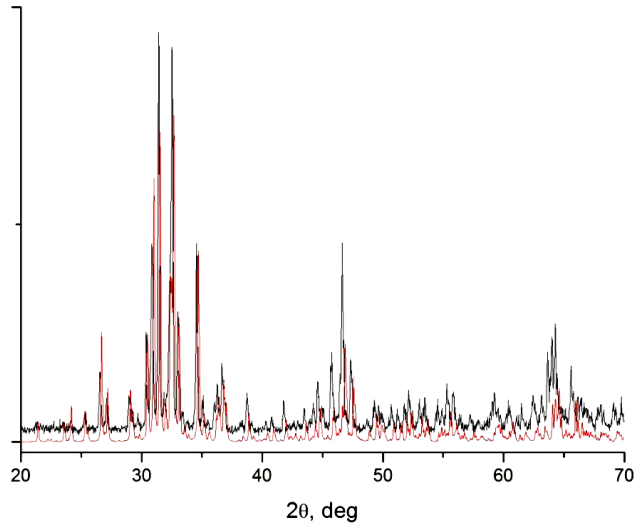


Рисунок 3.39 - Диффрактограмма $\text{Yb}_{13.1}\text{Pr}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$.

Таблица 3.13 - Структурные параметры образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$

Pr, x	$a, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$V, \text{нм}^3$
$\text{Yb}_{13.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	1.6641(8)	2.2031(11)	6.10
$\text{Yb}_{13.7}\text{Pr}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	1.6648(8)	2.2035(11)	6.107
$\text{Yb}_{13.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	1.6652(8)	2.2041(11)	6.11
$\text{Yb}_{13.3}\text{Pr}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	1.6659(8)	2.2041(11)	6.117
$\text{Yb}_{13.1}\text{Pr}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	1.6666(8)	2.2063(11)	6.128

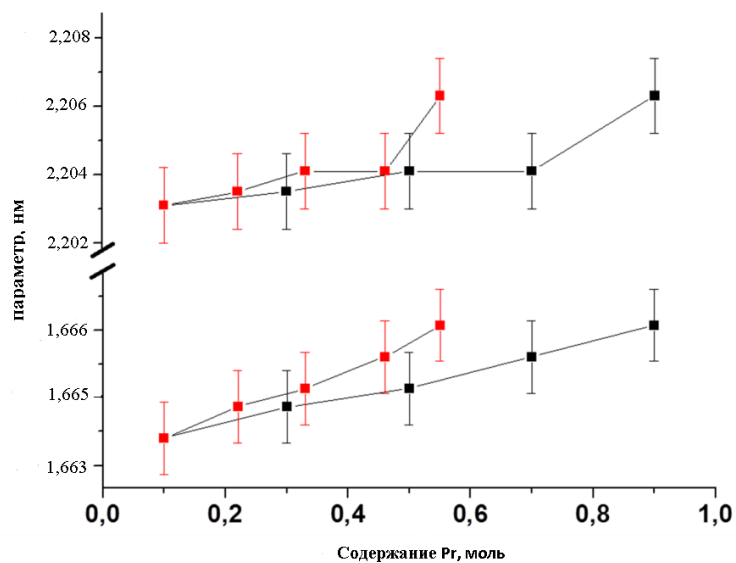


Рисунок 3.40 - Содержание Pr относительно параметров решетки.

Заданный состав – черные точки, реальный – красные.

3.5.5 Структурное изучение: фазовый состав и параметры решетки твёрдого раствора $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$

На рисунках 3.41-3.44 приведены дифракционные спектры образцов системы Yb-Ni-Mn-Sb, на которых экспериментальные спектры сопоставлены с теоретически рассчитанными. Как видно из приведенных данных наблюдается хорошее их совпадение друг с другом и выявлены пики, относящиеся к примесным фазам. Основной примесью в них является олово, примерно на уровне 5%, но ряд линии низкой интенсивности было трудно отнести к какой-либо из фаз. Это, видимо, были те фазы, низкое содержание которых идентифицировались РМС анализом. Уточненные параметры решеток образцов этих двух систем представлены в таблице 3.14.

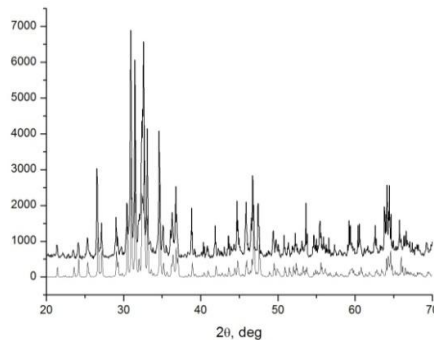


Рисунок 3.41 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.9}\text{Ni}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$.

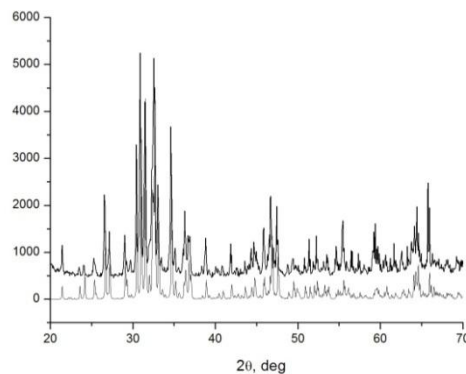
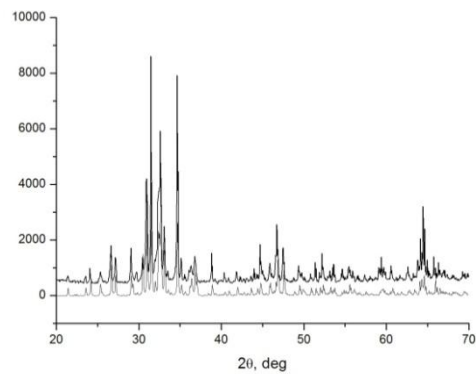
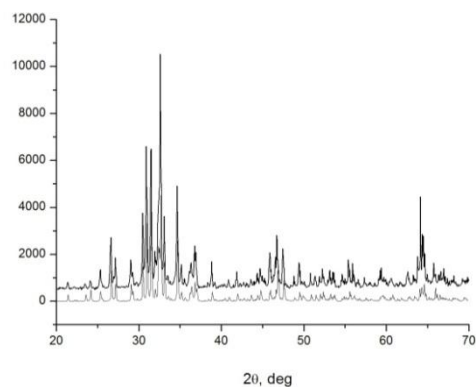


Рисунок 3.42 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.7}\text{Ni}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

Рисунок 3.43 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.3}\text{Ni}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$.Рисунок 3.44 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.1}\text{Ni}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$.Таблица 3.14 - Параметры решетки образцов $\text{Yb}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$

Параметры решетки	Ni = 0	Ni = 0.1	Ni=0.3	Ni=0.5	Ni=0.7	Ni=0.9
a, ± 0.008 нм	1.6578	1.6595	1.6602	1.6602	1.6626	1.6623
c, ± 0.011 нм	2.1897	2.1950	2.1965	2.1973	2.1999	2.2016
V нм³	6.0179	6.044	6.054	6.056	6.081	6.083

Приведенные в таблице 3.15 параметры были далее использованы для построения графика их зависимости от номинального и реального содержания допирующего элемента. Представленная на рисунке 3.45 зависимость определена для номинального состава, которая демонстрирует сильное изменение параметров, тогда как реально, в образцах содержание никеля низкое и одинаковое для всех образцов. Можно предположить, что такие артефакты как внутренние включения и поры могут являться причинами изменения параметров решетки в этом случае.

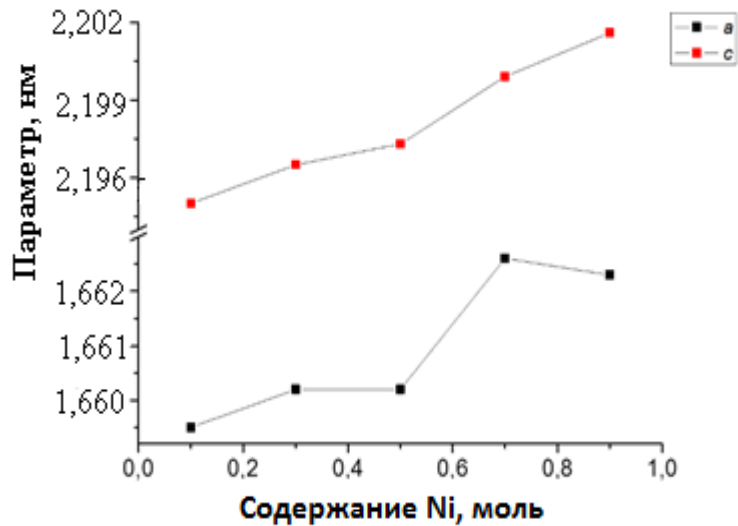


Рисунок 3.45 - Параметры решетки как функция номинального содержания Ni.

3.5.6 Рентгеноструктурный анализ индивидуальных соединений

Система YbMn_2Sb_2 имеет тетрагональную структуру (рисунок 3.46).

Параметры решеток приведены в таблице 3.15.

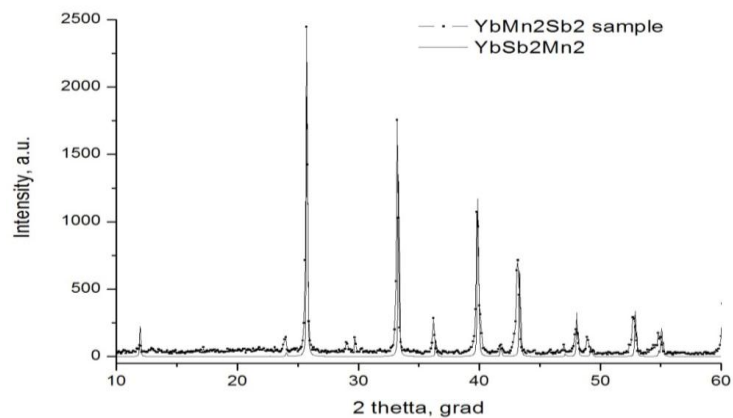


Рисунок 3.46 - Дифрактограмма YbMn_2Sb_2 .

Таблица 3.15 - Параметры решеток YbMn_2Sb_2 и YbMn_2Bi_2

Соединение	a, нм	c, нм
YbMn_2Sb_2	0.4530	0.7439
YbMn_2Bi_2	0.423	0.739

Соединения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$

На рисунках 3.47- 3.51 представлены дифрактограммы соединений $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$, а в таблице 3.16 – параметры решеток.

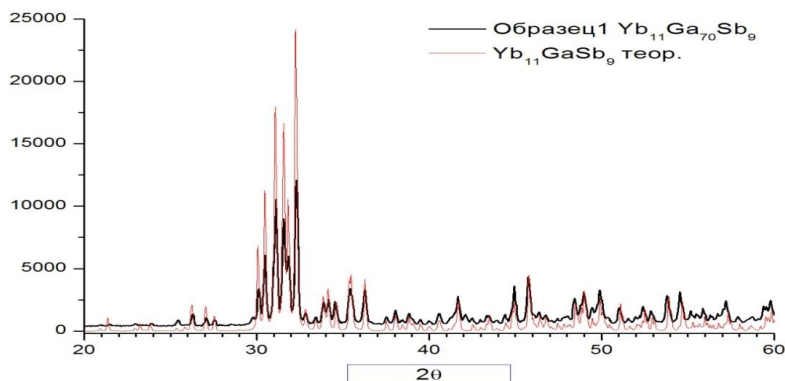


Рисунок 3.47 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{11}\text{Ga}_{70}\text{Sb}_9$.

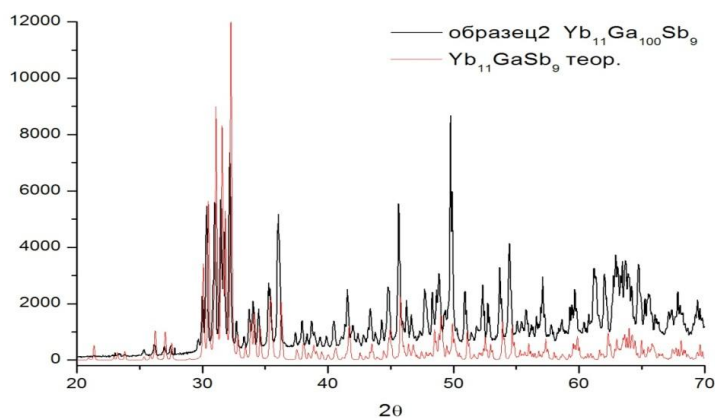


Рисунок 3.748 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{11}\text{Ga}_{100}\text{Sb}_9$.

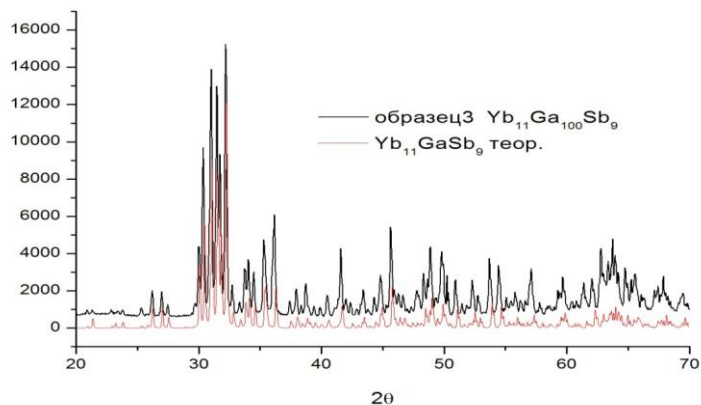
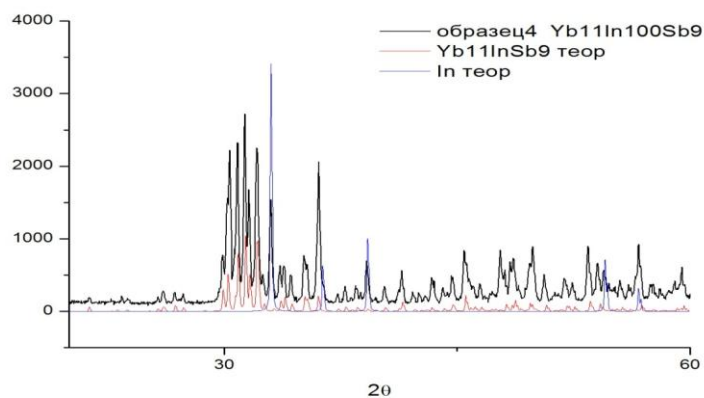
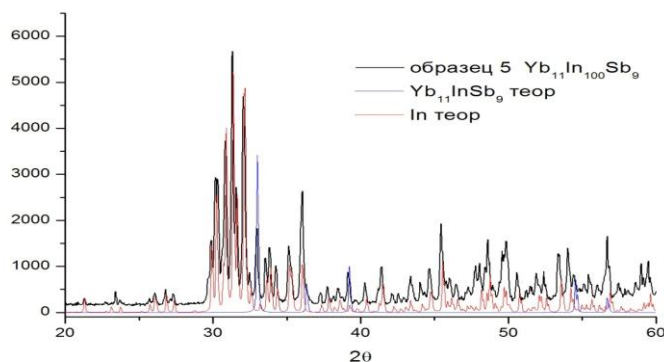


Рисунок 3.49 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{11}\text{Ga}_{100}\text{Sb}_9$.

Рисунок 3.50 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{11}\text{In}_{100}\text{Sb}_9$.Рисунок 3.51 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{11}\text{In}_{100}\text{Sb}_9$.

Определение параметров элементарной решетки образца серии $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$. В качестве эталона были взяты монокристалльные данные из базы 153030-ICSD, опубликованные в [121].

Для определения параметров элементарной решетки образцов серии $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{In}_{100}\text{Sb}_9$ в качестве эталона были взяты монокристалльные данные из базы 417819-ICSD, опубликованные в [120].

Таблица 3.16 - Параметры решеток $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$

Соединение	a, нм	b, нм	c, нм	V нм ³
$\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$	1.17709	1.23741	1.66699	2.42804
$\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$	1.18396	1.24736	1.67220	2.46954

ГЛАВА IV

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ И ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ вызывает интерес как термоэлектрик для применения в космосе, благодаря его высокой эффективности относительно аналога Si-Ge без изменения электронной структуры и температурных свойств, вплоть до 1000°C [104, 105]. Все физические измерения показали, что $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ не разлагается и не меняет фазового состояния в температурной области, необходимой для космического использования. Однако, в 2012 г. в испытаниях долговременной стабильности в вакууме при 1000°C , компактный $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ показал высокую скорость сублимации с потерей массы много выше требуемой для 14-летнего срока эксплуатации термоветви генератора [106]. По этой причине вопрос о путях снижении скорости сублимации этого объекта стал особенно актуальным.

Для решения этой проблемы испытаны возможности создания барьерного слоя из Al_2O_3 , или Yb_2O_3 , возникающего при взаимодействии поверхности $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ с остаточным кислородом вакуума при 1000°C [107]. Снижение сублимации фиксировали в обоих случаях, однако, образуемые слои сложного Yb-Al-O соединения или бинарного оксида Yb_2O_3 не обладали барьерными свойствами [106, 107]. Допирование $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ионами Ln^{3+} может стать путем улучшения термической стабильности при замене Yb^{2+} на Ln^{3+} , у которого давление пара при 1000°C на десять порядков ниже, чем у Yb. Наименьшим давлением обладают элементы La, Gd и Lu. Эти изменения должны уменьшить общее давление пара над допированным твердым образцом и, следовательно, их сублимационную скорость.

Термодинамика, как известно, наиболее подходящее средство для научного предсказания стабильности соединений, но информации относительно термодинамических данных, включая состав и величин давления пара для $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ в литературе не было найдено. В связи с

этим были изучены термические и термодинамические свойства синтезированных материалов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$.

4.1 Термическая стабильность

Термический анализ с 2-3 мг образца обычно повторяли 3-5 раз для обеспечения корректности получаемых результатов. Целью этого эксперимента было изучение термической стабильности синтезированных образцов и проведение их фазового анализа, тестируя присутствие фаз по их температурам плавления, базируясь на известную из литературы базу таких данных для фаз, обнаруженных уже методами РФА и РМСА, описанными в главе 3. Две процедуры проводились в этом эксперименте. В первой процедуре нагрев вели со скоростью $3000^\circ\text{C}/\text{мин}$. вплоть до температуры $\sim 1950^\circ\text{C}$ в установке под давлением гелия 7 атм., фиксируя визуально и записывая спектры для всех превращений образцов, происходящих в этом интервале температур. Во второй процедуре осуществляли пошаговой нагрев, останавливая его каждый раз при той температуре, при которой ранее имело место то или иное превращение образцов. Выбор этих температур базировался на фиксации процессов, отражающих парообразование и разные превращения конденсированной фазы. Аппаратуру обязательно калибровали до и после завершения каждой серии измерений, используя в качестве стандартов металлические образцы меди и палладия с температурами плавления 1085°C и 1554°C , соответственно. Температуры плавления были измерены в условиях наибольшего давления гелия, при самой высокой скорости непрерывного нагрева, для того, чтобы обеспечить квазиравновесное твердое-газ состояние в открытом тигле за счет эффекта поршневого давления. В этих условиях создается препятствие вытеканию пара в камеру из открытого держателя образца, обеспечивая тем сохранность исходного состава вплоть до плавления. Термические потери веса измеряли в условиях пошагового нагрева. В этой процедуре образец нагревался до

определенной температуры, нагрев прекращали и открывали камеру для изучения характеристик твердой и газовой фаз. После измерения камеру закрывали и продолжали повышать температуру этого же образца до следующей заданной температуры.

4.1.1 Термические характеристики образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$

Типичные кривые нагревания тестируемых образцов системы $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$ представлены на рисунке 4.1, а температуры плавления основных и примесных фаз - в таблице 4.1.

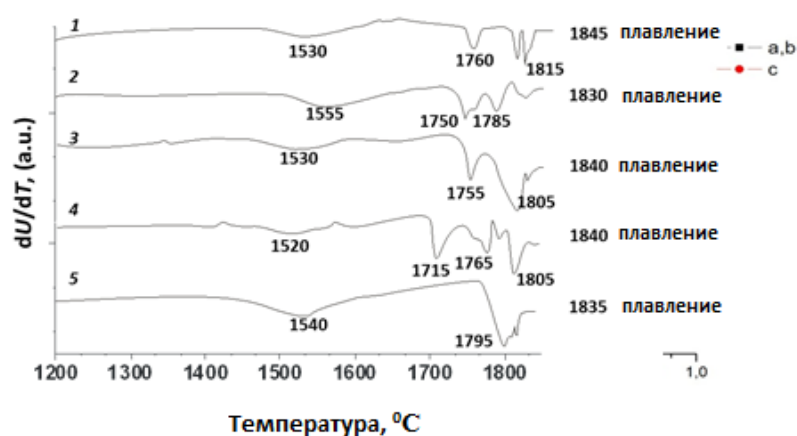


Рисунок 4.1 - Термические кривые твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$:

1 – ($x = 0.1$); 2 – ($x = 0.3$); 3 – ($x = 0.5$); 4 – ($x = 0.7$); 5 – ($x = 0.9$).

Таблица 4.1 - Термические характеристики образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$

Образец	Реальный фазовый состав	Плавление основной фазы, $T^{\circ}\text{C} \pm 30^{\circ}\text{C}$	Плавление примесных фаз
№12 $\text{Yb}_{13.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.9}\text{Y}_{0.1}\text{Mn}_{1.04}\text{Sb}_{10.82}$ (YbMn_2Sb_2 oxides MnSn_x)	1794	1528*
№13 $\text{Yb}_{13.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.6}\text{Y}_{0.4}\text{Mn}_{1.05}\text{Sb}_{11}$ (как в №12)	1788	1553
№14 $\text{Yb}_{13.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.6}\text{Y}_{0.38}\text{Mn}_{1.05}\text{Sb}_{10.95}$ (как в № 12)	1760	1540
№15 $\text{Yb}_{13.3}\text{Y}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.62}\text{Y}_{0.38}\text{Mn}_{1.05}\text{Sb}_{10.95}$ ($\text{YbY})\text{Sb}$ YbMn_2Sb_2	1767	1547
№16 $\text{Yb}_{13.1}\text{Y}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.64}\text{Y}_{0.36}\text{Mn}_{1.05}\text{Sb}_{10.95}$ (как в № 15)	1788	1547

4.1.2 Термические характеристики образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$

Таблица 4.2 – Термические характеристики образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$

Образец	Температура плавления, T°С	Состояние замороженного расплава
№ 6 $\text{Yb}_{13.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	1750-1780	Серый трещинно-образный
№ 7 $\text{Yb}_{13.7}\text{Gd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	1720-1790	Серый однородный
№ 8 $\text{Yb}_{13.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	1720-1757	Серый крупнозернистый
№ 9 $\text{Yb}_{13.3}\text{Gd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	1757-1796	Серый однородный
№ 10 $\text{Yb}_{13.1}\text{Gd}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	1780-1800	Такой же

4.1.3 Термические характеристики образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$

Типичные кривые плавления $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$ приведены на рисунке 4.2 и в таблице 4.3.

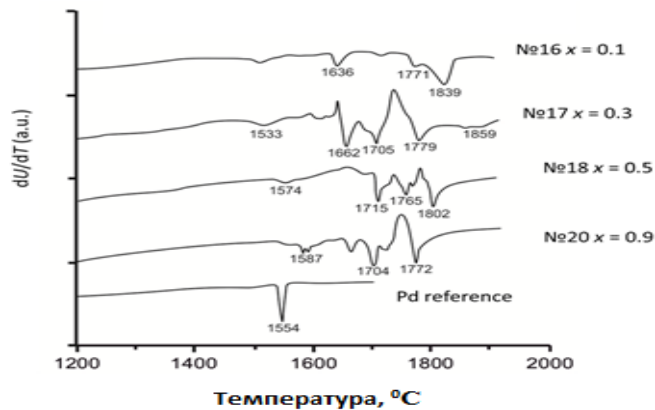


Рисунок 4.2 - Термические кривые твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$.

Таблица 4.3 - Термические характеристики образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав, номинальный и реальный	Температура пика, °С ± 20°С
$\text{Yb}_{13.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$ $x=0.14, 0.17$	1540, 1737, 1723, 1730
$\text{Yb}_{13.7}\text{Dy}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$ $x=0.45, 0.42$	1533, 1732, 1756
$\text{Yb}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$ $x= 0.46, 0.47$	1540, 1751
$\text{Yb}_{13.3}\text{Dy}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$ $x= 0.45, 0.45$	1740
$\text{Yb}_{13.1}\text{Dy}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$ $x= 0.46, 0.45$	1540, 1772

4.1.4 Термические характеристики образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$

Таблица 4.4 - Термические характеристики образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$

Составы	Точка плавления, $T^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$	Вид замороженного расплава
$\text{Yb}_{13.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	1714	однородный
$\text{Yb}_{13.7}\text{Pr}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	1719	Такой же
$\text{Yb}_{13.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	1765	Такой же
$\text{Yb}_{13.3}\text{Pr}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	1764	Эвтектического типа
$\text{Yb}_{13.1}\text{Pr}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	1785	Однородный

4.1.5 Термические характеристики образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$

Кривые нагревания тестируемых образцов системы $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$ показаны на рисунке 4.3, а температуры плавления основных и примесных фаз внесены в таблицу 4.5.

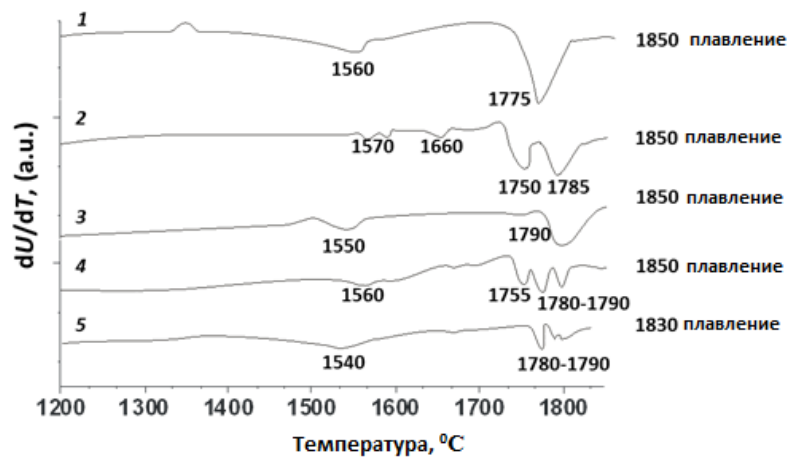


Рисунок 4.3 - Термические кривые твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$.

Таблица 4.5 - Термические характеристики образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$

Образец	Реальный фазовый состав	Плавление основной фазы, $T^{\circ}\text{C} \pm$ 30°C	Плавление примесных фаз
№17 $\text{Yb}_{13.9}\text{Ni}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.98}\text{Ni}_{0.02}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{11.03}$	1770	Пики малой интенсивности

	(YbMn ₂ Sb ₂ , оксиды)		
№18 Yb _{13.7} Ni _{0.3} MnSb ₁₁	Yb _{13.96} Ni _{0.04} Mn _{1.08} Sb _{10.98} (YbMn ₂ Sb ₂ , оксиды)	1747	1540
№19 Yb _{13.5} Ni _{0.5} MnSb ₁₁	Yb _{13.98} Ni _{0.02} Mn _{1.06} Sb _{11.03} (YbMn ₂ Sb ₂ , оксиды)	1756	Пики малой интенсивности
№20 Yb _{13.3} Ni _{0.7} MnSb ₁₁	Yb _{14.00} Mn _{1.10} Sb _{10.77} (YbMn ₂ Sb ₂ , оксидные фазы)	1756	1780-1790
№21 Yb _{13.1} Ni _{0.9} MnSb ₁₁	Yb _{13.97} Ni _{0.03} Mn _{1.05} Sb _{11.14} (YbMn ₂ Sb ₂ много оксидных фаз)	1780	1790-1800

4.1.6 Термические характеристики индивидуальных соединений

Для определения термической стабильности индивидуальных соединений была использована процедура с пошаговым нагревом. Образец сначала нагревали до 1500°C, замораживали расплав и фиксировали все изменения, имеющие место по сравнению с начальным образцом – было ли изменение состояния поверхности, появлялся ли конденсат, были ли пики на термических кривых. Далее без вскрытия камеры, проводили повторный нагрев до 1820°C, добиваясь его полного плавления. Было установлено, что на первой стадии галлиевые образцы не изменялись, тогда как для индиевых и висмутовых наблюдали эффекты частичного плавления с образованием паровой фазы в области 1450-1500°C. Данные термического эксперимента внесены в таблицу 4.6. Можно видеть, что плавление образцов, содержащие Ga-и In едва заметно превышает плавление фазы Yb₁₄MnSb₁₁.

Следует отметить, что соединения YbMn₂Sb₂ и YbMn₂Bi₂ плавятся конгруэнтно. Температуры плавления - 1540-1560°C для YbMn₂Sb₂ и 1470-1480°C для YbMn₂Bi₂.

Таблица 4.6 - Температуры плавления образцов $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$

Образец	Эффекты плавления, Т°С		Вид замороженного сплава
	частичное	полное	
$\text{Yb}_{11}\text{Ga}_{70}\text{Sb}_9$ №1		1725	Серый, мелкозернистый пористый
$\text{Yb}_{11}\text{Ga}_{100}\text{Sb}_9$ №2		1747	Серый мелкозернистый
$\text{Yb}_{14}\text{Ga}_{100}\text{Sb}_{11}$ №3	1474 +конд.	1546, 1703	Такой же
$\text{Yb}_{11}\text{In}_{100}\text{Sb}_9$ №4	1462++конд.	1747	Такой же
$\text{Yb}_{14}\text{In}_{100}\text{Sb}_{11}$ №5	1485++конд.	1766	Серый, игольчатый

4.2 Термическое расширение твердых растворов и индивидуальных соединений

Термическое расширение исследовалось в интервале 20-750°С. Коэффициент термического расширения был рассчитан по тангенсу угла наклона соответствующих прямых.

Значения коэффициентов термического расширения использовали для расчета характеристической температуры Дебая, которую находили по формуле [148,149]:

$$\Theta_D = \frac{19.37}{\sqrt{\bar{A} V^{2/3} \alpha}}, \quad \text{где}$$

\bar{A} - среднеквадратичный атомный вес;

V - молекулярный объем

α - коэффициент термического расширения.

4.2.1 Термическое расширение твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$

На рисунке 4.5 приведены результаты изучения термического расширения твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$ и в таблице 4.7 - вычисленные коэффициенты термического расширения и температуры Дебая.

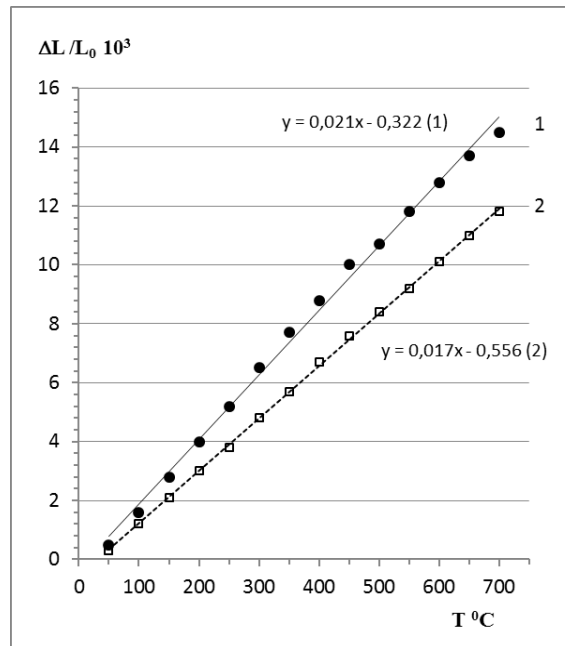


Рисунок 4.5 - Зависимость $\Delta L/L_0$: 1 - $\text{Yb}_{13.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$;
2- $\text{Yb}_{13.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$. от температуры

Таблица 4.7 - Коэффициенты термического расширения и температуры Дебая твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав	Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot \text{град.}^{-1}$	Температура Дебая, Θ_D , К
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	13.0	167
$\text{Yb}_{13.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	20.0	135
$\text{Yb}_{13.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	17.0	147
$\text{Yb}_{13.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	20.2	135
$\text{Yb}_{13.3}\text{Y}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	15.7	153
$\text{Yb}_{13.1}\text{Y}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	15.6	154

4.2.2 Термическое расширение твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$

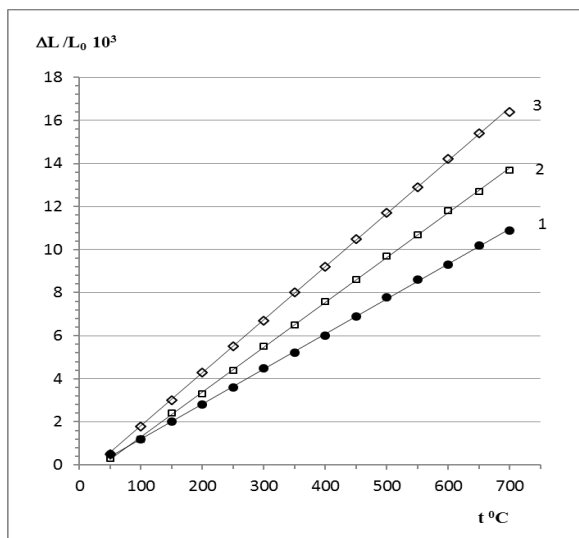


Рисунок 4.6 - Зависимость $\Delta L/L_0$: 1 – $\text{Yb}_{13.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$; 2 - $\text{Yb}_{13.7}\text{Gd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$; 3 - $\text{Yb}_{13.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$ от температуры.

Таблица 4.8 - Коэффициенты термического расширения и температуры Дебая твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав	Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot \text{град.}^{-1}$	Температура Дебая, Θ_D , К
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	13.0	167
$\text{Yb}_{13.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	21.8	129
$\text{Yb}_{13.7}\text{Gd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	17.4	144
$\text{Yb}_{13.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	16	150
$\text{Yb}_{13.3}\text{Gd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	20	135
$\text{Yb}_{13.1}\text{Gd}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	22	128

4.2.3 Термическое расширение твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$

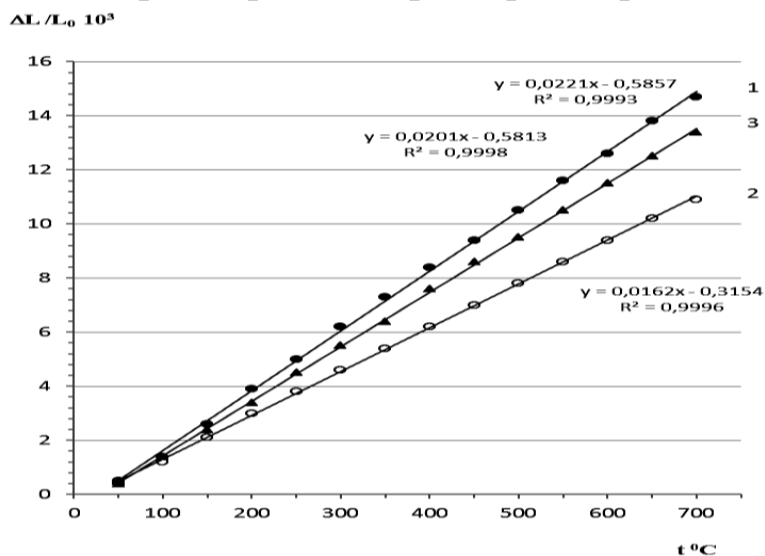


Рисунок 4.7 - Зависимость $\Delta L/L_0$ от температуры. 1 - $\text{Yb}_{13.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$; 2- $\text{Dy}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$; 3 - $\text{Yb}_{13.3}\text{Dy}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$

Таблица 4.9 - Коэффициенты термического расширения и температуры Дебая твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав	Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot \text{град.}^{-1}$	Температура Дебая, Θ_D , К
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	13	167
$\text{Yb}_{13.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	21.8	129
$\text{Yb}_{13.7}\text{Dy}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	17.4	144
$\text{Yb}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	16.17	150
$\text{Yb}_{13.3}\text{Dy}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	20.0	135
$\text{Yb}_{13.1}\text{Dy}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	22.05	128

4.2.4 Термическое расширение твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$

Данные по термическому расширению образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$ приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 - Коэффициенты термического расширения и температуры Дебая твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав	Коэффициент термического	Температура Дебая,
--------	--------------------------	--------------------

	расширения, $\alpha \cdot 10^{-6}, \text{град.}^{-1}$	Θ_D
$\text{Yb}_{13,9}\text{Pr}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	16.8	147
$\text{Yb}_{13,7}\text{Pr}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	17.7	143
$\text{Yb}_{13,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	15.5	153
$\text{Yb}_{13,3}\text{Pr}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	18.0	142
$\text{Yb}_{13,1}\text{Pr}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	18.1	142

4.2.5 Термическое расширение твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$

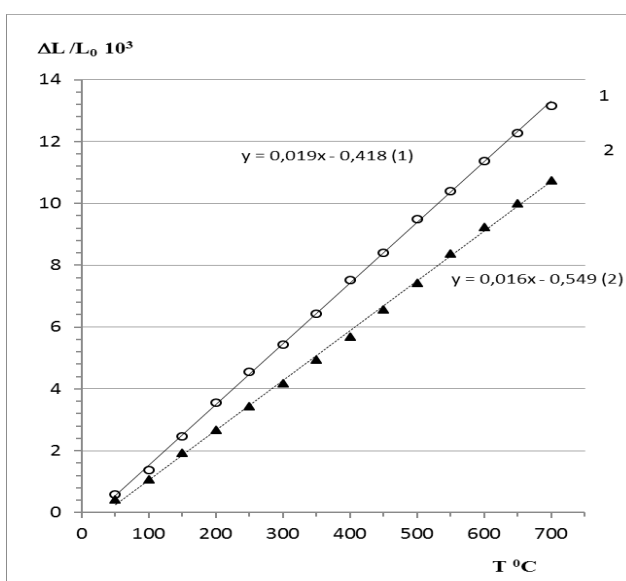


Рисунок 4.8 - Зависимость $\Delta L/L_0$: 1 – $\text{Yb}_{13,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$;
2 - $\text{Yb}_{13,3}\text{Ni}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$ от температуры.

Таблица 4.11 - Коэффициенты термического расширения и температуры Дебая твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав	Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot \text{град.}^{-1}$	Температура Дебая, Θ_D , К
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	13	167
$\text{Yb}_{13,9}\text{Ni}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	16.0	178
$\text{Yb}_{13,7}\text{Ni}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	18,5	166
$\text{Yb}_{13,5}\text{Ni}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	20.0	160

$\text{Yb}_{13.3}\text{Ni}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	14.8	187
$\text{Yb}_{13.1}\text{Ni}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	15.9	181

4.2.6 Термическое расширение твердых растворов индивидуальных соединений

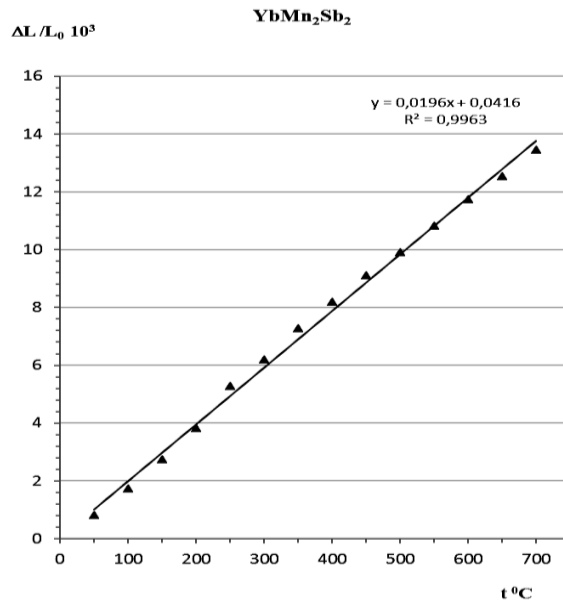


Рисунок 4.9 - Зависимость $\Delta L/L_0$ YbMn_2Sb_2 от температуры.

Коэффициент термического расширения $\alpha = 20 \cdot 10^{-6} \text{град.}^{-1}$

Характеристическая температура Дебая $\theta_D = 156 \text{K}$.

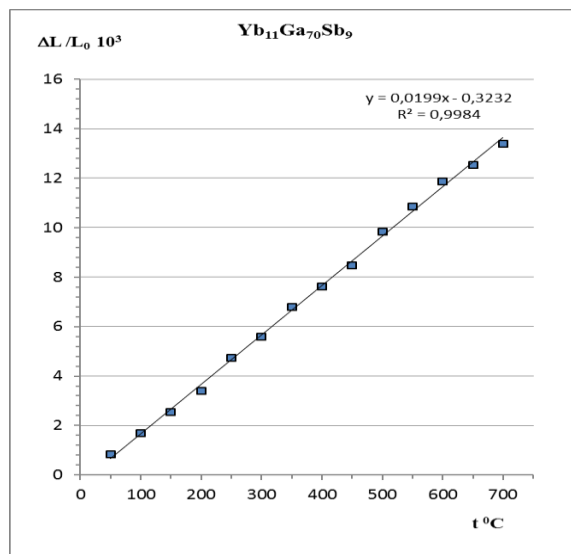


Рисунок 4.10 - Зависимость $\Delta L/L_0$ $\text{Yb}_{11}\text{Ga}_7\text{Sb}_9$ от температуры.

Определен коэффициент термического расширения $\alpha = 23.7 \cdot 10^{-6} \text{град.}^{-1}$.
 Рассчитана характеристическая температура Дебая $\theta_D = 125 \text{K}$.

В таблице 4.12 приведены результаты определения коэффициентов термического расширения и температуры Дебая индивидуальных соединений.

Таблица 4.12 - Коэффициенты термического расширения и температуры Дебая индивидуальных соединений

Состав	Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot \text{град.}^{-1}$	Температура Дебая, θ_D , К
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	13	167
YbMn_2Sb_2	20.0	156
$\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$	23.7	125

4.3 Кинетика окисления твердых растворов и индивидуальных соединений

Кинетика окисления $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$ изучена методом термогравиметрии в интервале температур 773-973 К в атмосфере воздуха.

4.3.1 Кинетика окисления твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$

На рисунках 4.11-4.14 приведены результаты определения кинетических кривых окисления $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$. В таблице 4.13 - параметры процесса окисления твердых растворов системы $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$.

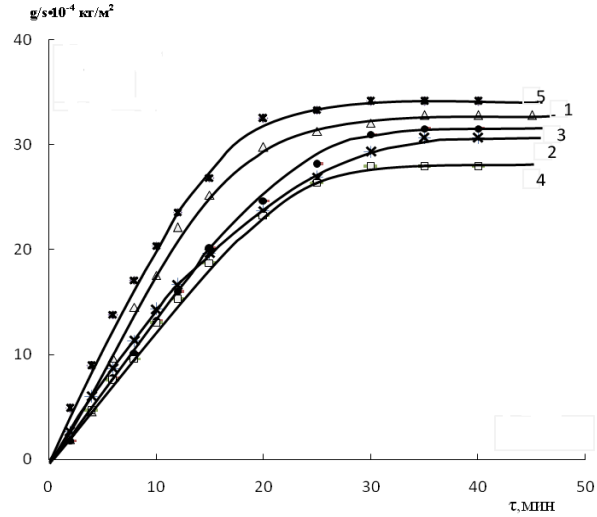


Рисунок 4.11 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$ при 773К.

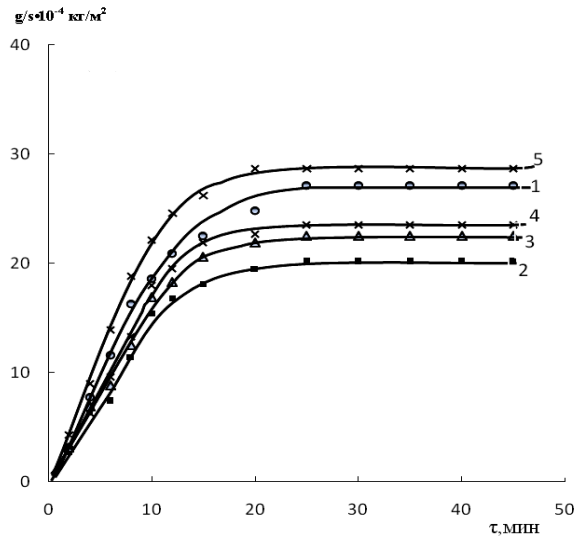


Рисунок 4.12 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$ при 873К.

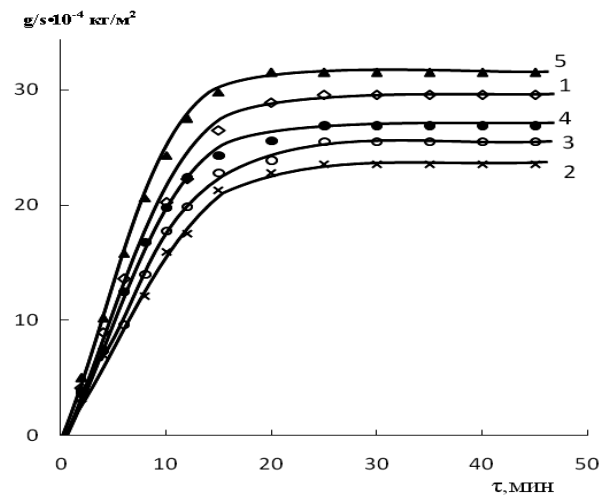


Рисунок 4.13 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$ при 973К.

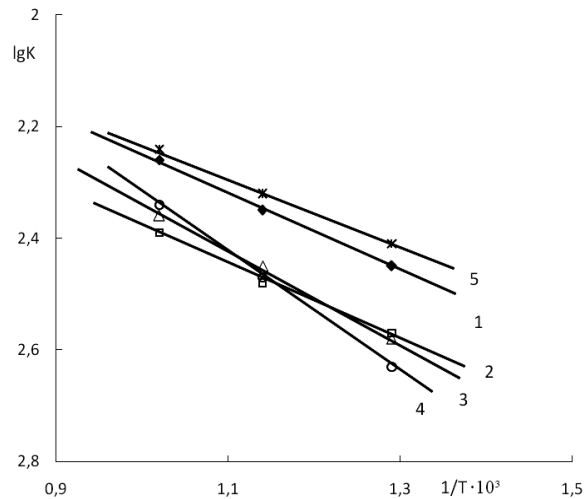


Рисунок 4.14 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплавов состава:

1- $\text{Yb}_{13.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$; 2- $\text{Yb}_{13.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$; 3- $\text{Yb}_{13.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$;

4- $\text{Yb}_{13.3}\text{Y}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$; 5- $\text{Yb}_{13.1}\text{Y}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$.

Таблица 4.13 - Параметры процесса окисления твердых растворов системы



Состав	Температура окисления, К	Скорость окисления, $\text{K} \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{сек}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	773	3.78	88.19
	873	4.16	
	973	4.86	
$\text{Yb}_{13.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	773	3.33	92.37
	873	4.34	
	973	5.63	
$\text{Yb}_{13.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	773	2.76	95.63
	873	3.12	
	973	3.91	
$\text{Yb}_{13.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	773	2.63	103.78
	873	3.96	
	973	4.16	
$\text{Yb}_{13.3}\text{Y}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	773	2.32	124.98
	873	3.33	
	973	4.58	
$\text{Yb}_{13.1}\text{Y}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	773	3.85	67.71
	873	4.72	
	973	5.86	

4.3.2 Кинетика окисления твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$

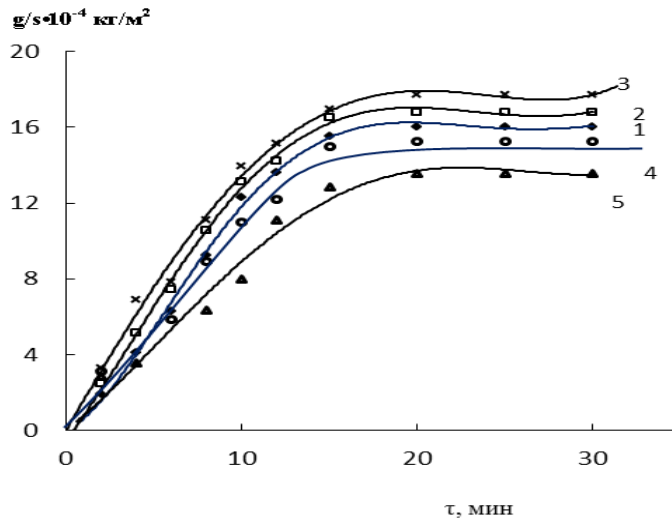


Рисунок 4.15 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$ при 773К.

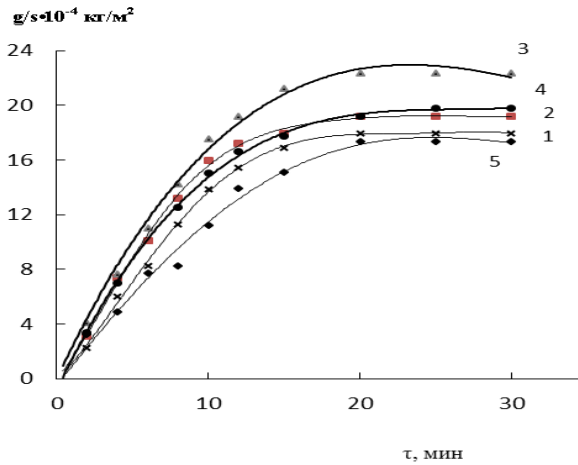


Рисунок 4.16 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$ при 873К.

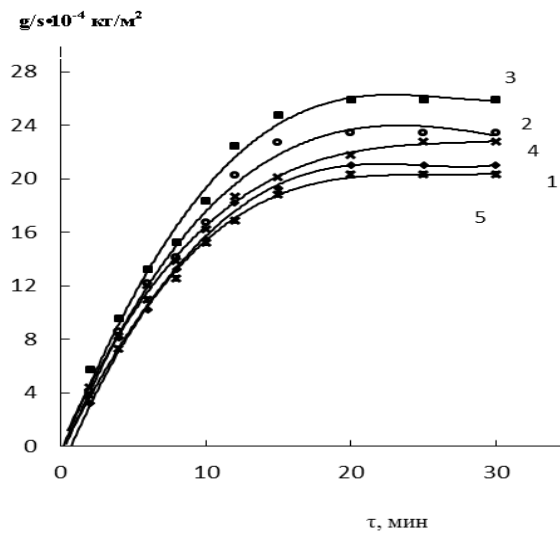


Рисунок 4.17 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$ при 973К.

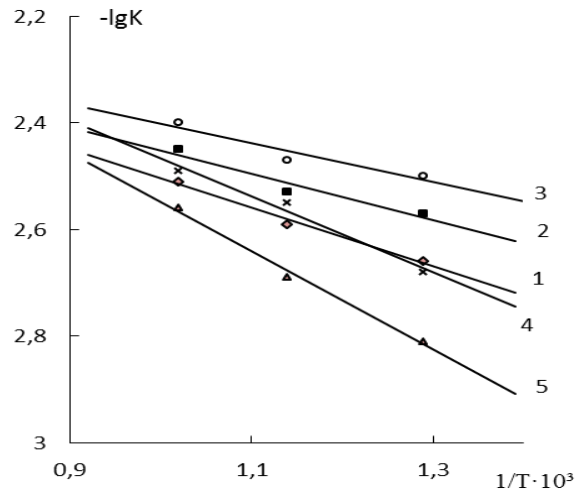


Рисунок 4.18 - Зависимость $\lg K - 1/T$ твердых растворов системы $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$, содержащих: 1 - $x=0.1$; 2 - $x=0.3$; 3 - $x=0.5$; 4 - $x=0.7$; 5 - $x=0.9$.

Таблица 4.14 - Параметры процесса окисления твердых растворов системы



Состав образцов	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	773	3.78	88.19
	873	4.16	
	973	4.86	
$\text{Yb}_{13.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	773	2.23	75.21
	873	2.51	
	973	3.14	
$\text{Yb}_{13.7}\text{Gd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	773	2.76	62.7
	873	2.97	
	973	3.61	
$\text{Yb}_{13.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	773	3.16	54.3
	873	3.34	
	973	3.91	
$\text{Yb}_{13.3}\text{Gd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	773	2.14	91.96
	873	2.70	
	973	3.34	
$\text{Yb}_{13.1}\text{Gd}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	773	1.53	112.86
	873	2.09	
	973	2.83	

4.3.3 Кинетика окисления твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$

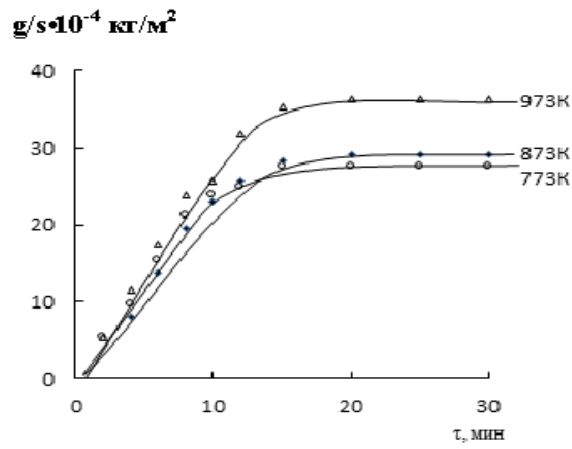


Рисунок 4.19 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{13.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$.

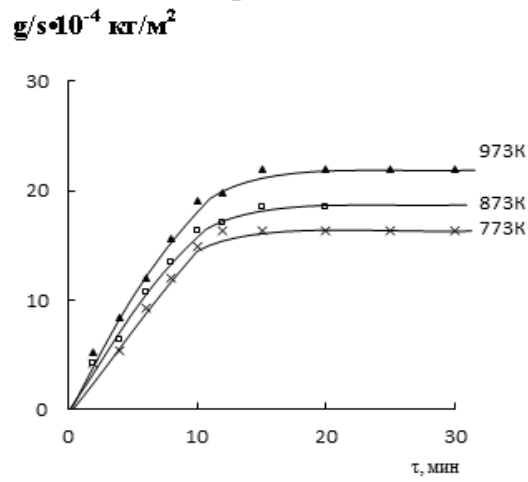


Рисунок 4.20 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{13.7}\text{Dy}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

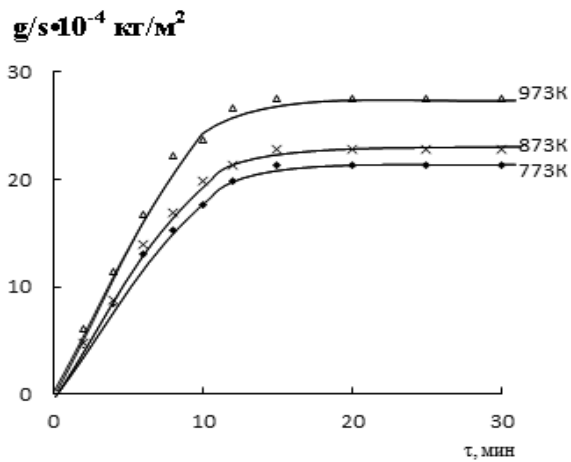


Рисунок 4.21 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$.

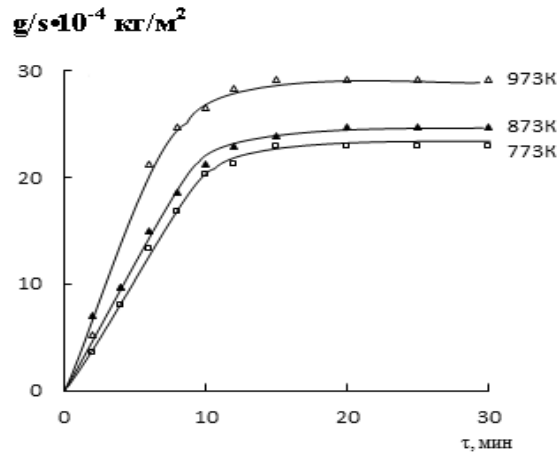


Рисунок 4.22 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{13.3}\text{Dy}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$.

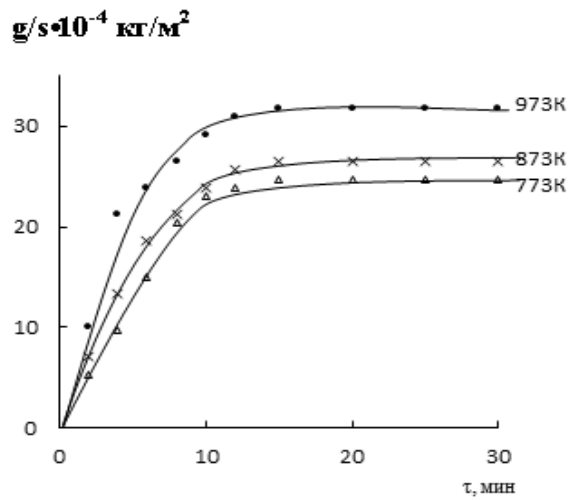


Рисунок 4.23 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{13.1}\text{Dy}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$.

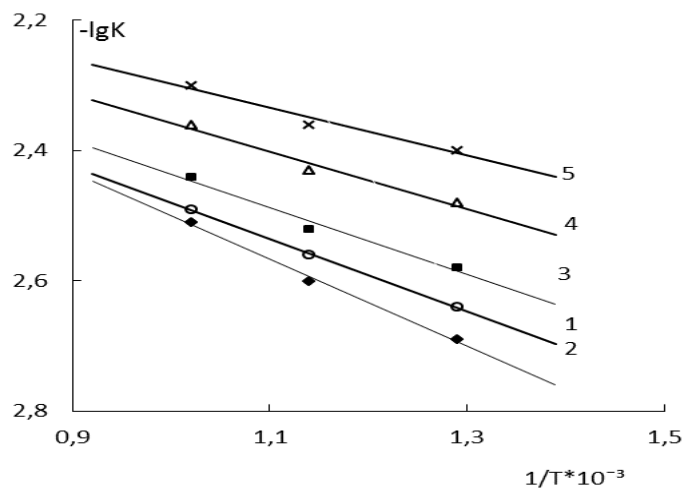


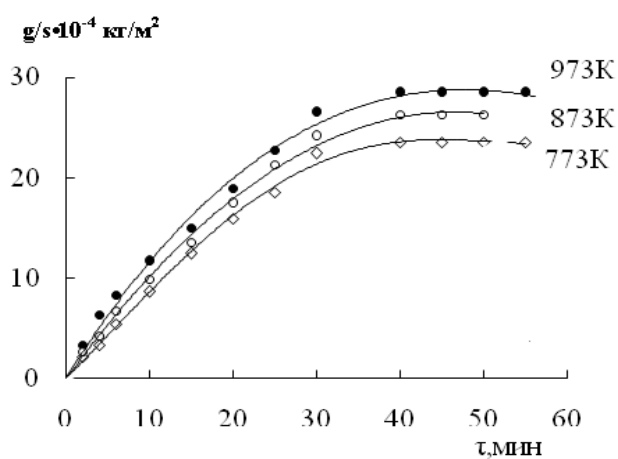
Рисунок 4.24 - Зависимость $\lg K - 1/T$ твердых растворов системы $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$: 1- $\text{Yb}_{13.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$; 2- $\text{Yb}_{13.7}\text{Dy}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$; 3- $\text{Yb}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$; 4- $\text{Yb}_{13.3}\text{Dy}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$; 5- $\text{Yb}_{13.1}\text{Dy}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$

Таблица 4.15 - Параметры процесса окисления твердых растворов системы



Состав	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, 10^{-4} кг/м ² ·с	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Yb _{13.9} Dy _{0.1} MnSb ₁₁	773	2.32	93.50
	873	2.73	
	973	3.27	
Yb _{13.7} Dy _{0.3} MnSb ₁₁	773	2.09	114.74
	873	2.52	
	973	3.11	
Yb _{13.5} Dy _{0.5} MnSb ₁₁	773	2.63	84.97
	873	3.70	
	973	3.60	
Yb _{13.3} Dy _{0.7} MnSb ₁₁	773	3.33	76.66
	873	3.60	
	973	4.45	
Yb _{13.1} Dy _{0.9} MnSb ₁₁	773	3.91	63.74
	873	4.30	
	973	5.04	

4.3.4 Кинетика окисления твердых растворов типа Yb_{14-x}Pr_xMnSb₁₁

Рисунок 4.25 - Кинетические кривые окисления Yb_{13.9}Pr_{0.1}MnSb₁₁.

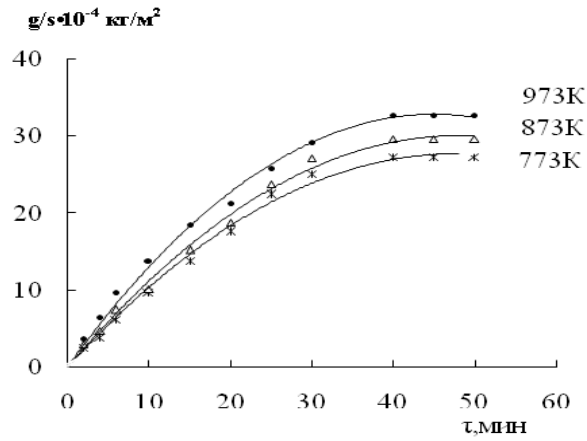


Рисунок 4.26 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{13,7}\text{Pr}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$.

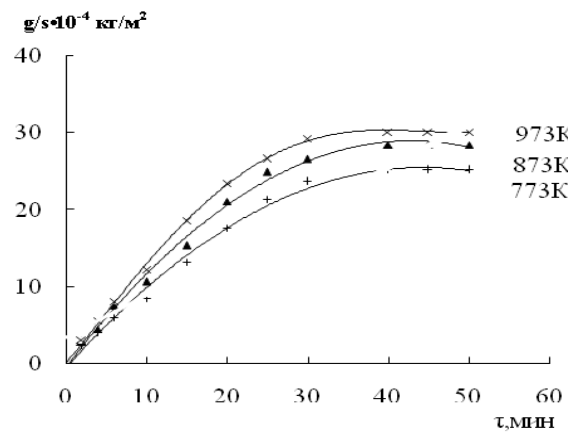


Рисунок 4.27 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{13,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$.

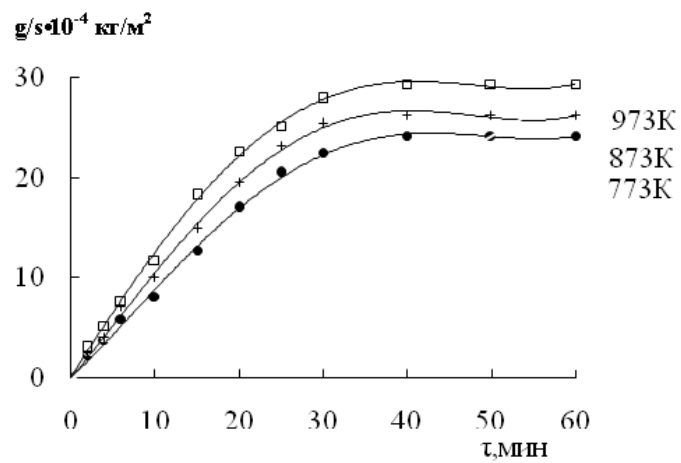


Рисунок 4.28 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{13,3}\text{Pr}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$.

Таблица 4.16 - Параметры процесса окисления твердых растворов системы
 $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав сплавов	Температура окисления, К	Скорость окисления, $\text{K} \cdot 10^{-4}$ $\text{кг/м}^2 \cdot \text{сек}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
$\text{Yb}_{13,9}\text{Pr}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	773	2,05	91,96
	873	2,22	
	973	2,47	
$\text{Yb}_{13,7}\text{Pr}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	773	2,22	76,91
	873	2,38	
	973	2,75	
$\text{Yb}_{13,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	773	1,85	100,32
	873	1,96	
	973	2,19	
$\text{Yb}_{13,3}\text{Pr}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	773	1,75	108,68
	873	1,94	
	973	2,13	
$\text{Yb}_{13,1}\text{Pr}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	773	1,62	127,49
	873	1,88	
	973	2,08	

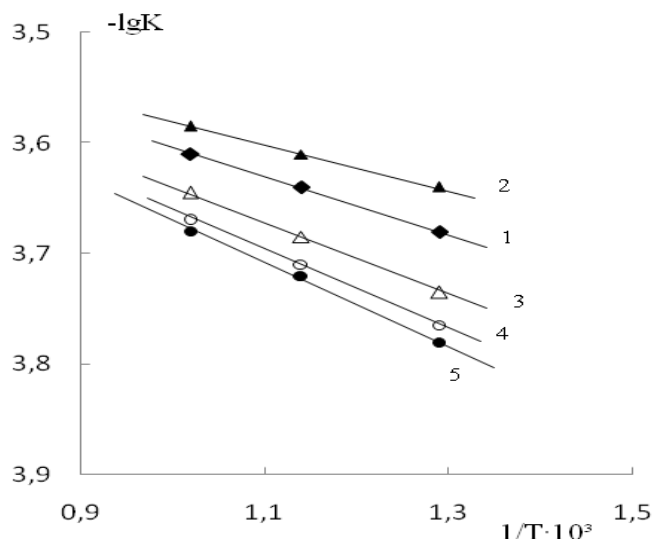


Рисунок 4.29 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплавов состава:
 1- $\text{Yb}_{13,9}\text{Pr}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$; 2- $\text{Yb}_{13,7}\text{Pr}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$; 3- $\text{Yb}_{13,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$;
 4- $\text{Yb}_{13,3}\text{Pr}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$; 5- $\text{Yb}_{13,1}\text{Pr}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$.

4.3.5 Исследование кинетики окисления индивидуальных соединений

Исследование проведено методом термогравиметрии, основанном на непрерывном взвешивания массы образца при постоянной температуре в атмосфере воздуха при температурах 773, 873 и 973К.

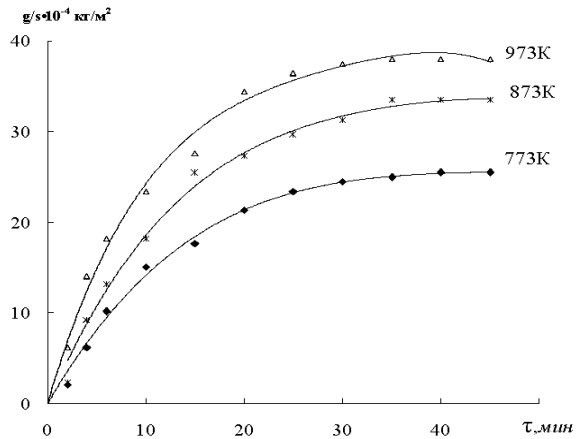


Рисунок 4.30 - Кинетические кривые окисления YbMn_2Sb_2 .

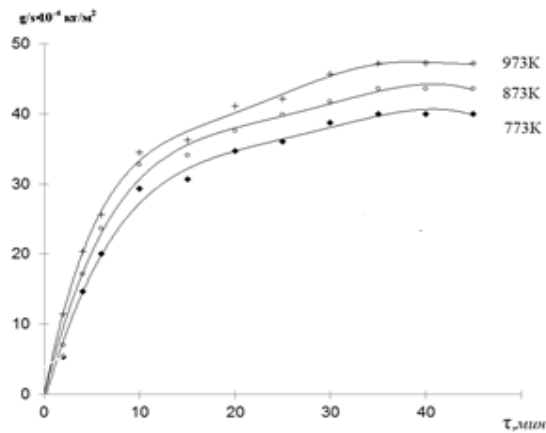


Рисунок 4.31 - Кинетические кривые окисления YbMn_2V_2 .

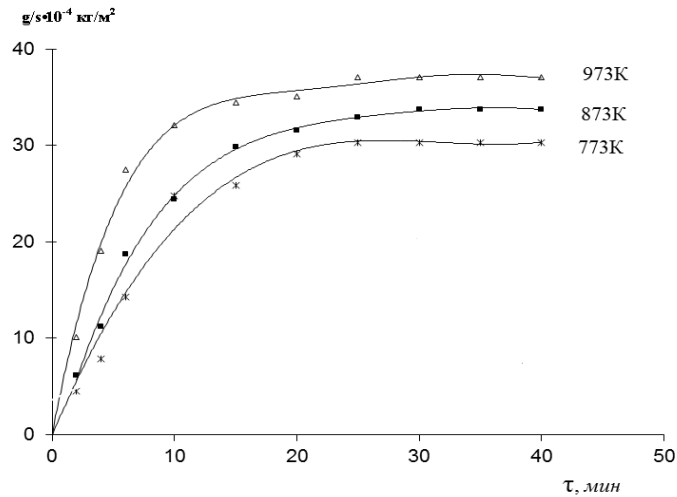
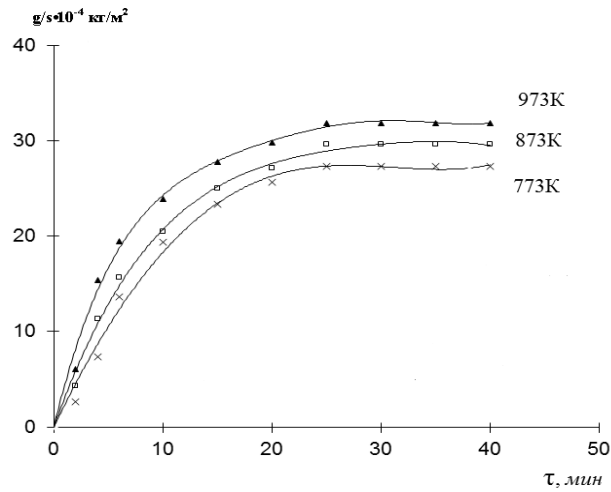
Рисунок 4.32 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$.Рисунок 4.33 - Кинетические кривые окисления $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$.

Таблица 4.17 - Параметры процесса окисления индивидуальных соединений

Состав сплавов	Температура окисления, К	Скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{сек}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
YbMn_2Sb_2	773	1.94	113.11
	873	2.19	
	973	2.63	
YbMn_2Bi_2	773	2.77	60.69
	873	3.08	
	973	3.41	

Yb ₁₁ GaSb ₉	773	2.30	76.49
	873	2.59	
	973	2.85	
Yb ₁₁ InSb ₉	773	2.13	106.59
	873	2.34	
	973	2.59	

Кинетику окисления чистого Yb₁₄MnSb₁₁ и одинаково допированных образцов в координатах приращение веса (g) на единицу площади (s) в функции времени (g/s – t) для каждой из трех температур демонстрируют рисунки 4.30-4.33. Кривые зависимости для всех РЗ и индивидуальных соединений были качественно схожими. Из приведенных данных видно, что скорость окисления образцов со временем сначала быстро растет, затем замедляется и выходит на постоянное значение, связанное с достижением постоянства толщины слоя окислы. Все кривые удовлетворительно описываются параболическим уравнением, что, согласно теории, указывает на образование плотного слоя окислы на поверхности образцов.

4.4 Калориметрическое исследование твердых растворов и индивидуальных соединений

Определение теплоты растворения твердых растворов и индивидуальных соединений путём калориметрических исследований.

Наилучшим растворителем оказалась смесь концентрированных растворов соляной и азотной кислот 3:1 (HCl, C=35,4% масс; HNO₃, C=67% масс), при общем объеме 100 см³. Растворение образцов в течении 5-7 минут происходило при температуре 313К.

4.4.1 Калориметрическое исследование твердых растворов



Таблица 4.18 - Энтальпия растворения твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Y}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав	Масса навески, г	Молярная масса сплава, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{sol}}$, кДж/моль	Среднее значение, кДж/моль
$\text{Yb}_{13,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	0.0461	146.47	1.591	5.65	5.75 ± 0.5
	0.0750		3.259	6.26	
	0.1004		3.643	5.34	
$\text{Yb}_{13,7}\text{Y}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	0.0470	145.83	0.639	2.03	2.14 ± 0.3
	0.0750		0.999	1.98	
	0.1010		1.693	2.47	
$\text{Yb}_{13,5}\text{Y}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	0.0460	145.18	0.767	2.42	2.67 ± 0.2
	0.0750		1.502	2.91	
	0.1009		1.853	2.69	
$\text{Yb}_{13,3}\text{Y}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	0.0500	144.53	0.703	2.08	2.40 ± 0.3
	0.0750		1.310	2.52	
	0.1000		1.821	2.63	
$\text{Yb}_{13,1}\text{Y}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	0.0500	143.89	0.766	2.21	2.39 ± 0.2
	0.0750		1.310	2.51	
	0.1000		1.693	2.44	

4.4.2 Калориметрическое исследование твердых растворов

$\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$

Таблица 4.19 - Энтальпия растворения твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав	Масса навески, г	Молярная масса сплава, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{sol}}$, кДж/моль	Среднее значение, кДж
$\text{Yb}_{13,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	0.100	146.74	1.3433	1.977	1.762 ± 0.15
	0.200		2.6253	1.93	
	0.300		2.8162	1.381	

Yb _{13,7} Gd _{0,3} MnSb ₁₁	0.100	146.6	1.2479	1.834	2.21±0.15
	0.200		2.7549	2.022	
	0.300		5.1347	2.508	
Yb _{13,5} Gd _{0,5} MnSb ₁₁	0.100	146.49	1.4109	2.433	2.433±0.15
	0.200		3.1429	2.379	
	0.300		4.0737	2.397	
Yb _{13,3} Gd _{0,7} MnSb ₁₁	0.100	146.37	1.2820	2.646	2.598±0.15
	0.200		2.7208	2.430	
	0.300		4.1378	2.719	
Yb _{13,1} Gd _{0,9} MnSb ₁₁	0.100	146.251	1.6366	2.374	2.479± 0.3
	0.200		3.2077	2.400	
	0.300		5.4143	2.661	

4.4.3 Калориметрическое исследование твердых растворов

Yb_{14-x}Dy_xMnSb₁₁

Таблица 4.20 -Энтальпия растворения растворов Yb_{14-x}Dy_xMnSb₁₁

Состав	Масса навески, г	Молярная масса сплава, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль	-ΔHsol, кДж/моль	Среднее значение, кДж
Yb _{13,9} Dy _{0,1} MnSb ₁₁	0.050	146.75	1.5997	4.689	4.838
	0.075		2.3645	4.627	
	0.100		3.7385	5.198	
Yb _{13,7} Dy _{0,3} MnSb ₁₁	0.050	146.67	4.1820	6.530	6.675
	0.0750		3.4827	6.811	
	0.100		4.5580	6.683	
Yb _{13,5} Dy _{0,5} MnSb ₁₁	0.050	146.59	1.5464	4.534	5.075
	0.0750		2.5882	5.059	
	0.100		3.8405	5.629	
Yb _{13,3} Dy _{0,7} MnSb ₁₁	0.050	146.51	2.1119	6.335	6.034
	0.0750		2.9396	5.742	
	0.100		4.1117	6.024	

$\text{Yb}_{13,1}\text{Dy}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	0.050	146.43	2.0840	5.802	6.001
	0.750		3.067	5.917	
	0.100		4.239	5.917	

4.4.4 Калориметрическое исследование твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$

Таблица 4.21 -Энтальпия растворения твердых растворов
 $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав	Масса навески, г	Молярная масса сплава, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{sol}}$, кДж/моль	Среднее значение, кДж
$\text{Yb}_{13,9}\text{Pr}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	0.080	146.67	1.6037	2.940	2.719 ± 0.2
	0.160		2.8867	2.648	
	0.240		4.2018	2.568	
$\text{Yb}_{13,7}\text{Pr}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	0.080	146.43	1.3792	2.527	2.54 ± 0.2
	0.160		2.5656	2.349	
	0.240		4.4906	2.739	
$\text{Yb}_{13,5}\text{Pr}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	0.080	146.18	1.4139	2.273	2.64 ± 0.3
	0.160		2.8226	2.578	
	0.240		4.5547	2.774	
$\text{Yb}_{13,3}\text{Pr}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	0.080	145.93	1.1867	3.464	3.19 ± 0.3
	0.160		2.124	3.100	
	0.240		3.09	3.005	
$\text{Yb}_{13,1}\text{Pr}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	0.080	145.69	1.0584	3.084	2.93 ± 0.3
	0.160		1.9566	2.850	
	0.240		2.9509	2.867	

4.4.6 Калориметрическое исследование индивидуальных соединений

Таблица 4.22 -Энтальпия растворения индивидуальных соединений

Состав	Масса навески, г	Молярная масса, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль	$-\Delta H_{sol}$, Дж/моль	Среднее значение, кДж/моль
Yb ₁₄ MnSb ₁₁	0.1012	146.79	2.397	3.52	3.59
	0.2008		4.825	3.54	
	0.3011		7.573	3.70	
	0.2132		5.212	3.58	
YbMn ₂ Sb ₂	0.100	105.28	1.1547	1.22	1.245
	0.200		2.5018	1.32	
	0.300		3.4321	1.20	
Yb ₁₁ InSb ₁₁	0.100	148.28	1.3471	1.99	1.9108
	0.200		2.5339	1.88	
	0.300		3.7528	1.86	
Yb ₁₁ GaSb ₉	0.100	146.32	1.5716	2.299	2.42
	0.200		3.3400	2.48	
	0.300		5.0679	2.47	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были синтезированы монокристаллы $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердые растворы с редкоземельными металлами: иттрием, празеодимом, гадолинием, диспрозием, а также с переходным металлом - никелем. Кроме того, получены монокристаллы индивидуальных соединений: YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 , $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$. Антимонид $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ синтезированный в 1998 г. привлекает большое внимание, будучи перспективным высокотемпературным термоэлектриком. Допирование $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ионами Ln^{3+} может стать методом увеличения термической стабильности при замене Yb^{2+} на Ln^{3+} , давление пара которых при 1000°C на десять порядков ниже, чем у Yb . Кроме того было определено, что химическим давлением можно увеличить коэффициент Зеебека, от которого зависит эффективность термоэлектрических материалов ($zT = S^2 T / \rho \chi$, где S - коэффициент Зеебека, ρ - электрическое удельное сопротивление и χ - теплопроводность). Соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ является фазой Цинтля, в нем формализм Цинтля сохраняется.

На соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11} = 14x\text{Yb}^{+2} + 1x [\text{MnSb}_4]^{9-} + 1\text{Sb}^{7-} + 4\text{Sb}^3$ по свойствам распространяется концепция «фононное стекло - электронный кристалл», оно сочетает низкую теплопроводность и хорошие электрические свойства. Кроме того, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ является качественным магнитным соединением. Были получены, используя флакс-метод, 15 новых твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln - Y, Pr, Gd, Dy и ($x=0.1-0.9$) и 5 твердых растворов с никелем типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$ ($x=0.1-0.9$). Для вновь синтезированных твердых растворов установлены параметры решетки и найдены кристаллические решетки. Полученные материалы имеют тетрагональные структуры типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$, кристаллизуются как $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, и относятся к фазам Цинтля.

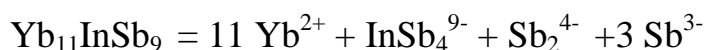
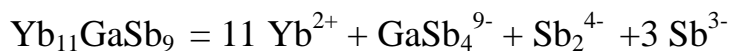
Параметры решетки a и c при легировании РЗМ растут, причем на графике зависимости параметров решетки от состава для твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ у всех есть точка изгиба в областях $x=0.5-0.7$.

Для типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$, параметры решетки **a** и **c** увеличиваются, но они практически мало меняются в зависимости от состава.

В последнее десятилетие демонстрируется, что тройные системы $\text{Yb}_{14}\text{MSb}_{11}$ ($M = \text{In}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Zn}, \text{Mn}$) достаточно богаты тройными фазами разного состава, и серия новых соединений, таких как $\text{Yb}_9\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_9$, $\text{Yb}_9\text{Mn}_{4+x}\text{Sb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{14}\text{AlSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{11}\text{AlSb}_9$ стали объектами интенсивного изучения. Новые фазы, будучи аналогами соединений типа «14-1-11» также содержат изолированные и поли-образования анионов сурьмы, которые своим устройством создают соответствующую анионную и катионную субструктуру.

Соединения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$, были получены флюкс методом, но используя в качестве высокотемпературного растворителя соответствующие металлы: галлий и индий, взятые в избытке ($x=70$; $x=100$, а не 1).

Следуя концепции Цинтля и правилу зарядового баланса, формулу этих соединений можно расписать в виде его основных структурных фрагментов, как это показано ниже:



Соединения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ кристаллизуются в ромбической структуре. При определении параметров решетки соединений $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$, полученных разными путями, не было замечено изменения их значений, что предопределяет линейную природу этих фаз.

Полученные разными путями YbMn_2Sb_2 и YbMn_2Bi_2 : кристаллизацией из собственного расплава, или из стехиометрической смеси соответствующих компонентов кристаллизуются в тетрагональной структуре.

Изучены термические и термодинамические свойства твердых растворов и индивидуальных соединений. Все синтезированные вещества за исключением YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 , плавятся инконгруэнтно. При

легировании редкоземельными металлами и переходными металлами температура плавления растёт.

Измерения температуры Дебая, коэффициента термического расширения и температуры плавления, показали, что в твердых растворах типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ редкоземельные металлы замещают в кристаллической решетке: иттербий до состава $x = 0,5-0,7$. Эти выводы подтверждают, что параметры решётки зависят от состава, а также на это указывают исследования энтальпии растворения и определение кинетики окисления твердых растворов. В синтезированных твёрдых растворах типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$, микрозондовый анализ показывает незначительное количество переходных металлов в кристаллической структуре $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, но изменения параметров решетки от состава и другие свойства показывают их значительное включение в решетку $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

ВЫВОДЫ

1. Получены монокристаллы $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердые растворы типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ ($x=0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9$), где Ln- Y, Pr, Gd, Dy, и типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$, ($x=0.1; 0.3; 0.5; 0.7$), синтезированные флакс-методом. В качестве растворителя использовалось металлическое олово. Обнаружено, что соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и твердые растворы, принадлежат к фазам Цинтля и их можно описать, используя формализм Цинтля.

2. Получены монокристаллы индивидуальных соединений $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ флакс-методом, используя в качестве высокотемпературного растворителя галлий и индий. Показано, что эти соединения относятся к фазам Цинтля, благодаря их свойствам они попадают под определение концепции «фононное стекло - электронный кристалл» и следовательно, являются высокотемпературными термоэлектрическими материалами.

3. Синтезированы соединения YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 разными путями: кристаллизацией из собственного расплава и из стехиометрической смеси соответствующих компонентов.

4. Используя рентгеноструктурный анализ установлено, что все полученные твердые растворы обладают тетрагональной структурой типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$, для которых определены параметры решётки.

5. Выявлено, что соединения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ кристаллизуются в ромбической структуре, а YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 кристаллизуются в тетрагональной структуре.

6. Определены свойства синтезированных материалов: коэффициенты термического расширения, температуры плавления, рассчитаны температуры Дебая и установлено, что твердые растворы плавятся инконгруэнтно, причем допинирование увеличивает температуру плавления $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

7. Соединения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ плавятся инконгруэнтно, а соединения YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 - конгруэнтно.

8. Методом термогравиметрии установлено, что окисление синтезированных соединений и твердых растворов подчиняется параболическим законам.

9. Методом калориметрии определена теплота растворения синтезированных материалов смесью кислот. Установлено, что при легировании $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ редкоземельными элементами, рост величины энтальпии при растворении начинается с концентрации $x=0.1$ для всех случаев.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевельков, А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А.В.Шевельков // Успехи химии. - 2008. - Т.77. - №1. - С.3.
2. Ioffe, A.F. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling / A.F. Ioffe // Infosearch Lid. London, - 1957.
3. Магомедов, А.М. Нетрадиционные возобновляемые источники энергии. Глава 8. Термоэлектрогенераторы/ Магомедов А.М.// Махачкала: Юпитер, - 1996. – 194 с.
4. Шевельков, А.В. Создание термоэлектрических материалов на основе супермолекулярных клатратов / А.В. Шевельков // Вестник Моск. ун-та. Сер. Химия. - 2003. - Т.44. - №3. - С.163.
5. Sales, B.C. Novel thermoelectric materials/ B.C. Sales // Curr. opp. Solid State Mater. Sci. - 1997.-V.284. -P.2.
6. Sales, B.C. Filled Scutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials / B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams // Science. - 1996. - V.272. -P.1325.
7. Di Salvo, F.J. Thermoelectric Cooling and Power Generation/ F.J. Di Salvo // Science. - 1999. - V.285. - P.703.
8. Testarli, L.R. Transport properties of p-type Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ alloys in the temperature range 80-370K / L.R. Testarli, J.N.Jr. Bierly, F.J. Donatoe// J. Phys. chem. Solids. – 1962. - V.23. - P.1209.
9. Gambino, R. J. Anomalously Large Thermoelectric Cooling Figure of Merit in the Kondo Systems CePd₃ and CeIn₃ / R. J. Gambino, W. D. Grobman, A. M. Toxen. //Appl. Phys. Lett. – 1973. - V.22. – P.506.
10. Slac, G.A. Thermoelectrics / G.A. Slac // Handbook of Thermoelectrics Ed.:D.M. Rowe. Chemical Rubber, Boca Raton (FL), - 1995. - P.407.
11. Шатрук, М.М. Синтез и кристаллическая структура новых пниктид-галогенидов металлов, построенных по типу гость-хозяин/ М.М. Шатрук // Дисс. ... канд.хим. наук, 02.00.01, М., - 2000. - 135 с.

12. Шевельков, А.В. Аномально низкая теплопроводность и термоэлектрические свойства новых катионных клатратов в системе Sn-In-As-I / А.В.Шевельков, Е.А. Келм, А.В. Оленев, В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин // Физика и техника полупроводников. - 2011. - Т.45, вып.11. - С.1454.
13. Ковнир, К.А. Синтез, строение и свойства поликатионных клатратов на основе олова и германия-перспективных термоэлектриков / К.А. Ковнир // Дисс. ... канд. хим. наук, 02.00.0, - М.: МГУ, - 2004. - 187 с.
14. Ric efficientden Strukturen vom Types des β -Messings // Z. Phys.Chem. B.16.b. -1932. - P.195.
15. Lavis, F. Eduard Zintl's ar beiten uber die chemie und Struktur vov Legierungen / F. Lavis // Naturwisschaffen. - 1941. - V.29. - №17. - P.244.
16. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / У. Пирсон // М.: Мир. - 1977.- Т.1.- С.243.
17. Nesper, R. Structure and chemical bonding in Zintl phases containing Lithium / R. Nesper // Prog. Solid State Chem. - 1999. - V.20. - P.1.
18. Klemm, W. Metalloids and their compounds with the alkali metals / W.Klemm // London: Proc. Chem. Soc., - 1959. - P.32
19. Пауэлл, Г.М. Нестехиометрические соединения/ Г.М. Пауэлл// М.: Мир, - 1971. - С. 398-450.
20. Schäfer, H. Zintl Phases: Transitions between Metallic and Ionic Bonding / H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller // Angewandte Chemie (International Edition). – 1973. – V.12. - №9. - P.694-712.
21. Eisenmann, B. Review-Zintl / B. Eisenmann, H. Schäfer // Rev. Inorg. Chem. - 1981. – V.3. – P. 29.
22. Schäfer, H. On the Problem of Polar Intermetallic Compounds: The Stimulation of E. Zintl's Work for the Modern Chemistry of Intermetallics / H. Schäfer // Annu. Rev. Mater. Sci. – 1985. - V.15. – P.1-42.
23. Jeitschko, W. Zintl counting with transition metals / W. Jeitschko, M. Reehuis // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1987. – V. 48. – P. 667.

24. Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions / New York: VCH Publishers, - 1996.
25. Nesper, R. The Zintl-Klemm Concept – A Historical Survey / R. Nesper // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2014. – V. 640. - №14. – P. 2639-2648.
26. Kniep, M. /M. Kniep// Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions. Ed. S. M. Kauzarich. Inc New York: VCH Publishers, - 1996. - P.17-30.
27. Eisenmann, B./B. Eisenmann, G. Cordier, // Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions. Ed. S. M. Kauzarich. Inc New York: VCH Publishers, - 1996. - P. 61–137.
28. Miller, G. J. / G. J. Miller // Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions. Ed. S. M. Kauzarich. Inc New York: VCH Publishers, - 1996. - P.1–59.
29. Pearson, B. The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys / B. Pearson // New York: Wiley- Interscience, - 1972.
30. Gascoin, F. Ternary and Quaternary Niobium Arsenide Zintl Phases / F. Gascoin, S. C. Sevov // Inorganic Chemistry in Focus: III, Ed. G. Meyer.
31. Kauzlarich, S. M. Zintl phases for thermoelectric devices / S. M. Kauzlarich, S. R. Brown, G. Jeffrey Snyder // Dalton Transactions. – 2007. – V.21. – P. 2099-2107.
32. Snyder, G. J. Complex thermoelectric materials / G. J. Snyder, E. S. Toberer // Nature Materials. – 2008. – V. 7. - №2. – P. 105-114.
33. Toberer, E. S. Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials / E. S. Toberer, A. F. May, G. J. Snyder // Chemistry of Materials. – 2010. – V. 22. - №3. – P. 624-634.
34. Shi, X. Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials / X. Shi, L. Chen, C. Uher // International Materials Reviews. – 2016. – V. 61. - №6. – P. 379-415.

- 35.** Shuai, J. Recent progress and future challenges on thermoelectric Zintl materials / J. Shuai, J. Mao, S. Song, Q. Zhang, G. Chen, Z. Ren // *Materials Today Physics*. – 2017. – V.1. – P. 74-95.
- 36.** Brown, Shawna R. High-temperature thermoelectric studies of $A_{11}Sb_{10}$ (A=Yb, Ca) / Shawna R. Brown, Susan M. Kauzlarich, Franck Gascoin, G. Jeffrey Snyder // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – V.180. – P.1414-1420.
- 37.** Corbert, J.D. Synthesis compound $Ca_{14}AlSb_{11}$ / J.D. Corbert // *Chem. Rev.* - 1985. - V.85. - P.383.
- 38.** Gascoin, F. Zintl phases as thermoelectric materials: Tuned transport properties of the compounds $CaxYb_{1-x}Zn_2Sb_2$ / F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S. M. Haile, G. J. Snyder // *Advanced Functional Materials*. – 2005. - V. 15. - №11. – P.1860-1864.
- 39.** Chan, J.Y. Structure and ferromagnetism of the rare-earth Zintl compounds: $Yb_{14}MnSb_{11}$ and $Yb_{14}MnBi_{11}$ / J.Y. Chan, M.M. Olmstead, S.M. Kauzlarich, D.J. Webb // *Chem. Mater.* - 1998. - V.10. - P.3583.
- 40.** Brown, S.R. $Yb_{14}MnSb_{11}$ – new high efficiency thermoelectric materials for power generation / S.R. Brown, S.M. Kauzlarich, F. Gascoin, G.J. Shyder // *Chemical Mater.* - 2006. - V.16. - P.1873.
- 41.** Shyder, G.J. Application of the compatibility factor to the design of segmented and cascaded thermoelectric generators / G.J. Shyder // *J. Appl. Phys. Lett.* - 2004. - V.54. - P.2436.
- 42.** Snyder, G.J. Zintl phases for thermoelectric applications / G.J. Snyder, E.S. Toberer, A. Zitalkink // Patent USA, № 20120091404, - 2012.
- 43.** Holm, A. P. Spin Polarized Photoemission Study of Rare Earth Transition Metal Zintl Compounds, $Eu_{14}MnSb_{11}$, $Eu_{14}MnBi_{11}$, $Yb_{14}MnSb_{11}$, $Yb_{14}MnBi_{11}$ / A. P. Holm, J. Tobin, S. M. Kauzlarich // Report ALS-00160, LBNL, - 1999.
- 44.** Tritt, T. M. Thermal Conductivity Theory, Properties, and Application / T. M. Tritt // New York: Plenum Publishers, - 2004.

45. Fisher, I. R. Thermodynamic and transport properties of single-crystal $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$. / I. R. Fisher, T. A. Wiener, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Y. Chan, S. M. Kauzlarich // *Physical Review B. Condensed Matter and Materials Physics*. – 1999. - V. 59 (21). - P. 13829-13834.
46. Yu, C. Preparation and thermoelectric properties of polycrystalline nonstoichiometric $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ Zintl compounds / C. Yu, T.J. Zhu, S.H. Yang, J.J. Shen, X.B. Zhao // *Phys. Status Solidi RRL*. – 2010. – V. 4. - №8-9. – P. 212–214.
47. Grebenkemper, J. H. High Temperature Thermoelectric Properties of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ Prepared from Reaction of MnSb with the Elements / J. H. Grebenkemper, Y. F. Hu, D. Barrett, P. Gogna, C. K. Huang, S. K. Bux, S. M. Kauzlarich // *Chemistry of Materials*. – 2015. – V. 27. - №16. – P. 5791-5798.
48. Toberer, E. S. High thermoelectric efficiency in lanthanum doped $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / E. S. Toberer, S. R. Brown, T. Ikeda, S. M. Kauzlarich, G. J. Snyder // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 93. - №6. - 062110.
49. Grebenkemper, J. H. Magnetic and structural effects of partial Ce substitution in $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / J.H. Grebenkemper, S. M. Kauzlarich // *APL Materials*. – 2015. – V.3. - №4. – 041503.
50. Hu, Y. F. The effect of light rare earth element substitution in $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ on thermoelectric properties / Y. F. Hu, S. K. Bux, J. H. Grebenkemper, S. M. Kauzlarich // *Journal of Materials Chemistry. C*. - 2015. – V.3. -№40. – P. 10566-10573.
51. Uvarov, C. A. The Effect of Tm Substitution on the Thermoelectric Performance of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / C. A. Uvarov; M. N. Abdusalyamova, F.Makhmudov, K. Star, J.-P. Fleurial; S. M. Kauzlarich// *Science of Advanced Materials*. – 2011. – V.3. - №4. – P.652-658.
52. Grebenkemper, J. H. Effects of Sc and Y substitution on the structure and thermoelectric properties of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / J. H. Grebenkemper, S. Klemenz, B. Albert, S. K. Bux, S. M. Kauzlarich // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2016. – V. 242. – P. 55-61.

- 53.** Yu, C. Improved Thermoelectric Properties in Lu-doped $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ Zintl Compounds / C. Yu, Y. Chen, H. Xie, G. J. Snyder, C. Fu, J. Xu, X. Zhao, T. Zhu // *Applied Physics Express*. – 2012. – V.5. - №3.
- 54.** Toberer, E. S. Traversing the Metal-Insulator Transition in a Zintl Phase: Rational Enhancement of Thermoelectric Efficiency in $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$ / E.S. Toberer, C.A. Cox, S.R. Brown, T. Ikeda, A.F. May, S.M. Kauzlarich, G.J. Snyder// *Advanced Functional Materials*. - 2008.- V.18. - P.2795-2800.
- 55.** Rauscher, J.F. Synthesis, structure, magnetism and high temperature thermoelectric properties of Ge doped $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / J.F. Rauscher, C.A. Cox, T. Yi, C.H. Beavers, K. Klayins, E.S. Toberer, G.J. Snyder, S.M. Kauzlarich // *Dalton transactions*. - 2010. - V.39. - P.1055.
- 56.** Tanghong, Yi. Magnetic and transport properties of Te doped $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / Yi Tanghong, Peter Klavins, M. N. Abdusalyamova et al. // *Journal of Materials Chemistry*. - 2012. – V.22. – P.14378-14384.
- 57.** Hu, Y. $\text{Yb}_{14}\text{MgSb}_{11}$ and $\text{Ca}_{14}\text{MgSb}_{11}$ new Mg-containing Zintl compounds and their structures, bonding, and thermoelectric properties / Y. Hu, J. Wang, A. Kawamura, K. Kovnir, Susan M. Kauzlarich // *Chemistry of Mater.* – 2015. - V.27. - P.342-350.
- 58.** Brown, S.R./ S.R. Brown, E.S. Toberer, T. Ikeda, C.A. Cox, F. Gascoin, S.M. Kauzlarich, G.J. Snyder // *Chem. Mater.* – 2008. – V.20. – P.3412-3419.
- 59.** Cox, C.A. / C.A. Cox, S.R. Brown, G.J. Snyder, S.M. Kauzlarich // *J. Electr. Mater.* – 2010. – V.39. - P.1373-1379.
- 60.** Roudebush, J.H. $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ ($0 < x < 0.5$): Structure and magnetic properties/ John H. Roudebush, Jason Grebenkemper, Yufei Hu, Nasrin Kazem, M.N.Abdusalyamova, Susan M. Kauzlarich// *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. - V.211. - P. 206-211.
- 61.** Grebenkemper, J.H. Magnetic Remanence in $\text{Yb}_{14-x}\text{RE}_x\text{MnSb}_{11}$ (RE = Tb, Dy, Ho) Single Crystals / J.H. Grebenkemper, M.N. Abdusalyamova, F. Makhmudov, S.M. Kauzlarich // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2016. - V.238 - P.321-326.

- 62.** Hu, Y. Tuning Magnetism of $[\text{MnSb}_4]^{9-}$ Cluster in $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ through Chemical Substitutions on Yb sites: the Appearance and Disappearance of Spin Reorientation/ Yufei Hu, Chih-Wei Chen, H. Cao, F. Makhmudov, J.H. Grebenlempfer, M. N. Abdusalyamova, E. Morosan, S.M. Kauzlarich // Journal of the American Chemical Society. – 2016. - V.138. - №38. - P.12422-12431.
- 63.** Paik, J.A. / J.A. Paik, E. Brandon, T. Caillat, R. Ewell, J.P. Fleurial // Proceedings of Nuclear and Emerging Technologies for Space. – 2011 (NETS-2011). – P.616–622.
- 64.** Nesbitt, J.A. / J.A. Nesbitt, E.J. Opila, M.V. Nathal // J. Electron. Mater. – 2012. - V.41. – P.1267–1270.
- 65.** Nesbitt, J.A. / J.A. Nesbitt // J. Electron. Mater. – 2014. - V.43. – P.3128–3137.
- 66.** Vasilyeva, I. G. Thermochemistry study and improved thermal stability of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ alloyed by $\text{Ln}_{3+}(\text{La-Lu})$ / I.G. Vasilyeva, R. E. Nikolaev, M. N. Abdusaljamova, S. M. Kauzlarich // Journal of Materials Chemistry. C. – 2016. - V.4. - №15. – P.3342-3348.
- 67.** Prakash, J. On the Extended Series of Quaternary Zintl Phases $\text{Ca}_{13}\text{RE}\text{MnSb}_{11}$ (RE = La-Nd, Sm, Gd-Dy) / J. Prakash, S. Stoyko, L. Voss, S. Bobev // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2016 – V. 2016. - №18. – P. 2912-2922.
- 68.** Abdusalyamova, M. Some physicochemical properties of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ and its solid solutions with gadolinium $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$ type/ M. Abdusalyamova, I. Vasilyeva, // Abstract of 4th International Conference on Nano and Materials Science, Eds. Y. Yuan, L. Menon, X. Xu, - 2016. - V.43.
- 69.** Abdusalyamova, M. N. Phase relations in Eu-Mn-Bi system / M. N. Abdusalyamova, M. A. Badalova, S. M. Kauzlarich // Abstracts of XIII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (IMC XIII), - Lviv, Ukraine. - 2016.

70. Абдусалымова, М.Н. Термические характеристики твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$ / М. Н. Абдусалымова, М. А. Бадалова, Х. Б. Кабгов, Ф. А. Махмудов // Доклады АН РТ. – 2015. – Т.58. - №11. – С.1017.
71. Абдусалымова, М.Н. Исследование $\text{EuSb}_2\text{-Mn-Vi}$ тройной системы/ М.Н. Абдусалымова, М.А. Бадалова, Х.Б. Кабгов // Тез. докл. материалов научн. конф., посвященной памяти академика Нуманова И.У. –Душанбе, - 2015. - С.110-113.
72. Ravi, V. Thermal Expansion Studies of Selected High-Temperature Thermoelectric Materials / V. Ravi; S. Firdosy, T. Caillat, E. Brandon, K. V. D. Walde, L. Maricic, A. Sayir // Journal of Electronic Materials. – 2009. – V. 38, №7. – P. 1433-1442.
73. Абдусалымова, М.Н. Исследование некоторых физико-химических свойств твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$ / М. Н. Абдусалымова, М. А. Бадалова, Х. Б. Кабгов, Ф. А. Махмудов // Доклады АН РТ. – 2017. – Т.60. - №7-8. - С.342-348.
74. Абдусалымова, М.Н. Рост кристаллов и исследование свойств Зинтель соединений/ М.Н. Абдусалымова, Х.А. Кабгов, Ф.А. Махмудов, Р. Насиров// Тез. докл. научн. конф. Проблемы современной координационной химии. Душанбе:ТНТ, - 2011. -С.19-21.
75. Abdusalyamova, M.N. Phase relations in Yb-Mn-Sb and Eu-Mn-Sb systems / M.N. Abdusalyamova, I.G. Vasilyeva, Susan M. Kauzlarich // Journal of Physical chemistry. – 2015. - V.2. - №1. - P.1.
76. Абдусалымова, М.Н. Некоторые физико-химические свойства $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов с тербием типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Tb}_x\text{MnSb}_{11}$ / М.Н. Абдусалымова, Ф.А.Махмудов, Х.Б. Кабгов // Докл. АН РТ. - 2012.- Т.55. - №12. - С.989-992.
77. Абдусалымова, М.Н. Исследование некоторых физико-химических свойств $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$ / М.Н. Абдусалымова, М.А.Бадалова, Х.Б.Кабгов, Ф.А.Махмудов // Тез. докл. материалов научн. конф., посвященной памяти академика Нуманова И.У. –Душанбе, - 2017. - С.114-115.

- 78.** Абдусалымова, М.Н. Закономерности в изменениях температуры плавления интерметаллидов систем лантаноиды – сурьма / М.Н. Абдусалымова, Ф.А. Махмудов, С.Т. Рустамов и др. // Вестник ТТУ. - 2012. - №3 (19). - С.26-30.
- 79.** Бадалов, А. Термические характеристики интерметаллидов систем сурьма-лантаноиды и сурьма-марганец-лантаноиды / А. Бадалов, М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалымова и др. // Известия Академии Наук Республики Таджикистан. - 2014. - №2(155). - С.54-57.
- 80.** Kastbjerg, S./ S. Kastbjerg, C.A. Uvarov, S.M. Kauzlarich, E. Nishibori, M.A. Spackman and B.B. Iversen, //Chem. Mater. – 2011. V.-23. – P. 3723–3730.
- 81.** Бадалова, М.А. Температура и энтальпия плавления интерметаллидов систем сурьма-лантаноиды состава Ln_4Sb_3 / М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалымова, Ш.Т. Умедов, М. Чамадова, А.Б. Бадалов // Материалы Международной конференции, посвященной 1150-летию персидско-таджикского ученого Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. Душанбе, - 2016. – С.113-115.
- 82.** Махмудов, Ф.А. Температура и энтальпия плавления интерметаллидов эквимольного состава систем сурьма-лантаноиды / Ф.А. Махмудов, М.Н. Абдусалымова, М.А. Бадалова //Тезисы науч. конф. Актуальные проблемы современной науки. Душанбе, - 2015. – С.36-37.
- 83.** Abdusalyamova, M.N. Thermal Stability of $Yb_{14}MnSb_{11}$ Doped by Ln^{3+} (La-Lu) / M.N. Abdusalyamova, I.G. Vasilyeva, S.M. Kauzlarich// Abstracts of 11th Asian Thermophysical properties conference, Yokohama, Japan. -2016.
- 84.** Abdusalyamova, M.N. Some properties of $Yb_{14}MnSb_{11}$ and their solid solutions / M.N. Abdusalyamova, M.A. Badalova, S.M. Kauzlarich //Abstracts of Smart Materials and Surfaces International Conference, Incheon, Korea. – 2016.
- 85.** Абдусалымова, М.Н. Изучении кинетики окисления $Yb_{14}MnSb_{11}$ и твердых растворов $Yb_{14}MnSb_{11-x}Te_x$ / М.Н. Абдусалымова, Х.Б. Кабгов, Ф.А.

- Махмудов, Б.Б. Эшов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. - Т.54. - №6. - С.481-484.
- 86.** Abdusalyamova, M.N. Kinetics of oxidation of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ and their solid solutions with Gadolinium/ M.N.Abdusalyamova, F. Mahmudov, B.B. Eshov, S.M. Kauzlarich.// Abstracts of International Chemical Engineering Conference. South Africa, Durban. – 2014.
- 87.** Абдусалямова, М. Н. Особенности окисления твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$ / М. Н. Абдусалямова, Х. Б. Кабгов, Ф. А. Махмудов, Б. Б. Эшов // Доклады АН РТ. – 2015. - Т.58. - №5. - С.408.
- 88.** Абдусалямова, М.Н. Окисление твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$ / М.Н. Абдусалямова, Ф.А. Махмудов, Б.Б. Эшов, S.M Kauzlarich // Материалы Международной конференции, посвященной 1150-летию персидско-таджикского ученого Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. Душанбе, - 2016. – С.62-64.
- 89.** Abdusalyamova, M. N. Preparation and investigation of some properties in Dy - doped $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / M.N. Abdusalyamova, M.A. Badalova, F. Makhmudov, S.M. Kauzlarich // Abstracts of XIII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (ИМС XIII), - Lviv, Ukraine. - 2016.
- 90.** Abdusalyamova, M. N. Preparation and investigation of some properties in Dy - doped $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / M.N. Abdusalyamova, M.A. Badalova, F. Makhmudov, S.M. Kauzlarich // Abstracts of XIII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (ИМС XIII), - Lviv, Ukraine. - 2016.
- 91.** Абдусалямова, М.Н. Термическое расширение твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$ / М.Н. Абдусалямова, Ф.А. Махмудов, С.А. Гадоев // Материалы девятой Международной теплофизической школы, - Душанбе, Таджикистан, - 2014.
- 92.** Абдусалямова, М.Н. Теплота растворения твердых растворов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ / М.Н. Абдусалямова, А. Бадалов, Ф.А. Махмудов // Материалы девятой Международной теплофизической школы, - Душанбе, Таджикистан. - 2014.

- 93.** Абдусалимова, М.Н. Некоторые физико-химические свойства $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твёрдых растворов с тербием типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Tb}_x\text{MnSb}_{11}$ / М.Н. Абдусалимова, Ф.А.Махмудов, Х.Б. Кабглов // Докл. АН РТ. - 2012.- Т.55. - №12. - С.989-992.
- 94.** Акrap, A. High-pressure resistivity and thermoelectric power in $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / A. Акrap, N. Barisic, L. Forro, D. Mandrus, B. C. Sales // Physical Review B. – 2007. – V. 76. - №8. – P.???
- 95.** Абдусалимова, М.Н. Термодинамика процесса растворения сплавов системы антимонид – лантаноиды / М.Н. Абдусалимова, Ф.А. Махмудов, А. Бадалов // Вестник ТТУ. - 2012. - №3(19). - С.151-153.
- 96.** Chan, Julia Y. Synthesis, magnetic properties, and colossal magnetoresistance of $\text{Eu}_{13.97}\text{Gd}_{0.03}\text{MnSb}_{11}$ / Julia Y Chan, Susan M. Kauzlarich // Physical Rev. B. – 2000. - V.61- №1. - P.459-463.
- 97.** Bley, R.A. Zintl precursor / R.A. Bley, S.M. Kauzlarich // J. Amer. Chem. - 1996. -V.118. - P. 12461.
- 98.** Kim, H. Structure, magnetism and magnetoresistance of the rare earth transition metal compounds $\text{Eu}_{13}\text{AMnSn}_{11}$ (A=Ca, Sr, Ba and Yb) / H. Kim, P. Klavins, S.M. Kauzlarich // Chem.Mater. - 2002.- V.14. - P.2308.
- 99.** Yu, C. Improved thermoelectric performance in the Zintl phase compounds $\text{YbZn}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2$ via isoelectronic substitution in the anionic framework / C. Yu, T. J. Zhu, S. N. Zhang, X. B. Zhao, J. He, Z. Su, Terry M. Tritt. // J. Appl. Phys. – 2008. – V.104. - 013705; [http:// dx.doi.org/10.1063/1.2939372](http://dx.doi.org/10.1063/1.2939372) (5 pages).
- 100.** Bobev, S. Probing the limits of Zintl concept: Structure and bonding in rare-earth and alkaline-earth zinc-antimonides $\text{Yb}_9\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_9$ and $\text{Ca}_9\text{Zn}_{4.5}\text{Sb}_9$ / S. Bobev, J.D. Thompson, J. Sarrao, M.M. Olmstead, H. Hope, S.M. Kauzlarich // Inorganic Chemistry. – 2004. - V.43. - P.5044.
- 101.** Seibel, Elizabeth M. Gold–Gold Bonding: The Key to Stabilizing the 19-Electron Ternary Phases LnAuSb (Ln = La–Nd and Sm) / Elizabeth M. Seibel,

- L.M. Schoop, Weiwei Xie, Q.D. Gibson, J.B. Webb, M.K. Fuccillo, J.W. Krizan, R.J. Cava // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V.137. - P. 1282.
- 102.** Kazem, N. High-Temperature Thermoelectric Properties of the Solid–Solution Zintl Phase $\text{Eu}_{11}\text{Cd}_6\text{Sb}_{12-x}\text{As}_x$ ($x < 3$) / N. Kazem, Weiwei Xie, Saneyuki Ohno, A. Zevalkink, G.J. Miller, G.J. Snyder, S.M. Kauzlarich // *Chem. Mater.* – 2014. - V.26. - P. 1393.
- 103.** Vasilyeva, I. Thermal air-oxidized coating on $\text{Yb}_{14-x}\text{RE}_x\text{MnSb}_{11}$ ceramics. The role of rare earth dopants / I. Vasilyeva, M. Abdusalyamova, F. Makhmudov, B. Eshov, Susan M.Kauzlarich // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. [https://doi.org/10.1007/s10973-018-7659-z\(0123456789,0123456789\)](https://doi.org/10.1007/s10973-018-7659-z(0123456789,0123456789)).
- 104.** Cao, Qi-Gao. Zintl phase $\text{Yb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cd}_2\text{Sb}_2$ with tunable thermoelectric properties induced by cation substitution/ Qi-Gao Cao, Hui Zhang, Mei-Bo Tang, Hao-Hong Chen, Xin-Xin Yang, Yuri Grin, Jing-Tai Zhao // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V.107. - P.053714-1-053714-5.
- 105.** Wang, H.F. Synthesis and thermoelectric properties of BaMn_2Sb_2 single crystals / H.F. Wang, K.F. Cai, H. Li, L. Wang, C.W. Zhou // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V.477. – P.519–522.
- 106.** Wang, H. F. Preparation and thermoelectric properties of $\text{BaMn}_{22x}\text{Zn}_x\text{Sb}_2$ Zintl compounds / H. F. Wang, K. F. Cai S. Chen // *J. Mater Sci: Mater Electron*. – 2012. – V.23. - 2289–2292.
- 107.** Wang, J. Synthesis, Crystal and Electronic Structures, and Properties of the New Pnictide Semiconductors A_2CdPn_2 ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, Eu}$; $\text{Pn} = \text{P, As}$) / Jian Wang, Min Yang, Ming-Yan Pan, Sheng-Qing Xia, Xu-Tang Tao // *Inorg. Chem.* – 2011. - V. 50. – P.8020–8027.
- 108.** Schellenberg, I. A ^{121}Sb and ^{151}Eu Mössbauer Spectroscopic Investigation of EuCd_2X_2 ($\text{X}=\text{P, As, Sb}$) and YbCd_2Sb_2 / I. Schellenberg, U. Pfannenschmidt, M. Eul, C. Schwickert, R. Pöttgen. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2011. – V.637. - 1863–1870.

- 109.** Schellenberg, I. A ^{121}Sb and ^{151}Eu Mössbauer Spectroscopic Investigation of EuMn_2Sb_2 , EuZn_2Sb_2 , YbMn_2Sb_2 and YbZn_2Sb_2 / I. Schellenberg, M. Eul, W. Hermes, R. Pöttgen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2010. – V.636. - P.85–93.
- 110.** Wang, J. / J. Wang, M.B. Tang, J.T. Zhao, H.H. Chen, X.X. Yang // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.90. – P. 232107-4.
- 111.** Wang, J. Synthesis, Crystal and Electronic Structures, and Properties of the New Pnictide Semiconductors A_2CdPn_2 (A = Ca, Sr, Ba, Eu; Pn = P, As)/ J. Wang, Min Yang, Ming-Yan Pan, Sheng-Qing Xia, Xu-Tang Tao, Hua He, G. Darone, S. Bobev // *J. Inorg. Chem.* – 2011. – V.50. – P.8020–8027.
- 112.** May, A.F. / A.F. May, M.A. McGuire, D.J. Singh, J. Ma, O. Delaire, A. Huq, W. Cai, H. Wang // *Phys. Rev. B* 85. – 2012. - P.035202-035210.
- 113.** Zhang, H. / H. Zhang, J.T. Zhao, Y. Grin, X.J. Wang, M.-B. Tang, Z.Y. Man, H.H. Chen, X.X. Yang // *J. Chem. Phys.* – 2008. – V.129. – P.164713e16471.
- 114.** Yang, X.X. / X.X. Yang, Y. Grin, J.T. Zhao. / X.X. Yang, Y. Grin, J.T. Zhao // *J. Appl. Phys.* – 2010. - V.107. – P.053714-104.
- 115.** Cao, Q.-G. / Q.-G. Cao, H. Zhang, M.-B. Tang, H.-H. Chen // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V.107. – P.053714-104.
- 116.** Wang, X.J. / X.J. Wang, M.B. Tang, H.H. Chen, X.X. Yang, J.T. Zhao, U. Burkhardt, Y. Grin // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V.94. – P.092106-4.
- 117.** Cao, Q. / Q. Cao, J. Zheng, K. Zhang, G. Ma, // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V.680. – P.278-282.
- 118.** Kuromoto, T.Y. / T.Y. Kuromoto, S.M. Kauzlarich, D.J. Webb // *Chem. Mater.* – 1992. – V.4. – P.435-440.
- 119.** Абдусалямова, М.Н. Синтез и исследование свойств соединения YbMn_2Sb_2 / М.Н. Абдусалямова, М.А. Бадалова, Х. Кабгов, Ф.А. Махмудов // *Докл. АН РТ.* – 2015. - Т.58. - №10. - С.936-940.
- 120.** Xia, Sheng-Qing. Synthesis, crystal structures, magnetic and electric transport proper-ties of $\text{Eu}_{11}\text{InSb}_9$ and $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ / Sheng-Qing Xia, J. Hullmann, S. Bobev, A. Ozbay, E. R. Nowak, V. Fritsch // *Solid State Chem.* – 2007. - V.189.-P.2088.

- 121.** Bobev, S. Synthesis, Structure and Properties of the New Rare-Earth Zintl Phase $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ / S. Bobev, V. Fritsch, J. D. Thompson, J. L. Sarrao, B. Eck, R. Dronskowski, S. M. Kauzlarich // *J. Solid State Chem.* - 2005.- V.178. - P. 1071.
- 122.** Yi, T. / T. Yi, C.A. Cox, E.S. Toberer, G.J. Snyder, S.M. Kauzlarich // *Chem. Mater.* - 2100 - V.22. - P.935-041.
- 123.** Toberer, E.S. Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials / E.S. Toberer, A.F. May, G.J. Snyder // *Chem. Mater.* - 2010. - V.22. - P.624-634.
- 124.** Bobev, S. Metallic Behavior of the Zintl Phase EuGe_2 : Combined Structural Studies, Property Measurements and Electronic Structure Calculations / S. Bobev, E. D. Bauer, J. D. Thompson et.al. // *J. Solid State Chem.* 2004.- v.177.- p. 3545.
- 125.** Ernet, U. Magnetic Hyperfine Interactions in the Zintl Phase EuZnSn / U. Ernet, R. Müllmann, B. D. Mosel et al. // *J. Mater. Chem.* - 1997. - V.7. - P. 255-257.
- 126.** Pecher, O. Looking Into Intermetallic Phases / O. Pecher, F. Haarmann // *Nachr. Chem.* - 2013. - V.61. - P.1018-1021.
- 127.** Bräunling, D. Synthesis, Crystal Structure and Li Motion of Li_8SeN_2 and Li_8TeN_2 / D. Bräunling, O. Pecher, D. M. Trots et al. // *Z. anorg. allg. Chem.* - 2010. - V.636. - P.936-946.
- 128.** Kim, Sung-Jin . $\text{Ba}_4\text{In}_8\text{Sb}_{16}$: Thermoelectric Properties of a New Layered Zintl Phase with Infinite Zigzag Sb Chains and Pentagonal Tubes / Sung-Jin Kim, Siqing Hu, Ctirad Uher, Mercuri G. Kanatzidis // *Chem. Mater.* - 1999. -V.11. - P. 3154-3159.
- 129.** Pöttgen, R. Synthesis, Crystal Structure, Electronic Structure, and Properties of Hf_2In_5 , a Metallic Hafnide with One-Dimensional Hf-Hf and Two-Dimensional In-In Bonding / R. Pöttgen, R. Dronskowski // *Chem. Eur. J.* - 1996. - V.2. - P. 800.

- 130.** Gordon, R. A. Substitution in Ce_2TSi_3 Intermetallic Compositions with $T = (Cr, Mn, Fe, Co, \text{ or } Ni)_x (Pd \text{ or } Au)_{1-x}$ / R. A. Gordon, C. J. Warren, M. G. Alexander et al. // *J. Alloys Compd.* – 1997. - V.248. – P.24-32.
- 131.** Yan, Y.G. Structures and thermoelectric properties of double-filled $(Ca_x Ce_{1-x}) Fe_4Sb_{12}$ skutterudites / Y.G. Yan, W. Wong-Ng, L. Li et al. // *J. Solid State Chem.* - 2014. – V.218. – P.221.
- 132.** Bergstrom, R. Morphotropic Phase Boundaries in Ferromagnets: $Tb_{1-x}Dy_xFe_2$ Alloys /M. Wuttig, J. Cullen, P. Zavalij et al. // *J. Phys. Rev. Lett.* – 2013. - V.111. – P.017203.
- 133.** Pecher, O. $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$: NMR Spectroscopy / O. Pecher, F. Haarmann // *Z. Anorg. Allg. Chem.* - 2010. - V.636. - №11. - P. 2089.
- 134.** Pecher, O. The Ga-Rich Part of the Phase Diagram Ca–Ga / O. Pecher, H. Borrmann, Yu. Prots, F. Haarmann // *Z. Kristallogr. Suppl.*- 2009. – V.29. – P. 32.
- 135.** Лепинских, Б.М. / Б.М. Лепинских, В.И. Киселев // *Изв. АН СССР. Металлы.* - 1974. - №5. - С.51-54.
- 136.** Jade, I. *Materials Data* / I. Jade// 6.1; Livermore.- Ca. - 2003.
- 137.** *Inorganic Crystal Structure Database.* National Institute of Standards and Technology. - 2004. - V.1.3.3.
- 138.** Пупликова, О.И. Калориметрическое определение стандартной энтальпии образования иодата цезия / О.И.Пупликова, В.П.Глыбин, Г.Д.Полешко, Г.И.Новиков // *Ж. неорган. Химии.* - 1978. - Т.23. - Вып.12.- С.3378.
- 139.** Мищенко, К.П. Хлористый калий как калориметрический эталон / К.П. Мищенко, Ю.Я. Каганович // *Ж. прикладной химии.* - 1949. - Т.22. - Вып. 10. - С.1078.
- 140.** Мищенко, К.П. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий// *Л.* - 1968.- С.36.

141. Попов, М.М. Термометрия и калориметрия / М.М. Попов – М.: Изд-во МГУ, 1954. – 340 с.
142. Хоммингер, В. Калориметрия. Теория и практика / В. Хоммингер, Г. Хоне// М.: Химия, - 1989. - 176 с.
143. Скуратов, С.М. Термохимия / С.М.Скуратов, В.П.Колесов, А.Ф. Воробьева// М.: МГУ, - 1964. -Ч.1. - С.231.
144. Dawber, J.G. Heats of immersion of titanium dioxide pigments/ J.G. Dawber, L.V. Guest, R. Lawbourn //Thermochim. Acta. – 1972. - V.6. - P.471.
145. Gibner, J. / J. Gibner, I.Vasilyeva // J. Therm. – 1998. - V.53. - P.151.
146. Vasilyeva, I. / I. Vasilyeva, R. Nikolaev // J. Alloy Sand Comp. - 452 (200814).
147. Глазов, В.М. Жидкие полупроводники / В.М. Глазов, Н.Н. Глаголева, С.Н. Чижевская// М.: Наука, - 1967.- 244 с.
148. Сирота, Н.Н. Характеристические температуры Mg_2Si , Mg_2Sn и Si / Н.Н.Сирота, С.Н. Чижев-ская//Кн. Физический и физико-химический анализ, - М. - 1957. - С.185-187.
149. Францевич, И.Н. Упругие постоянные металлов и сплавов / И.Н.Францевич// Вопросы порошковой металлургии, - Киев, -1956. - С.30-41.