

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В.И. НИКИТИНА АН РТ

На правах рукописи

МАХМУДОВ ФАРХОД АБДУХОЛИКОВИЧ

**СИНТЕЗ, РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ, СВОЙСТВА НОВЫХ ФАЗ
ЦИНТЛЯ НА ОСНОВЕ АНТИМОНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.01- Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, заслуженный

деятель науки и техники

Республики Таджикистан

Абдусаламова Махсуда Негматуллаевна

Душанбе - 2015

Оглавление		стр.
Введение		4
ГЛАВА I. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ АНТИМОНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (РЗЭ) И ИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ.....		9
1.1. Фазовые диаграммы и термодинамические свойства систем Ln-Sb.....		9
1.1.1. Система иттрий – сурьма		9
1.1.2. Система лантан – сурьма		9
1.1.3. Система церий – сурьма		10
1.1.4. Система празеодим – сурьма		10
1.1.5. Система неодим – сурьма		10
1.1.6. Система самарий – сурьма		11
1.1.7. Система европий – сурьма		11
1.1.8. Система гадолиний – сурьма		11
1.1.9. Система тербий – сурьма		12
1.1.10. Система диспрозий – сурьма		12
1.1.11. Система гольмий – сурьма		12
1.1.12. Система эрбий – сурьма		13
1.1.13. Система тулий – сурьма		13
1.1.14. Система иттербий – сурьма		13
1.1.15. Система лютеций – сурьма		14
1.1.16. Общие закономерностей построения фазовых диаграмм редкоземельных элементов (РЗЭ)- сурьма		14
1.2. Термодинамические характеристики в системах с редкоземельных элементов – сурьма		21
1.2.1. Фазы Цинтля		23
1.2.2. Переходные металлы фаз Цинтля		26
1.2.3. Термоэлектрические материалы		29
1.3. Заключение по литературному обзору и постановки задач		33
ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ		34
2.1. Аппаратура для проведения исследований термического расширения образцов		34
2.2. Аппаратура для измерения температур плавления.....		35
2.3. Установка для окисления кристаллов.....		37
2.4. Установка для измерения калориметрического растворения		39
2.4.1. Техника заполнения калориметрических ампул		42
2.4.2. Статистическая обработка результатов калориметрических измерений		43
2.4.3. Полуэмпирический метод расчета термических и термодинамических свойств антимонидов редкоземельных элементов.....		44
2.5. Рентгеноструктурный метод		47
2.6. Микронзондовый анализ кристаллов		48
2.7. Определение плотности кристаллов		49
2.8. Синтез и рост монокристаллов		49

2.8.1.	Исследование синтеза соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	49
2.8.2.	Рост монокристаллов	50
2.8.3.	Получение компактных образцов	51
ГЛАВА 3. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ И ЕГО ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИПА $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ.....		
3.1.	Рентгеноструктурный анализ.....	53
3.1.1.	Рентгеноструктурный анализ $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	53
3.1.2.	Рентгеноструктурный анализ твердых растворов	55
3.1.3.	Рентгеноструктурный анализ твердых растворов типа $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ ($x=0.2-0.8$)	59
3.2.	Микронзондовый анализ	60
3.2.1.	Микронзондовый анализ твердых растворов	60
3.3.	Микронзондовый анализ образцов с теллуrom	64
3.4.	Термический анализ.....	64
3.4.1.	Термический анализ $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	64
3.4.2.	Изучение термической стабильности твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$	67
3.4.3.	Характер и температуры плавления образцов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$	69
3.5.	Термическое расширение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов.....	70
3.5.1.	Термическое расширение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	70
3.6.	Исследование кинетики окисления $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов	74
3.6.1.	Изучение кинетики окисления $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	74
3.6.2.	Изучение кинетики окисления $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$	75
3.6.3.	Кинетика окисления образцов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$	83
3.7.	Термодинамические свойства.....	85
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ, МАГНИТ-НЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ И $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$		
4.1.	Электрофизические характеристики.....	89
4.1.1.	Электрофизические свойства $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$	89
4.1.2.	Электрофизические свойства твердых растворов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$	91
4.2.	Магнитные свойства твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$	93
4.2.1.	Магнитные свойства $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$	94
4.3.	Теплоэлектрические свойства	95
4.4.	Теплопроводность $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$	97
	Заключение	99
	Выводы	101
	Литература	103

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Дальнейшее развитие современных областей науки и техники в значительной степени зависит от решения одной из основных задач физики и химии полупроводников - получения новых полупроводниковых материалов, обладающих самыми разнообразными электрическими, оптическими, тепловыми, механическими, химическими свойствами. В связи с этим в последние годы значительно возрос интерес к соединениям d-, f-переходных металлов с элементами IV, V, VI групп Периодической системы Д.И. Менделеева.

В этом аспекте весьма перспективными материалами являются различные соединения и их твердые растворы редкоземельных элементов (РЗЭ): бориды, нитриды, халькогениды, пниктиды.

Особое место в полупроводниковом материаловедении занимают соединения и твердые растворы РЗЭ, которые являются фазами Цинтля.

Диссертационная работа посвящена решению актуальной задачи современной химии полупроводников - получению и всестороннему исследованию свойств $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов в системах $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln - Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, а также в системах с теллуrom типа $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$.

Цель и задачи работы. Определение оптимальных условий синтеза, роста монокристаллов и исследование свойств новых материалов на основе антимонидов редкоземельных элементов, обладающих уникальными термическими, тепловыми, электрическими и магнитными свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту:

- условия синтеза и выращивания монокристаллов твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ и типа $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$;

- результаты микронзондового и рентгеноструктурного анализов, тип кристаллической решетки, параметры решеток и их зависимость от состава, плотности рентгеновской и экспериментальной;
- определение процесса плавления, термического расширения, рассчитанные температуры Дебая;
- результаты исследования процесса окисления полученных твердых растворов - величины истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации;
- результаты калориметрии растворения по определению энтальпий растворения полученных кристаллов;
- теплофизические, электрические и магнитные свойства твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$.

Поставленная цель достигнута решением следующих задач:

1. Разработан метод и определены оптимальные условия синтеза и роста монокристаллов твердых растворов, которые охарактеризованы рентгеноструктурным и микронзондовым методами.
2. Найдены температуры плавления, определены коэффициенты термического расширения, рассчитаны температуры Дебая полученных материалов.
3. Изучены процессы окисления твердых растворов кислородом воздуха. Найдена зависимость параметров окисления от состава твердых растворов.
4. Методом калориметрии растворения твердых растворов определены значения энтальпии растворения твердых растворов исследуемых систем.
5. Для систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ измерены электрические, магнитные, тепловые свойства. Эти исследования проведены в Департаменте химии Калифорнийского университета, Дэвис, США

Научная новизна

1. Впервые получены 32 твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$, которые кристаллизуются в тетрагональной структуре, найдены параметры решетки, рентгеновские и экспериментальные плотности. Методом микронзондирования установлено, что в кристаллическую структуру $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ входит только $x \approx 0.46-0.50$ РЗЭ и теллура $x \approx 0.12-0.22$, что было подтверждено исследованием комплекса свойств.
2. Исследован процесс плавления синтезированных кристаллов; термическим методом показано, что все полученные материалы плавятся при высоких температурах.
3. Изучено термическое расширение, найдены коэффициенты термического расширения и температуры Дебая полученных твердых многокомпонентных систем.
4. Определены величины истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$.
5. Методом калориметрии растворения исследован процесс растворения полученных материалов в растворе соляной кислоты, найдены теплоты растворения.
6. Измерены электрические, магнитные, тепловые свойства $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$. Исследованные свойства показали, что твердые растворы, также как соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ относятся к фазам Цинтля и являются перспективными термоэлектрическими материалами. Легирование теллуром способствует увеличению коэффициента zT на $\approx 20\%$ по сравнению с исходным $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.
7. Полученные сведения расширяют общие понятия фаз Цинтля, которые являются связующим звеном между интерметаллидами и ионными соединениями.

Практическая значимость работы:

Практическое применение этих новых материалов - использование в установках для перевода тепловой энергии в электрическую и передача этой энергии на большие расстояния. Благодаря легированию и получению твердых растворов произошло повышение коэффициента добротности $zT = 1,2 - 1,3$ при 1200К.

Проводятся исследования в лаборатории Jet Propulsion laboratory для применения их Radioisotope thermal electric generator (Калифорнийский университет, Дэвис, США).

Полученные данные по физическим и химическим свойствам являются справочными данными и пополнят банк термодинамических величин новыми данными по полупроводниковому материаловедению. Полученные данные могут быть использованы при чтении курса по полупроводниковому материаловедению.

Вклад автора заключается в нахождении и применении экспериментальных и расчетных методов решения поставленных задач и достижении цели работы, в обработке, анализе и обобщении полученных результатов и их публикации, формулировке и составлении основных положений и выводов диссертации.

Апробация. Основные результаты обсуждались на: The ninth Asian Thermophysical properties conference (Beijing, China,2010) ; X International conference on crystals chemistry of intermetallic compounds(IMC-X)(Lviv, 2010); IMC-XII(Lviv,2013); 26th Rare Earth Research conference (RERC) (Santa Fe, New Mexico,2011);19 European conference on Thermophysical properties (Thessalonk, 2011); International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT 2012) Búzios, Rio de Janeiro, Brazil,2012); 10th WSEAS International conference on Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment (THE'12), (Istanbul 2012); Conference of Chemical Thermodynamics (ICCT) and the South African Institute of Chemical Engineers (SAIChE) (Durban,South Africa 2014); XVIII Международной конференции «Химическая термодинамика в России», (Самара,2012); Республиканской конференции «Комплексообразование в рас-

творах» (Душанбе,2012г); Республиканской конференции «Проблемы современной координационной химии»(Душанбе,2010); Девятой Международной теплофизической школе (Душанбе,2014).

Публикации. Результаты работы отражены в 23 научных публикациях, 6 из них в журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации. В научных журналах США (2), в материалах научных конференций различного уровня (15).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, общих выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 119 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 51 рисунками и содержит 32 таблицы. Список литературы включает 165 наименований.

ГЛАВА I. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ АНТИМОНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (РЗЭ) И ИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

1.1. Фазовые диаграммы и термодинамические свойства систем Ln-Sb

Системы редкоземельных элементов (РЗЭ) с сурьмой построены для всех РЗЭ. Многие системы Ln-Sb изучены калориметрическим методом. Фазовые диаграммы исследованы с применением термического, микроструктурного, рентгенофазового методов анализа.

1.1.1. Система иттрий - сурьма

В системе были идентифицированы 4 соединения: Y_3Sb , Y_5Sb_3 , Y_4Sb_3 и YSb [1]. Y_3Sb , Y_5Sb_3 , образуются по перитектическим реакциям при $1240^\circ C$ и при $1690^\circ C$ соответственно. Антимонид Y_4Sb_3 образуется по перитектической реакции при $2120^\circ C$, но при $1660^\circ C$ разлагается по эвтектоидной реакции. YSb плавится конгруэнтно при $2130^\circ C$. В области, богатой сурьмой, были замечены иглообразные кристаллы, которые авторы отнесли к антимониду тантала, в тиглях из которого велись исследования, но другие исследования многих систем РЗЭ иттриевой подгруппы с сурьмой показали, что они относятся к диантимониду YSb_2 [2]. В системе две эвтектики: e_1 – ее состав 14.5% Sb и температура $1200^\circ C$, e_2 - вырожденная, ее состав 99%, температура $620^\circ C$. Исследование системы калориметрическим методом показало наличие 3 соединений: Y_3Sb , Y_5Sb_3 и YSb [3].

1.1.2. Система лантан - сурьма

Диаграмма состояния Ln-Sb была исследована в работе [4]. В системе обнаружено 4 соединения: La_2Sb , La_3Sb_2 , $LaSb$ и $LaSb_2$. Р. Гамбино при исследовании соединений Ln_4Sb_3 обнаружил соединение La_4Sb_3 [5]. Более

поздними исследованиями в области 25-100 ат.% сурьмы обнаружены 5 соединений: La_2Sb , La_5Sb_3 , La_4Sb_3 , LaSb и LaSb_2 . [6]. Все соединения, за исключением LaSb , плавятся с разложением при 1430, 1650, 1830, 1100°C соответственно. Моноантимонид плавиться конгруэнтно при 2180°C, а при 1860°C имеет полиморфный переход. Изучение термодинамических свойств в системе Ln-Sb выявило образование пяти соединений: La_2Sb , La_5Sb_3 , La_4Sb_3 , LaSb и LaSb_2 [7].

1.1.3. Система церий - сурьма

Диаграмма состояния Ce-Sb была изучена в работе [6] и найдено, что в системе образуется 5 соединений: Ce_2Sb , Ce_5Sb_3 , Ce_4Sb_3 , CeSb и CeSb_2 , что подтвердила полученные ранее калориметрическим методом систему [8].

Моноантимонид плавиться конгруэнтно при 2260°C, а при 1810°C имеет полиморфный переход. Другие соединения плавятся с разложением: Ce_2Sb , Ce_5Sb_3 , Ce_4Sb_3 , и CeSb_2 при 1330, 1450, 1760, 1130°C соответственно.

1.1.4. Система празеодим - сурьма

В системе празеодим –сурьма образуется 5 соединений: Pr_2Sb , Pr_5Sb_3 , Pr_4Sb_3 , PrSb и PrSb_2 [9]. Все соединения, за исключением моноантимонида, плавятся с разложением при 1470, 1620, 1835 и при 1090°C соответственно. Моноантимонид плавится конгруэнтно при 2170°C, а при 1950°C имеет полиморфный переход. В системе 2 эвтектики: e_1 – ее состав 5 ат.% сурьмы и температура 835°C, e_2 - вырожденная, ее состав 99 ат.% сурьмы и температура 620°C. Изучение системы калориметрическим методом показало наличие 5 антимонидов [10].

1.1.5. Система неодим – сурьма

В системе неодим- сурьма обнаружено четыре соединения: Nd_5Sb_3 , Nd_4Sb_3 , NdSb и NdSb_2 . [11]. Все антимониды, кроме моноантимонида, образуются по перитектическим реакциям: Nd_5Sb_3 , - при 1690°C, Nd_4Sb_3 – при

1800°, NdSb₂ – при 1650°C. Моноантимонид плавится конгруэнтно при 2075°. Термодинамические свойства исследовались в системе неодим- сурьма в работе [12].

1.1.6. Система самарий – сурьма

Система Sm- Sb была изучена в работе [13], в которой найдены 4 соединения Sm₅Sb₃, Sm₄Sb₃, SmSb и SmSb₂.

Антимониды Sm₅Sb₃, Sm₄Sb₃ и SmSb₂ плавятся инконгруэнтно при 1722, 1792, 1372°C соответственно. При исследовании системы калориметрическим методом обнаружили 5 соединений: Sm₂Sb, Sm₅Sb₃, Sm₄Sb₃, SmSb и SmSb₂ [14]. В работе [6] при уточнении фазовой диаграммы было также обнаружено 5 соединений, из которых Sm₂Sb, Sm₅Sb₃, Sm₄Sb₃ и SmSb₂ образуются по перитектическим реакциям при 965, 1680, 1770 и 915°C соответственно. SmSb плавится конгруэнтно при 2020°C и при 1820°C имеет полиморфный переход.

1.1.7. Система европий - сурьма

Фазовая диаграмма Eu-Sb в интервале 37 – 96 ат.% Sb была изучена в работе [15] и было обнаружено 7 соединений: Eu₅Sb₃, Eu₅Sb₄, Eu₄Sb₃, Eu₁₁Sb₁₀, Eu₂Sb₃ и EuSb₂. Антимониды Eu₅Sb₃, Eu₂Sb₃, Eu₁₁Sb₁₀, Eu₂Sb₃ плавятся с разложением. Eu₄Sb₃ и EuSb₂ плавятся конгруэнтно.

1.1.8. Система гадолиний - сурьма

Часть системы Gd-Sb была изучена Р. Гамбино, который обнаружил в области 0-50 ат.% Sb три соединения: Gd₅Sb₃ и Gd₄Sb₃, которые плавятся с разложением при 1400°C и 1750°C соответственно, а SmSb плавится конгруэнтно при 2150°C [5]. Исследования, проведенные в работе [16], показали, что в области концентраций 0...100 ат.% Sb образование четырех соединений: Gd₅Sb₃, Gd₄Sb₃, GdSb и GdSb₂. Gd₅Sb₃, Gd₄Sb₃ и GdSb₂ образуются по перитектическим реакциям при 1640, 1770 и 780°C соответственно. GdSb плавится конгруэнтно при 2130°C и при 1840°C имеет полиморфный пере-

ход. В системе две эвтектики: e_1 - ее состав 13 ат.% сурьмы и температура 1220°C, e_2 - вырожденная, ее состав ~99 ат.% сурьмы и температуры 624°C.

1.1.9. Система тербий – сурьма

Система Tb-Sb была исследована в работе [17] и найдено, что сурьма с тербием образует 4 соединения: Tb_5Sb_3 , Tb_4Sb_3 , TbSb и $TbSb_2$. Антимониды Tb_5Sb_3 , Tb_4Sb_3 и $TbSb_2$ плавятся инконгруэнтно при 1650, 1770 и 740°C соответственно. TbSb плавится конгруэнтно при 2160°C. Tb_5Sb_3 и TbSb имеют полиморфные переходы при 1600°C и 1860°C соответственно. В системе две эвтектики: e_1 – ее состав 14 ат.% сурьмы и температура 1265°C, e_2 – вырожденная, ее состав ~99 ат.% Sb и температура 624°C.

1.1.10. Система диспрозий – сурьма

Часть системы (0-50ат.%Sb) была исследована Р.Гамбино и обнаружено 3 соединения: Dy_2Sb , Dy_4Sb_3 , которые плавятся с разложением при 1300 и 1500°C соответственно, и DySb- плавится конгруэнтно при 2150°C [5].

В работе [18] проводили исследования в области концентраций 0-100 ат.% Sb показали наличие 4 соединений: Dy_5Sb_3 , Dy_4Sb_3 , DySb и $DySb_2$. Dy_5Sb_3 , Dy_4Sb_3 и $DySb_2$ плавятся инконгруэнтно при 1680, 1780, 690°C соответственно, а DySb плавится конгруэнтно при 2070°C. Dy_4Sb_3 (1630°C) и DySb (1890°C) имеют полиморфные переходы. В системе две эвтектики: e_1 – ее состав 14.5 ат.% сурьмы и температура 1265°C, e_2 – вырожденная, ее состав ~99 ат.% Sb и температура 624°C. Исследование термодинамических свойств подтвердили фазовую диаграмму [19].

1.1.11. Система гольмий – сурьма

В системе Ho – Sb найдено 4 соединений: Ho_5Sb_3 , Ho_4Sb_3 , HoSb и $HoSb_2$ [20]. Ho_5Sb_3 плавится с разложением при 1680°C. Антимонид Ho_4Sb_3 образуется по перитектической реакции при 1830°C и разлагается эвтектноидно при 1450°C. $HoSb_2$ плавится инконгруэнтно при 670°C. HoSb плавится конгруэнтно при 2160°C и при 1830°C имеет полиморфный переход. В системе

две эвтектики: e_1 – ее состав 15 ат.% сурьмы и температура 1170°C, e_2 – вырожденная, ее состав 99.2 ат.% Sb и температура 620°C.

1.1.12. Система эрбий – сурьма

В системе Er–Sb найдены 3 соединения: Er_5Sb_3 , ErSb и $ErSb_2$ [21]. Антимониды Er_5Sb_3 и $ErSb_2$ плавятся инконгруэнтно при 1640 и 630°C соответственно. ErSb плавится без разложения при 2040°C, а при 1810°C имеет полиморфный переход. В системе имеются две эвтектики: e_1 – ее состав 15.5 ат.% сурьмы и температура 1160°C, e_2 – вырожденная, ее состав 99.4 ат.% Sb и температура 620°C. Калориметрическое исследование показало наличие в системе 3 соединения: Er_5Sb_3 , ErSb и $ErSb_2$ [22].

1.1.13. Система тулий – сурьма

В системе Tm – Sb было обнаружено 3 антимонида: Tm_5Sb_3 , TmSb и $TmSb_2$ [23]. Tm_5Sb_3 и $TmSb_2$ образуются по перитектическим реакциям при 1620°C и 640°C соответственно. TmSb плавится конгруэнтно при 2020°C и при 1790°C имеет полиморфный переход. В системе 2 эвтектики: e_1 – ее состав 15 ат.% сурьмы и температура 1180°C, e_2 – вырожденная, ее состав 99 ат.% Sb и температура 620°C.

1.1.14. Система иттербий – сурьма

Система Yb – Sb была изучена в работе [24-26] и было найдено 6 соединений: Yb_5Sb_2 , α , β - Yb_5Sb_4 , Yb_5Sb_3 , Yb_4Sb_3 , YbSb и $YbSb_2$. Антимониды Yb_4Sb_3 и $YbSb_2$ плавятся конгруэнтно при 1450°C и 840°C соответственно. Другие антимониды плавятся инконгруэнтно.

В работе [6] в системе обнаружено 5 соединений: Yb_5Sb_3 , Yb_4Sb_3 , $Yb_{11}Sb_{10}$, YbSb и $YbSb_2$. Антимониды Yb_5Sb_3 , Yb_4Sb_3 , $Yb_{11}Sb_{10}$ и $YbSb_2$ образуются по перитектическим реакциям при 1550, 1680, 1720 и 800°C соответственно. YbSb плавится конгруэнтно при 1860°C. Yb_5Sb_3 имеет полиморфный переход при 1280°C. В системе 2 эвтектики: e_1 – ее состав 2 ат.% сурьмы и температура 810°C, e_2 – вырожденная.

1.1.15. Система лютеций - сурьма

В системе Lu – Sb обнаружено 4 соединения: Lu_3Sb , Lu_5Sb_3 , LuSb , LuSb_2 [27]. Lu_3Sb , Lu_5Sb_3 , LuSb_2 образуются по перитектическим реакциям при 1290, 1570, и 930°C соответственно. Моноантимонид плавится конгруэнтно при 2180°C и имеет полиморфный переход при 1870°C. В системе две эвтектики: e_1 – ее состав 15.5 ат.% сурьмы и температура 1200°C, e_2 – выродившаяся, ее состав 99 ат.% Sb и температура 625°C.

1.1.16. Общие закономерностей построения фазовых диаграмм редкоземельных элементов (РЗЭ)- сурьма

На общую энергетику взаимодействия РЗЭ с любыми другими лигандами по ряду La-Lu могут влиять несколько факторов:

- Происходит пространственное заглупление 4f по мере ее заполнения и при этом меняется ее радиальное распространение, что вызывает сжимаемость 4f – оболочки и вслед за нею и верхних 5s-, 5p-, 5d-и 6s- орбиталей.

- Действуют силы спин-орбитального взаимодействия (LS-взаимодействия), более сильного во второй подгруппе РЗЭ, но после Gd появляются спаренные электроны на 4f- оболочке, понижающие энергию обменных взаимодействий.

- Вероятность изменения состава и структуры соединений неодинаковы на разных участках ряда РЗЭ.

- Чаще всего состав и структура меняются на Nd, Gd, Ho и эти области были названы областями кристаллохимической нестабильности.

Если исключить из рассмотрения системы Eu- Sb, Yb-Sb, а также Sm-Sb, то тип диаграмм и состав соединений в системах РЗЭ в степени окисления 3+ не меняется (за исключением Y_3Sb , Lu_3Sb), но стабильность некоторых антимонидов и их структуры по ряду La-Lu претерпевает изменения. Были рассмотрены зависимости температур плавления (разложения), температур эвтектик и их состав от заполнения 4f- оболочки РЗЭ [23].

Все это позволило сделать следующие выводы по построению фазовых диаграмм РЗЭ- сурьма:

- Растворимость сурьмы в РЗЭ во всех системах незначительна.
- Состав эвтектики по ряду La-Lu увеличивается.
- Эвтектика со стороны сурьмы вырождена.
- Во всех системах образуются соединения состава Ln_5Sb_3 .
- Моноантимониды образуют все РЗЭ, за исключением европия.
- Ln_4Sb_3 становится неустойчивым с ростом порядкового номера РЗЭ: предел устойчивости приходит Ho, в системах Er- Sb, Tm- Sb, Lu- Sb антимониды такого состава не образуются.
- Ln_2Sb образуется только в некоторых системах легких РЗЭ. LnSb_2 встречается во всех системах, но начиная с гадолиния меняет кристаллическую структуру.

Таким образом, при исследовании фазовых диаграмм РЗЭ- сурьма были выявлены три области кристаллической нестабильности: Nd (Nd_2Sb), Gd (GdSb_2), Ho (Ho_4Sb_3). В системах с аномальной валентностью с сурьмой образуется большое количество соединений, многие из которых имеют другие структуры и полиморфные переходы.

Структуры антимонидов, образующие в системах Ln-Sb приведены в таблице 1.

Основные кристаллохимические характеристики антимонидов

Фазы	Составы at.% Sb	Структура	Структурный тип	Параметры решетки, нм.			Плотность, г·см ⁻³		Литература
				a	b	c	d _{exp.}	d _{x-ray}	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Y ₃ Sb		Tetragon.		1,2361	–	0,618	–	–	1
Y ₅ Sb ₃	37,5	Hexagon.	hP ₁₆	0,89114	–	0,6296	–	–	1
Y ₄ Sb ₃	50,0	Cubic	cT28	0,61645	–	–	–	–	1
YSb	42,9	Cubic	cF8	0,9139	–	–	–	–	
				0,619	–	–	6,06	5,05	29
La ₂ Sb	33,3	Tetragon.	tI12	0,4626	–	1,806	–	–	30
				0,4634	–	1,812	–	–	7
La ₅ Sb ₃	37,5	Hexagon.	hP ₁₆	0,942	–	0,662	–	–	31
				0,9428	–	0,6618	–	–	7
La ₄ Sb ₃	42,9	Cubic	cT28	0,963	–	–	–	–	5
				0,965	–	–	–	–	7
LaSb	50,0	Cubic	cF8	0,6499	–	–	6,68	7,01	29
				0,6485	–	–	–	–	28
LaSb ₂	66,7	Orthorhom.	oC12	0,6314	0,6175	1,856	6,68	7,00	31
				0,6319	0,6173	1,857	–	–	7
Ce ₂ Sb	33,3	Tetragon.	t T12	0,455	–	1,784	–	–	7
Ce ₅ Sb ₃	37,5	Hexagon.	hP ₁₆	0,9302	–	0,6514	–	–	32
				0,9310	–	0,652	–	–	29
Ce ₄ Sb ₃	42,9	Cubic	cT28	0,964	–	–	–	–	
				0,9512	–	–	–	–	29
				0,9526	–	–	–	–	31
CeSb	50,0	Cubic	cF8	0,6410	–	–	6,65	6,57	29
				0,6412	–	–	–	–	28

CeSb ₂	66,7	Orthorhom.	oC12	0,6295 0,6280	0,6124 0,6130	1,821 1,824	6,69 –	7,25 –	31 8
Pr ₂ Sb Pr ₅ Sb ₃	33,3 37,5	Tetragon. Hexagon.	t T12 hP ₁₆	0,454 0,9233	– –	1,774 0,6510	– –	– –	10 32
Pr ₄ Sb ₃	42,9	Cubic	cT28	0,936 0,945	– –	– –	– –	– –	5 10
PrSb	50,0	Cubic	cF8	0,636 0,6366 0,6377	– – –	– – –	6,82 – –	6,79 – –	29 28 10
PrSb ₂	66,7	Orthorhom.	oC12	0,623 0,626	0,6063 0,612	1,789 1,816	– –	– –	2 10
Nd ₅ Sb ₃	37,5	Hexagon.	hP ₁₆	0,9199 0,918	– –	0,6454 0,6463	– –	– –	4 32
Nd ₄ Sb ₃	42,9	Cubic	cT28	0,937 0,938	– –	– –	– –	– –	5 29
NdSb	50,0	Cubic	cF8	0,6830 0,6322	– –	– –	– –	7,05 –	28
NdSb ₂	66,7	Orthorhom	oC12	0,6207	0,6098	1,808	–	6,82	31
Sm ₂ Sb Sm ₅ Sb ₃ Sm ₄ Sb ₃	33,3 37,5 42,9	Tetragon. Hexagon. Cubic	t T12 hP ₁₆ cT28	0,44 0,91 0,93	– – –	1,746 0,640 –	– – –	– – –	13 13 5
SmSb SmSb ₂	50,0 66,7	Cubic Orthorhom.	cF8 oC24	0,6271 0,6171	– 0,6051	– 1,789	7,38 7,56	7,36 7,83	28 31
Eu ₅ Sb ₃	37,5	Orthorhom.	aP32	1,29821	1,00033	0,86325	–	–	34
Eu ₄ Sb ₃	42,9	Cubic	cT28						34
Eu ₁₁ Sb ₁	47,6	Tetragon.	tT84	1,23244	–	1,80044	–	–	34

0 Eu ₂ Sb ₃ EuSb ₂	60,0	Monoclin	–	0,6570	1,276	1,5028	–	–	39
				1,5032	0,638	1,3148	–	–	34
	66,7	Monoclin	–	0,4768	0,4299	0,8970	–	–	30
Gd ₅ Sb ₃	37,5	Hexagon.	hP ₁₆	0,8975	–	0,6343	–	–	32
Gd ₄ Sb ₃	42,9	Cubic	cT28	0,8974	–	0,6342	–	–	16
				0,9224	–	–	–	–	5
				0,9220	–	–	–	–	16
GdSb	50,0	Cubic	cF8	0,6210	–	–	7,80	7,79	29
				0,627	–	–	–	–	28
GdSb ₂	66,7	Orthorhom.	oC12	0,6157	0,5966	1,783	–	–	35
GdSb ₂	66,7	Orthorhom.		0,593	0,3296	0,799	–	–	38
Tb ₅ Sb ₃	37,5	Hexagon.	hP ₁₆	0,8920	–	0,6304	–	–	32
				0,8919	–	0,6302	–	–	17
Tb ₄ Sb ₃	42,9	Cubic	cT28	0,717	–	–	–	–	17
TbSb	50,0	Cubic	cF8	0,617	–	–	8,00	7,95	29
				0,618	–	–	–	–	28
				0,6175	–	–	–	–	17
TbSb ₂	66,7	Orthorhom. Orthorhom.	oC12	0,6157	0,5986	1,783	–	–	35
				0,5903	0,3282	1,799	–	–	38
Dy ₅ Sb ₃	37,5	Hexagon.	hP ₁₆	0,8870	–	0,6266	–	–	32
				0,8868	–	0,6263	–	–	18
Dy ₄ Sb ₃	42,9	Cubic	cT28	0,912	–	–	–	–	5
				0,9119	–	–	–	–	19
DySb	50,0	Cubic	cF8	0,615	–	–	8,13	8,12	8
				0,616	–	–	–	–	2

DySb ₂	66,7	Orthorhom.	–	0,5888	0,3273	0,7965	–	–	35
Ho ₅ Sb ₃	37,5	Hexagon.	hP ₁₆	0,8851	–	0,6234	–	–	32
Ho ₄ Sb ₃	42,9	Cubic	cT28	0,8847	–	0,6231	–	–	20
HoSb	50,0	Cubic	cF8	–	–	–	–	–	20
HoSb ₂	66,7	Orthorhom.	–	0,9071	–	–	–	–	28
				0,613	–	–	–	–	20
				0,6131	–	–	–	–	20
				0,5866	0,3259	0,7921	–	–	36
Er ₅ Sb ₃	37,5	Orthorhom.	–	0,320	0,585	0,79	–	–	21
ErSb	50,0	Cubic	cF8	0,6107	–	–	–	–	28
ErSb ₂	66,7	Orthorhom.	–	0,611	–	–	8,45	8,40	37
				0,5874	0,3266	0,7939	–	–	35
Tm ₅ Sb ₃	37,5	Orthorhom.	–	0,8086	0,9729	1,178	9,13	–	23
TmSb	50,0	Cubic	cF8	0,6090	–	–	8,61	8,59	29
TmSb ₂	66,7	Orthorhom.	–	0,3252	0,7912	–	–	–	35
Yb ₂ Sb (до 700°С)	33,3	Orthorhom.	–	1,232	0,96	0,8310	–	–	24
Выше 700°С	37,5	Tetragon.	–	0,466	–	1,633	–	–	24
Yb ₅ Sb ₃		Orthorhom.	–	1,2399	0,9562	0,8246	–	8,343	24
Низких	42,9	Hexagon.	hP ₁₆	0,8995	–	0,6870	–	–	25
		Cubic	14 [–] 3d	0,930	–	–	–	–	24

темпер- тур. Yb ₄ Sb ₃	47,6	Tetragon							
			tI84	1,586	–	1,710	–	–	40
	50,0	Cubic	cF8	0,6079	–	–	–	–	28
Yb ₁₁ Sb ₁				0,608	–	–	–	–	29
0	66,7	Orthorhom.		0,4536	–	–	8,75	8,74	24
					0,6630	0,4271	–	–	
YbSb									
YbSb ₂									
Lu ₅ Sb ₃	37,5	Hexagon.	hP ₁₆	0,89	–	0,633	–	–	27
LuSb	50,0	Cubic	cF8	0,6060	–	–	8,91	8,93	29
LuSb ₂	66,7	Orthorhom	–	0,3244	0,7885	–	–	–	35

1.2. Термодинамические характеристики в системах редкоземельные элементы - сурьма

Благодаря уникальной электронной оболочке РЗЭ по мере роста порядкового номера наблюдается сжатие кристаллической решетки на $\sim 7.6\%$. Лантаноидное сжатие в соединениях может быть несколько другим по сравнению с исходными РЗЭ. Если лантаноидное сжатие в соединениях больше, чем в металлах, то сила связи увеличивается при переходе от лантана к лютецию и наоборот.

Мерой силы связи могут служить такие характеристики, как теплоты образования и температуры плавления.

В ряде работ измерены теплоты образования в системах РЗЭ- сурьма калориметрическим методом [7-19]. В системах РЗЭ- сурьма наблюдается хорошая взаимосвязь между теплотой образования и температурами плавления. Как известно, в этих системах фазой с наибольшей температурой плавления являются моноантимониды[21]. Действительно, в системах РЗЭ – сурьма соединение с наиболее отрицательной теплотой образования- LnSb . Такое соответствие наблюдается и для других составов. При сравнении теплоты образования одинаковых фаз различных РЗЭ с ростом порядкового номера было замечено их уменьшение (хотя незначительное) по ряду лантан-лютеций. Эта закономерность сохранялась для всех составов. При переходе от лантана к лютецию с заполнением 4f- оболочки начинает сказываться влияние размерного фактора. Поскольку другие факторы, оказывающие воздействие на прочность, для всех РЗЭ близки (электроотрицательность, фактор химической связи и др.), наибольшее значение имеет размерный фактор, связанный со строением энергетических зон. Поэтому при переходе от лантана к лютецию количество промежуточных соединений в системах уменьшается, некоторые кристаллические структуры становятся менее прочными. Наибольшее количество соединений образуют европий и иттербий с сурьмой, что позволяет говорить о двойной периодичности строения фазовых

диаграмм систем РЗЭ- сурьма. Наиболее энергетически устойчива полузаполненная оболочка $4f^7$, затем $-4f^{14}$ и можно предполагать, что первый период La- Eu, а ко второму периоду относится Gd-Yb [39, 40].

Методом статистических закономерностей Г.А. Бандуркиным, Б.Ф. Джуриным [48-51] было показано, что соединения РЗЭ чаще всего меняют структуру и состав в областях Nd-Pm, Gd, Dy, Ho. Эти области ими были названы областями кристаллохимической нестабильности. К I области относятся РЗЭ, у которых $4f$ - оболочки заполнены электронами на $1/4$, к II- на $1/2$, к III области- на $3/4$. Однако они не рассмотрели вопросы, связанные с возможностью некоторых РЗЭ иметь низшую степень окисления (Eu^{2+} , Yb^{2+} , Sm^{2+}) и промежуточную валентность этих же элементов, а в некоторых случаях – Ce, Tb, Tm, благодаря которой меняется тип кристаллической структуры и даже состав соединений (см. таблицу 2). Для примера можно привести соединения европия и иттербия: благодаря степени окисления только эти элементы с сурьмой образуют соединения $Eu_{11}Sb_{10}$, $Yb_{11}Sb_{10}$, которые обычно образуются в системах щелочноземельных элементов, например, $Ca_{11}Sb_{10}$.

Таблица 2

Теплоты образования $-\Delta H$ (Т) Ln-Sb соединенийРеакции: $(1-x) Ln (s) + xSb (s) \rightarrow Ln (1-x) Sb_x (s) - \Delta fH (T) \text{ kJ}/\Gamma^{-a}\text{-atom}$

Ln	Ln_2Sb $xSb=0.333$	Ln_5Sb_3 $xSb=0.375$	Ln_4Sb_3 $xSb=0.428$	$LnSb$ $xSb=0.50$	$LnSb_2$ $xSb=0.667$	Температура, К	Литература
Y	Y_3Sb -48	96.3	–	104.7	–	300	3
La	98	104.5	118.8	147	85	300	7
Ce	103	109	116,7	126.5	90.08	300	8
Pr	99	112	120	126	97	300	10
Nd	–	105.3	111.5	120.8	90.3	300	12
Sm	102	112	118	122	89,5	300	14
Dy	–	101.5	111.5	114	–	300	19
Er	–	100	–	111	79	300	22

Из обзора по фазовым диаграммам видно, что наибольшее количество соединений образуются в системах Eu-Sb, Yb-Sb. Некоторые составы и их структуры подобны антимонидам щелочноземельных элементам, которые считаются фазами Цинтля и являются перспективными термоэлектрическими материалами [40].

1.2.1. Фазы Цинтля

Термин «Фазы Цинтля» (Zintl) вошел в термин химиков более 50 лет назад и назван в честь немецкого ученого Эдуарда Цинтля. Эдуард Цинтль жил с 1898-1941 гг. и за это относительно короткое время сделал большой вклад в неорганическую химию [56]. Он занимался синтезом и исследованием соединений щелочных металлов с элементами главных групп элементов Периодической системы Д.И. Менделеева. Рентгеноструктурным методом он характеризовал их как солеобразные и как интерметаллические. Большая часть этих фаз являются интерметаллидами, которые состоят из катионов и анионов или полианионов, которые подчиняются правилам валентности. Методом потенциометрического титрования он показал существование полианионов типа As_3^{3-} , As_5^{3-} , As_7^{3-} , Sn_9^{4-} , Pb_7^{4-} . Эти полианионы были выделены и определена их структура [56]. После смерти Э.Цинтля профессор Ф.Лавес [59] предложил назвать такие интерметаллические соединения *Фазами Цинтля*.

Традиционные фазы Цинтля- это бинарные и тройные соединения щелочных и щелочно-земельных элементов, которые занимают катионную подрешетку, а анионную- атомы непереходных элементов 13-15 групп Периодической системы Д.И. Менделеева. При этом непереходные элементы стремятся к достижению завершенной электронной конфигурации. В бинарных соединениях, которые образованы электроположительным катионом **A** и непереходным элементом **Z**, электронный октет элемента **Z** реализуется за счет передачи электронов от элемента **A**, образования двухэлектродных гомо-

ядерных связей $Z-Z$ и локализации неподеленных электронных пар на атоме Z . Такую схему называют *концепцией Цинтля* [53].

Согласно классификации Неспера [54] к фазам Цинтля относятся соединения, которые имеют ряд свойств:

1. Существует определенное соотношение между химическим составом и локальным электронным окружением атомов. Для соединения A_aZ_z число валентных электронов на формульную единицу:

$N = an_A + zn_Z = Z(a/zn_A + n_Z)$, 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 среднее число валентных электронов на один анион, а количество контактов $Z-Z$ описывается как $b_Z = 8 - N_Z$.

2. Фазы Цинтля- полупроводники.
3. Фазы Цинтля – диамагнетики.

Все эти критерии справедливы для всех валентных соединений, которые обладают полупроводниковыми свойствами. Коренное отличие фаз Цинтля заключается в том, что для завершения электронного октета используются электроны от всех элементов, которые составляют данное соединение, но распределение этих электронов происходит только в анионной подрешетке. Катионы не играют существенной роли в ковалентной структуре фаз Цинтля.

Клемм предложил концепцию псевдоатомов [55] для отрицательно заряженных атомов элементов $[Z^{(an_A/z)}]$ (n_A – число валентных электронов у нейтрального атома A в соединении A_aZ_z , согласно которой такой анион должен 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. Сочетание принципов Цинтля с подходом Клемма называется в настоящее время *концепцией Цинтля- Клемма*.

Классическое соединение, которое относится к фазам Цинтля, полученным и исследованным самим Цинтл, является соединение **NaTl** [56]. Количество валентных электронов на формульную единицу составляет $n = n_{\text{Na}} + n_{\text{Tl}} = 1 + 3 = 4 = N_{\text{Tl}}$, то есть для достижения электронного октета каждому атому таллия необходимо образовать $b_{\text{Tl}} = 8 - N_{\text{Tl}} = 4$ гомоядерные связи. Как видно из рисунка 1 каждый атом таллия образует четыре гомоядерные связи с тетраэдрически расположенными соседями. Электронная конфигурация, которая возникает в анионной подрешетке псевдоатома таллия Tl^{1-} повторяет такую атома углерода в структуре алмаза.

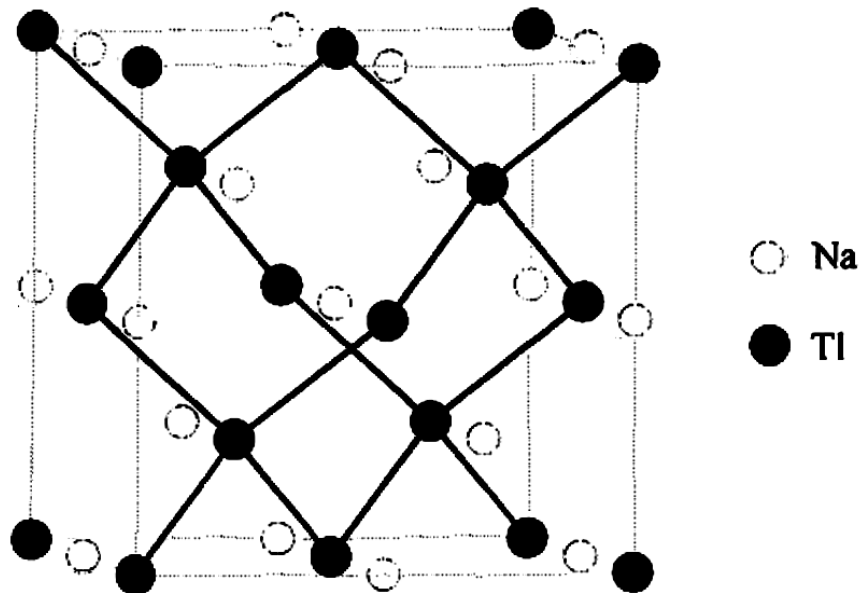


Рисунок 1. Кристаллическая решетка NaTl.

Выше приведенное определение фаз Цинтля в настоящее время требует расширения. Оказалось, что к фазам Цинтля относятся большая группа «металлических» фаз, наблюдаемые для элементов 13-й и 14-й групп Периодической системы, а также это соединения переходных и f-элементов. Некоторые сульфиды и пниктиды переходных металлов были успешно описаны в концепциях Цинтля. Кроме того было отмечено, что существует большое количество возможных комбинаций элементов для получения тройных соединений [52]. В связи с этим понятие фаз Цинтля в настоящее время расширилось и в них включены сложные фазы.

1.2.2. Переходные металлы фаз Цинтля

Многие соединения переходных металлов теоретически являются полупроводниками, но при изменении аниона (например, **As** на **Sb**, **Sb** на **Bi**) возможен переход от полупроводниковых свойств к металлическим. Кроме того, если в фазы Цинтля входят переходные металлы с незаполненными d-орбиталями, то появляются интересные магнитные и электрические свойства [57,58]. Большой отрицательный заряд полианионов обнаруженный в некоторых фазах Цинтля, делает их более полезными как синтетические реагенты [61].

Среди фаз Цинтля важными являются соединения $\text{Eu}_{11}\text{Sb}_{10}$, $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$. Эта структура описана как фаза, содержащая 44 Eu^{2+} , 44 Yb^{2+} катионов, с двумя площадками $[\text{Sb}_4]^{4-}$, восемь $[\text{Sb}_4]^{4-}$ в виде гантелей и 16 Sb^{3-} анионов рисунок 2 [60].

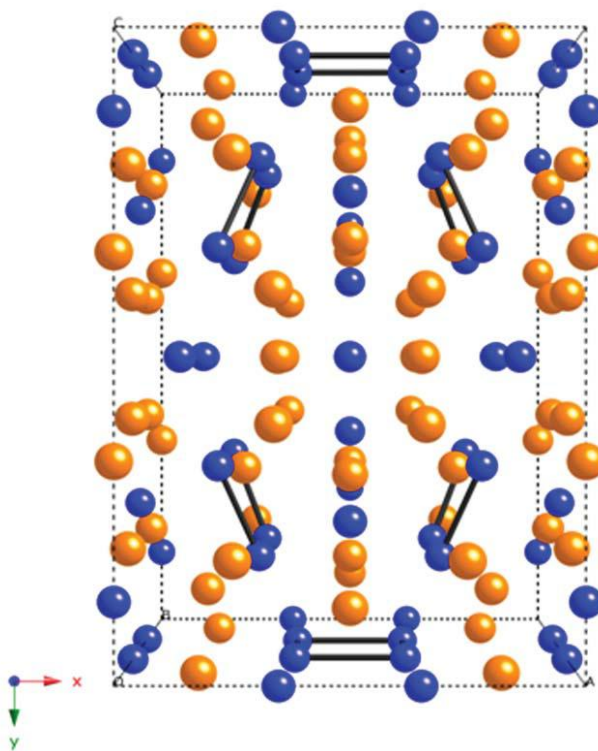


Рисунок 2. Структура $\text{A}_{11}\text{Sb}_{10}$, (A- Ca, Eu, Yb), золотистые- кальций или европий или иттербий, синие- сурьма.

Первый аналог переходных металлов было соединение $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ [61], которое было синтезировано в 1985 г. Это соединение кристаллизуется в

тетрагональной сингонии. Затем было синтезировано много аналогов этого соединения и доказано, что они относятся к фазам Цинтля [61-66]. Электроны, взятые из щелочно-земельного катиона удовлетворяют валентность для основных групп атомов и они состоят: из 14 Ca^{2+} катионов, 4 Sb^{3-} анионов, AlSb_4^9 - тетраэдеров и Sb_3^{7-} линейных анионов.

Соединения структурного типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ были расширены за счет замены кальция европием и иттербием, а алюминия марганцем, цинком, кадмием. Антимонид $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ был синтезирован в 1998г [70]. Он является изоструктурным соединению Цинтля $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$, кристаллизуется в тетрагональной решетке. Это соединение привлекает особое внимание как высокотемпературный термоэлектрический материал и как ферромагнитный полупроводник с тяжелым фермионным действием (рисунок 3) [73].

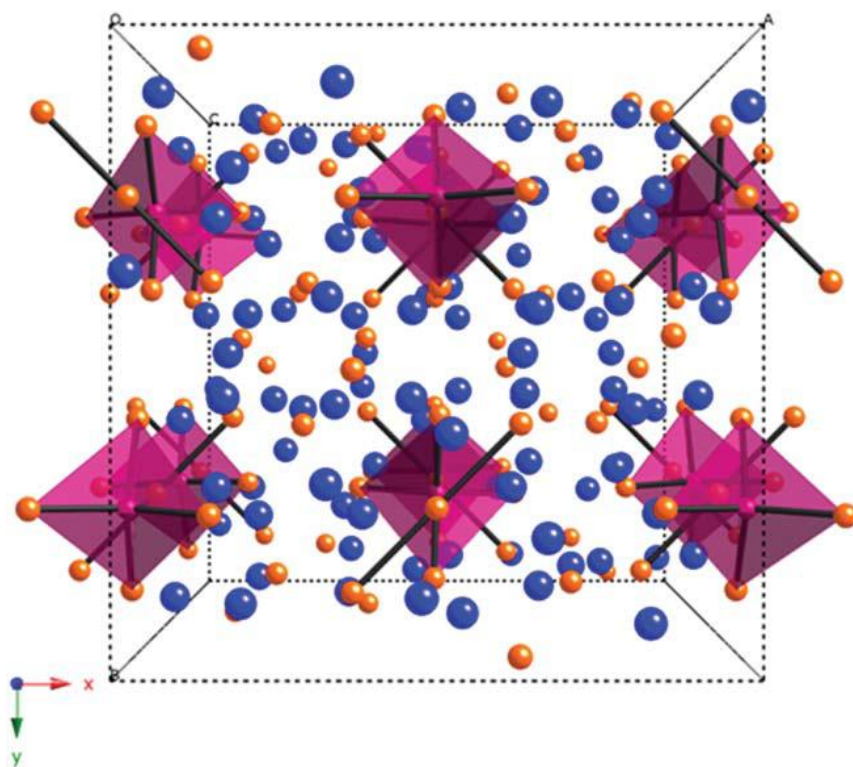
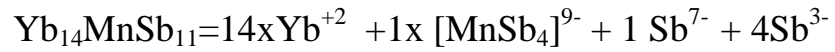


Рисунок 3. Кристаллическая структура $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ – золотистые- Yb^{+2} – катионы, синие - сурьма, красные катионы марганца.

По данным магнитных и рентгеноэлектронных измерений, иттербий и марганец находятся в степени окисления +2 [70].

Структура состоит из четырнадцати Yb^{+2} -катионов, одного $[\text{MnSb}_4]^9$ -тетраэдера, одного линейного Sb_3^{7-} полианиона и четырех Sb^{3-} анионов:



Для этого соединения были измерены электрические, тепловые, магнитные свойства [74].

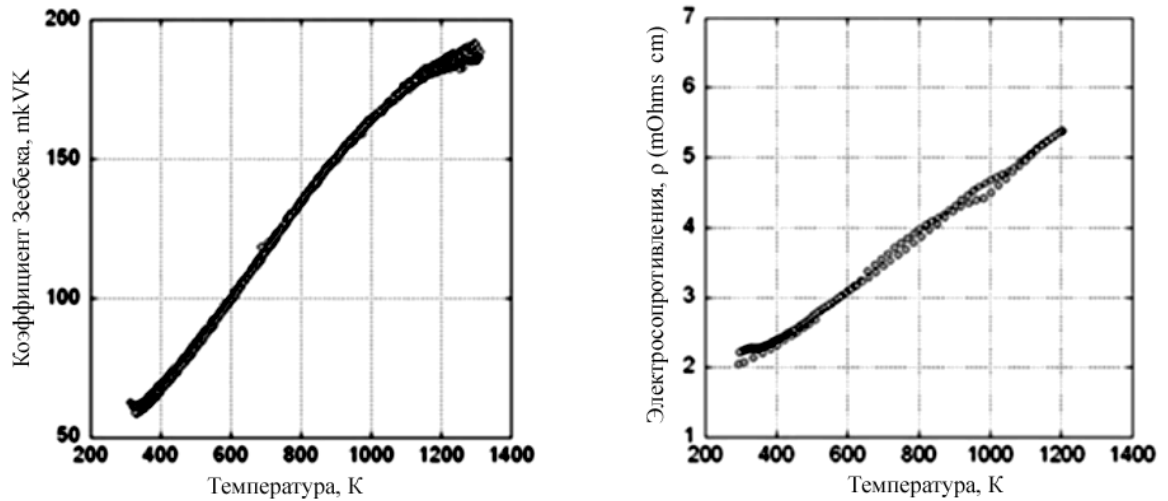


Рисунок 4. Зависимость коэффициента Зеебека и электросопротивления $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

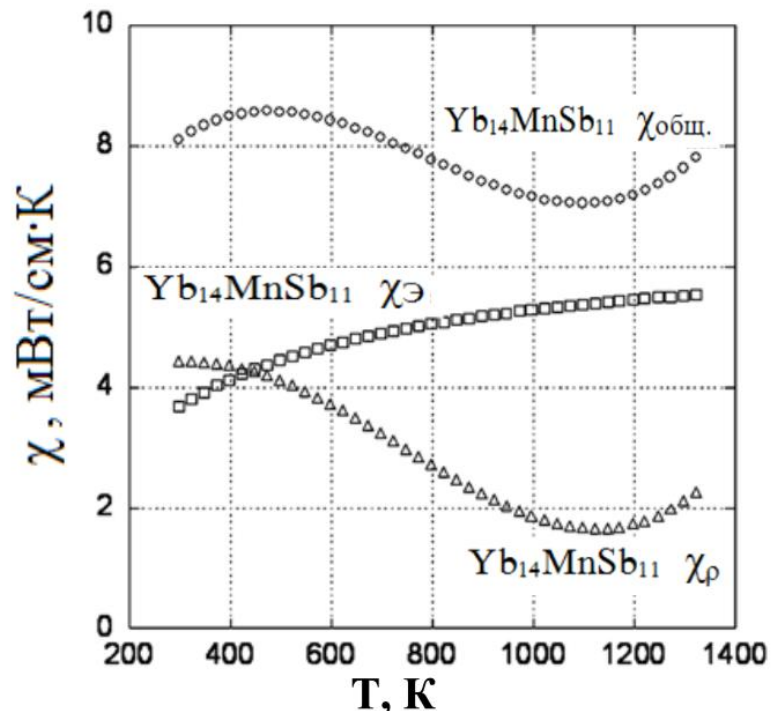


Рисунок 5. Зависимость общей, электронной и решеточной теплопроводности от температур.

Это соединение по электрическим свойствам – полуметалл или узкозонный полупроводник, но термо-эдс остается высокой (50-200 $\mu\text{K}\cdot\text{K}^{-1}$).

Поскольку суммарный заряд атомов сурьмы равен -19, в соединении присутствуют некомпенсированные носители заряда, концентрация которых равна $1.3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Теплопроводность относительно невысокая, что типично для сложной кристаллической структуры с объемом $\approx 6300 \text{ \AA}^3$: $8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1}$ при 300 К. Это Цинтль соединение является перспективным термоэлектрическим материалом [73].

С целью увеличения коэффициента Зеебека было применено химическое давление посредством замены части иттербия лантаном $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$ [85]. Размер Ln^{3+} - 0.103 нм а Yb^{2+} - 0.102 нм, предел растворимости лантана 0.4-0.7. С целью снижения концентраций носителей часть марганца было заменено алюминием: $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 0.95$) [88]. С добавлением алюминия увеличивается коэффициент Зеебека и электрическое сопротивление, а теплопроводность уменьшается. Коэффициент добротности для составов $x=0.8$ и $x=0.6$ составляет $zT=1.3$ при 1200 К. При допинировании германием: $\text{Yb}_{11.05}\text{Mn}_{1.05}\text{Sb}_{10.89(5)}\text{Ge}_{0.06(3)}$. при 900К сопротивление и коэффициент Зеебека уменьшаются и в результате $zT=0.45$, что значительно ниже недопинированного соединения [89].

В последнее время синтезированы новые Цинтль фазы на основе переходных и редкоземельных элементов [90].

1.2.3. Термоэлектрические материалы

Явление термоэлектричества, суть которого состоит во взаимопревращении тепловой и электрической энергии, лежит в основе разработки материалов для производства энергии из тепла и для охлаждения под действием электрического тока (рисунок 6).

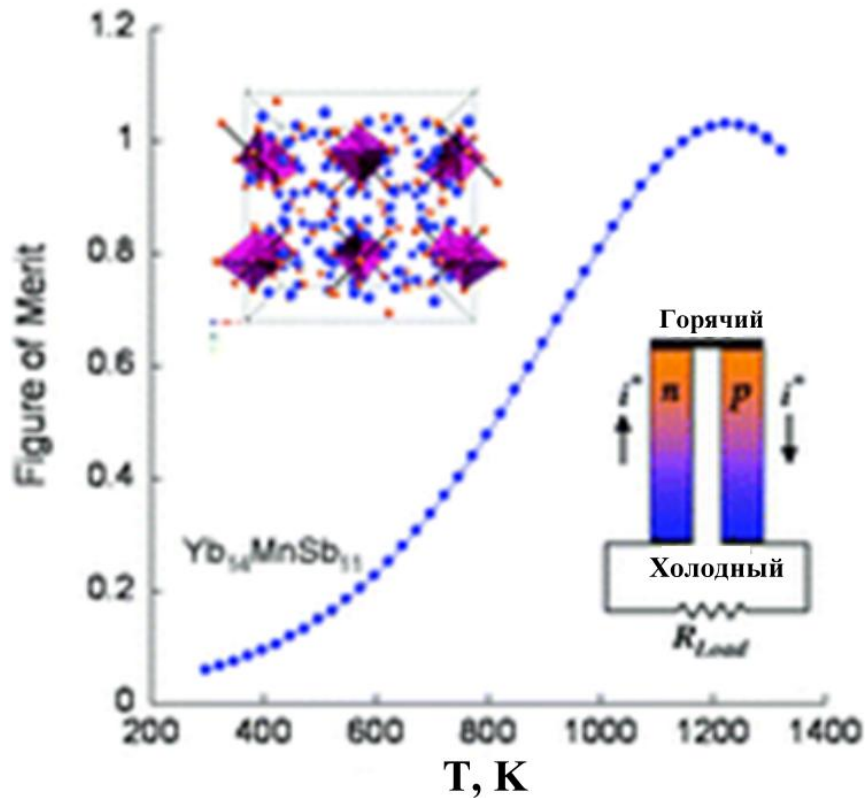


Рисунок 6. Термоэлектрическое устройство [74].

Связь между электрическим током и теплотой была открыта Зеебеком в 1823 г, но это открытие Зеебека долго не имело практического применения, хотя уже в 1838 г. Ленц показал, что пропускание тока через спай висмутовой и сурьмяной проволоки вызывает замерзание капли воды. Явление термоэлектричества, суть которого состоит во взаимопревращении тепловой и электрической энергии и лежит в основе разработки материалов для производства энергии из тепла и для охлаждения под действием электрического тока. К практическому использованию эффекта термоэлектрического охлаждения и обратного ему эффекта термоэлектрической генерации тока помогли предсказания академика А.Ф. Иоффе, сделанные в середине 20-го века. Согласно этим выводам, эффективные термоэлектрические материалы необходимо искать среди узкозонных полупроводников и полуметаллов [81]. Благодаря этому прогнозу было открыто целое семейство термоэлектрических преобразователей на основе легированных теллуридов висмута и свинца [82]. С тех пор термоэлектрические материалы становятся все более и более

востребованными для производства, превращения и хранения энергии. Термоэлектрические источники энергии должны найти широкое применение в ближайшем будущем, при этом основная цель - решение проблемы превращения паразитического тепла, выделяемых при работе машин, в электрическую энергию. В частности, ожидается, что преобразование отводимого от двигателей внутреннего сгорания автомобиля тепла в электрический ток для питания бортового оборудования приведет к экономии 20-25% топлива [83].

Эффективность термоэлектрического устройства в основном определяется коэффициентом добротности: $zT = TS^2/\chi\rho$, где T - абсолютная температура, S - коэффициент Зеебека, χ - теплопроводность, ρ - электрическое сопротивление.

Основной отличительной чертой этих материалов является низкая теплопроводность и высокая электропроводность.

Эти два свойства обычно сопутствуют друг другу, и их независимое изменение долгое время оставалось практически невыполнимой задачей, поскольку плохой проводник электричества сильно нагревается из-за сопротивления материала, что приводит к рассеянию тепла, тогда как хороший проводник электричества одновременно хорошо проводит тепло, вызывая нагревание рабочего контакта.

Новое направление поиска термоэлектрических материалов началось в 1995 году, когда Слэк выдвинул теорию под названием «фононное стекло-электронный кристалл» (ФСЭК) [84]. Слэк рассматривал особые вещества, которые могут проводить электричество как кристаллический проводник, а тепло, как стекло. В таких веществах слабо связанные атомы или молекулы, способные свободно вращаться или колебаться в пределах ограниченного объема, используются для снижения теплопроводности, но это не влияет на электропроводность. Фазы Цинтля относятся к классу материалов, которые обладают сложной структурой.

Фазы Цинтля являются идеальными кандидатами как термоэлектрические материалы, так как необходимые «электрон-кристалл, фонон-стекло» свойства могут быть выработаны исходя из принципов Цинтля.

Соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, как было показано выше, является фазой Цинтля и имеет сложную кристаллическую решетку. В 2006 году было обнаружено, что фаза Цинтля $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ имеет максимальный коэффициент добротности $\mathbf{ZT=1}$ при 1200К. Это на сегодняшний день самая наибольшая термоэлектрическая добротность при высокой (более 900К) температуре (рисунок 7). Для того, чтобы увеличить термоэлектрический коэффициент добротности \mathbf{ZT} были получены твердые растворы с лантаном (замена части иттербия) [85], с алюминием (замена части марганца) [86], с германием (замена части сурьмы германием) [87].

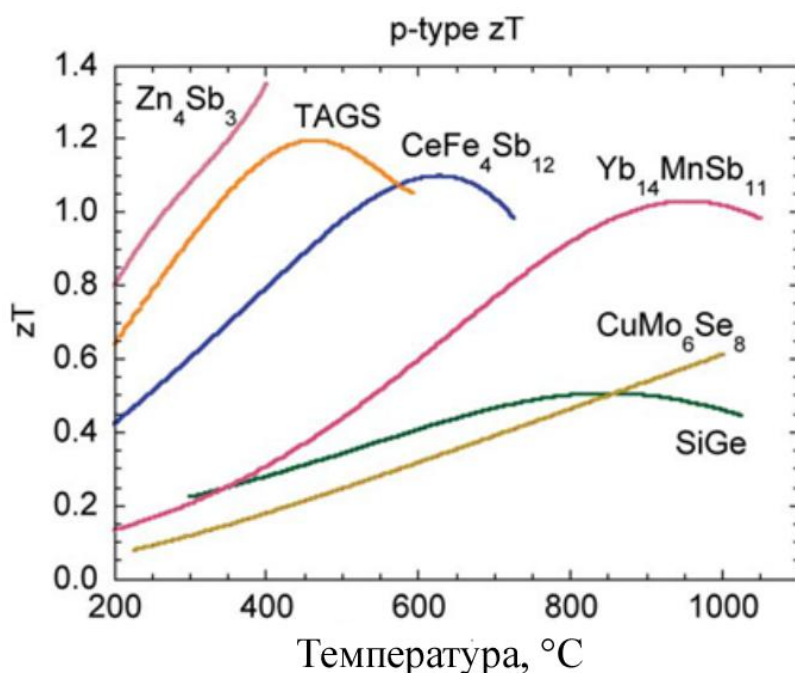


Рисунок 7. Зависимость \mathbf{zT} от температуры для разных классов термоэлектрических материалов [83].

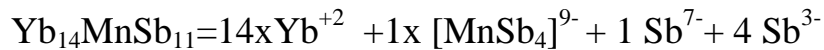
При получении твердых растворов $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$ с увеличением содержания алюминия теплопроводность уменьшилась, коэффициент добротности увеличивается и достигает максимума при содержании алюминия между $x=0.8$ и $x=0.6$, $\mathbf{zT=1.1}$ при температуре 1200К.

При получении твердых растворов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Ge}_x$, при этом максимальное $x=0.06$, при этом $zT = 0.45$ при 1100К.

1.3. Заключение по литературному обзору и постановка задач

Из анализа литературы, посвященной изучению антимонидов редкоземельных элементов, особенно антимонидам иттербия и европия, которые являются фазами Цинтля и перспективными термоэлектрическими материалами следует что:

Соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ – является фазой Цинтля, когда



и обладает самым высоким коэффициентом эффективности термоэлектрических материалов $zT =$ при высокой температуре. Анализ литературы показал, что для этого соединения нет таких характеристик как термическая стабильность, поведение на воздухе при нагревании, растворимость в различных растворителях. Эти характеристики важны при применении $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

При частичной замене иттербия лантаном, марганца алюминием, сурьмы германием показаны области их растворения, влияние на физические свойства и коэффициент эффективности термоэлектрического материала.

Задачей данной диссертационной работы является получение монокристаллов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, его твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln- Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$, исследование физико-химических, термических и термодинамических свойств.

ГЛАВА 2. АППАРАТУРА И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Аппаратура для проведения исследований термического расширения образцов

Исследование термического расширения соединений проводили на индикаторном дилатометре, описанном в работе [142], схема которого приведена на рисунке 8.

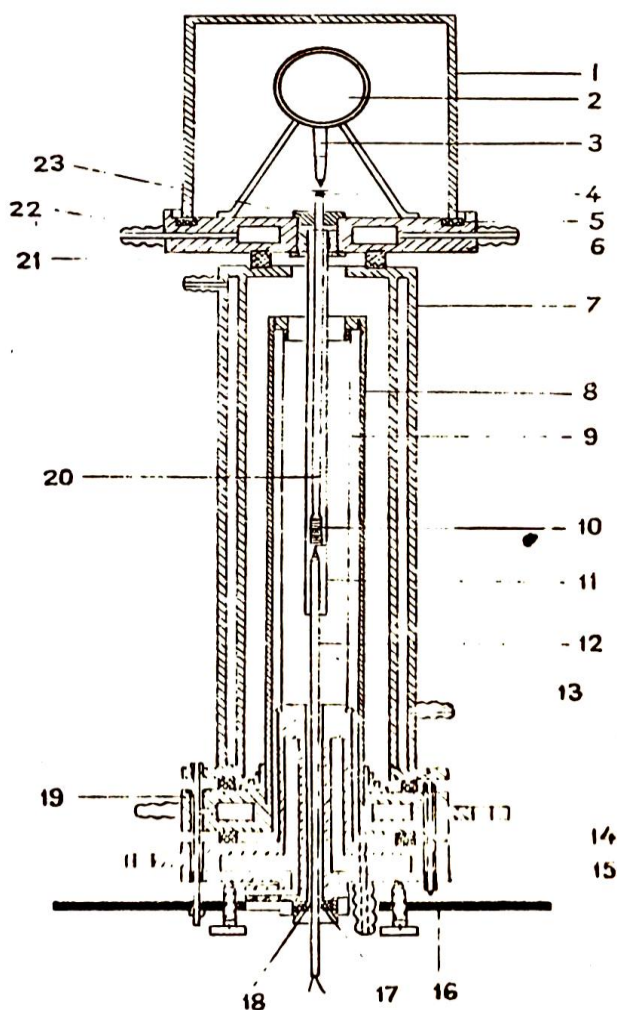


Рисунок 8. Установка для измерения термического расширения.

Образец изучаемых кристаллов растирали в агатовой трубке и прессовали в стержни высотой 10-15 мм и диаметром 3-5 мм, спекали при температуре $T = 0.7 T_{\text{плав}}$ образцов. Спеченный образец 1 помещали в кварцевую пробирку 2, которая жестко прикреплена с помощью гаек к верхнему

фланцу 3. При нагреве образец расширился 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 холодной зоне прибора под колпаком 6, который в случае проведения опытов в инертной среде при помощи затяжек 7 и прижимного устройства 8 прижимался к фланцу 3 через вакуумную прокладку 9. Корпус 10 соединяется фланцем 3 через вакуумное уплотнение на 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 нагревали в печи со скоростью 6-8°C/мин. С помощью индикатора 4 в процессе нагрева производили наблюдения за движением указателя отчетов индикатора. Среднеквадратичная ошибка опыта составляет ~ 7%.

2.2. Аппаратура для измерения температур плавления

Термический анализ полученных кристаллов проводили на новой установке термического анализа с высокими скоростями нагрева, описанной в работах [143, 144]. Техника чувствительна к обнаружению всех типов фазовых превращений (твердое-твердое, твердое-пар, твердое-жидкое, жидкое-пар) благодаря использованию фотодиода, чувствительного в инфракрасной области (8), и смотрового стекла, выполненного из качественного оптического кварца. Фотодиод вмонтирован в окуляр микроскопа и измеряет термическое испускание образца в функции температуры. Фазовые переходы появляются в виде пиков на кривых термического нагревания записанных в координатах $dU/dt - T$, где первое есть производная по времени термической радиации образца. Примерно 1-3 мг образца (5) помещенного в открытый Мо тигель (9) нанизанный на W/W-Re (20%) термопару (1), расположен внутри вольфрамового нагревателя специальной геометрии (10). Вся эта конструкция размещена в водоохлаждаемой камере (2), заполняемой гелием, который играет роль защитного и буферного газа (рисунок 9). Давление гелия в каме-

ре можно менять в интервале от 0.1 до 10 атм. и для его измерения 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. 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. Точность определения температур фазовых превращений не превышает 1-2%.

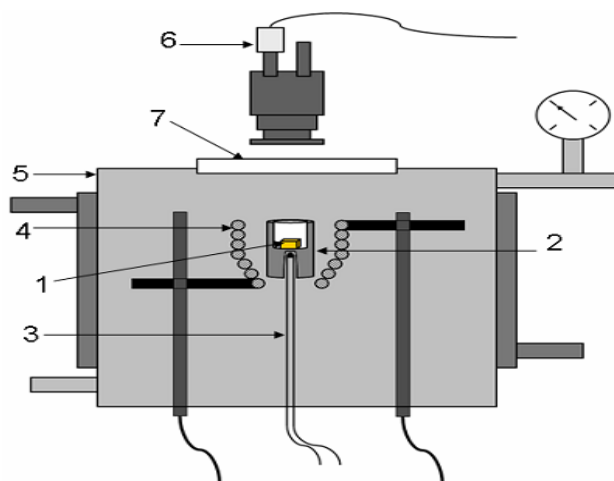


Рисунок 9. Установка высокотемпературного термического анализа (описание дано в тексте).

Процедура записи кривых нагревания 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. По окончании опыта, конденсат пара растворяется со стекла, и его количество и состав определяются, используя метод атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Разработаны и основные процедуры идентификации имеющих место превращений образца при его нагревании. Сначала с выбранной скоростью записывают обзорную кривую нагрева в широком диапазоне температур, связывая при этом температуры появления пиков с результатами визуального наблюдения. Затем всякий раз со свежей порцией вещества проводят нагрев до температуры каждого пика, и резко

выключив нагрев, закаливают достигнутое состояние образца (процедура закали). После вскрытия камеры выполняют все операции характеристики продуктов нагрева: определяют состав пара, (иногда и состав твердого остатка), анализируют 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 в разных температурных участках смотрового стекла. По завершению операций нагрева до каждой температуры, все полученные данные анализируют, сопоставляют, и получают в итоге согласованное представление о поведении образца при его нагреве, как до частичного, так и до полного плавления.

2.3. Установка для окисления кристаллов

Кинетику окисления изучали методом термогравиметрии, который основывается на непрерывном взвешивании образцов [145]. Установка (рисунок 10) имеет печь 1 с чехлом из оксида алюминия 2. Для создания контролирующей атмосферы верхний конец чехла закрываются водоохлаждающимися крышками 7, которые имеют отверстия 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 12 была калибрована и помещена в баллон из молибденового стекла 11 с притертой крышкой 14 и для предупреждения вибрации чехол с пружиной укрепляли на подставке 13. Весы были защищены от теплового излучения треном и холодильником 15, который помещали на нижний конец стеклянного баллона.

Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Исследования проводили в тиглях из оксида алюминия, которые предварительно прокаливали при 1000-1200°C в окислительной среде до постоянного веса.

Температуру измеряли платина-платинородиевой термопарой 5, горячий конец которой находился на уровне поверхности исследуемого вещества. Термопару помещали в чехол из оксида алюминия. Температуру измеряли с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Все образцы были подвергнуты окислению при температурах 773, 873 и 973К. Окисление образцов проводилась в атмосфере воздуха.

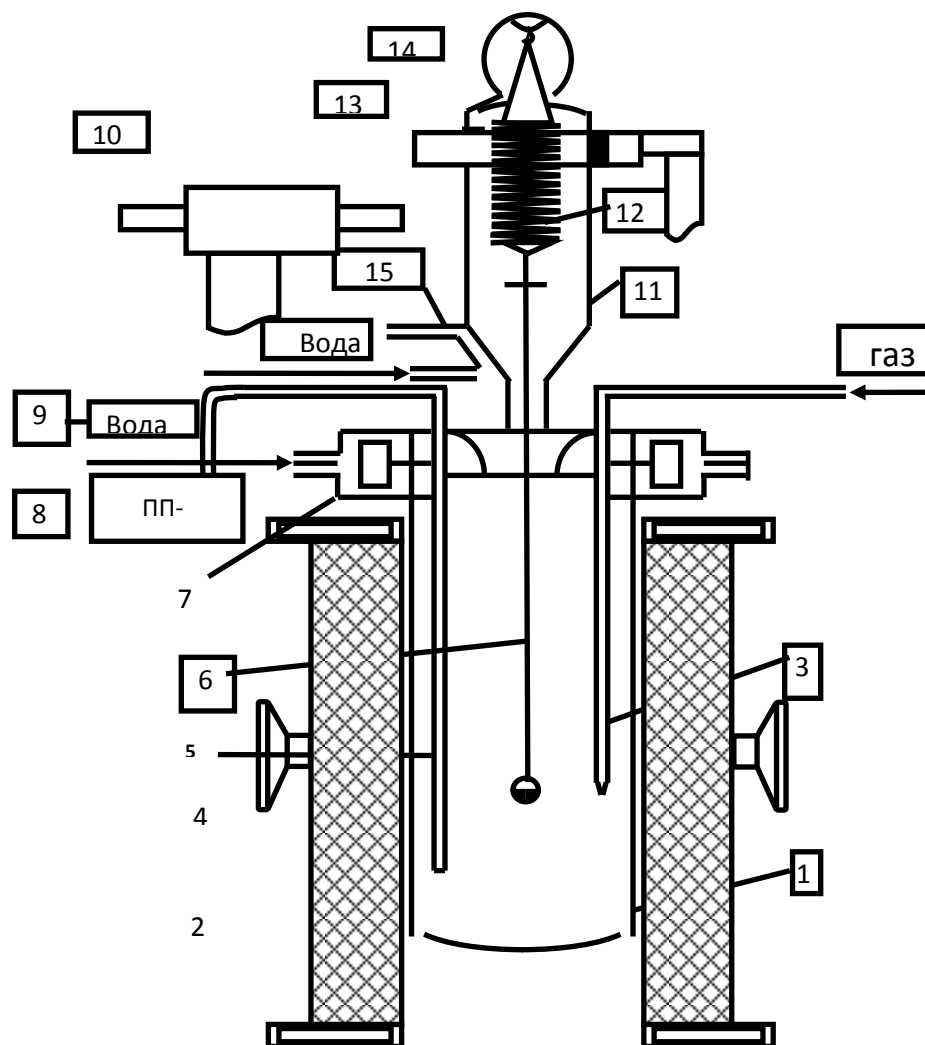


Рисунок 10. Схема установки для изучения кинетики окисления образцов: 1-печь Таммана; 2- чехол из оксида алюминия; 3 газопроводящая трубка; 4-тигель; 5-термопары; 6-платиновая нить; 7-водоохлаждаемая крышка; 8-потенциометр; 9-вода; 10-катетометр; 11-чехол из молибденового стекла; 12-пружина для молибденовой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

2.4. Установка для измерения калориметрического растворения

Калориметрические исследования проводили на установке, описанной в работе [148], которая имеет термостат, герметизированную калориметрическую ячейку, мост Р-329, самописец EZ-2 с чувствительностью 10^{-10} ампера, блок калибровки и прецизионные стабилизаторы (рисунок 11).

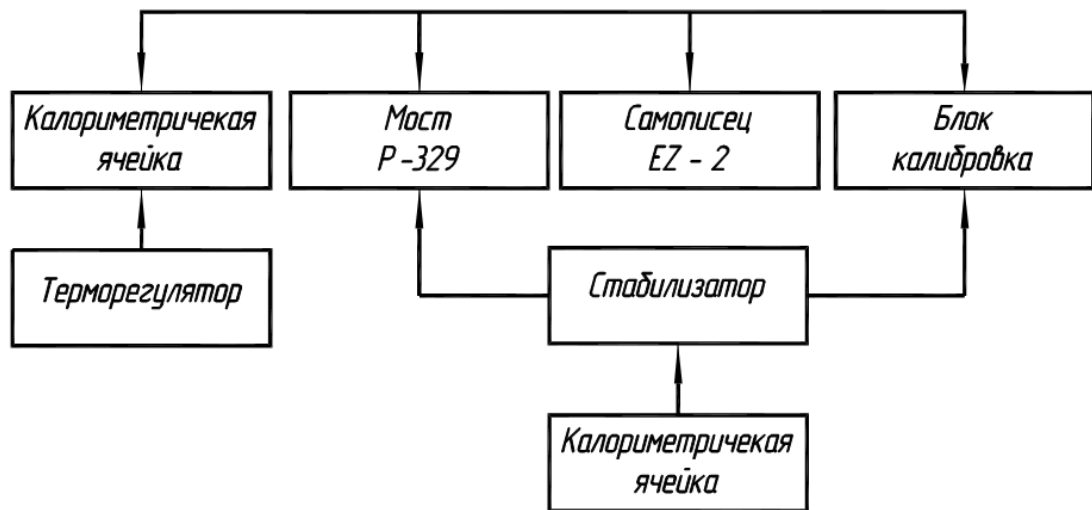


Рисунок 11. Блок-схема калориметрической установки.

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 градусов. Наличие медного блока позволяло сглаживать колебания температуры в воздушной прослойке между блоком и калориметрической ячейкой до 0.005 градусов.

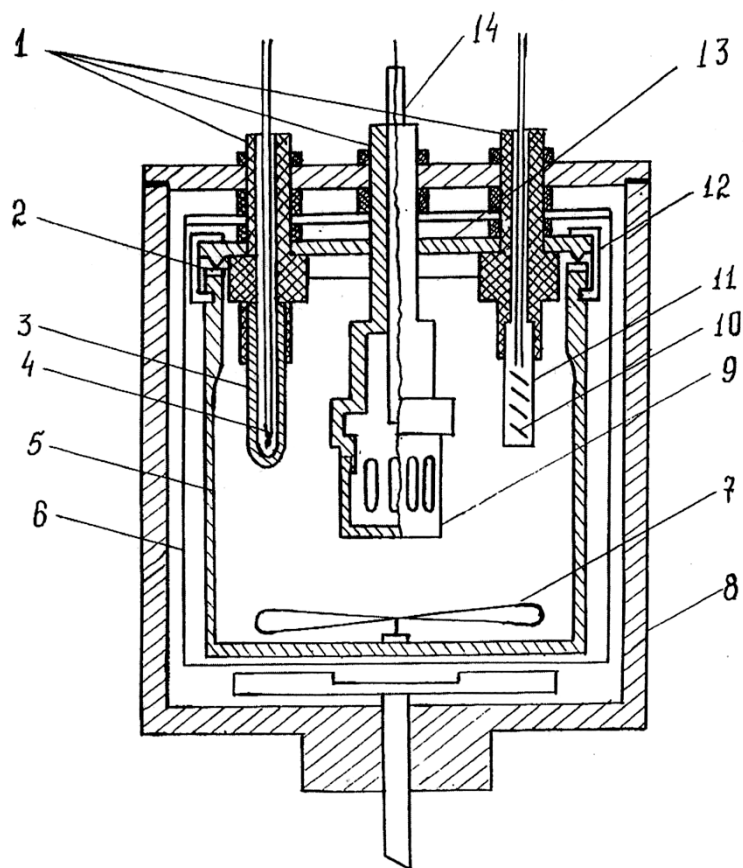


Рисунок 12. Герметизированная калориметрическая ячейка.

1-тефлоновые выводы; 2- тефлоновая прокладка; 3,11-титановые чехлы; 4-термистор; 5-титановый стакан; 6- защитный экран; 7- магнитная мешалка; 8- медный блок; 9-корзинка; 10- нагреватель; 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 (рисунок 12). Ячейка герметизировалась с помощью крышки 13, хромированной накладной 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 0.5 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.

Электрические провода, соединяющие термистор и нагреватель с измерительными приборами – были медными, экранированными. Термометрическая и тепловая чувствительность калориметра составляли соответственно 10^{-4} К и ± 0.08 Дж.

Навески исследуемого вещества помещали в стеклянные запаянные ампулы емкостью 1.3- 1.5 см³. Устройство для раздавливания ампул состояло из разъемной корзиночки 9 для стеклянных ампул, имеющей отверстия для сообщения с калориметрической жидкостью и специальную бойку 14 для разбивания ампул при проведении опытов.

Жидкость в калориметрическом стакане перемешивали пропеллерной магнитной мешалкой 7 из хромосилицированной стали. Мешалка, укрепленная на дне стакана, имеет тефлоновые подшипники скольжения. Постоянное число оборотов (400 об/мин.) мешалки достигали, используя синхронный мотор. Питание всей установки велось 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 растворе-

ния хлорида калия при 298 К. Полученные данные приведены в таблице 3. Полученные данные пересчитаны к разведению 1М KCl: 200H₂O по данным [99]. При этом была взята средняя величина из результатов восьми экспериментов и составляла $\Delta H_m^0 = 17631 \pm 42 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [100].

Таблица 3

Результаты опытов по измерению энтальпии растворения хлорида калия при 298 К

№	Навеска KCl, г	разведение раствора	Тепловое значение калориметра,	Изменение сопротивления противления термстора,	Энтальпия растворения навески, Дж.	Энтальпия растворения навески, Дж/моль	энтальпия растворения при разведении 1:200 Дж/моль
1.	0.2727	1:1980	1.4008	45.3	63.2	17364	17606
2.	0.3552	1:560	1.3975	159.9	223.8	17447	17585
3.	0.6755	1:800	1.4029	113.3	158.2	17489	17669
4.	1.0020	1:540	1.4008	167.8	234.3	17447	17615
5.	0.8547	1:630	1.4062	143.2	183.3	17468	17606
6.	0.7320	1:730	1.4004	123.0	172.0	17510	17673
7.	0.5830	1:925	1.4075	98.1	137.2	17531	17715
8.	0.9100	1:590	1.4100	150.7	210.9	17447	17585
						Среднее: 1763,142	

2.4.1. Техника заполнения калориметрических ампул

Взвешенную калориметрическую ампулу 1 заполняли исследуемым веществом в боксе, в атмосфере аргона, затем соединяли с ампулой 2, заполненной веществом, вакуумной резинкой 3 через переходник 4 и затем систему закрывали зажимом 5 (рисунок 13).

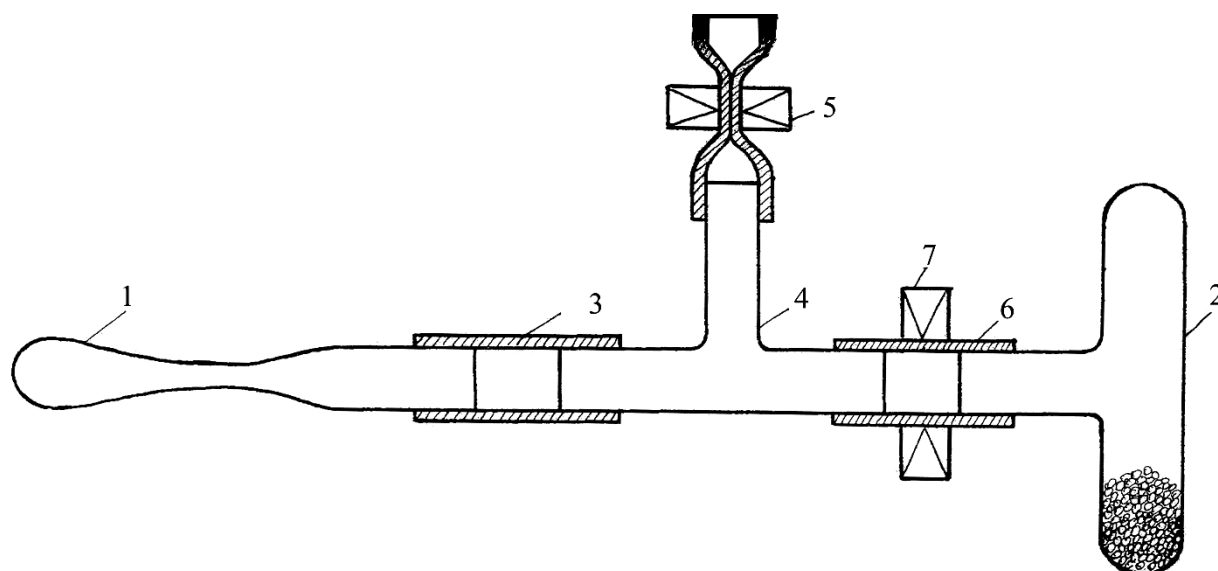


Рисунок 13. Прибор для заполнения калориметрической ампулы:

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 зажимом 7. Затем открывали зажим и в калориметрическую ампулу засыпали определенную порцию измельченных кристаллов и запаивали в месте перетяжки. Запаянная часть трубки взвешивали вместе с ампулой. По разности их весов и веса пустой ампулы находили вес взятого вещества. При этом учитывали потерю веса воздуха при вакуумировании. При объеме калориметрической ампулы 3 см^3 потеря веса составляла $2 \cdot 10^{-3} \text{ г}$.

2.4.2. 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 [149-151]

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

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 конвергационную температуру (v_k) из следующих соотношений:

$$-K = v_n - v_0 / Q_n - Q_o \qquad v_k = v_o - v_n / 2K + Q_o - Q_n / 2,$$

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 [103].

2.4.3. Полуэмпирический метод расчета термических и термодинамических свойств антимонидов редкоземельных элементов

С этой целью были собраны имеющиеся в литературе сведения по температуре плавления антимонидов систем Ln-Sb, которые приведены в таблице 4 [155].

Собранные воедино величины температуры плавления антимонидов систем Ln-Sb позволили с помощью полуэмпирического метода рассчитать отсутствующие значения этой величины для всего класса сплавов данной системы. Расчет произведен по корреляционному уравнению:

$$AL_{\text{п}_x\text{Sb}_y} = A_{L_{\text{а}_x\text{Sb}_y}} + xNf + \beta S + \gamma' L(Ce - Eu) \gamma'' L_{(Tb-yb)}$$

где Nf - число 4- число 4f- электронов, S – и L – значения спиновых – и орбитальных угловых моментов движения основного состояния ионов лантаноидов на рассматриваемое свойство (A) исследуемого соединения. Значение коэффициентов определяют вклад каждого из составляющих на значение определяемой величины.

Значения коэффициентов корреляционного уравнения для определения температуры плавления ($T_{пл}$, K) сплавов систем Ln-Sb приведены в таблице 5.

Проведена определенная работа по подбору растворителя и оптимальных условий проведения калориметрических экспериментов для $Yb_{14}MnSb_{11}$ и твердых $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$ и $Yb_{14}MnSb_{11-x}Te_x$

Установлено, что для растворения этих материалов с массой от 0.1-0.3 г оптимальным растворителем является раствор, полученный при объемных соотношениях 3:1 концентрированных растворов соляной ($C=35.4\%$ масс) и азотной кислоты ($C=67\%$ масс), соответственно.

Оптимальная температура проведения экспериментов равна 313 K. При этом достигается полное растворение сплава с определенной скоростью, удовлетворяющей требованию калориметрических экспериментов (рисунки 14 и 15).

Таблица 4

Температура плавления (K) сплав систем Ln-Sb (а-литература, б-расчет)

ИМ	La		Ce		Pr		Nd		Pm		Sm		Eu	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
Ln_xSb_y														
Ln_2Sb	1698 1643	1643	1603	1689	1743	1703	-	1723	-	1743	1880	1763	-	1603
Ln_5Sb_3	1731 1983	1983	-	1979	1943	1979	1963	1974	-	1964	1995	1949	-	1739

Ln_4Sb_3	1993 1760	1993	1783	2041	2108	2070	2073	2088	-	2095	2065	2091	1853	1836
LnSb	2353 1783 1813	2353	2093 2533	2385	2443	2403	2348	2415	-	2424	2195	2425	-	2170
LnSb_2	1383	1383	-	1537	1373	1641	1923	1683	-	1661	1645	1577	-	1325

ИМ	Gd		Tb		Dy		Ho		Er		Tm		Yb		Lu	
	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б
Ln_2Sb	-	1783	-	1823	-	1843	-	1863	-	1883	-	1903	-	1731	-	1923
Ln_5Sb_3	1913	1913	1923	1926	1953	1938	1953	1940	1913	1930	1893	1909	-	1696	1843	1843
Ln_4Sb_3	2043	2043	2033	2047	2053	2047	2103	2051	-	2058	-	2069	1953	1843	-	2093
LnSb	2403	2403	2433	2392	2453 2443	2382	2433	2381	2313	2388	2293	2394	1173	2187	2453	2453
LnSb_2	1053	1053	1013	1068	963	965	943	911	923	907	913	952	1218	1047	1203	1203

Таблица 5

Значения коэффициентов корреляционного уравнения для расчета температуры плавления сплавов систем Ln-Sb

Коэффициент	Состав сплава				
	Ln_2Sb	Ln_5Sb_3	Ln_4Sb_3	LnSb	LnSb_2
α	20.0	-10.01	7.14	7.14	-12.86
β	0	0	0	0	-17.14
γ'	0	5.23	11.13	5.82	-62.81
γ''	0	11.11	-3.4	-8.55	-4.93

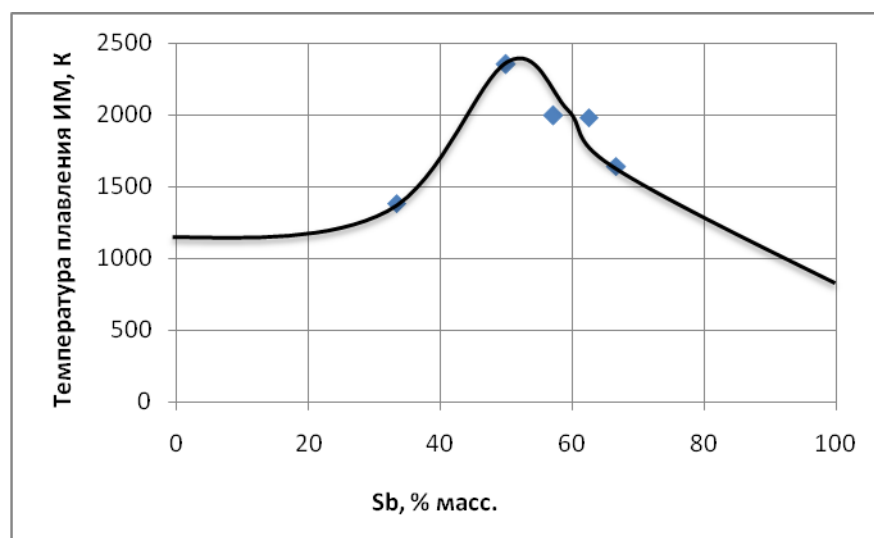


Рисунок 14. Зависимость температуры плавления антимонидов системы Nd-Sb от состава.

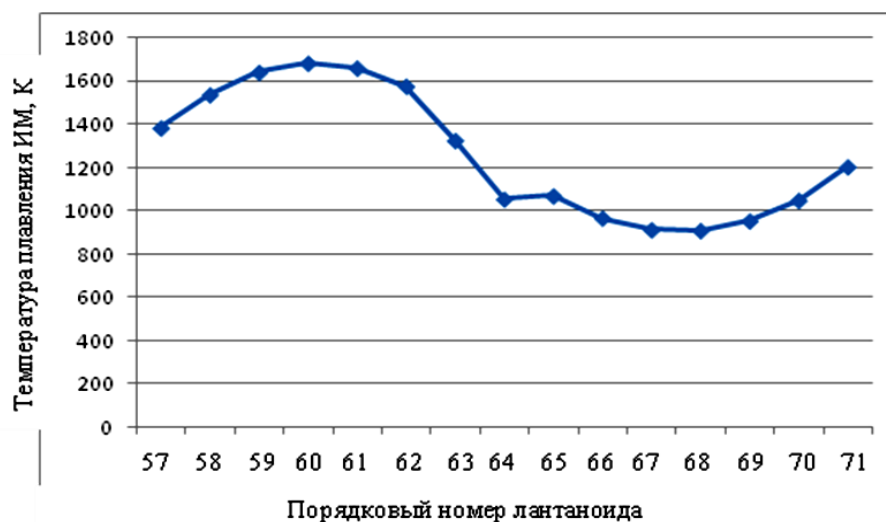


Рисунок 15. Зависимость температуры плавления антимонидов состава LaSb_2 от порядкового номера лантаноида.

2.5. Рентгеноструктурный метод

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов образцов проведено на аппарате ДРОН-УМ ($R=192$ мм, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией, шаг $0.02^\circ 2\theta$, время накопления импульсов в каждой точке 3с, комнатная температура) в области углов от 5 до $80^\circ 2\theta$. Общее время съемки составило 9 часов. После измельчения кристаллов в ступке с гептаном и высушивания суспензии на полиро-

ванной стороне стандартной кварцевой кюветы. Образец представлял собой ровный тонкий (~ 100 мкм) слой.

Полнопрофильное уточнение дифрактограмм было выполнено по программе PowderCell с использованием, известных в литературе данных о кристаллической структуре $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (Chan, J.Y.; Olmstead, M.M.; Kauzlarich, S.M. // Chemistry of Materials. – 1998. – 10. P. 3583-3588.) : $a = 1.6615(2)$, $c = 2.1948(4)$ нм, $V = 605.893$ нм, $Z = 8$, пр. гр. $I 4_1/acd$. В обоих случаях параметры элементарных ячеек совпадают в пределах погрешности экспериментов: $a_{\text{эксп.}} = 1.662(2)$, $c = 2.201(4)$ Å. Все обнаруженные дифракционные рефлексы проиндексированы по этим параметрам элементарной ячейки, что свидетельствует об однофазности изученных образцов.

Параметры решеток также определяли на монокристаллических образцах, размерами до 0.3 мм, получаемых в виде хорошо ограненного скола большего по размеру кристаллов. Здесь использовали монокристаллический дифрактометр Bruker X8APEX (MoK α - излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD). Полная съемка одного совершенного монокристалла обычно занимала порядка 24 часа. Для надежности измеряемых величин съемку проводили на двух-трех монокристаллах одного и того же образца.

2.6. Микронзондовый анализ кристаллов

Количественный состав кристаллов с размером $\geq 1 \times 1 \times 1$ мм² выполнен микронзондовым анализом на приборе JXA -8100, JEOL (Japan), используя напряжение 20 kV и ток 30 nA. Образцы для съемки специально готовили: их помещали в закрепляющий наполнитель держателя и полировали специальным составом с целью получить плоско-параллельную геометрию образцов и полированную и чистую поверхность. В качестве стандартов сравнения были использованы для Mn - Mn-гранат (GRAN-25), для Yb это был фосфат YbPO_4 , и для Sb соединение CuSbS_2 , металлический теллур- для теллура. На олово тоже проведен анализ, используя в качестве стандарта его оксид SnO_2 ,

LnPO_4 для Ln. При съемке необходимая интенсивность полезных сигналов достигалась временной выдержкой в 10 сек.

2.7. Определение плотности кристаллов

Плотность измеряли методом микробюретки, используя в качестве жидкости свободный от растворенного воздуха этиловый спирт. Определяемым в эксперименте было изменение уровня спирта, заполняющего бюретку с точно известным диаметром капилляра, после того, как туда помещали кристаллы известного веса. Для этих опытов все кристаллы тщательно отбирались, их качество контролировали визуальным осмотром под микроскопом, поверхность очищали до блестящего состояния, механически удаляя присутствующий на поверхности тонкий налет черного цвета. Находили m_n – вес кристаллов в мг.; H_1 и H_2 уровни спирта на стартовой позиции и после погружения в бюретку кристаллов известного веса. Вычисления проведены по формуле: $d = \frac{m_n}{\Delta H * K}$, где $K=0.4882$ является экспериментально установленным калибровочным коэффициентом бюретки. Калибровка капилляра бюретки проведена с использованием в качестве стандартов кристаллов Au и Si требуемой формы, чьи плотности хорошо известны и с высокой точностью.

2.8. Синтез и рост монокристаллов

2.8.1. Исследование синтеза соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$

Были найдены условия синтеза методом порошковой металлургии соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$. Изучен процесс взаимодействия элементов при получении соединения и его твердых растворов методом ДТА (рисунок 16).

Для этого смесь элементов помещали в тигель из стеклоуглерода, которую помещали в кварцевую ампулу, закрывали пробкой с входом и выходом для инертного газа (использовали аргон марки в.ч.). После продувки аргоном кварцевая ампула устанавливалась в печь, и включали нагрев, скорость потока аргона контролировалась на выходе инертного газа через

барбатер, по пузырькам устанавливался минимальный расход аргона. Скорость нагрева обычно порядка 10-20°C/мин. По результатам ДТА начало взаимодействия смеси начинается с 570°C для всех составов и сопровождается сильным экзоэффектом. По завершению экзотермики скорость нагрева вновь повышали до достижения требуемой температуры в интервале 650-1000°C и выдержали при конечной температуре в течение часа, после чего печь выключали, охлаждали до комнатной температуры, реактор открывали, продукт извлекали и анализировали

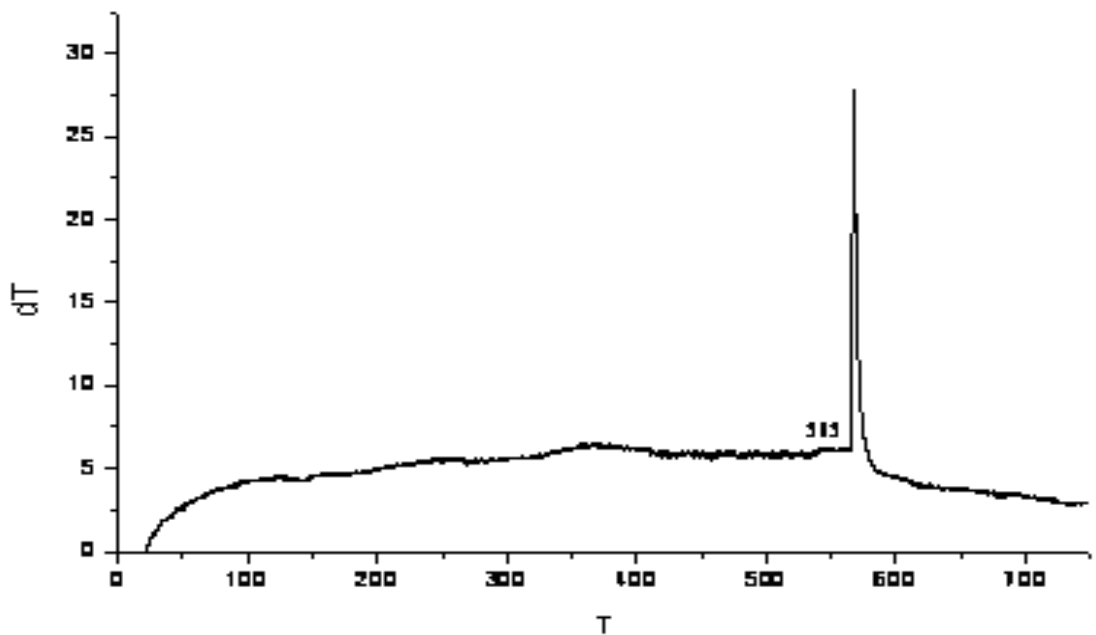


Рисунок 16. Взаимодействие элементов при синтезе $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

Как видно из рисунка 16, элементы взятые в соотношении 14Yb:1Mn:11Sb взаимодействуют при 585°C с большим экзоэффектом.

2.8.2. Рост монокристаллов

Кристаллы выращивали флакс- методом, используя в качестве высокотемпературного растворителя- олово [66].

Состав шихты:

$\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}\text{Sn}_{86}$. Процесс проводили в стеклографитовых тиглях. Элементы разделены на слои: сурьма - марганец- РЗЭ- иттербий- олово и сверху кладут немного кварцевой ваты, которая при центрифугировании

играет роль фильтра. Тигель помещают в кварцевую ампулу, откачивают и запаивают. Откачанную кварцевую ампулу помещают в печь и нагревают до 1000°C с выдержкой при этой температуре 6 час. Охлаждение до 700°C ведут со скоростью $2^{\circ}/\text{час}$ (рисунок 17). При 700°C ампулу вытаскивают из печи и центрифугируют в течение 5 мин. Отделяют кристаллы в сухом ящике. При исследовании свойств из образцов отбирали 10-15 кристаллов с типичным для этого образца размером и внешним видом. Для этих кристаллов методом микробюретки определяли плотность с высокой точностью, после чего их разделяли на порции и определяли в каждой порции состав микрозондом, и проводили рентгеноструктурные исследования.

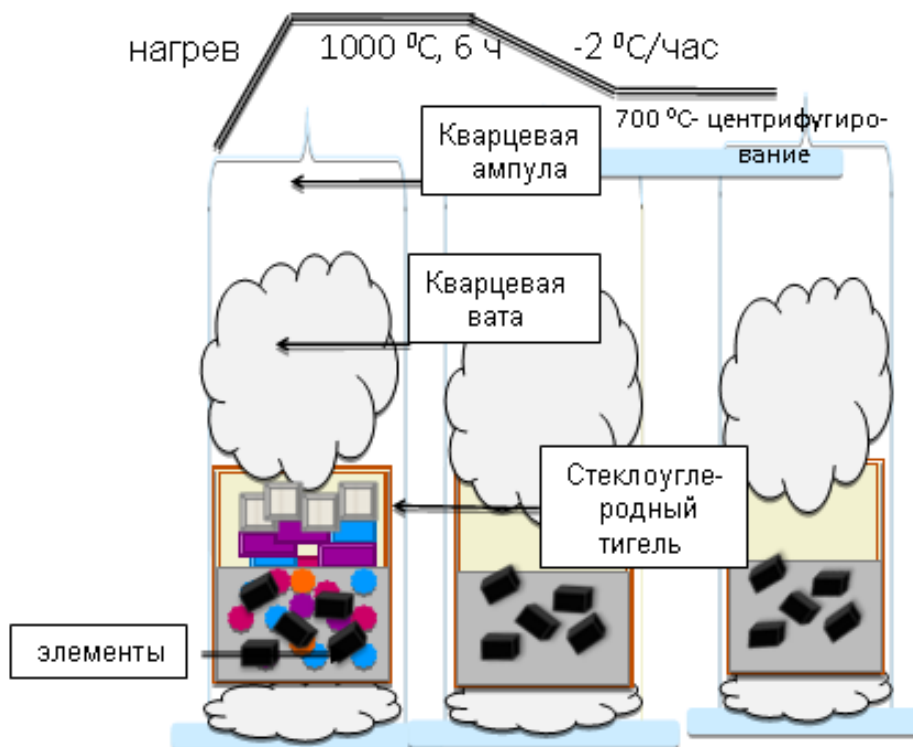


Рисунок 17. Схема получения монокристаллов.

2.8.3. Получение компактных образцов

Для измерения термического расширения компактные образцы получали прессованием порошков кристаллов под давлением 147.10^5Па и спеканием при температуре 0.7 Тпл . образцов в атмосфере аргона. Для измерения термоэлектрических свойств уплотнение полученного в результате порошка

было выполнено под аргоном в одноосевом горячем прессе при помощи графитовых дисков с высокой плотностью при температуре между 1000°C и 1200°C и при давлении между $50 \cdot 10^5$ Па и $150 \cdot 10^5$ Па. Плотность (из массы и объема образца) прессованных образцов составляла 95% от теоретической плотности.

ГЛАВА 3. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ И ЕГО ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИПА $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

3.1. Рентгеноструктурный анализ.

3.1.1. Рентгеноструктурный анализ $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$

Был проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов. Для $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ были сняты для нескольких образцов и полученные параметры хорошо совпадают (рисунок 18 и рисунок 19).

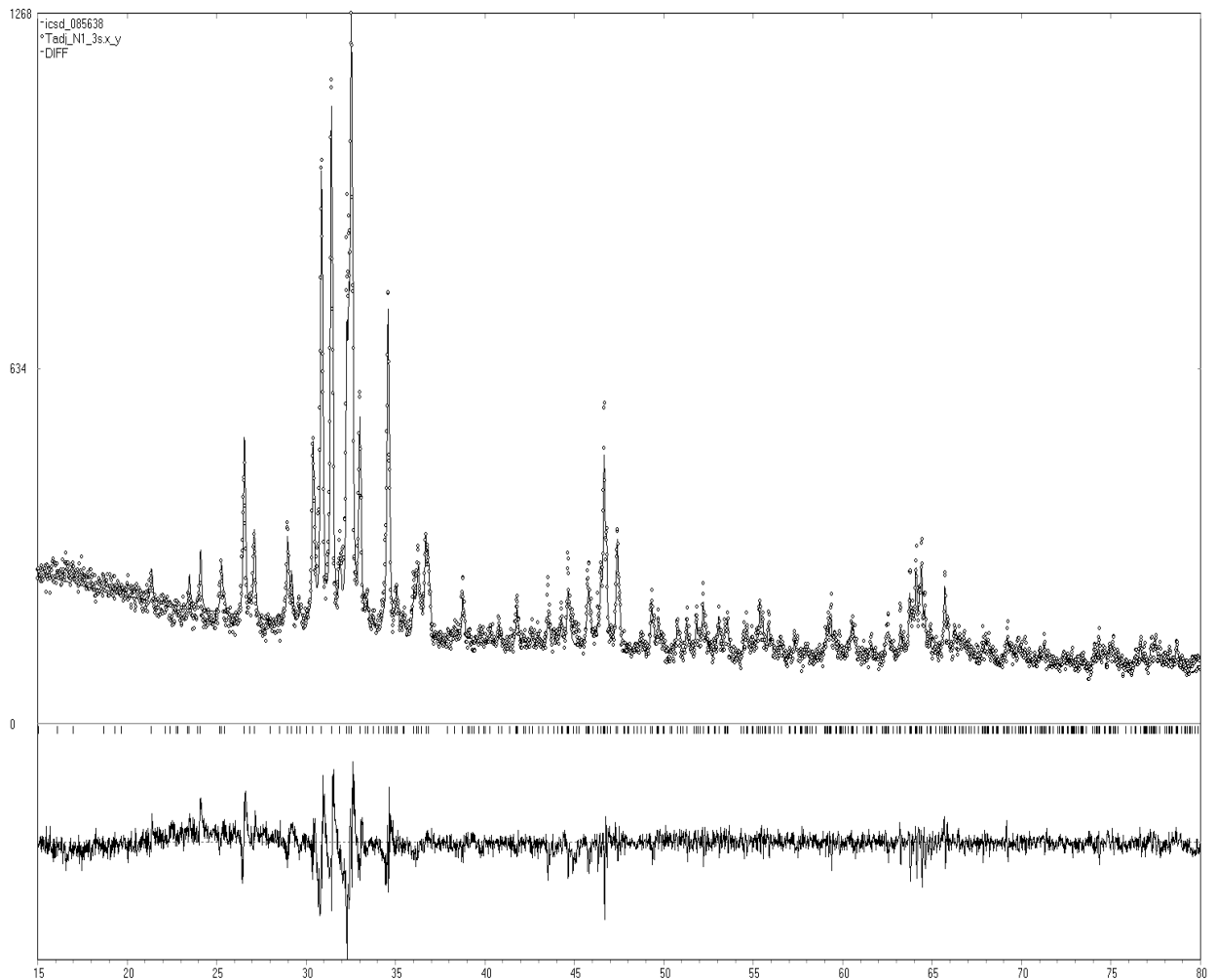


Рисунок 18. РФА для $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (1).

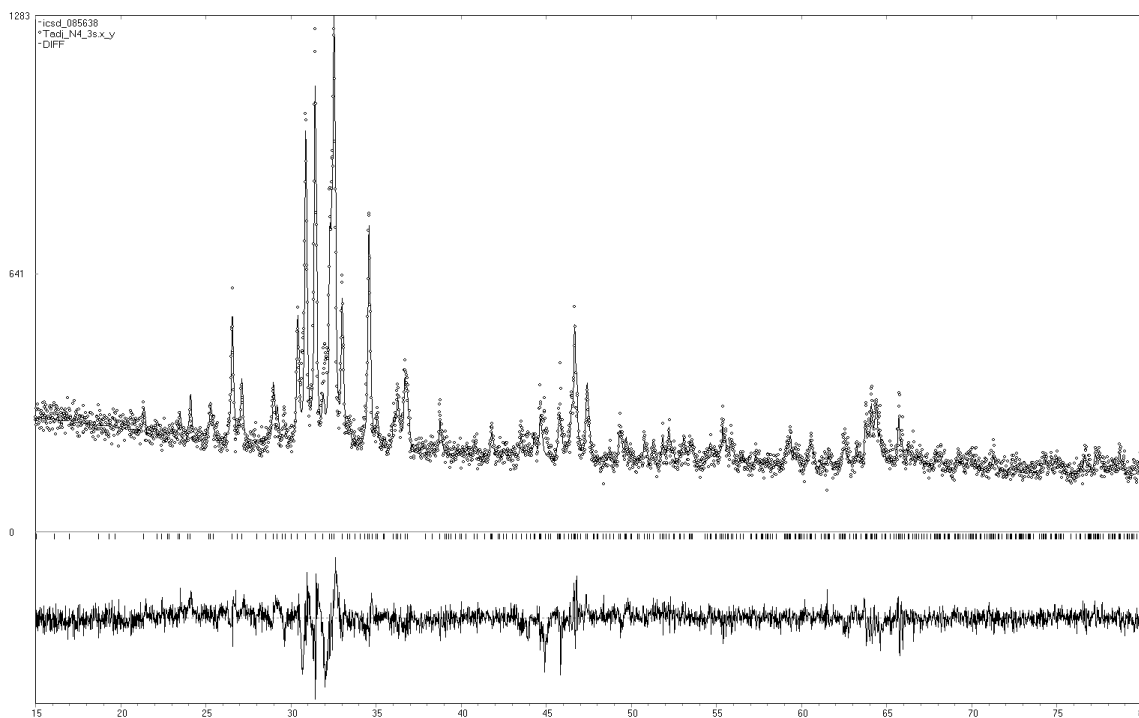


Рисунок 19. РФА для $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}(2)$.

Полнопрофильное уточнение дифрактограмм было выполнено по программе Powder Cell с использованием, известных в литературе данных о кристаллической структуре $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ [66] (Chan, J.Y.; Olmstead, M.M.; Kaulzarich, S.M. // Chemistry of Materials. – 1998. – 10. P. 3583-3588.):

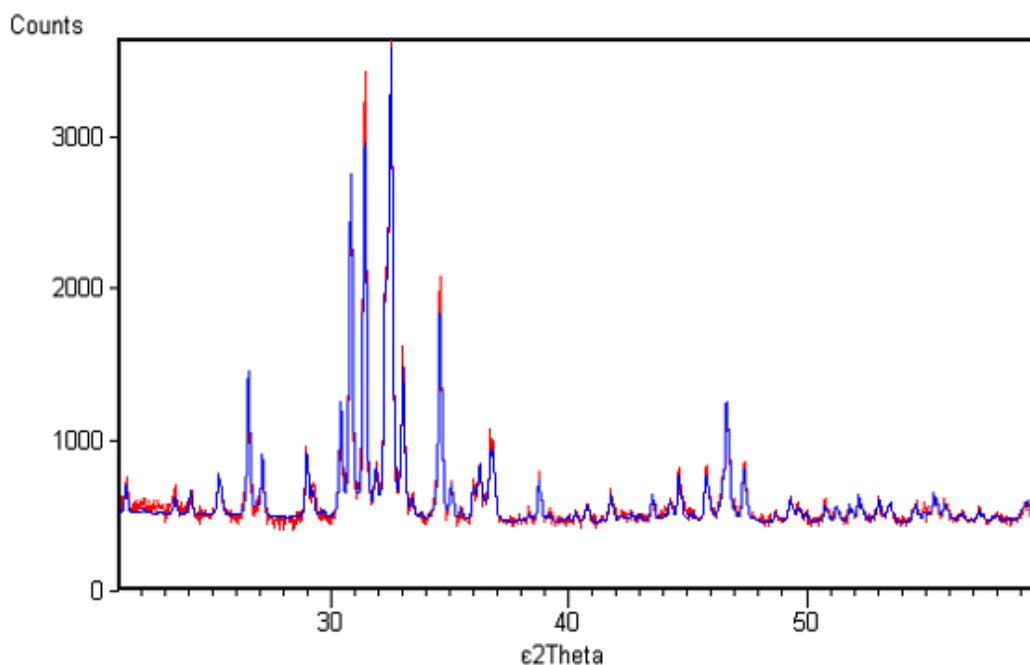
$$a = 1.6615 (2), c = 2.1948 (4) \text{ нм}, V = 605.893 \text{ нм}^3$$

$$, Z = 8, \text{ пр. гр. } I4_1/acd.$$

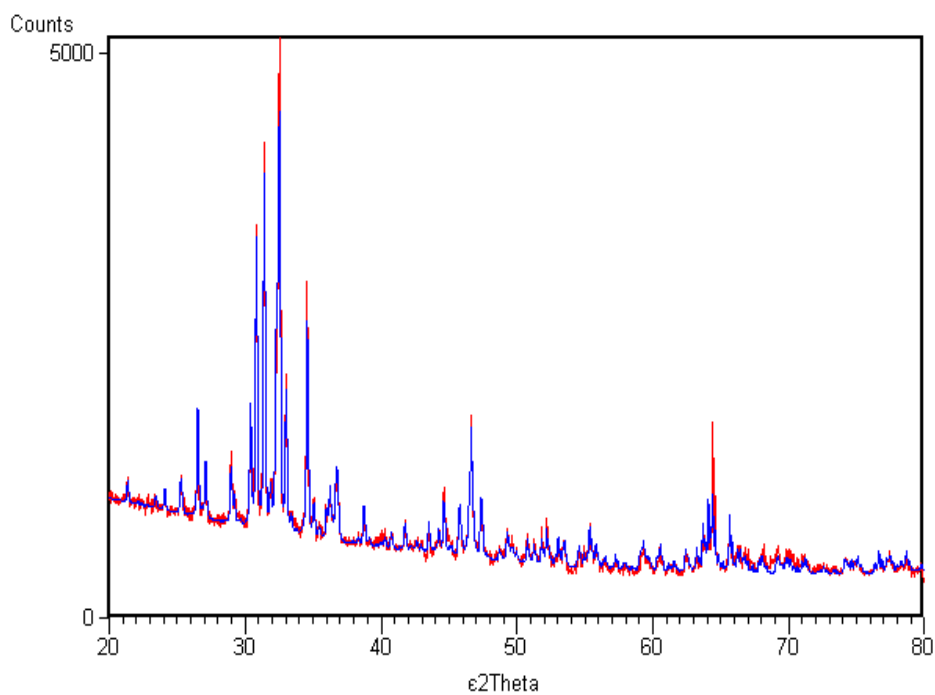
Параметры решеток также определяли на монокристаллических образцах, размерами до 0.3 мм, получаемых в виде хорошо ограненного скола большего по размеру кристаллов. Здесь использовали монокристаллический дифрактометр Bruker X8APEX (MoK α -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD). Полная съемка одного совершенного монокристалла обычно занимала порядка 24 часов. Для надежности измеряемых величин съемку проводили на двух-трех монокристаллах одного и того же образца.

3.1.2. Рентгеноструктурный анализ твердых растворов

Рентгеноструктурный анализ показал, что все полученные кристаллы однофазные и кристаллизуются в тетрагональной структуре типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$. Для примера на рисунки 20-23 некоторые дифрактограммы (см. таблицу 6).

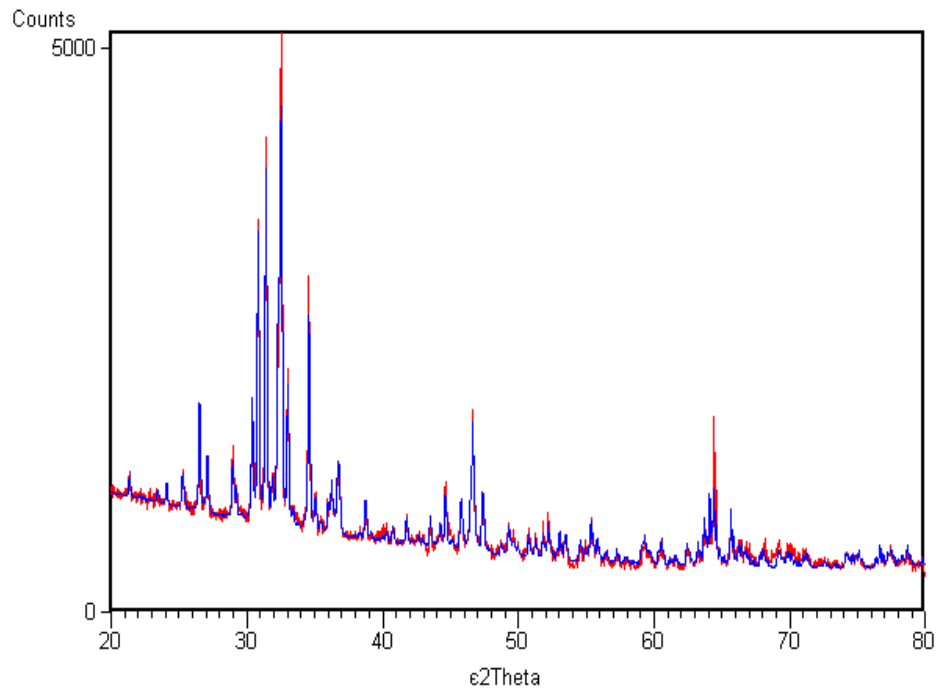


(a)

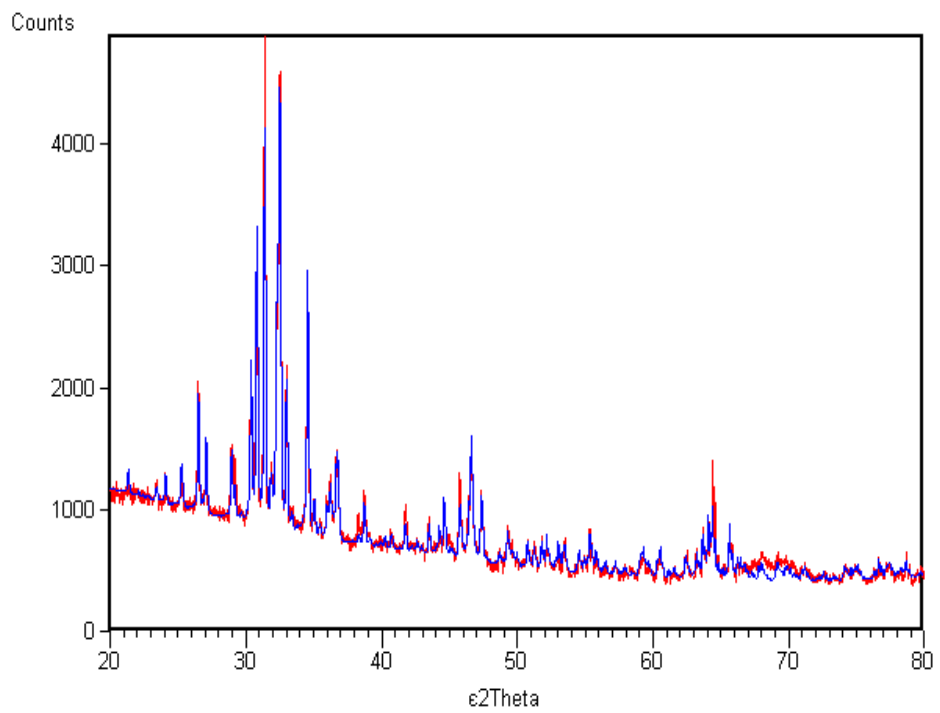


(б)

Рисунок 20. Дифрактограммы образцов $\text{Yb}_{13,7}\text{Tm}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$ (а) и $\text{Yb}_{13,3}\text{Tm}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$ (б).



(a)



(б)

Рисунок 21. Дифрактограммы образцов $\text{Yb}_{13.9}\text{Ho}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$ (а) и $\text{Yb}_{13.7}\text{Ho}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$ (б).

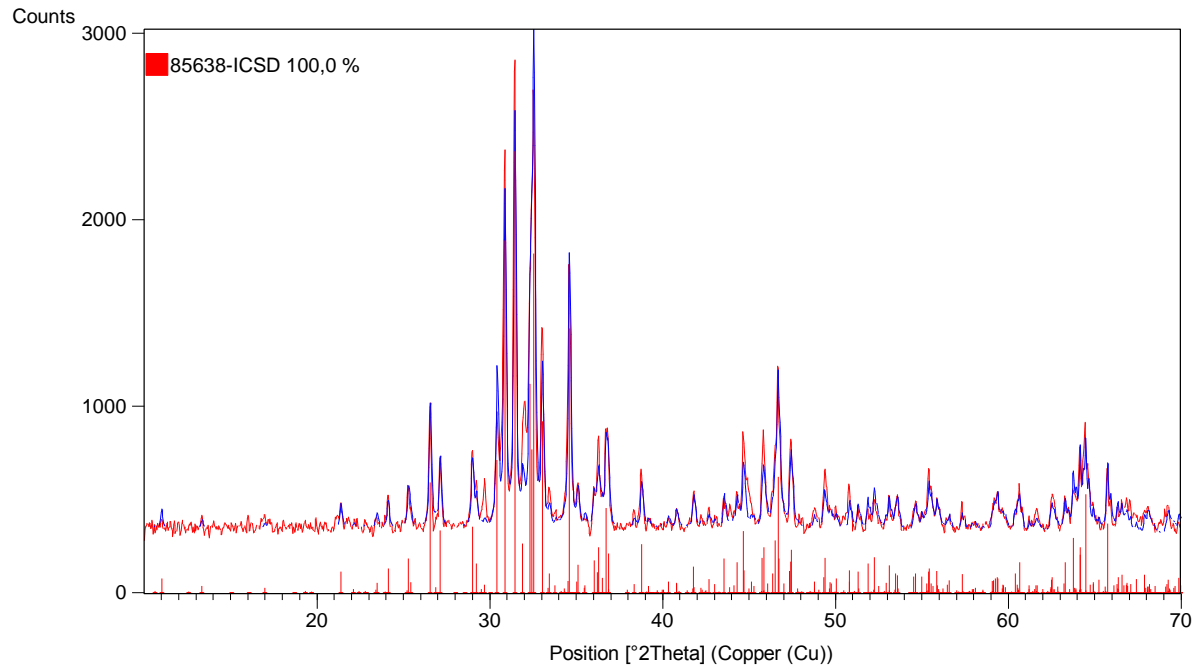


Рисунок 22. Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.7}\text{Lu}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

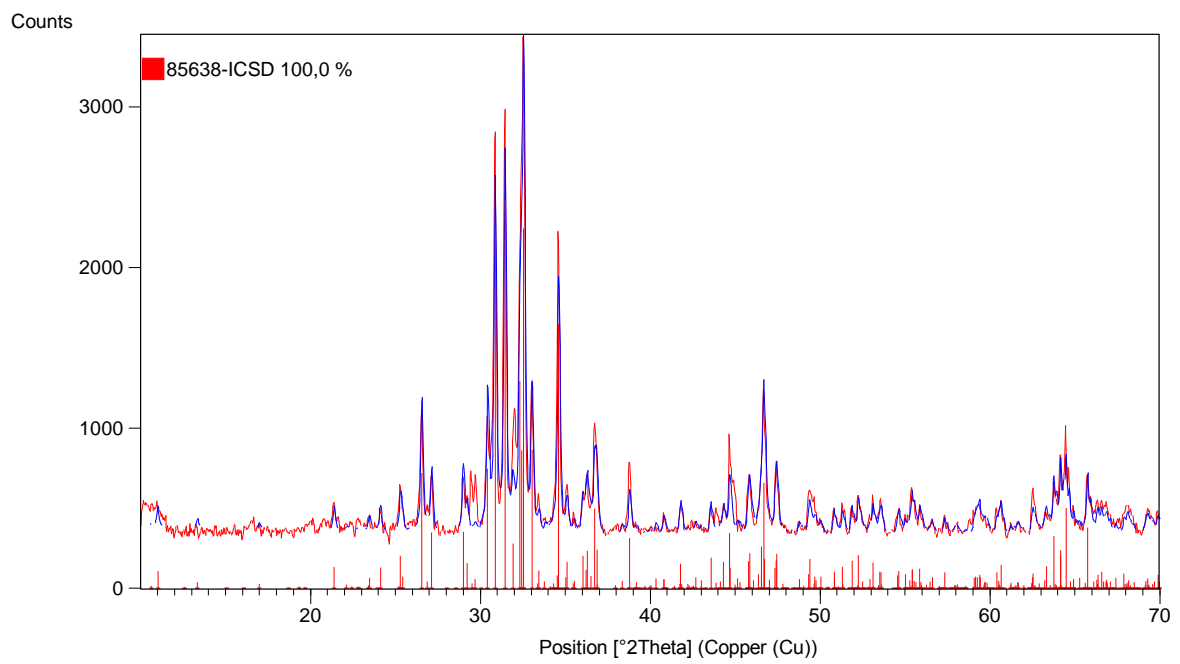


Рисунок 23. Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.5}\text{Lu}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$.

Параметры решеток и плотности

Составы образцов	Параметр решетки, нм		Плотность. г/см ³	
	а	с	Экс.	Рентг.
Yb ₁₄ MnSb ₁₁	1.662(2)	2.201(4)	8.28	8.34
Yb _{13,9} Tb _{0,1} MnSb ₁₁	1,6618(4)	2.2008(1)	8.26	8.29
Yb _{13,7} Tb _{0,3} MnSb ₁₁	1.6623(7)	2.2022(1)	8.25	8.25
Yb _{13,5} Tb _{0,5} MnSb ₁₁	1.6635(3)	2.2042(4)	8.27	8.32
Yb _{13,3} Tb _{0,7} MnSb ₁₁	1.6625(5)	2.2027(8)	8.31	8.23
Yb _{13,1} Tb _{0,9} MnSb ₁₁	1.6639(4)	2.2054(7)	8.35	8.10
Yb _{13,9} Dy _{0,1} MnSb ₁₁	1.6618(8)	2.1999(1)	8.30	8.38
Yb _{13,7} Dy _{0,3} MnSb ₁₁	1.6619(8)	2.2021(1)	8.32	8.35
Yb _{13,5} Dy _{0,5} MnSb ₁₁	1.6622(8)	2.2022(1)	8.36	8.30
Yb _{13,3} Dy _{0,7} MnSb ₁₁	1.6623(8)	1.6623(1)	8.35	8.29
Yb _{13,1} Dy _{0,9} MnSb ₁₁	1.6635(8)	2.2042(1)	8.37	8.37
Yb _{13,9} Ho _{0,1} MnSb ₁₁	1,66228(4)	2,2015 (1)	8.30	8.32
Yb _{13,7} Ho _{0,3} MnSb ₁₁	1,66204(4)	2,20251(8)	8.29	8.32
Yb _{13,5} Ho _{0,5} MnSb ₁₁	1,66249(4)	2,20337(9)	8.25	8.31
Yb _{13,3} Ho _{0,7} MnSb ₁₁	1,66303(7)	2,2034(1).	8.28	8.30
Yb _{13,1} Ho _{0,9} MnSb ₁₁	1,66263(7)	2,2037(2)	8.31	8.30
Yb _{13,9} Er _{0,1} MnSb ₁₁	1.6636(8)	2.2039(11)	-	-
Yb _{13,7} Er _{0,3} MnSb ₁₁	1.6632(8)	2.2040(11)	-	-
Yb _{13,5} Er _{0,5} MnSb ₁₁	1.6636(8)	2.2053(11)	-	-
Yb _{13,3} Er _{0,7} MnSb ₁₁	1.6640(8)	2.2025(11)	-	-
Yb _{13,7} Tm _{0,3} MnSb ₁₁ ,	1.663(5) 1,66161(3) [#]	2.203(4) 2,20093(5) [#]	8.28	8.34
Yb _{13,5} Tm _{0,5} MnSb ₁₁	1.6616(6) 1,66141(3) [#]	2.2021(9) 2,20093(5) [#]	-	-

$\text{Yb}_{13,3}\text{TM}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	1.664(9) 1,66138(3) [#]	2.2041(8) 2,20166(4) [#]	8.29	8.31
$\text{Yb}_{13,1}\text{TM}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	1,66113(4)	2.20146(6)	-	-
$\text{Yb}_{13,9}\text{Lu}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	1.6610(10)	2.1992(10)	8.3	8.32
$\text{Yb}_{13,7}\text{Lu}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	1.6606(10)	2.2004(10)	8.29	8.32
$\text{Yb}_{13,5}\text{Lu}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	1.6604(10)	2.2004(10)	8.25	8.31
$\text{Yb}_{13,3}\text{Lu}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	1.6601(10)	2.2012(10)	8.28	8.30
$\text{Yb}_{13,1}\text{Lu}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	1.6597(10)	2.2007(10)	8.31	8.30

*- данные полученные в США

3.1.3. Рентгеноструктурный анализ твердых растворов типа



Вид дифрактограмм образцов одинаковый и дифрактограмма образца $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10,6}\text{Te}_{0,4}$ представлен на рисунке 24.

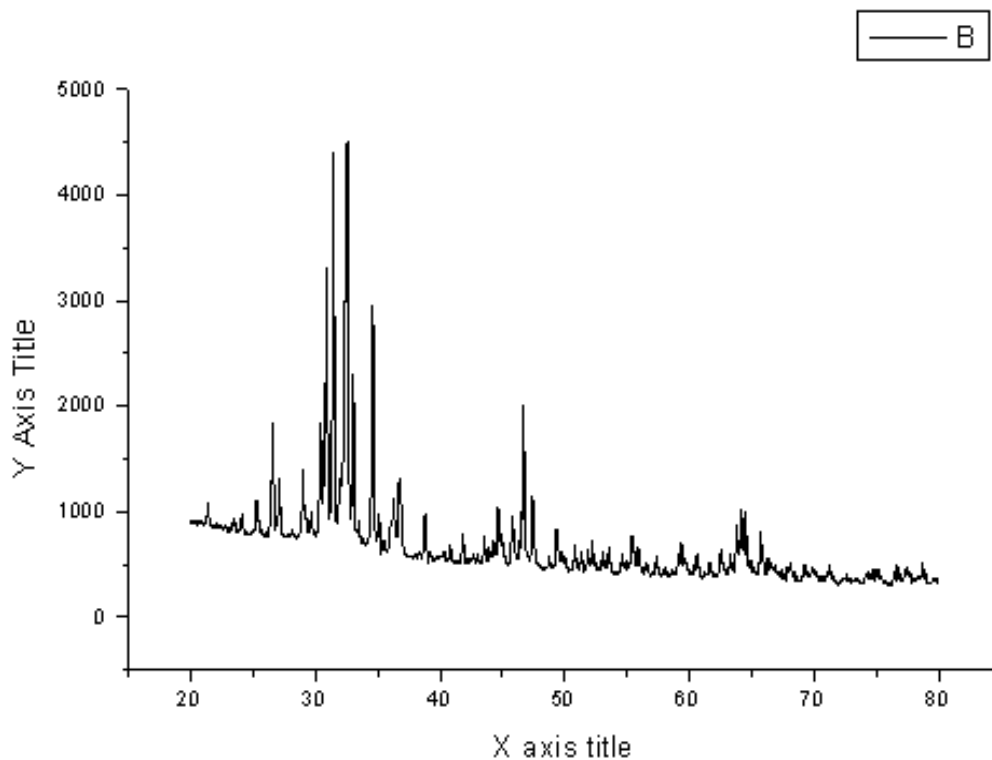


Рисунок 24. Дифрактограмма $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10,6}\text{Te}_{0,4}$.

Данные РФА показали, что все образцы с теллурием содержат одну кристаллическую фазу, изоструктурную с $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (см. таблицу 7).

Таблица 7

Параметры решеток и плотности $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$

Состав образцов	Параметры решеток, нм		Плотность образцов, г/см ³	
	a	c	Экс.	Рент.
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.8}\text{Te}_{0.2}$	1.6614(7)	2.1995(9)	8.32	8.284
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.6}\text{Te}_{0.4}$	16.616(7)	2.1993(9)	8,28	8,301
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.4}\text{Te}_{0.6}$	16.618(7)	2.1999(9)	8.23	8.284
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.2}\text{Te}_{0.8}$	16,619(7)	2.2008(9)	8,21	8,28

3.2. Микронзондовый анализ

3.2.1. Микронзондовый анализ твердых растворов

Для примера приведены фотографии некоторых твердых растворов.

- Результаты микронзондового анализа монокристаллов $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$, где $x = 0,05 - 0,9$ (рисунок 25), а на рисунке 26 для некоторых составов твердого раствора $\text{Yb}_{14-x}\text{Tb}_x\text{MnSb}_{11}$.

Результаты микронзондового анализа по монокристаллам из $x = 0.3$ (1), $x = 0.5$ (2), и $x = 0.7$ (3) указали на однородность кристаллов соответствующих твердого раствора $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$.

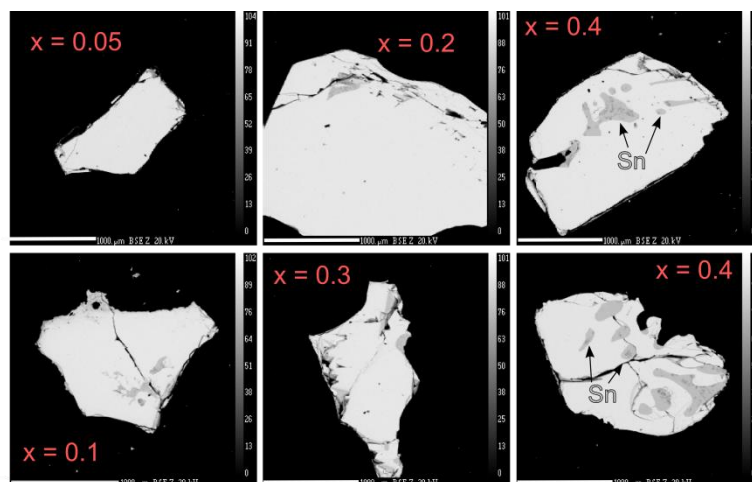
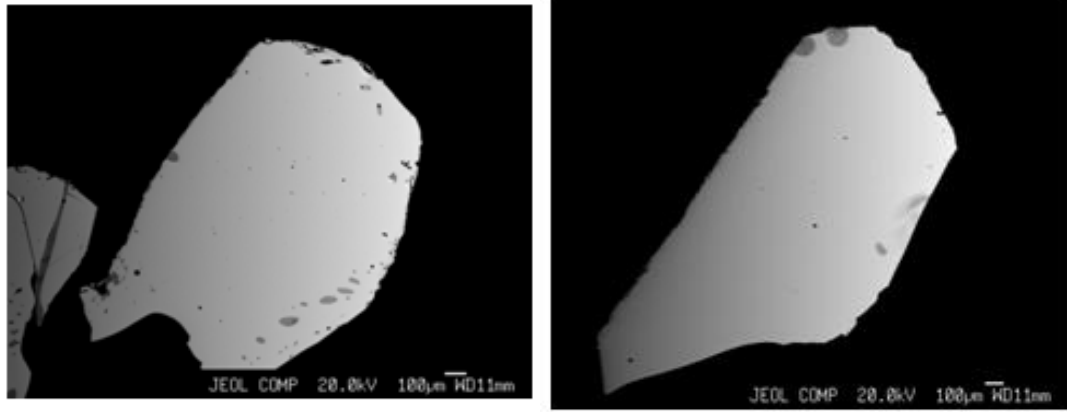


Рисунок 25. Микропробный анализ твердых растворов

$\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ ($x=0.05-0.4$).



а

б

Рисунок 26. Микробный анализ твердых растворов $\text{Yb}_{13,9}\text{Tb}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$ (а) и $\text{Yb}_{13,6}\text{Tb}_{0,4}\text{MnSb}_{11}$ (б).

В таблице 8 приведены составы кристаллов, полученных с помощью микрозонда. Как видно из таблицы, полученные данные близки к стехиометрии элементов кристаллов.

Таблица 8

Микрозондовый состав твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ ($x=0.05-0.4$)

x	Атомные %				Полученный x	Электронно-микрозондовый состав
	Yb	Tm	Mn	Sb		
0.05	53.0(3)	0.30(2)	3.92(2)	42.8(3)	0.08	$\text{Yb}_{13.78(8)}\text{Tm}_{0.08(1)}\text{Mn}_{1.02(1)}\text{Sb}_{11.12(8)}$
0.1	52.7(1)	0.6(1)	3.95(3)	42.7(2)	0.15	$\text{Yb}_{13.71(4)}\text{Tm}_{0.15(3)}\text{Mn}_{1.03(1)}\text{Sb}_{11.11(6)}$
0.2	52.0(3)	1.1(1)	3.87(3)	43.0(2)	0.29	$\text{Yb}_{13.53(6)}\text{Tm}_{0.29(3)}\text{Mn}_{1.01(1)}\text{Sb}_{11.18(5)}$
0.3	50.9(1)	1.74(2)	3.84(2)	43.5(1)	0.45	$\text{Yb}_{13.24(2)}\text{Tm}_{0.45(5)}\text{Mn}_{1.00(5)}\text{Sb}_{11.31(2)}$
0.4	51.3(1)	1.76(2)	3.89(1)	43.1(1)	0.46	$\text{Yb}_{13.32(2)}\text{Tm}_{0.46(1)}\text{Mn}_{1.01(1)}\text{Sb}_{11.21(2)}$

Как позже показали исследования свойств, в кристаллическую решетку тулий заменяет иттербий не более состава $x=0.5$.

Исходя из рентгеновских и микрозондовых данных, была приведена структура (рисунок 27).

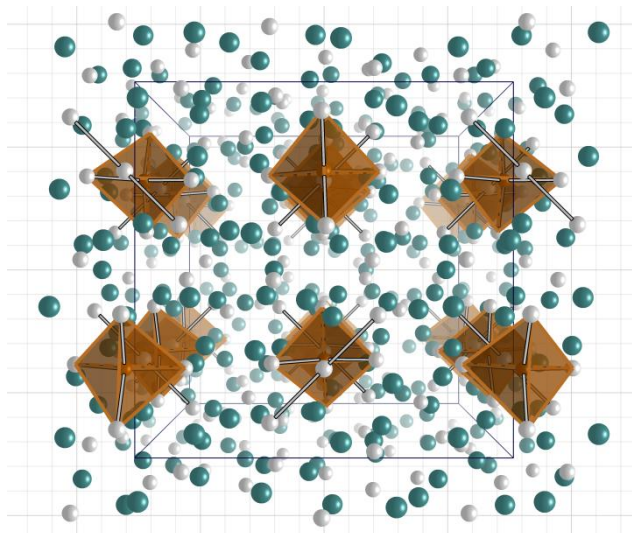


Рисунок 27. Структура $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ ($x=0.4$) (тетраэдры марганца и атомы отмечены коричневым, атомы иттербия - голубым, а сурьмы - белым).

В связи с небольшим количеством тулия, то место нахождения последнего на рисунке не видно, но можно предположить, что тулий беспорядочно распределяется на 4 возможных катионных позициях. Поскольку тулий находится в степени окисления +3, он добавляет к системе электрон, таким образом, снижая число носителей тока

Состав полученных кристаллов методом микрозонда, параметры решеток и плотности приведены в таблицах 9-13.

Таблица 9

Микрозондовый состав твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Tb}_x\text{MnSb}_{11}$

X-исходный	Средний состав, ат. %					X-получ.	Электронно-микрозондовый состав
	Yb	Sb	Mn	Tb	Sn		
0.1	53.86	41.58	4.22	0.36	0.083	0.09	$\text{Yb}_{13.9}\text{Tb}_{0.09}\text{Mn}_{1.09}\text{Sb}_{10.71}$
0.3	52.58	41.55	4.22	1.54	0.11	0.39	$\text{Yb}_{13.6}\text{Tb}_{0.39}\text{Mn}_{1.09}\text{Sb}_{10.75}$
0.5	52.23	41.56	4.41	1.76	0.049	0.45	$\text{Yb}_{13.54}\text{Tb}_{0.45}\text{Mn}_{1.14}\text{Sb}_{0.77}$
0.7	52.32	41.25	4.29	2.03	0.11	0.52	$\text{Yb}_{13.47}\text{Tb}_{0.52}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{10.63}$
0.9	52.29	41.57	4.20	1.86	0.05	0.48	$\text{Yb}_{13.51}\text{Tb}_{0.48}\text{Mn}_{1.08}\text{Sb}_{10.74}$

Таблица 10
Микрозондовый состав твердых растворов, параметры решетки твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$

Исход. X	Средний состав, ат. %					X-полученный	Электронно-микрозондовый состав
	Yb	Sb	Mn	Dy	Sn		
0.1	53,37	41,72	4,31	0,52	0,08	0.14	$\text{Yb}_{13.86}\text{Dy}_{0.14}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{10.84}$
0.3	52,10	41,80	4,32	1,71	0,07	0.45	$\text{Yb}_{13.56}\text{Dy}_{0.45}\text{Mn}_{1.13}\text{Sb}_{10.88}$
0.5	51,93	41,90	4,32	1,75	0,09	0.46	$\text{Yb}_{13.55}\text{Dy}_{0.46}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{10.93}$
07	51,99	41,91	4,31	1,71	0,07	0.45	$\text{Yb}_{13.56}\text{Dy}_{0.45}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{10.93}$
0.9	51,88	41,97	4,30	1,76	0,10	0.46	$\text{Yb}_{13.55}\text{Dy}_{0.46}\text{Mn}_{1.13}\text{Sb}_{10.96}$

Таблица 11
Микрозондовый состав твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ho}_x\text{MnSb}_{11}$

Исход. X	Средний состав, ат. %					X-полученный	Электронно-микрозондовый состав
	Yb	Sb	Mn	Ho	Sn		
0.1	53.5	41.7	4.2	0.39	0.18	0.1	$\text{Yb}_{13.89}\text{Ho}_{0.1}\text{Mn}_{1.09}\text{Sb}_{10.83}$
0.3	52.4	42.0	4.26	1.24	0.07	0.33	$\text{Yb}_{13.68}\text{Ho}_{0.33}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.96}$
0.5	51.9	41.8	4.33	1.84	0.15	0.48	$\text{Yb}_{13.52}\text{Ho}_{0.48}\text{Mn}_{1.13}\text{Sb}_{10.89}$
0.7	52.0	41.9	4.22	1.69	0.2	0.44	$\text{Yb}_{13.56}\text{Ho}_{0.44}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{10.93}$
0.9	52.2	41.9	4.13	0.73	-	0.19	$\text{Yb}_{13.81}\text{Ho}_{0.19}\text{Mn}_{1.09}\text{Sb}_{11.08}$

Таблица 12
Микрозондовый состав твердых растворов, параметры решетки твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Er}_x\text{MnSb}_{11}$

Исход. X	Средний состав, ат. %					X-полученный	Электронно-микрозондовый состав
	Yb	Sb	Mn	Er	Sn		
0.1	53,57	41,84	4,30	0,25	0,31	0.07	$\text{Yb}_{13.93}\text{Er}_{0.07}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{10.88}$
0.3	52,25	41,87	4,28	1,51	0,11	0.39	$\text{Yb}_{13.61}\text{Er}_{0.39}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{10.90}$
0.5	52,27	41,73	4,29	1,65	0,09	0.43	$\text{Yb}_{13.57}\text{Er}_{0.43}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.84}$
07	52,29	41,68	4,28	1,74	0,12	0.45	$\text{Yb}_{13.55}\text{Er}_{0.45}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.80}$
0.9	52,16	41,81	4,22	1,76	0,34	0.46	$\text{Yb}_{13.54}\text{Er}_{0.46}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{10.86}$

Таблица 13
Микрозондовый состав твердых растворов, параметры решетки твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Lu}_x\text{MnSb}_{11}$

Исход. X	Средний состав, ат. %					X-полученный	Электронно-микрозондовый состав
	Yb	Sb	Mn	Lu	Sn		
0.1	53.2	41.78	4.28	0.38	0.16	0.1	$\text{Yb}_{13.90}\text{Lu}_{0.1}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{10.92}$
0.3	52.7	41.79	4.11	1.34	0.049	0.35	$\text{Yb}_{13.65}\text{Lu}_{0.35}\text{Mn}_{1.06}\text{Sb}_{10.83}$
0.5	52.34	41.54	4.2	1.8	0.124	0.46	$\text{Yb}_{13.53}\text{Lu}_{0.46}\text{Mn}_{1.08}\text{Sb}_{10.74}$
07	52.19	41.46	4.22	1.9	0.22	0.49	$\text{Yb}_{13.50}\text{Lu}_{0.49}\text{Mn}_{1.09}\text{Sb}_{10.73}$
0.9	51.95	42.16	4.21	2.05	0.161	0.53	$\text{Yb}_{13.47}\text{Lu}_{0.53}\text{Mn}_{1.09}\text{Sb}_{10.93}$

3.3. Микронзондовый анализ образцов с теллуrom

Таблица 14

Характеристики кристаллов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$

Состав образца	Средний состав, ат.%					Параметры решетки, Å	Плотность, г/см ³ ,	
	Yb	Mn	Sb	Te	Sn		Эксп.	Теор.
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.8}\text{Te}_{0.2}$	12,9	1	9.9	0.05		a=16.614(7)	8.32	8.284
	14,0	1.09	10.8	0.055		c=21.995(9)		
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.6}\text{Te}_{0.4}$	12.9	1	9.9	0.04		a=16.616(7)	8.28	8.301
	14.0	1.09	10.8	0.044		c=21.993(9)		
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.4}\text{Te}_{0.6}$	12.9	1	9.8	0.09		a=16.618(7)	8.23	8.284
	14.0	1.09	10.7	0.098		c=21.999(9)		
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.2}\text{Te}_{0.8}$	12.6	1.0	9.6	0.07	0.02	a=16.619(7)	8.21	8.28
	14.0	1.11	10.67	0.078	.021	c=22.008(9)		

Небольшие количества содержания Te в кристалле по сравнению с начальным количеством указывают на низкий уровень растворимости теллура в кристаллической решетке $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (см. таблицу 14). Легирующее содержание Te уменьшается с увеличением расхода Te наряду с процессом выращивания кристалла. Микронзондовый анализ таблеток после горячего прессования показали средние формулы: $\text{Yb}_{13.72}\text{Mn}_{1.08}\text{Sb}_{11.13}\text{Te}_{0.07}$ для состава $x=0.2$; $\text{Yb}_{13.76}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.96}\text{Te}_{0.16}$ для состава $x=0.4$ и $\text{Yb}_{13.76}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{10.95}\text{Te}_{0.19}$ для состава $x=0.8$. На этих таблетках, которые были получены из кристаллов в США, были измерены все электрические, магнитные и тепловые свойства.

3.4. Термический анализ

3.4.1. Термический анализ $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$

С позиций термоэлектрических материалов, термическая стабильность этих объектов также является функциональным свойством, поскольку при эксплуатации материалы должны работать при высоких температурах, где процессы диффузии, летучести, окисляемости имеют место и легко происходят. Интерес к температурам плавления обусловлен не только с целью

оптимизации процессов кристаллизации и получения компактных образцов горячим прессованием. Температура плавления, являясь отражением энергии взаимодействия атомов в структуре данного типа, может прояснять и характер химической связи в этих соединениях. Была изучена термическая стабильность монокристаллов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и твердых растворов.

Для исследования характера и температур плавления образцов, относящихся к разлагающим соединениям, были применены самые жесткие условия нагрева, с целью предотвратить при нагреве изменение стартового состава образца за счет парообразования. В качестве поршневого давления использовали атмосферу гелия в рабочей камере в 7 атм. И скорости нагрева образцов $3000^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образец брали размером порядка $0.1 \times 0.1 \text{ мм}^2$, чтоб избежать градиента температуры по толщине при быстром нагреве образца. Образцы выкаливали из большого кристалла, чтоб они были блестящими и имели чистую поверхность.

Использовали две методики нагревания. В первой, не имея представления о диапазоне температур плавления, нагрев вели до заданной температуры, начиная обычно с более низких температур. После нагрева визуальное безразгерметизации камеры контролировали состояние быстро охлажденного образца на предмет его плавления и появления конденсата пара, и связывали эти данные с положением пиков на кривых нагревания и охлаждения. Затем проводили второй нагрев до заданной более высокой температуры, и вновь контролировали все параметры состояния образца. Такой ступенчатый нагрев проводили до температур достижения полного плавления образца.

По второй методике свежеприготовленный образец нагревали сразу до температуры на $100\text{-}200^\circ\text{C}$ выше уже установленной его плавления, и снимали те же показатели процессов плавления и испарения. Эксперимент со свежеприготовленными образцами повторяли, добиваясь сходимости результатов. Информацию о характере процесса плавления дополняли рассмотрением под микроскопом микроструктуры закаленных частично и полностью рас-

плавленных образцов. Полученные данные для $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1.1}\text{Sb}_{11}$ приведены в таблице 15.

Таблица 15

Условия и результаты термического анализа кристаллов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$

Условия нагрева	Температура пиков, °C	Характеристика промежуточных (пар) и финальных продуктов
P (He) 7 атм, нагрев 3000°C/мин, вес образца 5.5 мг, остановка при 1800°C (один нагрев)	1560, 1615, 1780	Конденсат, полное плавление
Те же, что выше, вес 4 мг, Остановка при 1700°C (один нагрев):	1535, 1615-1665	Конденсат, полное плавление
Те же, вес 7 мг, остановки при 1400 (первый нагрев) при 1590 (второй нагрев) при 1710 (третий нагрев)	Нет пиков 1561 1555, 1615-1690	Форма исходного Частичное плавление Конденсат, п/плавление
Те же, вес 3 мг остановка при 1700 (один нагрев)	1555, 1640-1665,	Конденсат, полное плавление
Те же, вес 3 мг, остановка при 1600 (один нагрев)	1545, 1590	Частичное плавление
7 атм, нагрев 1000°C/м, вес 0.9 мг Остановка 1660 (первый нагрев) при 1735 (второй нагрев)	1550, 1660 1540, 1685	Конденсат полное плавление Конденсат, полное плавление
Те же, вес .4 мг, остановка при 1560 (первый нагрев) при 1700 (второй нагрев)	Нет пиков 1535, 1700-1715	Исходная форма Конденсат интенсивный, полное плавление

Согласно данным таблицы 15 кристаллы соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ плавятся перитектически, и температура перитектики определена с хорошей воспроизводимостью как $1540 \pm 20^\circ\text{C}$. До этой температуры кристаллы, нагреваемые в квази закрытых условиях эксперимента, не образует заметного давления пара, чтоб конденсироваться на специально охлаждаемом сжатым воздухом холодном смотровом окне установки. Отметим, что величина развива-

емого над твердыми кристаллами давления пара мала, и в условиях нагрева имеет место кинетическое подавление процесса вытекания пара из тигля в камеру. Однако сразу после плавления появляется конденсат пара на стекле, что указывает на факт испарения жидкости, образовавшейся по перитектической реакции. Она развивает давление, подавить истечение которого из тигля в условиях эксперимента становится невозможным. Хотя потеря массы образца после его перитектического плавления были малы (на уровне процентов), но они приводили к изменению исходного состава кристаллов. Поэтому полное плавление образца, наблюдаемое в интервале температур 1615-1680°C (точки линии ликвидуса) относятся уже к составам, отклоненным от исходного на разную величину, зависящую от температурно-временного режима нагрева.

3.4.2. Изучение термической стабильности твердых растворов



Найдены температуры плавления, показано, что они плавятся с разложением в таблицах 16-17.

Таблица 16

Характер и температуры плавления образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$

Образец	Экспериментальные данные, T°C	Процесс
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	1540±20 1700±20	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{13.7}\text{Tm}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	● 1нагрев- 1549 2нагрев-1791 ● 1нагрев- 1562 2нагрев-1790 Среднее: 1556±6, 1790±10	Перитектика, слабое испарение после плавления
$\text{Yb}_{13.5}\text{Tm}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	● 1нагрев- 1582 2нагрев- 1790 ● 1нагрев- 1558 2нагрев- 1774 ● 1нагрев- 1557 2нагрев- 1774 ● 1нагрев- 1556 2нагрев – 1790 Среднее: 1563±10, 1784±8	Перитектика, слабое испарение после плавления, однородная микроструктура застывшего расплава
$\text{Yb}_{13.3}\text{Tm}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	● 1нагрев- 1547 2нагрев- 1800 ● 1нагрев- 1578 2нагрев- 1806 Среднее: 1560±15, 1800±10	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{13.1}\text{Tm}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$		

Как видно из таблицы, температура плавления с ростом содержания тулия увеличивается до состава $x=0.7$. Видимо состав тулий $x=0.5$ является оптимальным, при $x=0.7$ не весь тулий внедряется в кристаллическую решетку, что подтверждает косвенно, что максимальное количество тулия, которое внедряется в кристаллическую решетку $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ $x=0.44-0.5$.

Таблица 17

Характер и температуры плавления образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ho}_x\text{MnSb}_{11}$

Образец/состав	Экспериментальные данные °C	Процесс
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	1542 ±15 1655 ±15	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{13,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	1662 ±10 (средне из 4)	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{13,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	1610±5, 1690±10 (из 4)	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{13,5}\text{Ho}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	1615±5, 1696±10 (из 3)	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{13,3}\text{Ho}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	1680 ±20, 1756±20 (из 3)	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{13,1}\text{Ho}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	1574±15, 1737±20 (из 3)	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{13,9}\text{Lu}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	1580±15, 1747±20 (из 3)	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{13,7}\text{Lu}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	1596±15, 1731±20 (из 3)	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{13,5}\text{Lu}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	1565±20, 1720 ±20 (из 4)	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{13,3}\text{Lu}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	1510±15, 1580±20 (из 3)	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{13,1}\text{Lu}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	1585±20, 1729±20 (из 4)	Перитектическое плавление

Эти данные характеризовали физико-химические свойства основного соединения, а именно - его температуру плавления, температурные интервалы устойчивости, а также характер плавления (рисунок 28). По изменению этих данных для составов всего ряда можно было проследить и влияние допирующих добавок на устойчивость основной фазы.

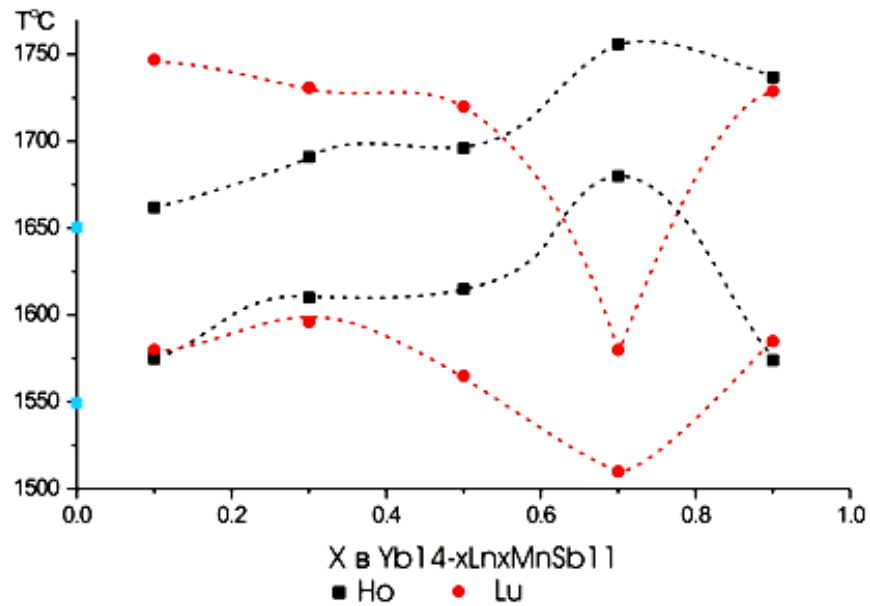


Рисунок 28. Зависимость температур плавления образцов относительно содержания в них допирующего элемента.

3.4.3. Характер и температуры плавления образцов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$

Проведен термический анализ и определены температуры плавления. Показано, что твердые растворы с теллуrom плавятся инконгруэнтно и температуры плавления повышаются с добавлением теллура. Полученные данные приведены в таблице 18.

Таблица 18

Характер и температуры плавления образцов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$

Образец	Экспериментальные данные, T°C		Процесс
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	1540±20	1700±20	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.8}\text{Te}_{0.2}$	1545±10	1660±10	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.6}\text{Te}_{0.4}$	1730±10	1778±10	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.4}\text{Te}_{0.6}$	1700±10	1774±10	Перитектическое плавление
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.2}\text{Te}_{0.8}$	1690±10	1775±10	Перитектическое плавление

Таким образом, все синтезированные вещества плавятся инконгруэнтно, причем данные термического анализа подтверждают полученные результаты по микронзондовому анализу, что доминирующие элементы внедряются в кристаллическую решетку до состава $x \approx 0.45-0.5$

3.5. Термическое расширение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов.

При применении новых термоэлектрических материалов необходимо знать ряд термических характеристик. Так, зная коэффициенты термического расширения, можно получить информацию о прочности химической связи в соединениях (чем меньше КТР, тем больше сопротивление увеличению амплитуды тепловых колебаний при увеличении температуры), об электронном строении материалов, ангармоничности колебаний атомов в кристалле.

3.5.1. Термическое расширение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$

Измерения термического расширения проводили на цилиндрических образцах в интервале 25-750°C, температуру подымали со скоростью 5-6°/мин. При нагреве образец расширяется и передает удлинение через кварцевый толкатель на ножку индикатора с ценой деления шкалы 0.002мм. Индикатор неподвижно укреплен на фланце и расположен в холодной зоне.

Для примера на рисунках 29-31 приведены зависимости $\Delta L/L_0 - f(T)$ для веществ.

Функция $\Delta L/L_0 - f(T)$ прямолинейна для всех материалов, что указывает на постоянство коэффициента термического расширения α в данной области температур (рисунок 29).

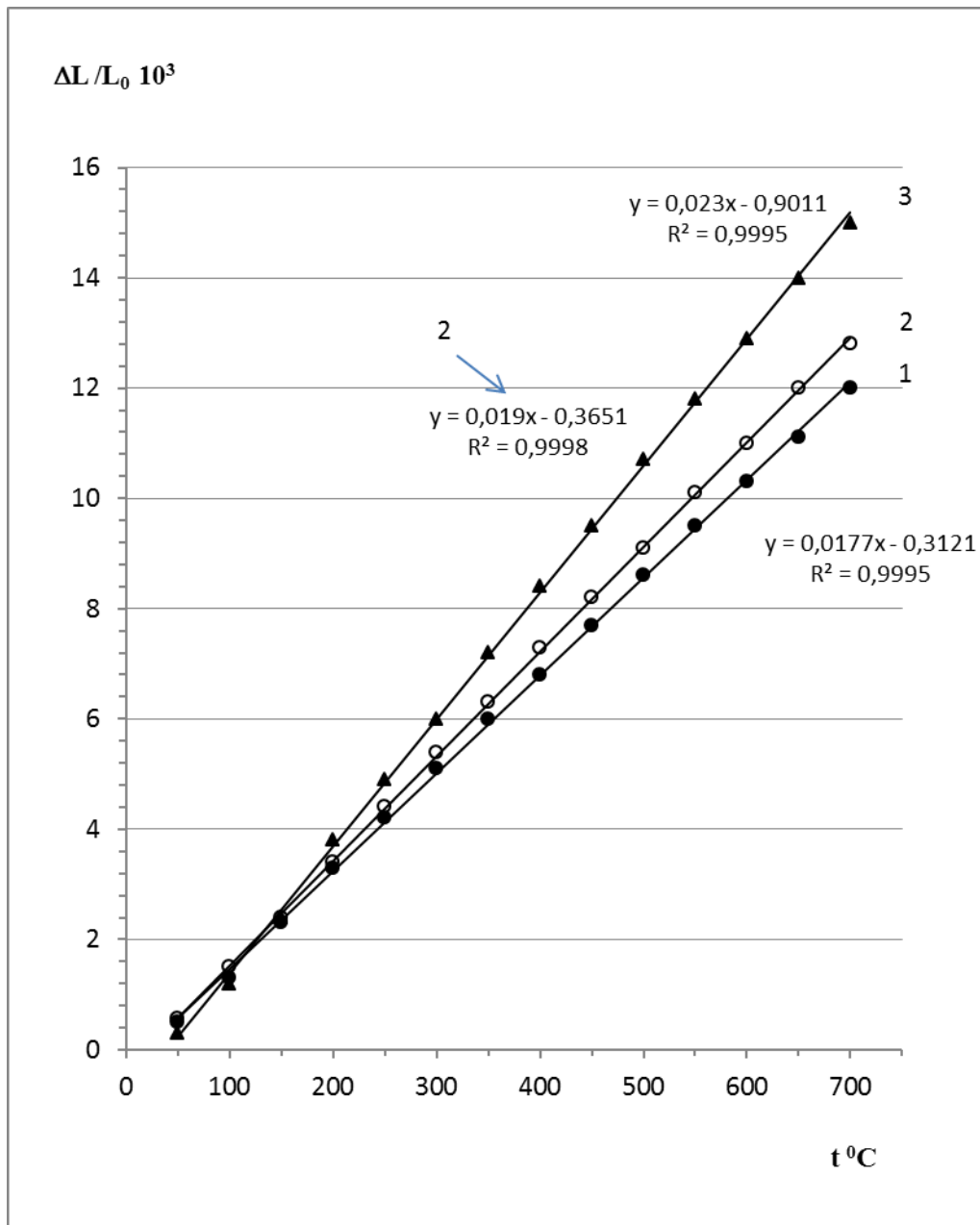


Рисунок 29. Зависимость относительного удлинения от температуры:

1 – $\text{Yb}_{13,9}\text{Er}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$; 2 - $\text{Yb}_{13,5}\text{Er}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$; 3 - $\text{Yb}_{13,3}\text{Er}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$.

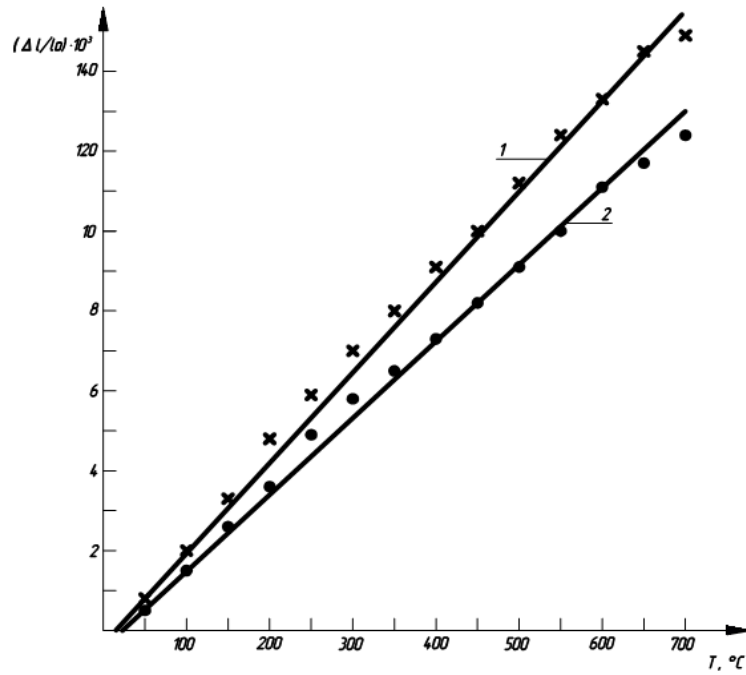


Рисунок 30. Зависимость относительного удлинения от температуры:

1.- $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.6}\text{Te}_{0.4}$; 2.- $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.4}\text{Te}_{0.6}$.

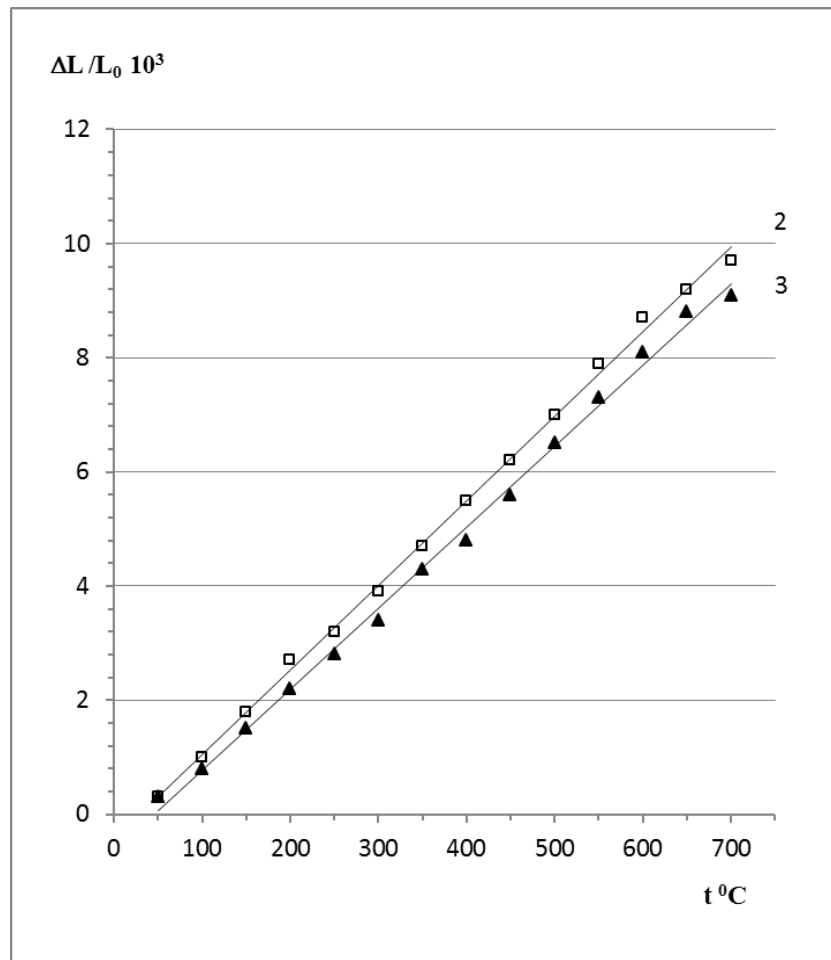


Рисунок 31. Зависимость относительного удлинения от температуры:

1 - $\text{Yb}_{13.5}\text{Tm}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$; 2 - $\text{Yb}_{13.3}\text{Tm}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$.

Таблица 19

Коэффициенты термического расширения и температура Дебая
 $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$

Вещества	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	$\theta_{\text{D}}, \text{K}$
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	13	167
$\text{Yb}_{13,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	16,9	146
$\text{Yb}_{13,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	17,6	143
$\text{Yb}_{13,5}\text{Ho}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	20,8	131
$\text{Yb}_{13,3}\text{Ho}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	17,1	145
$\text{Yb}_{13,1}\text{Ho}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	19,2	136
$\text{Yb}_{13,9}\text{Lu}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	17,3	145
$\text{Yb}_{13,7}\text{Lu}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	16,0	150
$\text{Yb}_{13,5}\text{Lu}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	22	128
$\text{Yb}_{13,3}\text{Lu}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	15	155
$\text{Yb}_{13,1}\text{Lu}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	17,6	146

Таблица 20

Коэффициент термического расширения и температуры Дебая

Состав	Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^6, \text{град.}^{-1}$	Температура Дебая, $\theta_{\text{D}}, \text{K}$
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	13	167
$\text{Yb}_{13,9}\text{Tb}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	12,8	168
$\text{Yb}_{13,5}\text{Tb}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	11,3	179
$\text{Yb}_{13,3}\text{Tb}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	15,0	156
$\text{Yb}_{13,1}\text{Tb}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	16,7	148
$\text{Yb}_{13,7}\text{Tm}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	15	156
$\text{Yb}_{13,5}\text{Tm}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	15	155,6
$\text{Yb}_{13,3}\text{Tm}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	14	161
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10,8}\text{Te}_{0,2}$	15	156
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10,6}\text{Te}_{0,4}$	19,9	134
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10,4}\text{Te}_{0,6}$	23,7	122
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10,2}\text{Te}_{0,8}$	23,7	121

При сопоставлении изменения КТР с составом можно видеть, что значения коэффициентов термического расширения как для твердых растворов монотонно увеличиваются до состава $X=0.5$ для всех РЗЭ за исключением тербия и по всем составам для теллура (см. таблицы 19 и 20).

Для получения информации о прочности химической связи были рассчитаны характеристические температуры.

Характеристическая температура Дебая (Θ_D) связана с колебаниями в кристалле, и высокое значение Θ_D , если это не обусловлено низким атомным весом, свидетельствует о сильном притяжении между атомами.

Колебания кристаллов также характеризует среднеквадратичное смещение U^2 .

В работе [154] путем совмещения выражений Линдемана-Борелиуса и Грюнайзена получена формула, связывающая коэффициент термического расширения с характеристической температурой:

$$\Theta_D = \frac{19.37}{\sqrt{\bar{A}} v^{2/3} \alpha},$$

где \bar{A} - среднеквадратичный атомный вес;

V - молекулярный объем;

α - коэффициент термического расширения.

Как коэффициенты термического расширения, температуры плавления, так и температуры Дебая свидетельствуют об изменении после состава $X= 0.5$ характеристик. Возможно, это можно объяснить тем, что предел растворимости РЗЭ в этом соединении приходит на эту концентрацию.

Полученные физико-химические характеристики, наряду с другими свойствами, позволяют сделать предположения о природе этого нового класса неорганических материалов.

3.6. Исследование кинетики окисления $Yb_{14}MnSb_{11}$ и его твердых-растворов

3.6.1. Изучение кинетики окисления $Yb_{14}MnSb_{11}$

Кривая окисления имеет параболический вид (см. рисунок 32 и таблицу 21).

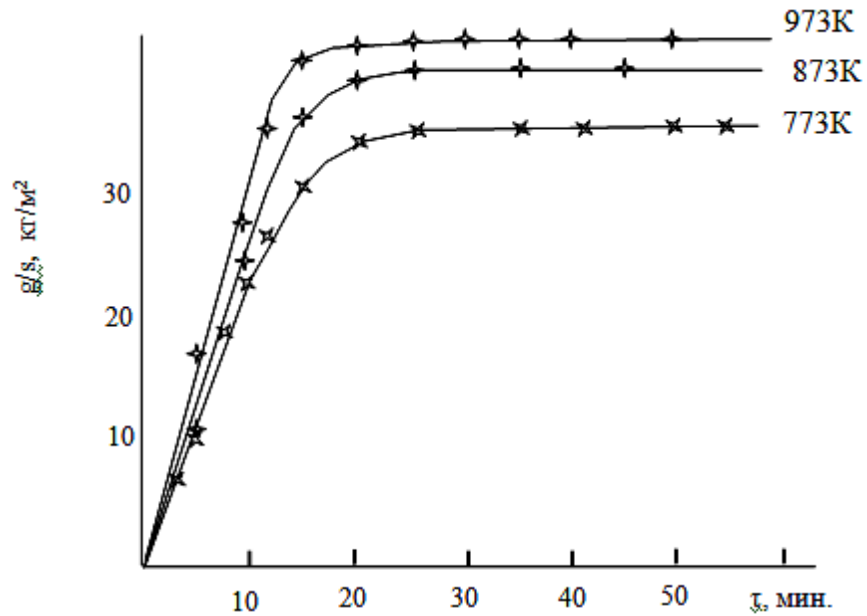


Рисунок 32. Кинетические кривые окисления соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

Таблица 21

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$

Состав сплавов	Температура окисления, К	Скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{сек}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	773	3,78	88,19
	873	4,16	
	973	4,86	

3.6.2. Изучение кинетики окисления $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$

Во всех образцах с ростом температуры скорость окисления возрастает. Кривые окисления имеют параболический вид с интенсивной скорости окисления в начальный период. На рисунках 33-36 приведены кинетические кривые окисления твердых растворов. По кинетическим кривым, построенным по изменению массы образца в зависимости от времени была рассчитана скорость окисления при каждой температуре. По прямой зависимости $\lg K - 1/T$ была рассчитана кажущаяся энергия активации.

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы $\text{Yb}_{14-x}\text{Dy}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав сплавов	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^{-4}$, $\text{Кг/м}^2 \cdot \text{сек}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
$\text{Yb}_{13.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	773	2,30	93,50
	873	2.72	
	973	3.20	
$\text{Yb}_{13.7}\text{Dy}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	773	2.07	114,74
	873	2.59	
	973	3.00	
$\text{Yb}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	773	2.60	84,97
	873	3.01	
	973	3.60	
$\text{Yb}_{13.3}\text{Dy}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	773	3.34	76,66
	873	3.60	
	973	4.42	
$\text{Yb}_{13.1}\text{Dy}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	773	3.91	63,74
	873	4.31	
	973	5.00	

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы $\text{Yb}_{14-x}\text{Tb}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав сплавов	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^{-4}$, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
$\text{Yb}_{13,9}\text{Tb}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	773	2,67	45,98
	873	3,78	
	973	5,00	
$\text{Yb}_{13,7}\text{Tb}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	773	2,14	58,52
	873	3,26	
	973	4,19	
$\text{Yb}_{13,5}\text{Tb}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	773	1,45	67,41
	873	2,48	
	973	3,39	
$\text{Yb}_{13,3}\text{Tb}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	773	1,29	74,02
	873	2,16	
	973	3,11	
$\text{Yb}_{13,1}\text{Tb}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	773	1,12	85,33
	873	1,97	
	973	2,89	

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

Состав твердых растворов	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^{-4}$, $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	773	3.78	88,19
	873	4.16	
	973	4.86	
$\text{Yb}_{13.9}\text{Er}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	773	1.50	125,83
	873	2.61	
	973	2.92	
$\text{Yb}_{13.5}\text{Er}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	773	1.42	136,48
	873	1.91	
	973	2.60	
$\text{Yb}_{13.3}\text{Er}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	773	2.31	103,66
	873	2.84	
	973	3.81	
$\text{Yb}_{13.1}\text{Er}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	773	2.70	95,30
	873	3.41	
	973	4.20	

Таблица 25

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления
 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$

Соединения	Температура окисления, К	Скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, $\text{Кг/м}^2 \cdot \text{сек}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	773	3.78	88.19
	873	4.16	
	973	4.86	
$\text{Yb}_{13,7}\text{Tm}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	773	1.54	117.45
	873	2.01	
	973	2.83	
$\text{Yb}_{13,5}\text{Tm}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	773	1.57	99.48
	873	1.96	
$\text{Yb}_{13,3}\text{Tm}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	773	1.79	157.5
	873	2.17	
	973	3.33	

Таблица 26

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления
 $\text{Yb}_{14-x}\text{Lu}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав сплавов	Температура окисления, К	Скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{сек}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	773	3,78	88,19
	873	4,16	
	973	4,86	
$\text{Yb}_{13,9}\text{Lu}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	773	1,67	127,49
	873	2,36	
	973	3,75	
$\text{Yb}_{13,7}\text{Lu}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	773	1,98	103,2
	873	2,89	
	973	3,73	
$\text{Yb}_{13,5}\text{Lu}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	773	2,27	91,24
	873	3,54	
	973	4,04	
$\text{Yb}_{13,3}\text{Lu}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	773	2,71	76,49
	873	3,36	
	973	4,58	
$\text{Yb}_{13,1}\text{Lu}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	773	2,28	86,94
	873	2,91	
	973	3,47	

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ho}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав сплавов	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $\text{K} \cdot 10^{-4}$, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
$\text{Yb}_{13,9}\text{Ho}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	773	3.30	45,65
	873	3.71	
	973	4.31	
$\text{Yb}_{13,7}\text{Ho}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	773	2.80	47,65
	873	3.21	
	973	3.81	
$\text{Yb}_{13,5}\text{Ho}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	773	2.31	53,50
	873	2.71	
	973	3.30	
$\text{Yb}_{13,3}\text{Ho}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	773	1.91	76,49
	873	2.32	
	973	2.80	
$\text{Yb}_{13,1}\text{Ho}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	773	1.46	127,43
	873	2.05	
	973	2.32	

Как видно из кинетических кривых (рисунки 33-36) и из таблицы 22-27 кинетические кривые окисления исследованных твердых растворов показывают, что при высоких температурах (873-973 К) окисление протекает в течении первых 10-15 мин. по линейному закону, затем наблюдается резкое торможение процесса и наблюдается максимальное приращение веса. При 773 К кривые окисления характеризуются плавным приращением веса и к 25-35 минут процесс прекращается.

Эта закономерность подтверждается и зависимостью $\lg K$ от $1/T$ и изохорами окисления всех составов (рисунки 33-36).

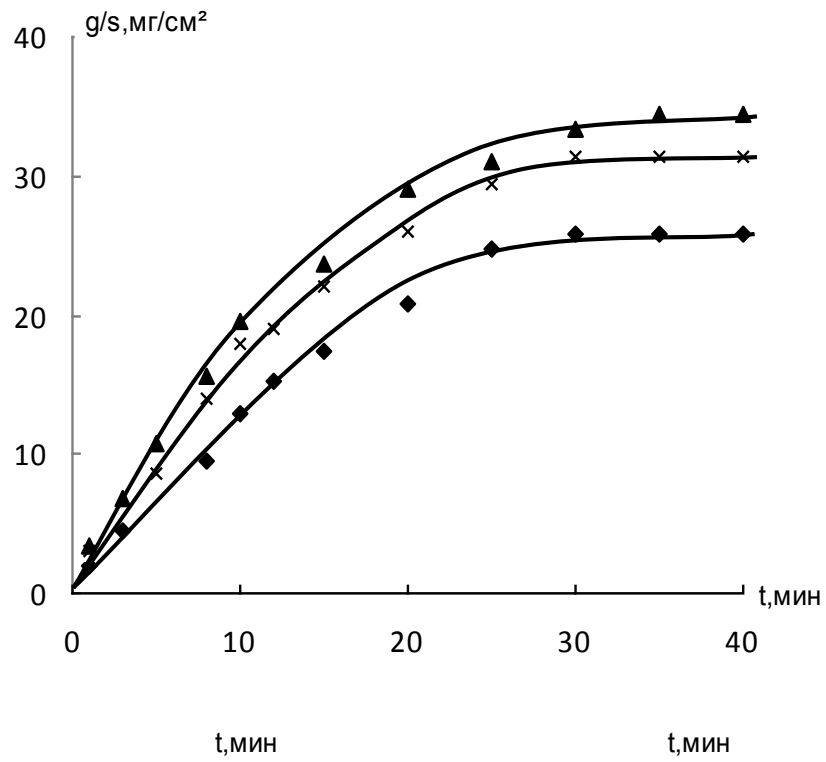


Рисунок 33. Кинетические кривые окисление состава.

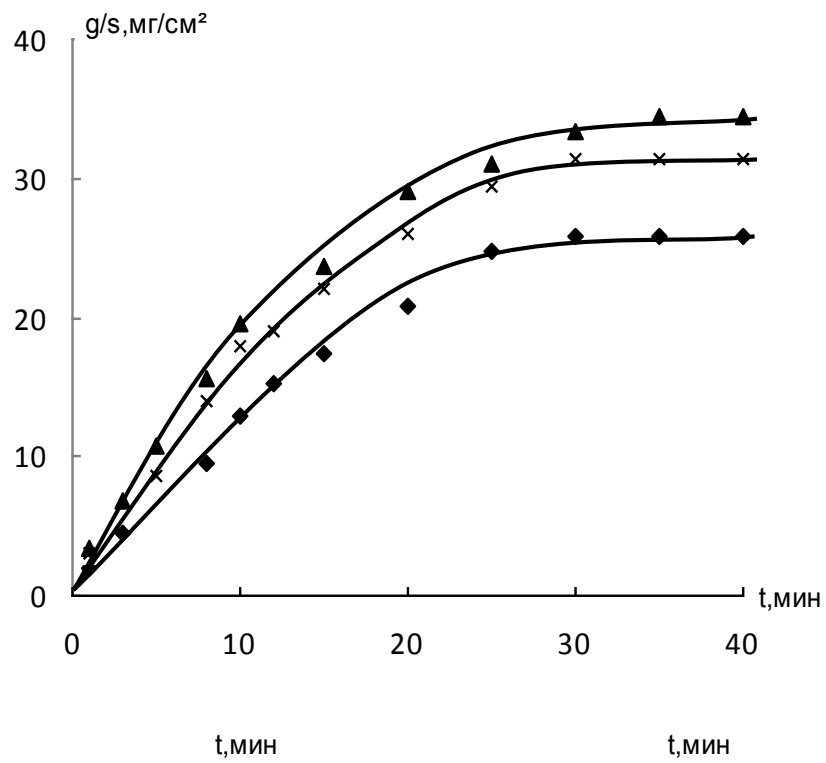
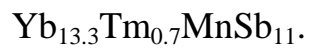
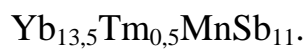


Рисунок 34. Кинетические кривые окисление состава



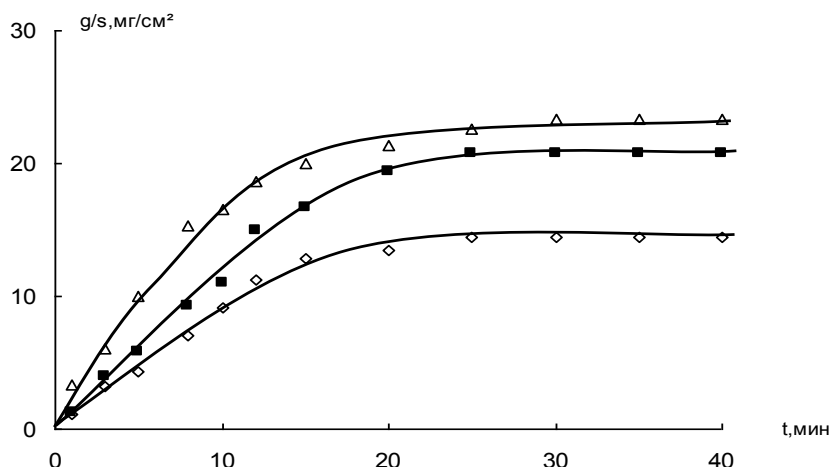


Рисунок 35. Кинетические кривые окисления сплава состава $\text{Yb}_{13.7}\text{Tm}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

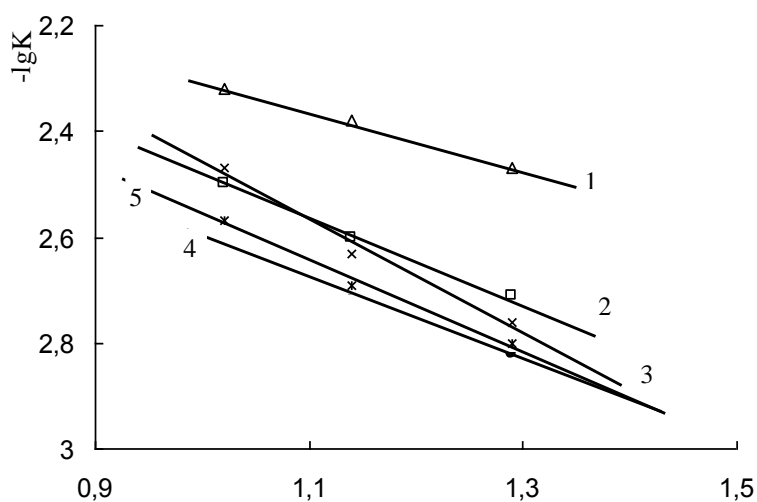


Рисунок 36. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплавов состава: 1- $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$; 2- $\text{Yb}_{13.1}\text{Tm}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$; 3- $\text{Yb}_{13.3}\text{Tm}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$; 4- $\text{Yb}_{13.5}\text{Tm}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$; 5- $\text{Yb}_{13.7}\text{Tm}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

Энергия активации по сравнению с $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ увеличивается при допинирования его диспрозием, эрбием, тулием и лютецием, при этом скорость окисления уменьшается. При допинировании тербием и гольмием скорость окисления увеличивается. В зависимости от состава в каждой группе видно, что энергия активации увеличивается до $x=0.3$, затем при составе $x=0.5$ для диспрозия, эрбия, тулия и лютеция уменьшается, а затем при составе $x=0.7$ опять увеличивается. Для образцов, допинированных тербием и гольмием идет монотонное увеличение энергии активации.

Как было показано ранее микронзондовым методом, максимальное количество РЗЭ, которое в кристаллической решетке заменяет иттербий являются составы $X=0.45-0.6$. Все свойства, также как коэффициент термического расширения и температура Дебая, при этом составе претерпевают небольшие изломы, что подтверждает, что тулий входит в кристаллическую решетку до $x=0.45-0.6$.

3.6.3. Кинетика окисления образцов $Yb_{14}MnSb_{11-x}Te_x$

Скорость окисления исследованных образцов от температуры и времени незначительно увеличивается, но образующая оксидная пленка защищает образец от дальнейшего окисления.

Истинная скорость окисления веществ, вычисленная по касательной, проведенной от начала координат к кривым и рассчитанная по формуле: $K = g/s \cdot \Delta t$, приведена в таблице 28.

Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$, приведена в таблице 28.

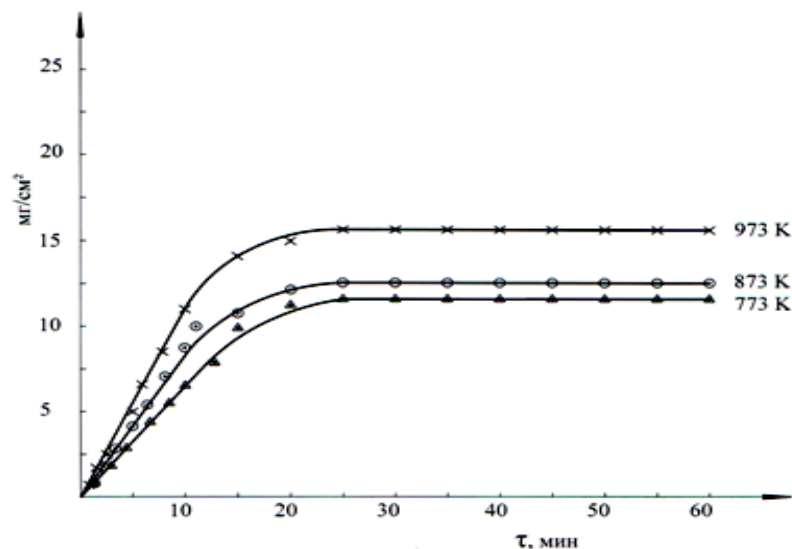


Рисунок 37. Кинетические кривые окисления твердого раствора $Yb_{14}MnSb_{10.6}Te_{0.4}$.

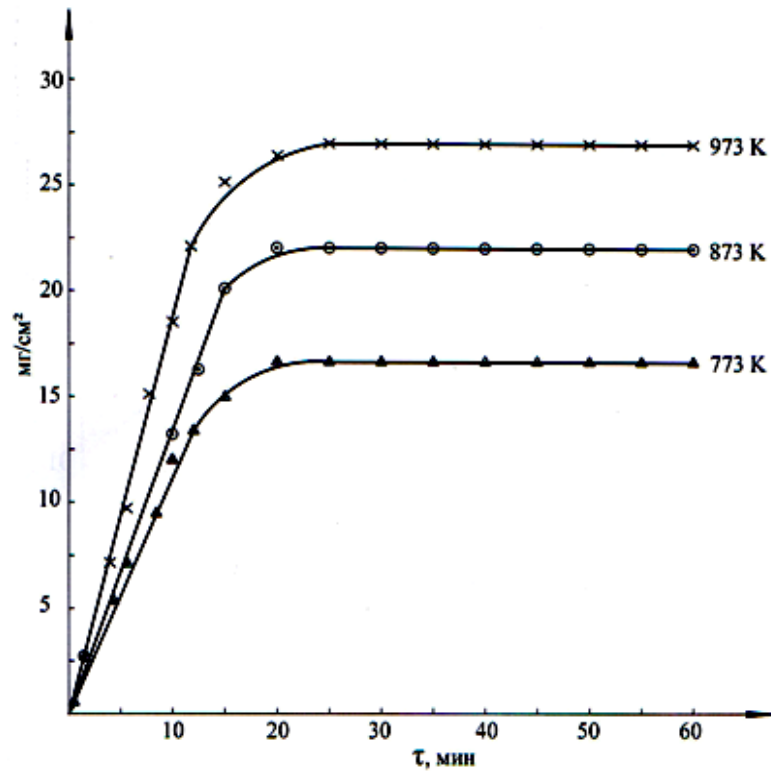
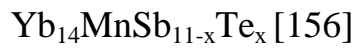


Рисунок 38. Кинетические кривые твердого раствора $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.2}\text{Te}_{0.8}$.

Таблица 28

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления



Вещества	Параметры решетки, нм		$T_{\text{окисления}}, \text{ К}$	Скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^{-4}, \text{ кг/м}^2 \cdot \text{сек}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
	a	c			
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	1.662(2)	2.201(4)	773 873 973	3.78 4.16 4.86	88.19
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.8}\text{Te}_{0.2}$	1.661(7)	2.199(9)	773 873 973	-	-
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.6}\text{Te}_{0.4}$	1.661(7)	2.19(9)	773 873 973	2.33 2.91 3.89	140.8
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.4}\text{Te}_{0.6}$	1.661(7)	2.199(9)	773 873 973	2.78 3.33 4.17	111.2
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.2}\text{Te}_{0.8}$	1.661(7)	2.200(9)	773 873 973	3.75 4.70. 6.67	183.5

Экспериментальные данные, полученные по кинетике окисления свидетельствуют, что $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ при частичном замещении сурьмы телуром становятся более устойчивыми на воздухе (рисунок 37 и рисунок 38).

3.7. Термодинамические свойства

Проведены калориметрические исследования по подбору оптимальных условий эксперимента и определению теплоты растворения соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов.

Предварительные опыты по подбору растворителя и оптимальных условий проведения экспериментов методом калориметрии растворения для твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$. В условиях наших экспериментов навеска исследуемых сплавов составляло в интервалах 0.04-0.3 г.

Оптимальным растворителем оказался раствор, полученный при объемных соотношениях 3:1 концентрированных растворов соляной ($C=35.4\%$ масс) и азотной кислот ($C=67\%$ масс). Общий объем растворителя в составе 100 см^3 .

Полное растворение сплавов с необходимой скоростью в течение 5-7 минут достигается при температуре 313 К.

Условия и результаты исследования по определению энтальпии растворения соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ приведены в таблице 29.

Результаты исследования некоторых твердых растворов приведены в таблицах 30-32.

Таблица 29

Условия и энтальпия растворения сплава тройной системы $\text{Y b}_{14}\text{MnSb}_{11}$

Состав сплава	Масса образца, г	Молярная масса, г/моль	Теплота растворения образца, Дж	Энтальпия растворения, кДж/моль	Среднее значение, кДж/моль
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	0.1012	146.79	2.397	3.52	3.59 ± 0.11
	0.2008		4.825	3.54	
	0.3011		7.573	3.70	
	0.2132		5.212	3.58	

Таблица 30

Условия и энтальпия растворения сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав сплава	Масса образца, г	Молярная масса, г/моль	Теплота растворения образца, Дж	Энтальпия растворения (кДж/моль)	Среднее значение, кДж/моль
$\text{Yb}_{13.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	0.050	146.76	1.598	4.689	4.838±0.2
	0.075		2.365	4.627	
	0.100		3.719	5.197.8	
$\text{Yb}_{13.7}\text{Dy}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	0.050	146.68	2.221	6.530	6.675±0.2
	0.075		3.483	6.811	
	0.100		4.558	6.683	
$\text{Yb}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	0.050	146.60	1.646	4.834	5.173
	0.075		2.588	5.055	
	0.100		3.841	5.630	
$\text{Yb}_{13.3}\text{Dy}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	0.050	146.51	2.162	6.335	6.034±0.3
	0.075		2.940	5.742	
	0.100		4.112	6.024	
$\text{Yb}_{13.1}\text{Dy}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	0.05	146.43	2.084	5.802	6.001±0.2
	0.075		3.067	5.987	
	0.100		4.239	6.215	
$\text{Yb}_{13.9}\text{Ho}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	0,0400	146,767	0,990	2.91	2.7401
	0,0750		1,374	2.69	
	0,1000		1,789	2.63	
$\text{Yb}_{13.7}\text{Ho}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	0,0500	146,705	0,543	1.5938	1.635
	0,0750		0,735	1.4372	
	0,1000		1,278	1.8746	
$\text{Yb}_{13.5}\text{Ho}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	0,0500	146,64	0,991	2.0951	2.6502
	0,0750		1,310	2.5613	
	0,1000		1,693	2.4830	
$\text{Yb}_{13.3}\text{Ho}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	0,0500	146,58	0,831	2.4360	2.6591
	0,0750		1,470	2.8726	
	0,1000		1,821	2.6697	
$\text{Yb}_{13.1}\text{Ho}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	0,0500	146,52	0,895	2.6218	2.6321
	0,0750		1,406	2.7464	
	0,1000		1,725	2.5276	

Таблица 31

Условия и энтальпия растворения твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав сплава	масса образца, г	Молярная масса, г/моль	Теплота растворения образца, Дж	Энтальпия растворения, кДж/моль	Среднее значение, кДж/моль
$\text{Yb}_{13.9}\text{Tm}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	0.1000	146.78	2.908	4.27	4.05±0.2
	0.2000		5.304	3.89	
	0.3000		8.148	3.99	
$\text{Yb}_{13.7}\text{Tm}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	0.1000	146.74	2.460	3.61	3.45±0,2
	0.2000		4.793	3.52	
	0.3000		6.209	3.23	

Yb _{13,5} Tm _{0,5} MnSb ₁₁	0.0500	146.72	1.084	3.42	3.52±0.3
	0.0750		1.988	3.88	
	0.1000		2.097	3.25	
Yb _{13,3} Tm _{0,7} MnSb ₁₁	0.0500	146.69	1.374	4.04	4.29±0.3
	0.0750		2.320	4.61	
	0.1000		2.876	4.22	
Yb _{13,9} Lu _{0,1} MnSb ₁₁	0,0501	148,805	1,821	5,35	5,28 0,07
	0,0750		2,684	5,25	
	0,1000		3,578	5,25	
Yb _{13,7} Lu _{0,3} MnSb ₁₁	0,0500	146,81	1,502	4,41	4,480,15
	0,0750		2,364	4,63	
	0,1000		3,003	4,41	
Yb _{13,5} Lu _{0,5} MnSb ₁₁	0,0500	146,84	1,310	3,85	3,660,19
	0,0750		1,853	3,63	
	0,1000		2,396	3,52	
Yb _{13,3} Lu _{0,7} MnSb ₁₁	0,0500	146,85	1,390	3,89	4,090,3
	0,0750		2,269	4,44	
	0,1000		2,716	3,99	
Yb _{13,1} Lu _{0,9} MnSb ₁₁	0,0500	146,87	1,629	4,79	4,57 03
	0,0750		2,141	4,19	
	0,1000		3,227	4,74	

Таблица 32

Условия и энтальпия растворения (ΔH_{sol} , J/cal.) системы Yb₁₄MnSb_{1-x}Te_x

Состав	Масса образ-ца, г	Теплота растворения образ-ца, Дж.	Молярная масса, г/моль	Энтальпия растворения, кДж./моль	Среднее значение, кДж./моль
Yb ₁₄ MnSb _{10,8} Te _{0,2}	0.0050	2.556	146.85	7.5066	7.2780
	0.0075	3.675		7.1953	
	0.9100	4.857		7.1320	
Yb ₁₄ MnSb _{10,6} Te _{0,4}	0.0050	3.0033	146.89	8.8228	8.628
	0.0075	4.3456		8.5108	
	0.0100	5.8155		8.5421	
Yb ₁₄ MnSb _{10,4} Te _{0,6}	0.0050	2.1728	146.93	6.3850	6.5673
	0.0075	3.3230		6.5098	
	0.0100	4.6330		6.8072	
Yb ₁₄ MnSb _{1-x} Te _x	0.0050	2.3004	146.98	6758.0	6.8862
	0.0075	3.4505		6762.2	
	0.0100	4.8568		7138.5	

Сравнительный анализ полученных результатов по измерению теплоты растворения твердых растворов показывает, что:

При допировании $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ диспрозием, тулием, лютецием начиная с концентрации $x=0,1$ наблюдается заметное повышение величины энтальпии растворения твердых растворов во всех случаях, при составе $x=0.5$ обнаружено изменение в закономерности изменения энтальпии растворения, что подтверждает полученные излома в других свойствах примерно при этом составе, что подтверждает данные микрозондового анализа, что в кристаллическую решетку $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ иттербий заменяется другими редкоземельными металлами до состав $x \approx 0.5$

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ, МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ И $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$

4.1. Электрофизические характеристики

4.1.1. Электрофизические свойства $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ [157]

Электросопротивление для кристаллов, с частичной заменой иттербия тулием, было измерено для составов от $x=0.05$ - 0.7. На рисунке 39 приведены данные для составов 0.05- 0.4. Как видно из рисунка 39 все образцы имеют металлическую проводимость, причем при температуре перехода образцов от парамагнитного на ферромагнитное упорядочение наблюдается резкий скачок. Сопротивление увеличивается с повышением содержания тулия, максимальное сопротивление при $x=0.3$ и при 300К. Образец $x=0.4$ демонстрирует более низкое сопротивление, чем другие составы. С целью дальнейшего исследования, были измерены еще на двух кристаллах этого состава, которые подтвердили полученные данные.

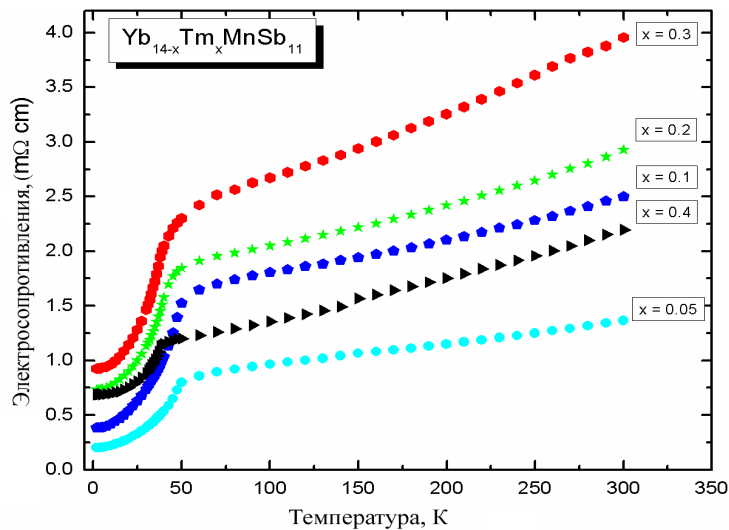


Рисунок 39. Зависимость электросопротивления от температуры ($x=0.05$ -бирюзовые круги; 0.1-голубые прямоугольники; 0.2- зеленные звездочки; 0.3- красные шестиугольники; 0.4- черные треугольники (цвета в режиме онлайн).

Для состава $x=0.4$ были измерены коэффициент Зеебека (а) электросопротивление, (в) и подсчитаны концентрации носителей (с) (рисунок 40).

Электрическое сопротивление для образцов немного увеличивается по сравнению с $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$. Чтобы иметь более отчетливое представление об электрическом удельном сопротивлении и данных коэффициента Зеебека, на рисунке 40 (с) изобразили концентрацию носителя при двух различных температурах. Данные концентрации носителя, полученные при комнатной температуре, указаны закрашенными символами, при комнатной температуре концентрация носителей увеличивается от содержания тулия.

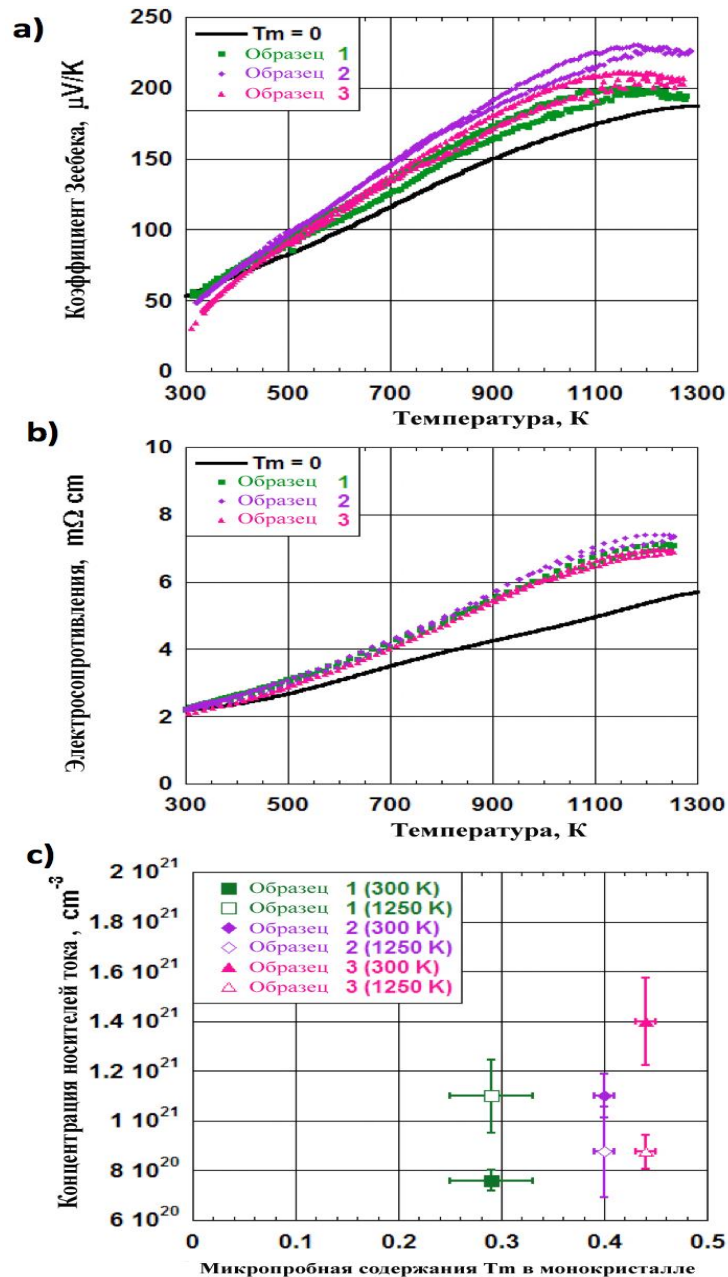


Рисунок 40. Зависимость коэффициента Зеебека (а), электросопротивления (в) и концентрации носителей тока (с) от температуры.

4.1.2. Электрофизические свойства твердых растворов



Электрофизические свойства для $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ твердых растворов были измерены в широком температурном интервале (рисунок 41).

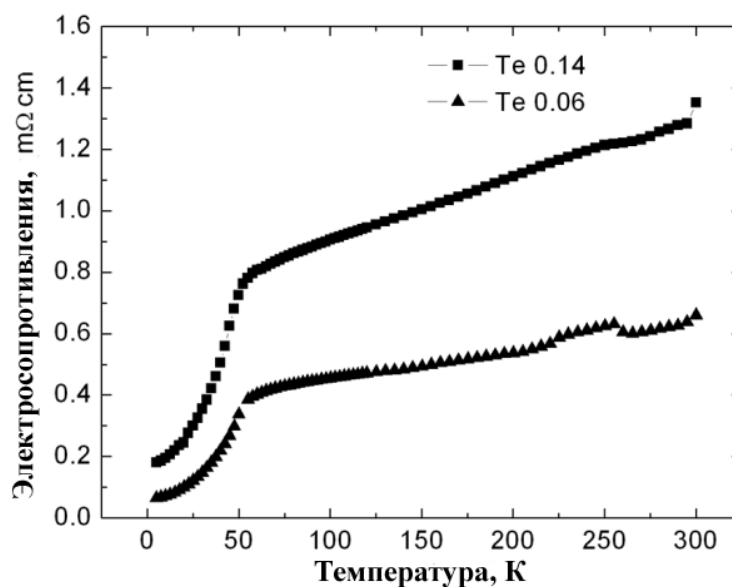


Рисунок 41. Зависимость электросопротивления $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ для двух кристаллов состава $x=0.06$ и $x=0.14$ от температуры ниже 300 К.

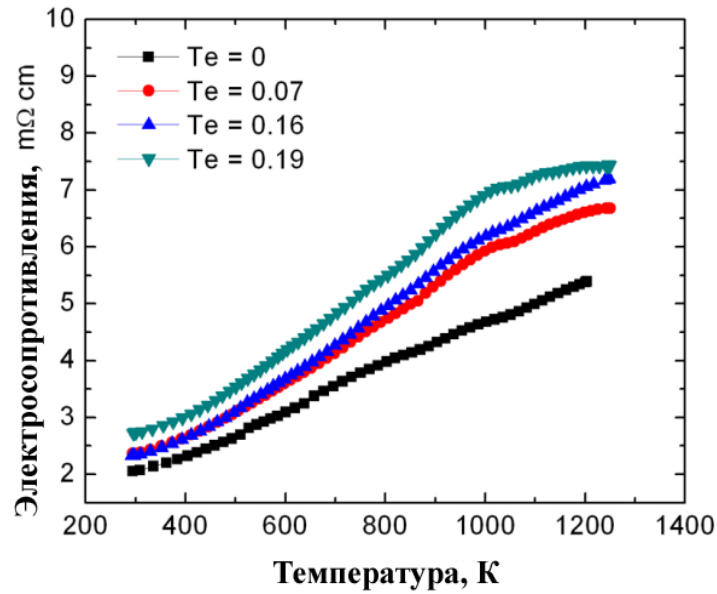


Рисунок 42. Зависимость электросопротивления для кристаллов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ состава $x=0.07$, $x=0.16$ и $x=0.19$ от температуры выше 300 К.

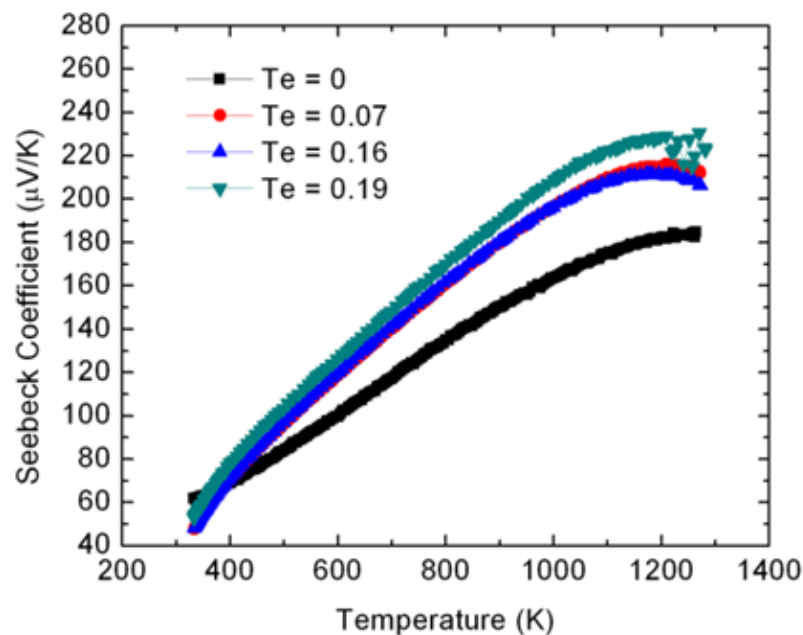


Рисунок 43. Зависимость коэффициента Зеебека $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ пресованных образцов с составом $x=0$; 0.07; 0.164; 0.19 от температуры.

Электрическое удельное сопротивление линейно уменьшается при снижении температуры упорядочения в парамагнитном диапазоне и наклонные линии заметно меняются при температуре упорядочения T_c . Изменение от температуры электрического сопротивления типично для легированных

полупроводников. Электрическое сопротивление $\text{Yb}_{13.8}\text{Mn}_{1.03}\text{Sb}_{11.11}\text{Te}_{0.06}$ ниже чем $\text{Yb}_{13.82}\text{Mn}_{1.02}\text{Sb}_{11.02}\text{Te}_{0.14}$ во всех измеренных диапазонах температуры. Это позволяют сделать предположение, что легирование теллуrom добавляет электроны, следовательно, электрическое удельное сопротивление увеличивается при увеличении количества теллура.

Электрическое сопротивление и коэффициент были также измерены на таблетках, полученных горячим прессованием и приведены на рисунке 43. Данные, полученные при комнатной температуре для прессованных образцов несколько выше, чем на монокристаллах (рисунок 42.), но и на таблетках электро-сопротивление с ростом температуры увеличивается, причем электро-сопротивление увеличивается с повышением содержания тулия.

Изменение коэффициента Зеебека следует тому же принципу, что и электрическое сопротивление. Три Te- легированных образца $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ ($x=0.07; 0.16; 0.19$) демонстрируют максимальное значение коэффициента Зеебека при приблизительно 1200 К, что является более низким, чем $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ при 1275 К. Это можно объяснить тем, что 5p электрон Te приводит к увеличению уровня Ферми и благодаря этому электроны валентной зоны.

4.2. Магнитные свойства твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ и

$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ [159, 166]

Для образцов с содержанием тулия $0 \leq x \leq 0.50$ были измерены магнитные свойства в широком интервале концентраций и температур. Составы кристаллов на которых проводили измерения приведены во 3 главе, таблицеб. Как видно из таблицы, составы кристаллов близки к стехиометрии. Кристаллы были отобраны по несколько штук каждого состава и на них измеряли магнитные и электрические свойства (рисунок 44).

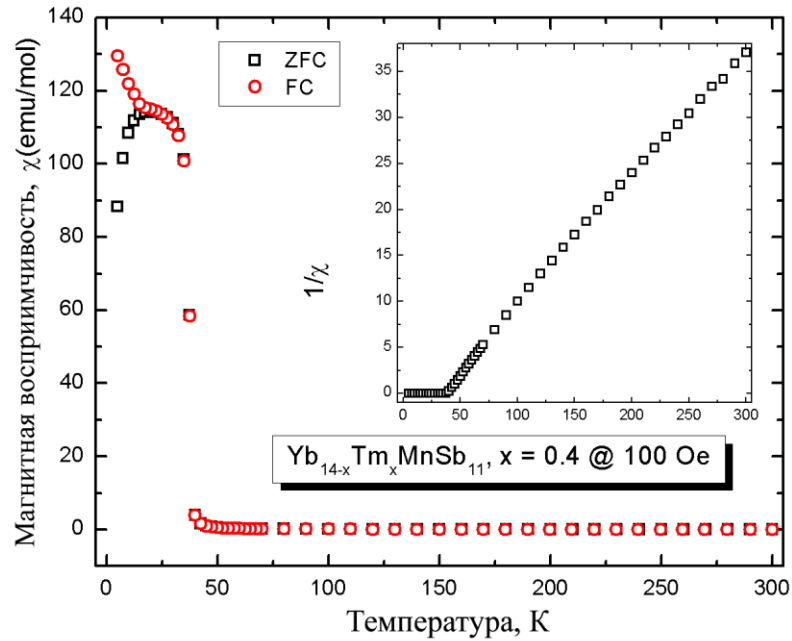


Рисунок 44. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ ($x=0.4$).

Температурные зависимости магнитной восприимчивости для составов $x=0.05; 0.1; 0.2; 0.3$ (рисунок 45).

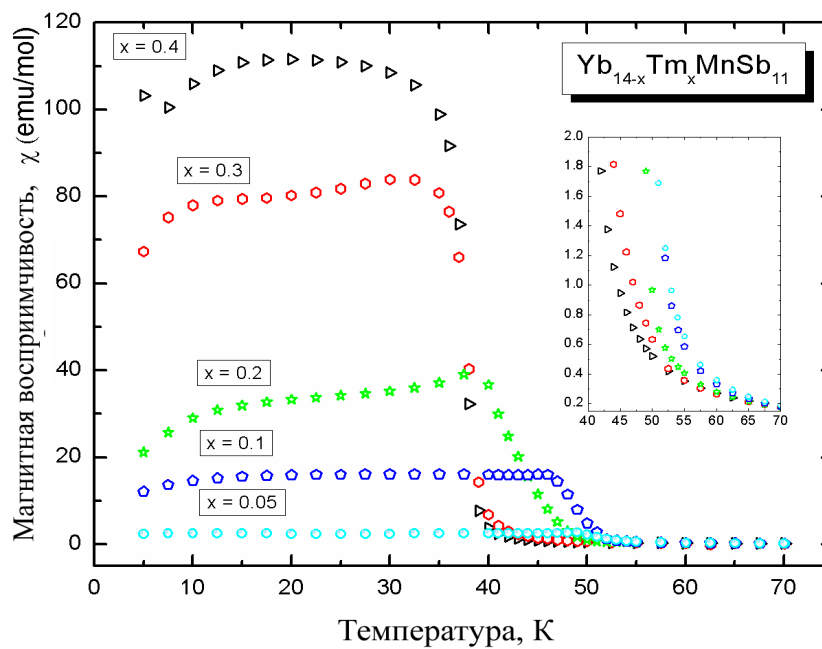


Рисунок 45. Магнитная восприимчивость для $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$. ($x=0.05; 0.1; 0.2; 0.3$).

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

Температурная зависимость молярной восприимчивости для монокристаллов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ ($x=0.06: 0.14$) приведена на рисунке 46.

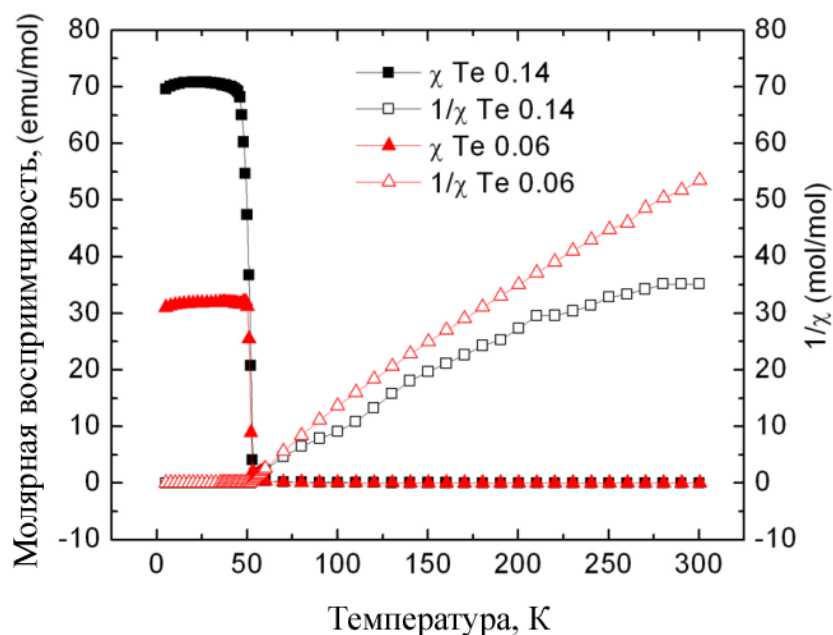


Рисунок 46. Зависимость молярной восприимчивости от температуры.

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

4.3. Теплоэлектрические свойства

Эффективность материалов, которые способствуют преобразованию тепловой энергии в электрическую, может быть представлена формулой:

$zT = S^2 T / \rho \kappa$, где S - коэффициент Зеебека, ρ - электрическое сопротивление, и κ - теплопроводность. Все эти три параметра взаимосвязаны и поэтому была измерена теплопроводность твердых растворов.

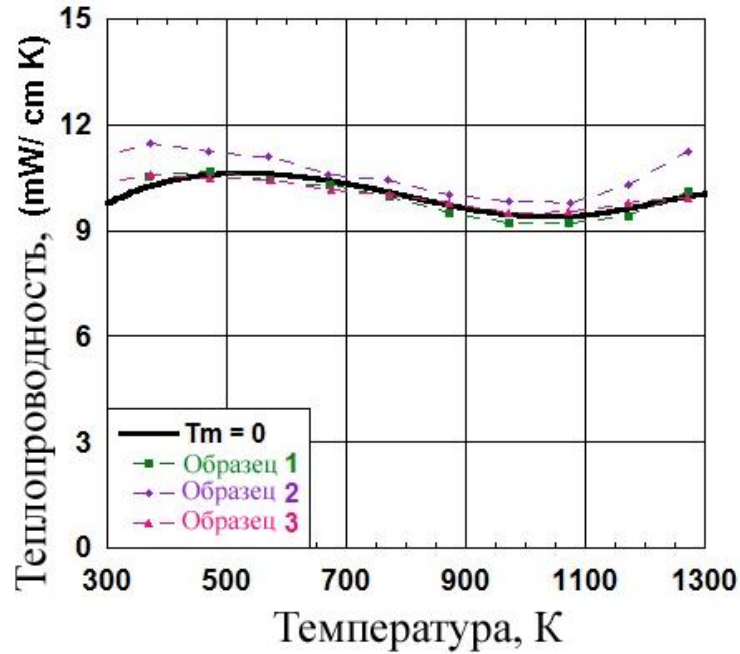
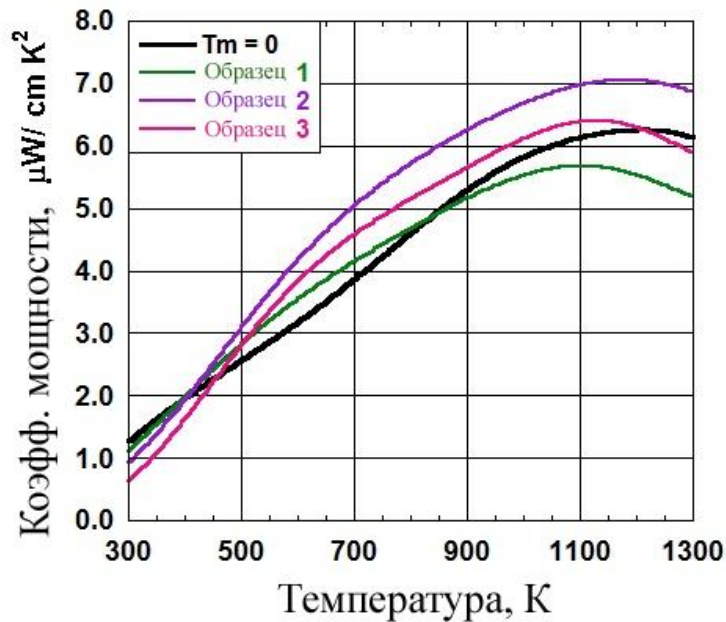


Рисунок 47. Зависимость теплопроводности $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ (1-Tm-0.3; 2-Tm-0.5; 3- Tm-0.7).

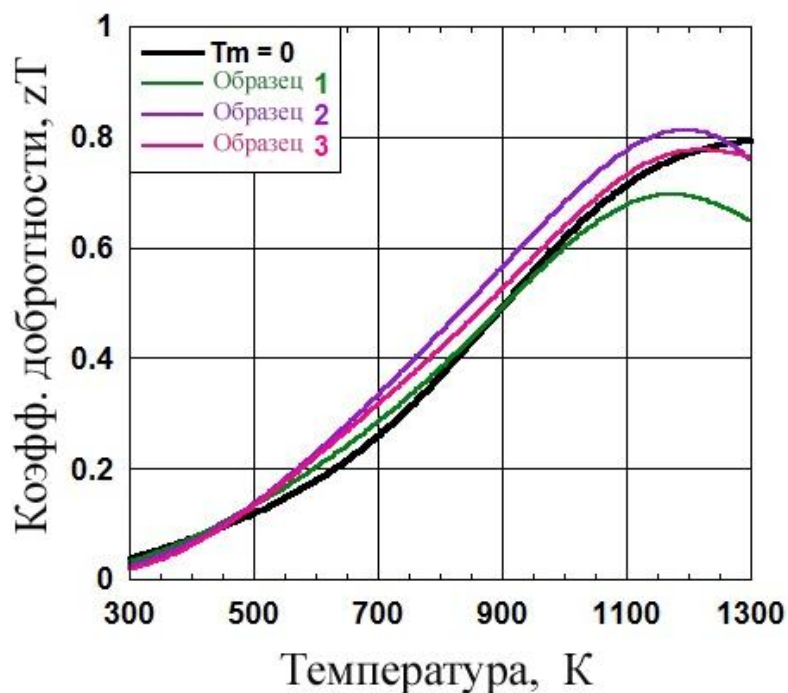
Теплопроводность твердых растворов с тулием близка к теплопроводности $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (рисунок 47).

На рисунках 48 и 49 приведены зависимости коэффициента мощности и коэффициента добротности zT от температуры.



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

Рисунок 48. Зависимость коэффициента мощности от температуры.

Рисунок 49. Зависимость коэффициента добротности zT от температуры (1- $Tm=0.3$; 2- $Tm=0.5$; 3- $Tm=0.7$).

4.4. Теплопроводность $Yb_{14}MnSb_{11-x}Te_x$.

Общая теплопроводность, χ_T , твердых растворов $Yb_{14}MnSb_{11-x}Te_x$ ($x=0$; 0.07; 0.16; 0.19) в зависимости от температуры приведены на рисунке 50.

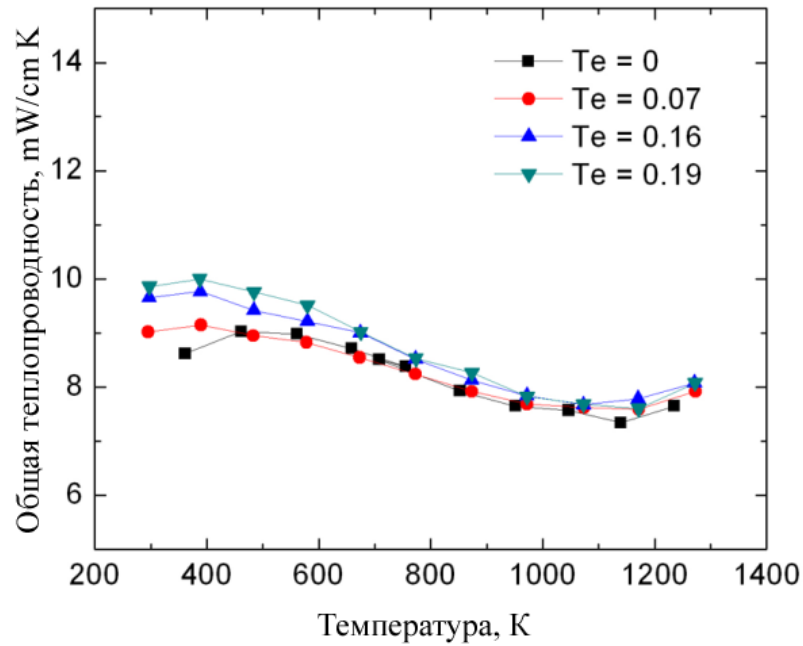


Рисунок 50. Зависимость общей теплопроводности $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ от температуры.

На рисунке 51 приведена температурная зависимость zT .

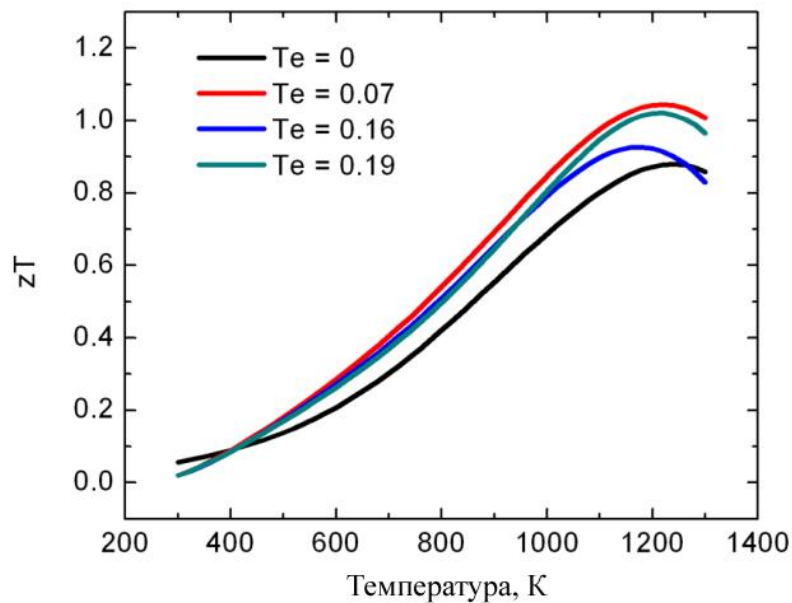


Рисунок 51. Зависимость zT $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$.

Твердые растворы $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ показали самые высокие zT . Исходный материал $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, который имеет zT равным приблизительно 0.88 при 1240 К, легированные теллуром имеют $zT=1.05$ при 1200 К, что составляет приблизительно повышение zT на 19% от исходного.

Заключение

В работе получены монокристаллы $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов с тербием, диспрозием, гольмием, эрбием, тулием, лютецием и теллуром. Синтезированные вещества охарактеризованы микронзондовым и рентгеноструктурными методами анализа. Соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ относится к фазам Цинтля и является высокотемпературным термоэлектрическим материалом. Благодаря своим свойствам фазы Цинтля изучаются как эффективные термоэлектрические материалы. Показано, что на эти соединения распространяется концепция «фононое стекло-электронный кристалл» и они сочетают хорошие электрические свойства с низкими значениями теплопроводности. Формализ Цинтля сохраняется в этом соединении: структура состоит из четырнадцати Yb^{+2} - катионов, одного $[\text{MnSb}_4]^{9-}$ тетраэдра, одного линейного Sb^{7-} полианиона и четырех Sb^{3-} анионов: $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11} = 14\text{xYb}^{+2} + 1\text{x} [\text{MnSb}_4]^{9-} + 1\text{Sb}^{7-} + 4\text{Sb}^{3-}$. Было определено, что химическим давлением можно увеличить коэффициент Зеебека, от которого зависит эффективность термоэлектрических материалов ($zT = S^2T/\rho\kappa$, где S - коэффициент Зеебека, ρ - электрическое удельное сопротивление, и κ - теплопроводность). В связи с этим было получено 32 новых твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln - Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu и $x=0.1-0.9$ и 5 типа $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ $x=0.2-0.8$. Для всех синтезированных твердых растворов определены кристаллические решетки и найдены параметры решеток. Все они кристаллизуются, также как $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, в тетрагональной структуре типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ и являются фазами Цинтля. Параметры решеток a и c при допинировании редкоземельными элементами, за исключением лютеция, увеличиваются, причем на кривой зависимости параметров решетки от состава для твердых растворов типа

$\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ для всех есть точка перелома в области $x \approx 0,5$. Для типа $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ увеличение параметров незначительны, причем количество определенного теллура с начальным меньше, что вызвано низкой растворимостью теллура в кристаллической решетке $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

Легирующее содержание Те уменьшается с увеличением расхода Те наряду с процессом выращивания кристалла.

Изучены термические и термодинамические свойства для $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и твердых растворов. Все синтезированные вещества плавятся инконгруэнтно. При допинировании редкоземельными элементами температура инконгруэнтного плавления увеличивается. При сопоставлении изменения КТР с составом можно видеть, что значения коэффициентов термического расширения для твердых растворов монотонно увеличиваются до состава $X \approx 0.5$ для всех РЗЭ за исключение тербия и по всем составам для теллура. Как коэффициенты термического расширения, температуры плавления, так и температуры Дебая свидетельствуют об изменении после состава $X \approx 0.5$ характеристик. Изучение кинетики окисления показали, что $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ характеризуется максимальным значением скорости окисления. Измеренные плотности, температуры плавления, коэффициенты термического расширения, температуры Дебая показали, что в твердых растворах типа

$\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ редкоземельные элементы заменяют в кристаллической решетке иттербий до состава $x = 0,46-0,6$. Эти данные также подтверждены зависимостью параметров решетки от состава, а также исследованием кинетики окисления и определением энтальпией растворения соответствующих твердых растворов. В твердых растворах типа

$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ теллур заменяет сурьму на $x \approx 0.12-0,22$. Для

$\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ определены магнитные, электрические, тепловые свойства. Эти исследования проведены в Калифорнийском университете, Дэвис, США. Допинирование тулием увеличило значение коэффициента Зеебека на 15%, также наблюдалось увеличение электросопротивления, но теплопроводность осталась почти такой же, как у $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$. Допинирование теллуrom оставляет коэффициент Зеебека почти таким же, как у $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, но уменьшается электросопротивление и теплопроводность, за счет этого коэффициент zT увеличивается на $\approx 20\%$ по сравнению $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и в настоящее время эти твердые растворы имеют

самые высокие коэффициенты добротности и являются перспективными высокотемпературными термоэлектрическими материалами.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены 32 твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln - Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и 5 типа $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ флукс - методом. Показано, что твердые растворы, как и соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, относятся к фазам Цинтля и для их описания можно использовать формализм Цинтля.

2. Методом рентгеноструктурного анализа и микронзондовым методом установлено, что все синтезированные вещества имеют тетрагональную структуру типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$, и показано, что редкоземельные элементы максимально $x=0.44-0.5$ входят в кристаллическую структуру $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, заменяя иттербий, и $x \approx 0.12-0.22$ теллура заменяет сурьму. Определены параметры решеток, рассчитаны рентгеновские плотности.

3. Впервые определены температуры плавления, коэффициенты термического расширения, температуры Дебая. Установлено, что полученные характеристики претерпевают излом при $x \approx 0.5$.

4. Методом термогравиметрии найдено, что окисление $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и твердых растворов подчиняется параболическому закону. Допинирование диспрозием, эрбием, тулием, лютецием и теллуром способствует уменьшению скорости окисления $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

5. Методом калориметрии растворения установлено, что при допинировании $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ редкоземельными элементами ($x=0.1$) наблюдается заметное повышение энтальпии растворения. При составе $x=0.5$ на всех кривых энтальпий растворения образцов имеется излом свойства.

6. Впервые исследованы, температурные зависимости удельного электросопротивления, термо-эдс, коэффициента Холла, измерены магнитные свойства для твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$. По результатам исследования электрофизических свойств, полученные вещества отнесены к полуметаллам или сильновырожденным полупроводникам; по

магнитным свойствам являются ферромагнетиками. Эти исследования проведены в Калифорнийском университете, Дэвис, США

7. На основании полученных данных найдено, что $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ допированные РЗЭ и теллуrom являются перспективными термоэлектрическими материалами, причем допирование теллуrom повысило коэффициент добротности термоэлектрического материала на $\approx 20\%$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Schmidt, F.A. Yttrium- antimony alloy system / F.A.Schmidt, O.D. McMasters // J.Less. Comm.Met.- 1970. - V.21. -P.415-425.
2. Abdusalyamova, M.N. Preparation and investigation of rare earth pnictides at the Institute of Chemistry of Tajik Academy of Sciences /M.N.Abdusalyamova, O.I. Rachmatov // Elements.- 1998.- V.7. - №4. -P.5-11.
3. Borseese, A. Heats of formation of yttrium – antimony alloys / A.Borseese, G.Borzone, A.Saccone, R.Ferro // J. Less. Comm. Met.- 1977. -V.52.- P.123-128.
4. Vogel, R. Uber die zustandsbilden cer-lanthan, lanthan-antimon und cer-indium / R.Vogel, H.Klose // Z. Metallkunde. -1954. -V.45. - P.633-638.
5. Gambino, R.J. Rare earth –Sb and –Bi compounds with the Gd_4Bi_3 (anti- Th_3P_4) structure / R.J. Gambino // J. Less. Comm. Met.-1967. -V.12. - P.344-352.
6. Абдусалымова, М. Н. Фазовые диаграммы и термодинамические свойства систем Ln-Sb / М. Н. Абдусалымова, О. И. Рахматов // Докл. АН РТ. - 2006. - Т.48. - №9. - С.836-843.
7. Borzone, G. Thermochemic de quilques alliages binaires des terres rares / G.Borzone, A.Borseese, R.Ferro // J. Calorim.et anal. therm.- 1978. - V.9B.- P. B17/133 -B17/140.
8. Borseese, A. Heats of formation of Ce-Sb alloys / A.Borseese, G.Borzone, D.Mazzone, R.Ferro // J. Less. Comm. Met.-1981. - V.79.- № 1.-
9. Abdusalyamova, M. N. The phase diagram of the Pr-Sb system / M. N. Abdusalyamova, N. D. Faslyeva, A.Tchuiko // J. Less. Comm.Met. -1990- V.166,. -P.229-232.
10. Borzone, G. Determination of heats of formation of praseodymium- antimonides / G.Borzone, A.Borseese, G.Zanicchi, R.Ferro // J. Ther. Anal.- 1982. - V.25.-P.433-440.

11. Кобзенко, Г.Ф. Диаграмма состояния системы Nd-Sb / Г.Ф.Кобзенко, В.Б.Черногоренко, В.П.Федорченко // Изв.АН СССР, Металлы. - 1972. - №3. - С.224-227.
12. Borseese, A. Heats of formation of neodymium – antimony alloys / A.Borseese, R. Ferro, R. Capelli, S.Delfino // J. Less. Comm. Met.-1977. - V.55. - P.77-83.
13. Sadigov, F.M. The samarium-antimony phase diagram / F.M.Sadigov, N. S.Shabguliev, K.Aliev // J. Less. Comm. Met. -1988.- V.144. – P.L5-L8.
14. Caceiamant, O. Antimony compounds of the rare earths: Heats of formation of the Sm-Sb alloys / O.Caceiamant, G.Borzzone, N., R. Ferro // Z. Metalik.- 1985. -V.76. - №3. -P.208-213.
15. Abdusalyamova, M.N. Phase equilibrium and intermediate phases in the Eu-Sb system / M.N.Abdusalyamova, I.G.Vasilieva// Solid State Chemis.- 2011.V. 184. -P.2751-2755.
16. Abdusalyamova, M.N. The alloy systems Ln-Sb / M.N.Abdusalyamova, O.R.Burnashev, K.E. Mironov // J.Less. Comm. Met. -1986. V. 125.-P.1-6.
17. Abdusalyamova, M.N. The terbium antimony alloy system / M.N. Abdusalyamova, O.R. Burnashev, K.E. Mironov // J. Less. Com. Met.- 1981. -V.71. -P.81-88.
18. Миронов, К.Е. Фазовая диаграмма системы Dy-Sb / К.Е.Миронов, М.Н.Абдусалымова, О.Р. Бурнашев // Изв.АН СССР. - 1980. - Т.16. - №11. - С.1951-1956.
19. Ferro, R. On the thermochemistry of the rare earth antimonides. The Dy-Sb system / R.Ferro, G.Borzzone, G. Cacciaman // Thermochemica Acta, - 1989.- V. 129.-P.99-113.
20. Abdusalyamova, M.N. The Ho-Sb alloy system / M.N. Abdusalyamova, O. R. Burnashev, K. E. Mironov // Jour. Less. Comm. Met. - 1981. -V.102. - P.81- 88.
21. Abdusalyamova, M. N. The investigation of phase diagrams of erbium-pnictides / M. N. Abdusalyamova // Z. Naturfors.- 2002.-V. 57a. - P.98-100.

22. Cacciaman, G. Properties of rare earth antimonides / G. Cacciaman, G. Borzone, R. Ferro // *Z. Metall.* -1996.-V. 87, - .P.562-566.
23. Abdusalyamova, M. N. Phase diagrams and thermodynamic properties of rare earth-antimony systems / M. N. Abdusalyamova // *J. Alloy.,and Compounds.*- 1993.-V. 202. – P. L15-L20.
24. Bodnar, R. E. The phase equilibrium and crystal chemistry of the intermediate phase in the ytterbium-antimony system / R. E.Bodnar, H.Steinfink // *Inorg. Chem.*- 1967. - V.6. -№2. - P.327-330.
25. Brunton, G. D. The crystal structure of ytterbium triantimonide, a low-temperature phase / G.D. Brunton, H. Steinfink // *Inorg. Chem.* – 1971.-V.10. - №10. - P.2503-2505.
26. Bodnar , R. E. Magnetic and electrical properties of some Yb-Sb phases / . R. E. Bodnar, H.Steinfink, K.S.V.Narasimhan // *J. Appl Phys.*- 1968.- V.39. - №3. - P.1485-1489.
27. Abdusalyamova, M. N. The Lu-Sb system / M.N. Abdusalyamova, N. A. Faslyeva, A. A.Eliscev // *J. Less. Comm. Met.*- 1990.-V.166. - P.229-232.
28. Ианделлии, Я. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость соединений редкоземельных металлов с P, As, Sb, Bi, S, Se, Te типа MX. – / Я. Ианделлии // В кн.: Новые исследования редкоземельных металлов - М.: Мир, 1964.-С.78-87.
29. А.с. № 82831 (СССР). Способ получения моноантимонидов редкоземельных элементов цериевой подгруппы / Абдусалямова М.Н., Рахматов О.И., Рогожина Т.П.; заявитель и обладатель патента Институт химии АН - № 82831; заяв. 15.05.1980, ДСП, 1981.
30. Stassten, W.N. The crystal structure of La_2Sb / W.N.Stassten, M.Sato, L.D. Calvert // *Acta Cryst.*- 1970. -V.B26.-P.1534-1540.
31. Wang, R. The crystal chemistry of selected AB_2 rare earth compounds selenium , tellurium and antimony / R.Wang, H.Steinfink // *Inorg. Chem.*- 1967. - V.6.- № 9. - P.1685-1692.
32. Rieger, W. Antimonides with D_{8h} and $\text{Dy}_5\text{Sn}_3\text{Cu}$ structure types / W. Rieger,

- E. Parthe // *Acta Cryst.*- 1968. - V.B24. - P.456-458.
33. Holtzderg, F. Rare earth compounds with the Th_3P_4 structure / F.Holtzderg, S. Methfessel // *J.Appl.Phys.*- 1966. - V.37. - № 3.- P.1433-1435.
 34. Taylor, J.B. Powder data for some new europium antimonides and bismutides / J.B.Taylor, L.D.Calvert, Yu.Wang // *J.Appl. Cryst.*- 1979. - V.12. - P.249-251.
 35. Eatough, N.L. High – pressure synthesis of lutetium diantimonide / N.L. Eatough, H.T.Hall // *Inorg.Chem.*- 1970.- V.9. - № 2.- P.416-417.
 36. Jonson, Q. The crystal structure of high-pressure synthesized holmium Diantimonide / Q. Jonson // *Inorg. Chem.*- 1971. - V.10. - № 9. - P.2089-2090.
 37. Eatough, N.L. High-pressure synthesis of rare earth diantimonides / N.L. Eatough, H.T.Hall // *Inorg.Chem.*- 1969. - V.8.- № 7. - P.1439-1445.
 38. Wang ,Y. Is there on oxygen atom in La_2Sb / Y.Wang, L.D.Calvert, J.B. Taylor // *Acta Cryst.*- 1980.- V.B36.-P.220-221.
 39. Chapuis, G. The crystal structure and some properties of Eu_2Sb_3 / G.Chapuis, F.Hulliger, R.Schmelczer // *J.Sol.State Chem.*- 1980.- V.31.- P.59-67.
 40. Clark, H.L. The crystal structure of $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$ / H.L.Clark, H.D.Simpson, H. Steinfink // *Inorg. Chem.*- 1970. - V.9.- № 8.-P.1962-1964.
 41. Kohori, Y. Sb NQR study of superconducting YbSb_2 / Y. Kohori , T. Kohara, N.Sato // *Physica* - 2003.-V12. – P. 579-580.
 42. Antonov, V.N. Electronic structure of mixed-valence and charge-ordered Sm and Eu pnictides and chalcogenides / V.N. Antonov, B.N. Harmon, A.N. Yaresko // *Physical Review*-2005. -B72. - P85-119
 43. Makoto, Yoshida. Observation of Doppler-shifted cyclotron resonance in LaSb / Makoto Yoshida, Keiichi Koyama, Makoto Shirakawa // *Physical Review*.- 2002.- V. B66.-P. 233107.
 44. Makoto, Yoshida. Cyclotron resonance in rare-earth monopnictides / Makoto Yoshida, Keiichi Koyama // *Physical Review*.- 2005.- V. B71.-P. 075102.
 45. Goodrich, R.G. De Haas-van Alphen measurements of the electronic structure

- of LnSb_2 / R.G. Goodrich, D. Browne, R. Kurtz // *Physical Review*. – 2004.- B69.-P. 125114.
46. Young, D.P. High magnetic field sensor using LnSb_2 / D.P. Young, R.G. Goodrich, J.F. DiTusa // *Applied Physics Letters*. -2003. -V. 82.- P21-26.
47. Shalabh, Gupta . R_5Pn_3 -type Phases of the Heavier Trivalent Rare-Earth-Metal Pnictides (Pn=Sb,Bi): New Phase Transitions for Er_5Sb_3 and Tm_5Sb_3 / Shalabh Gupta, E. Alejandro Leon-Escamilla, Fei Wang // *Inorg.Chemist.*- 2008.-V.48.-P.4362-4371.
48. Бандуркин, Г.А. Интегральные кристаллохимические свойства соединений редкоземельных элементов.- В кн: Физические методы исследования неорганических материалов / Г.А.Бандуркин, Е.Ф.Джуринский, И.В. Тананаев. - М.,1981. - С.93-96.
49. Джуринский, Б.Ф. Периодичность свойств лантаноидов и неорганические материалы / Б.Ф.Джуринский, Г.А.Бандуркин // *Изв. АН СССР, Неорган. Мат.*- 1979. -Т.15. - №6. - С.1024-1027.
50. Бандуркин, Г.А. О закономерностях в структурных свойствах соединений редкоземельных элементов в связи со строением их атомов / Г.А. Бандуркин, Б.Ф.Джуринский // *Докл. АН СССР*- 1966. - Т.168. - №6.- С.1315-1318.
51. Джуринский, Б.Ф. Периодичность свойств редкоземельных элементов / Б.Ф. Джуринский // *Журнал неорг. хим.*- 1980. - Т.25.- вып.1. - С.79-86.
52. Kaularich, S.M. Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions / Kaularich, S.M. - Ed., VCH Publishers: - New York, - 1996.-178p.
53. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / У.Пирсон. - М.: Изд-во «Мир», 1977.- Т.1.- С.243.
54. Nesper, R.. Structure and chemical bonding in Zintl phases containing Lithium / R. Nesper // *Solid State Chem.* -1999. - V.20. - P.1.
55. Klemm, W. Metalloids and their compounds with the alkali metals / W.Klemm // *Proc.Chem.Soc. London*- 1959. -P.32

56. Ric efficientden Strukturen vom Types des β -Messings // Z. Phys.Chem.-1932.
- B.16.b. - S.195
57. Zhao J.T. Square pyramidal clusters in La_3In_5 and Y_3In_5 . La_3In_5 as a metal Zintl Phase / J.T.Zhao, J.D.Corbett // Inorg.Chem.-1995.- V.34.- P.378
58. Kuromoto, T.Y. Border Zintl-phases with transition metals / T.Y.Kuromoto, S.M.Kauzlarich, D.J.Webb // Chem.Mater.-1992. - V.4. - P.435.
59. Lavis, F. Eduard Zintls ar beuten uber die chemie und Struktur von Legierungen / F.Lavis // Naturwissenschaften.- 1941. - V.29(17). - P.244.
60. Brown, Shawna R. High-temperature thermoelectric studies of $\text{A}_{11}\text{Sb}_{10}$ (A=Yb,Ca) / Shawna R. Brown, Susan M. Kauzlarich, Franck Gascoin. // Journal of Solid State Chemistry.- 2007. -V.180- P.1414-1420.
61. Corbett, J.D. Synthesis compound $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ / J.D.Corbett. // Chem.Rev.- 1985. - V.85. - P.383.
62. Bley, R.A. Zintl precursor / R.A.Bley, S.M.Kauzlarich // J.Amer.Chem.- 1996. - V.118. - P.12461.
63. Kauzlarich, S.M. Preparation and structure of a new ternary transition-metal Zintl compound containing high spin $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Bi}_4$ tetrahedra / S.M.Kauzlarich, T.Y.Kuromoto, M.M.Olmstead // J.Amer.Chem.Soc.-1989.- V.111. - P.8041.
64. Kuromoto, T.Y. A Novel ferromagnet: $\text{Ca}_{14}\text{MnBi}_{11}$ / T.Y.Kuromoto, S.M. Kauzlarich, D.J.Webb // Mol.Cryst.Liq.Cryst.-1990. - V.181.- P.349.
65. Siemens, D.P. Specific heat of the ternary Zintl compounds ($\text{Sr}_{14}\text{MnBi}_{11}$, $\text{Ba}_{14}\text{MnBi}_{11}$) / D.P.Siemens, J.D.Castillo, W.Poster // Sol.State Comm.-,1992. - V.84. - No.11. - P.1029.
66. Rehr A. Structure and properties of the transition-metal Zintl compounds $\text{A}_{14}\text{MnPn}_{11}$ (A= Ca, Sr, Ba; Pn=As, Sb) / A.Rehr, T.Y.Kuromoto, S.M. Kauzlarich // Chem.Mater.- 1994. - V.6. - P.93.
67. Block, S.L. Synthesis, structure and properties of $\text{A}_{14}\text{AlSb}_{11}$ (A=Ca, Sr,Ba) / S.L.Block, J.Weston, S.M.Kauzlarich // J.Sol.State Chemist.- 1993. - V.107. - P.513.
68. Young, D.M. Exploring the limits of the Zintl Concept for the $\text{A}_{14}\text{MPn}_{11}$ (A=

- Ca,Sr; M=Zn, Cd) / D.M.Young, M.M.Olmstead, S.M.Kauzlarich
// Chem. Mater.- 1995.- V.7.- P.93.
69. Broks, C.I. Synthesis, structure and properties of $A_{14}AlSb_{11}$ (A= Ca, Sr, Ba) / C.I.Broks, L.J.Weston, S.M.Kauzlarich // J.Solid State Chemis.- 1993. - V.107. - P.513.
70. 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 // Chem.Mater.- 1998.- V.10.- P.3583.
71. Brown, S.R. “ $Yb_{14}MnSb_{11}$ ” – new high efficiency thermoelectric materials for power generation / S.R.Brown, S.M.Kauzlarich,F.Gascoin. // Chemical Mater.- 2006. - V.16.- P.1873.
72. 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.
73. Patent USANumber 20120091404, 2012: Zintl phases for thermoelectric applications / G.J.Snydo, E.S.Toberer, A.Zitalkink.
74. Susan, M. Kauzlarich . Zintl phases for thermoelectric devices / Susan M. Kauzlarich, Shawna R., G. Jeffrey Snyderb // Dalton Trans.- 2007.- V.12.-P. 2099–2107.
75. Aaron, P. Holm. XMCD Characterization of the Ferromagnetic State of $Yb_{14}MnSb_{11}$ / Aaron P. Holm, Susan M. Kauzlarich // J. Am. Chem. Soc.- 2002.- Vol.124.- № 33. - P.9894-9898.
76. Aaron, P. Holm . X-ray photoelectron spectroscopy studies of $Yb_{14}MnSb_{11}$ and $Yb_{14}ZnSb_{11}$ / Aaron P. Holm, Tadashi C. Ozawa, Susan M. Kauzlarich // J. Solid State Chem.- 2005-V.178.- P. 262-269.
77. Srinath, S. Observation of a New Magnetic Anomaly below the Ferromagnetic Curie Temperature in $Yb_{14}MnSb_{11}$ / S. Srinath, P. Poddar, H. Srikanth // Physical Review Letters.-2005.-V.95.-P.227205.
78. Susan, M. Kauzlarich. A Rational Approach to Solid State Synthesis – The Zintl Concept / Susan M. Kauzlarich // Inorg. Chem. -1990.-Vol.10. - P.75-88.

79. Julia, Y. Chan. Structure and Ferromagnetism of the Rare-Earth Zintl Compounds: $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ and $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / Julia Y. Chan, Marilyn M. Olmstead, Susan M. Kauzlarich // Chem. Mater.- 1998. - V.10. - P. 3583-3588.
80. Fisher, I.R. Thermodynamic and transport properties of single-crystal $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / I.R. Fisher, T.A. Wiener, S.L. Budko, P.C. // Physical Review.- 1999.-V B58,P.754
81. Ioffe, A.F. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling / A.F. Ioffe // Info Search Lid. London-1957.
82. Goldshmid, H.J. Electronic Refrigeration materials / H.J.Goldshmid // Pion Lid. London-1986.
83. Шевельков, А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А.В.Шевельков // Успехи химии- 2088. - Т.77. - №1. - С.3.
84. Slac, G.A. In CRC Handbook of Thermoelectrics / G.A.Slac // Ed.:D.M. Rowe. Chemical Rubber, Boca Raton (FL)- 1995. - P.407.
85. Toberer, E.S. High thermoelectric efficiency in lanthanum doped $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / E.S.Toberer, G.J.Shyder, S, S.M.Kauzlarich // Appl.Phys.lett.- 2008. - V.93. - P.062110.
86. Sales, B. C. Kondo lattice behavior in the ordered dilute magnetic semiconductor $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$ / B. C. Sales, P. Khalifah, T. P. Enck. // Physical Review -2005-B 72-P.205-207.
87. Julia, Y. Chan. Synthesis , magnetic properties, and colossal magnetoresistance of $\text{Eu}_{13,97}\text{Gd}_{0,03}\text{MnSb}_{11}$ / Julia Y. Chan , Susan M.Kauzlarich, Peter Klavins.// Physical Review -2000-BV.61.-P.980
88. Toberer, E.S. Traversing the metal- insulator in Zintl phase: rational enhancement of thermoelectric efficiency in $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{Sb}_{11}$ / E.S.Toberer, C.A.Cox, S.M.Kauzlarich// Advanced Funational Materials- 2008. – V.18. - P.2785.
89. 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, S.M.Kauzlarich // Dalton transactions- 2010. - V.39. - P.1055.

90. Bley, R.A. Zintl precursor / R.A.Bley, S.M.Kauzlarich // J.Amer.Chem- 1996. -V.118. - P.12461.
91. Kauzlarich, Susan M. Transition Metal Zintl Compounds / Susan M. Kauzlarich - Structure and bonding of Zintl phases and ions Eds.VCH Publishus, New York, - 1996.-Chapter 6.
92. Charles, L. O'Connor.Synthesis and Characterization of Intermetallic Materials using Zintl Phases as Precursors / Charles L. O'Connor, Lin-Seung Lung, Lian H. Zhang // In book: Structure and bonding of Zintl phases and ions, Eds.VCH Publishus, New York, - 1996- Chapter 7.
93. Kauzlarich, Susan M. Exploitation of Zintl Phases in the Pursuit of Novel Magnetic and Electronic Materials / Susan M. Kauzlarich, Julia Y. Chan, Boyd R. Taylor // In book:Structure and bonding of Zintl phases and ions- Eds.VCH Publishus, New York, - 1996.- Chapter 2.
94. Kim, H. Structure, magnetism and magnetoresistance of the rare earth transition metal compounds $\text{Eu}_{13}\text{AMnPn}_{11}$ (A=Ca, Sr, Ba and Yb) / H.Kim, P.Klavins, S.M.Kauzlarich // Chem.Mater.-2002.- V.14. - P.2308.
95. Шевельков, А.В. Создание термоэлектрических материалов на основе супермолекулярных клатратов / А.В.Шевельков // Вестник московского унта, сер.3. – Химия. - 2003. - Т..44. - №3. - С.163.
96. 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 // Физика и техника полупроводников, 2011. - Т.45. - вып.11. С.1454.
97. 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.
98. Yu¹, 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 // J. Appl. Phys.- 2008.- V. 104-P. 013705.

99. Uvarov, Catherine Amanda Cox. Synthesis and Characterization of Solid- Solution Zintl Phases for Thermoelectric Applications / Uvarov, Catherine Amanda Cox, Ph.D.- University of California, Davis, USA - 2011. – 175P.
100. Yi, T. Phase characterization, thermal stability, high-temperature transport properties, and electronic structure of rare-earth Zintl phosphides $\text{Eu}_2\text{M}_2\text{P}_4$ ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}$) / T.Yi, G. Zhang, S.M. Kauzlarich S.M. // *Inorg Chem.* -2013.— V.52(7)- P. 3787-3794
101. Abdusalyamova, M.N. Synthesis, growth and investigation of the physical-chemical properties of single crystals of TmSb, TmTe and their solid solutions $\text{TbSb}_{1-x}\text{Te}_x$ / M.N.Abdusalyamova, A.G.Chuiko, I.A.Smirnov // *J. Alloys and Compon.*- 1994. - V.205. - P.107.
102. Абдусалымова, М.Н. Термическое расширение TmSb, TmTe и его твердых растворов $\text{TmSb}_{1-x}\text{Te}_x$ / М.Н.Абдусалымова, О.И.Рахматов // *Теплофизика высоких температур*- 2002.- Т.40. - №4. - С.683
103. Kauzlarich, S.M. In Chemistry: Structure and bonding of Zintl phases and ions / S.M.Kauzlarich -Eds.VCH Publishers, New York, - 1996. – P.245.
104. Шатрук, М.М. Новая фаза Цинтля $\text{Sn}_{10}\text{In}_{14}\text{P}_{22}\text{I}_8$ со структурой клатрата-1: направленный синтез и строение / М.М.Шатрук, К.А.Ковнир, А.А. Шевельков// *Журн.Неорган.Хим.*- 2000. - Т.45. - С.203.
105. Tritt, T.M. Thermoelectric Materials 1998s. The Next Generation Materials for Small-Scale Refrigeration and Power applications / T.M.Tritt, M.G. Kanatzidis, G.D.Mahan // *Eds.Mater.Res.Soc.Symp. Proc*- 1998. - P.545
106. Chung, D.Y. High thermopower and low thermal conductivity in semiconducting ternary K-Bi-Se compounds. Synthesis and properties of $\beta\text{-K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ and $\text{K}_{2.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Se}_{14}$ / D.Y.Chung, K.S.Choi, L.Iordanidis// *Chem.Mater.*- 1997. - v.9. - P.3060.
107. Larson, P. Electron structure of CsBi_4Te_6 : a high-performance thermoelectric at low temperatures / P.Larson, S.D.Mahanti, D.Y.Chung // *Phys. Rev.*- 2002.- V.B65.- P.45205.

108. Gambino, R.J. Anomalously large thermoelectric cooling figure of merit in the Kondo systems CePd_3 and CeI_3 / R.J.Gambino, W.d.Grobman, A.M.Toxen // *Appl. Phys. Letter.*- 1973. - V.22. - P.506.
109. Gordon, R.A. Crystal structure and physical properties of $\text{Ce}_3\text{Pd}_6\text{Sb}_5$ / R.A.Gordon, F.J.Disalvo, R. Pottgen // *J.Alloys and Compoun.*-1995. - V.228. -P.16.
- 110.Liu,J The isothermal section of the Dy-Fe-Sb ternary system at 773K/ J.Liu, B.Zong, X.Wang // *J. Alloys and Compoun.* -2009, - V.468.- P.103.
111. Nasir, N. Phase equilibrium in systems Ce-M-Sb (M= Si, Ge, Sn) and superstructure $\text{Ce}_{12}\text{Ge}_{9-x}\text{Sb}_{23+x}$ ($x=3,8\pm 0,1$) / N.Nasir, A.Grytsiv, A.Saccone // *J.Solid State Chemistry.*- 2009. -V.182. - P.645.
112. Xa, S. Synthesis, crystal structures, magnetic and electric transport properties of $\text{Eu}_{11}\text{InSb}_9$ and $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ / S.Xa, J.Hullmann, S.Bobev// *Solid State Chemistry.*- 2007. - V.180. - P.2088.
113. 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, S.M.Kauzlarich // *Inorganic Chemistry*- 2004.-V.43. - P.5044.
114. Шатрук, М.М. Синтез и кристаллическая структура новых пниктид-галогенидов металлов, построенных по типу гость-хозяин: диссертация канд.хим. наук, 02.00.01 / М. М. Шатрук. - М., - 2000. - 135 С.
115. Уэллс, А. Структурная неорганическая химия / А.Уэллс // М.: Мир,1987.
116. Ковнир, К.А. Синтез, строение и свойства поликатионных клатратов на основе олова и германия- перспективных термоэлектриков. диссертация кан. хим.наук, 02.00.01 / К.А.Ковнир. - М., - 2004. - 187 с.
117. Waibel, M. $\text{NaRb}_7(\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x)_2$ – Soluble Zintl Phases Containing Heteroatomic Tetrahedral $[\text{Si}_{4-x}\text{Ge}_x]^{4-}$ Clusters / M. Waibel, O. Pecher, B. Mausolf // *Eur. J. Inorg. Chem.*-2013.- V.32.- P 5541- 5546.

118. Pecher, O. The Zintl Phase Cs_7NaSi_8 – From NMR Signal Line Shape Analysis and Quantum Mechanical Calculations to Chemical Bonding / O. Pecher, M. Esters, F. Haarmann // *Z. anorg. allg. Chem.*- 2014.-V. 64(11). –P.2169-2176.
119. Goebel, T. Synthesis, Crystal Structure and Chemical Bonding of the Zintl Phase Rb_7NaSi_8 / T. Goebel, Yu. Prots, F. Haarmann // *Z. anorg. allg. Chem.*- 2011.-V. 637. -P 1982-1991.
120. 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 // *J. Solid State Chem.* -2004.- V. 177. – P.3545.
121. Bobev, S. Synthesis, Structure and Properties of the New Rare-Earth Zintl Phase $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ / S. Bobev, V. Fritsch, S. M. Kauzlarich // *J. Solid State Chem.* -2005.- V.178. - P. 1071.
122. Ernet, U. Magnetic Hyperfine Interactions in the Zintl Phase EuZnSn / U. Ernet, R. Müllmann, B. D. Mosel // *J. Mater. Chem.*- 1997.-V. 7 – P.255-257.
123. Czekalla, R. The Rare Earth Carbides R_4C_5 with R = Y, Gd, Tb, Dy, and Ho. / R. Czekalla, Th. Hüfken, W. Jeitschko // *J. Solid State Chem.*- 1997.- V.132- P. 294-299.
124. Elizabeth M. Seibel . Gold–Gold Bonding: The Key to Stabilizing the 19-Electron Ternary Phases LnAuSb (Ln = La–Nd and Sm) / Elizabeth M. Seibel, Leslie M. Schoop, Weiwei Xie // " *J. Am. Chem. Soc.* -2015, -V.137. - P. 1282.
125. Kazem, Nasrin . High-Temperature Thermoelectric Properties of the Solid–Solution Zintl Phase $\text{Eu}_{11}\text{Cd}_6\text{Sb}_{12-x}\text{As}_x$ ($x < 3$) / Nasrin Kazem, Weiwei Xie, Susan M. Kauzlarich // *Chem. Mater.* – 2014.- V.26. - P. 1393.
126. 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 / Yufei Hu , Jian Wang, Susan M. Kauzlarich // *Chem. Mater.*- 2015.-V. 27 (1). – P.343–351.

127. 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 // *J. Solid State Chem.* -2004.- V.177.- P. 3545.
128. Ernet, U. Magnetic Hyperfine Interactions in the Zintl Phase EuZnSn / U. Ernet, R. Müllmann, B. D. Mosel // *J. Mater. Chem.* -1997.-V.7. –P. 255-257.
129. Pecher, O. Looking Into Intermetallic Phases / O. Pecher, F. Haarmann // *Nachr. Chem.*- 2013. – V.61. – P.1018-1021.
130. Bräunling, D. Synthesis, Crystal Structure and Li Motion of Li_8SeN_2 and Li_8TeN_2 / D. Bräunling, O. Pecher, D. M. Trots // *Z. anorg. allg. Chem.*- 2010. – V.636. – P. 936-946.
131. 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 // *Chem. Mater.*-1999. –V.11. – P. 3154-3159.
132. 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.
133. Gordon, R. A. Substitution in Ce_2TSi_3 Intermetallic Compositions with $\text{T} = (\text{Cr, Mn, Fe, Co, or Ni})_x (\text{Pd or Au})_{1-x}$ / R. A. Gordon, C. J. Warren, M. G. Alexander // *J. Alloys Compoun.* -1997- . V.248.– P.24-32.
134. Yan, Y.G. Structures and thermoelectric properties of double-filled $(\text{Ca}_x \text{Ce}_{1-x}) \text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites / Y.G. Yan, W. Wong-Ng, L. Li // *J. Solid State Chem.*-2014. – V.218. – P.221.
135. Bergstrom, Richard . Morphotropic Phase Boundaries in Ferromagnets: $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ Alloys / Manfred Wuttig, James Cullen, Peter Zavalij // *J.Phys. Rev. Lett.* – 2013- V.111. –P. 017203.
136. Merkens, C. Crystal-to-Crystal Transformations in a Seven-Coordinated Scandium Complex / C. Merkens, O. Pecher, F. Steuber // *Z. anorg. allg. Chem.*- 2013. - V.639(2). - P.340-346.

137. Goebel, T. The Silicides M_4Si_4 with $M = Na, K, Rb, Cs$ and Ba_2Si_4 – NMR Spectroscopy and Quantum Mechanical Calculations / T. Goebel, O. Pecher, F. Haarmann // *Z. anorg. allg. Chem.*- 2012. – V. 638(10). – P.1437-1445.
138. Peters, V. $Ba_{21}Al_{40}$ investigated by NMR and quantum mechanical calculations / V. Peters, O. Pecher, F. Haarmann // *Z. anorg. allg. Chem.*- 2014. - V. 640 (11). - P. 2362.
139. Peters, V. $Ca_{21}Al_{40}$ investigated by NMR and quantum mechanical calculations / V. Peters, O. Pecher, B. F. Haarmann. // *Z. anorg. allg. Chem.* -2014. – V. 640 (11). – P. 2367.
140. Pecher, O. $Sr_{1-x}Ba_xGa_2$: NMR Spectroscopy / O. Pecher, F. Haarmann // *Z. anorg. allg. Chem.*- 2010. - V.636(11). - P. 2089.
141. Pecher, O. The Ga-Rich Part of the Phase Diagram Ca–Ga / O. Pecher, H. Borrmann, F. Haarmann // *Z. Kristallogr.*- 2009. – v.29. – P. 32.
142. Глазов, В.М. Жидкие полупроводники / В.М. Глазов, Н.Н. Глаголева, С.Н. Чижевская. М.: Наука, 1967.- 244 с.
143. Gibner, J. Thermic analysis / J. Gibner, I.Vasilyeva // *J. Therm.Anal.*-1998- - V.53 - P.151.
144. Vasilyeva, I. The arrangement for thermic analysis / I. Vasilyeva, R. Nikolaev // *J. Alloy and Compoun.*- 2008.-V.452-P.94.
145. Лепинских, Б.М. / Лепинских Б.М., Киселев В.И. // *Изв.АН СССР. Металлы*, 1974. - №5. - с.51-54.
146. JADE, I. / *Materials Data* // I.JADE , 6.1; Livermore.- Ca. - 2003.
147. Inorganic Crystal Structure Database. National Institute of Standards and Technology: 2004. - v.1.3.3.
148. Пупликова, О.И. Калориметрическое определение стандартной энтальпии образования иодата цезия / О.И.Пупликова, В.П.Глыбин, Г.Д.Полешко // *Ж.Неорган.Химии*- 1978. - Т.23. - Вып.12.- С.3378.
149. Мищенко, К.П. Хлористый калий как калориметрический эталон / К.П.Мищенко, Ю.Я.Каганович // *Ж.Прикладной химии*- 1949. - Т.22. - Вып. 10. - С.1078

150. Мищенко, К.П. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов / К.П.Мищенко, Г.М.Полторацкий. - Л.: - 1968.- 36 С.
151. Попов, М.М. Термометрия и калориметрия / М.М.Попов – М.: Изд-во МГУ, 1954. – 340 С.
152. Хоммингер, В. Калориметрия. Теория и практика / В.Хоммингер, Г.Хоне – М.: - Химия, 1989. - 176 С.
153. Скуратов, С.М. Термохимия / С.М.Скуратов, В.П.Колесов, А.Ф. Воробьева. – М.: Изд-во МГУ, 1964. -ч.1. - с.231.
154. Сирота, Н.Н. Характеристические температуры Mg_2Si , Mg_2Sn и Si .-В кн.: Физический и физико-химический анализ / Н.Н.Сирота, С.Н. Чижевская. - М: 1957. - С.185-187.
155. Францевич, И.Н. Упругие постоянные металлов и сплавов. –В книге: Вопросы порошковой металлургии / И.Н.Францевич.- Киев,1956. - с.30-41.
156. Абдусалямова, М.Н. Изучение кинетики окисления $Yb_{14}MnSb_{11}$ и его твердых растворов $Yb_{14}MnSb_{11-x}Te_x$ / М.Н.Абдусалямова, Ф.А.Махмудов, Б.Б.Эшов // Докл. АН РТ.- 2011. - Т.54. - №6. - С.481-484.
157. Uvarov, С.А. The effect of Tm substitution on the thermoelectric performance of $Yb_{14}MnSb_{11}$ / Catherine A. Uvarov, M.Abdusalyamova, F.A.Makhmudov // Science of Advance Materials.-2011. - V.3. - P.652-658.
158. Абдусалямова, М. Н. Некоторые физико-химические свойства $Yb_{14}MnSb_{11}$ и его твердых растворов с теллуром типа $Yb_{14}MnSb_{11-x}Te_x$ / М. Н. Абдусалямова, Х.Кабгов , Ф.А.Махмудов // Докл. АН РТ.- 2011. - Т.54. - №11. - С.922-925.
159. Yi, Tanghong . Magnetic and transport properties of Te doped $Yb_{14}MnSb_{11}$ / Tanghong Yi, M. N. Abdusalyamova, F.A.Makhmudov // J. of Materials Chemist.- 2012. – V.22. – P.14378-14384.
160. Абдусалямова, М.Н. Некоторые физико-химические свойства $Yb_{14}MnSb_{11}$ и его твёрдых растворов с тербием типа $Yb_{14-x}Tb_xMnSb_{11}$ /

М.Н.Абдусалямова, Ф.А.Махмудов, Х.Б.Кабгов // Докл. АН РТ.- 2012.- Т.55. - №12. - С.989-992.

161. Бадалов, А. Термические характеристики интерметаллидов систем сурьма-лантаноиды и сурьма-марганец-лантаноиды / А. Бадалов, М.Н. Абдусалямова, Ф.А.Махмудов // Известия Академии Наук Республики Таджикистан- 2014. - №2(155). - С.54-57.
162. 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, 6-11 октября 2014г. - Душанбе, Таджикистан.
163. 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 девятая Международная теплофизическая школа, 6-11 октября 2014г.- Душанбе, Таджикистан.
164. Абдусалямова, М.Н. Закономерности в изменениях температуры плавления интерметаллидов систем лантаноиды – сурьма / М.Н Абдусалямова, Ф.А.Махмудов, С.Т.Рустамов // Вестник ТТУ.- 2012. - №3 (19). - С.26-30.
165. Абдусалямова, М.Н. Термодинамика процесса растворения сплавов системы антимонид – лантаноиды / М.Н. Абдусалямова, Ф.А.Махмудов, А.Бадалов // Вестник ТТУ.- 2012. - №3(19). - С.151-153.

