

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

На правах рукописи

УДК: 546.65:669.018

БАДАЛОВА Мамлакат Абдулхайровна

**ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ**

$\text{Ln} - \text{Sb}$, $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ ($\text{Ln} - \text{La}$, Nd и Sm)

И МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИХ ИЗМЕНЕНИЯ

05.02.01 – материаловедение (в электротехнике)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,

заслуженный деятель науки и техники

Республики Таджикистан

Абдусалямова Махсуда Негматуллаевна

Душанбе – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ ЛАНТАНИДЫ – СУРЬМА (обзор литературы).....	11
1.1. Диаграммы состояния двойных систем Ln - Sb, где Ln –лантаниды цериевой подгруппы	11
1.2. Электронное строение атомов и их влияние на свойства интерметаллических соединений систем Ln - Sb	16
1.3. Термохимические характеристики интерметаллидов систем Ln - Sb, где Ln –лантаниды цериевой подгруппы.....	19
1.4. Кристаллохимия интерметаллических соединений систем Ln- Sb, где Ln –лантаниды цериевой подгруппы и иттербия.....	20
1.5. Фазы Цинтля	23
1.6. Термоэлектрические материалы.....	27
1.7. Заключение по литературному обзору и постановке задачи.....	30
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ - ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЁТНЫЕ.....	32
2.1. Выращивание монокристаллов.....	32
2.2. Микронзондовый анализ кристаллов.....	33
2.3. Метод исследования термического расширения образцов.....	34
2.4. Метод термического анализа	35
2.5. Исследование кинетики окисления твёрдых растворов.....	39
2.6. Метод калориметрии растворения и методика проведения калориметрических опытов.....	40
2.7. Рентгеноструктурный метод анализа.....	42

2.8. Полуэмпирические и расчётные методы определения термических и термодинамических характеристик интерметаллидов.....	43
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln- La, Nd и Sm) И ИХ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ.....	46
3.1. Получение и выращивание монокристаллов.....	46
3.2. Определение состава и структуры сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$	48
3.3. Определение состава и структуры сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$	51
3.4. Установление состава и структуры твёрдых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{MnSb}_{11}$	61
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИПА $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$ (Ln-La, Nd и Sm).....	67
4.1. Изучение термической устойчивости твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln – La, Nd и Sm).....	67
4.2. Термическое расширение твердых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$	69
4.3. Кинетика процесса окисления твердых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln-La, Nd и Sm.....	73
4.4. Энтальпия растворения состава $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и твердых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln-La, Nd и Sm.....	78
ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИЯХ ТЕРМИЧЕСКИХ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАНТАНИДОВ, ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ Ln – Sb И ИХ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	81
5.1. Термические характеристики лантанидов.....	81
5.2. Математическое моделирование закономерности изменения термических и термодинамических характеристик лантанидов.....	85
5.3. Определение и/или уточнение термохимических характеристик интерметаллидов систем Ln- Sb.....	95
5.4. Математическое моделирование закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем Ln - Sb.....	98

5.5. Математическое моделирование закономерности изменения энтальпии плавления интерметаллидов систем Ln - Sb	105
ВЫВОДЫ	115
ЛИТЕРАТУРА	117
ПРИЛОЖЕНИЕ	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Интерес исследователей и практиков к металлическим системам с участием лантанидов обусловлен проявлением ими особых прикладных свойств, важных для современных отраслей промышленности. Лантаниды и их соединения находят широкое применение в авиационно-космической технике, в атомной энергетике для повышения безопасности работы канальных реакторов большой мощности путём уменьшения парового коэффициента реактивности и достижения более глубокого выгорания топлива. Соединения лантанидов успешно применяются в оптико-волоконной и лазерной технике для усиления волн и его передачи на большие расстояния, для изготовления сердечников сверхпроводящих электромагнитов, соединения лантанидов применяется для изготовления специальных стекол поглощающие инфракрасных лучей, для изготовления керамики с превосходными технологическими характеристиками.

Поликомпонентные - двойные и тройные металлические системы, в частности лантанидов с сурьмой и марганцем, многие из которых являются фазами Цинтля, проявляют хорошие термоэлектрические свойства. Для термоэлектрических материалов фаз Цинтля важными функциональными характеристиками являются их термическая стабильность и термодинамические свойства, которые и определяют актуальность темы диссертационной работы.

Диссертация посвящена поиску новых термоэлектрических материалов фаз Цинтля – разработке оптимальных условий получения, установлению состава, структуры соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (где лантаниды Ln - La, Nd и Sm). Также проведено исследование физико-химических свойств – термической и коррозионной устойчивости, термодинамических характеристик сплавов, установлена и смоделирована закономерность их изменения.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель работы. Синтез, выращивание монокристаллов и изучение физико-химических свойств новых термоэлектрических материалов на основе фаз Цинтля систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln - La, Nd и Sm).

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

- разработка оптимальных условий синтеза монокристаллов систем, определение их состава и структуры;
- исследование физико-химических свойств монокристаллов – термическая устойчивость, термическое расширение, кинетика процесса окисления и энтальпия растворения;
- определение и уточнение термических и термодинамических характеристик лантанидов и интерметаллидов (ИМ) систем Ln-Sb, установление закономерности изменения свойств и их моделирование.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

- особенности процесса синтеза и выращивания кристаллов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln - La, Nd и Sm);
- результаты микронзондового и рентгеноструктурного анализа образцов, тип и параметры кристаллической решетки;
- особенности процесса плавления, термического расширения; температуры Дебая сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln - La, Nd и Sm);
- кинетика и энергия активации процесса окисления твердых растворов;
- энтальпия растворения сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln - La, Nd и Sm);
- термохимические характеристики лантанидов и ИМ систем Ln – Sb и математические модели закономерности их изменения.

Научная новизна диссертации:

1. Впервые получены 20 твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln-La, Nd и Sm). Кристаллы имеют тетрагональную структуру. Установлено, что допант входит в кристаллическую структуру $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ при $x \approx 0.4 - 0.50$.

2. Особенности процесса плавления кристаллов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ и температура их плавления.
3. Определены коэффициент термического расширения и температура Дебая твердых растворов.
4. Определены скорости окисления и кажущейся энергии активации $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln-La, Nd и Sm.
5. Определена теплота процесса растворения полученных сплавов методом калориметрии растворения.
6. Определены и/или уточнены термодинамические характеристики лантанидов и твердых растворов систем Ln-Sb. Установлены закономерности их изменения в зависимости от природы лантанидов и от состава ИМ. Проведена математическая обработка данных методом регрессионного анализа по стандартной программе Microsoft Excel.
7. Получены сведения расширяют понятия сплавов фаз Цинтля, которые являются звеном между интерметаллидами и ионными соединениями.

Практическая значимость работы. Интерес к термоэлектрическим материалам нового поколения связан с генерацией электрического тока из паразитического тепла, прямого преобразования теплового излучения солнца в электроэнергию, с криогенным бескомпрессорным охлаждением;

В лаборатории Jet Propulsion laboratory проводятся исследования полученных материалов для создания электрических генераторов (Калифорнийский университет, Дэвис, США).

Сведения о физико-химических свойствах полученных сплавов являются справочным материалом, пополняют банк термодинамических величин новыми данными по фазам Цинтля и использованы в учебном процессе для студентов химико-технологических, металлургических, энергетических и машиностроительных специальностей (подтверждено актом внедрения).

Математические модели, устанавливающие закономерности изменения термохимических характеристик сплавов фаз Цинтля создают основу для получения материалов с заданными, «запрограммированными» свойствами.

Степень разработанности работы. Большой вклад в получение, изучение строения и свойств фаз Цинтля внесли учёные E. Zintl, A. Borsese, G. Borzone, A. Saccone, R. Ferro, R. Vogel, R.J. Gambino, S.M. Kaularich, S.R. Brown, У. Пирсон, R. Nesper, F. Lavis, К.Е. Миронов, М.Н. Абдусалымова, О.Р. Бурнашев, R. E. Vodnar, M. Yoshida, K. Koyama, Г.А. Бандуркин, Е.Ф. Джурицкий, И.В. Тананаев, А.В. Шевельков и другие.

Разработка новых термоэлектрических материалов на основе редкоземельных металлов, превосходящих по своим характеристикам существующие, определение оптимальных условий получения фаз Цинтля, изучение их состава и свойств имеют важное значение для развития этой интересной области современной химии и материаловедения.

Объектами исследования являются $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и сплавы систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln-La, Nd и Sm), изучение их термоэлектрических, термических и термодинамических свойств, установление закономерности их изменения, а также математическое моделирование.

Методология и методы исследования. Монокристаллы систем были получены флакс-методом. В качестве высокотемпературного растворителя использовано олово. Термический анализ кристаллов проведен на установке высокотемпературного термического анализа с высокой скоростью нагрева.

Изменение образцов в процессе их нагрева, наряду с записью кривых нагрева, сопровождается визуальным наблюдением с фиксацией моментов поверхностного изменения состояния, процессов плавления и испарения. Методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой определены количество и состав конденсата пара.

Две методики термического анализа были использованы для получения данных T-x диаграмм – при съемке в режиме сохранения стабильности состава до

полного плавления, либо съемке до полного плавления с контролем реального состава, образующегося по достижении этой температуры.

Кинетика окисления сплавов изучена методом термогравиметрии. Метод основан на изменении массы образца и её непрерывного взвешивания.

Калориметрические исследования проведены в калориметре растворения с изотермической оболочкой.

Исследование процесса термического расширения компактных сплавов проведено на индикаторном dilatометре.

Рентгеноструктурные изучения монокристаллов сплавов проведены на аппарате ДРОН-VM с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения, Ni-фильтра, детектора сцинтилляционного с амплитудной дискриминацией.

Количественный состав сплавов определены микронзондовым анализом на приборе JXA -8100, JEOL (Japan). Размеры образцов были $\geq 1 \times 1 \times 1 \text{ мм}^2$.

Системный анализ термохимических характеристик объектов проведён полуэмпирическим методом и методами сравнительного расчёта и разностей. Математическое моделирование закономерности изменения термохимических характеристик сплавов проведено методом регрессионного анализа.

Достоверность результатов обеспечена применением независимых, современных экспериментальных методов исследования, согласованностью результатов анализа, а также расчётными термодинамическими методами. Полученные результаты диссертационной работы широко обсуждены на различных конференциях и опубликованы в рецензируемых журналах.

Личный вклад автора заключается в сборе и обработке литературных сведений по теме, в подготовке и проведении опытов по получению и изучению физико-химических свойств сплавов, применении расчётных методов, обработке и анализе экспериментальных и расчётных данных, разработке математической модели закономерности изменения характеристик сплавов, составлении выводов и опубликовании полученных результатов.

Апробация. Основные положения диссертации доложены и обсуждены на следующих научных конференциях:

международных: науч.-практ. конф., посвящ. 1150 летию персидско-тадж. учёного-энциклопедиста Закария Рази, Душанбе, Институт химия АН РТ, 2015; Smart Materials and Surfaces International Conference & Exhibition, March 23 - 25, 2016, Incheon, Korea; «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан», Душанбе, ИХ АН РТ, 28 мая 2018;

республиканских: конф. проф.-препод. состава ТАУ им. Ш. Шотемур, 29-30.04. 2014; «Актуальные проблемы современной науки», Душанбинский филиал НИТУ «МИСиС», 21-24.04.2015; X11 Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Респ. Таджикистан», посвящ. 55-летию чл.-корр. АН РТ Куканиева М.Д., Душанбе, ИХ АН Республики Таджикистан, 25.11.2015; конф., посвященной Горно-металлур. института Таджикистана (ГМИТ), 25.02.2016; Конф. ТТУ-60. Окт.-нояб. 2016. 2018; XIII и XIV Нумановские чтения, ИХ АН Республики Таджикистан, Ноябрь, 2016, 2017; Матер. II науч.-практ. конф. «Таджикская наука – ведущий фактор развития общества», Душанбе, ТТУ, 26-27.04.2017; «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан», Душанбе, ИХ АН Республики Таджикистан, 28 мая 2018.

Публикации. Результаты работы изложены в 19 научных изданиях, из которых 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и в 13 материалах международных и республиканских научных конференциях.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы, включающего 152 наименования, изложена на 116 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 76 рисунками, 23 таблицами и приложения.

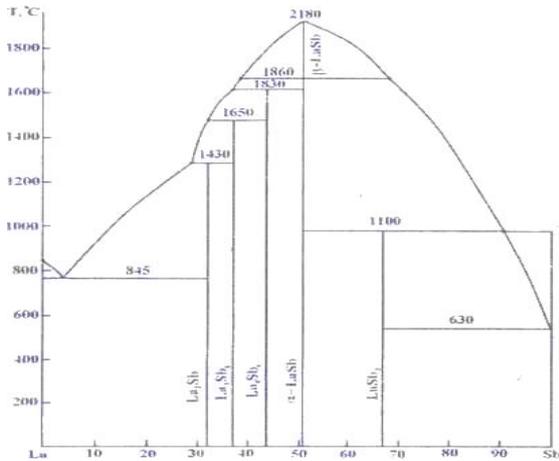
ГЛАВА 1. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ ЛАНТАНИДЫ - СУРЬМА (обзор литературы)

Фазовые диаграммы состояния металлических систем на основе сурьмы, допированные лантанидами, изучены многими исследователями. По результатам экспериментальных методов - термического, микроструктурного и рентгенофазового анализов, а также высокотемпературной калориметрии построены диаграммы состояния двойных систем лантаниды (Ln) - сурьма (Sb), которые приведены в фундаментальном справочнике [1] и обобщённых работах, посвящённых данной проблеме [2-9].

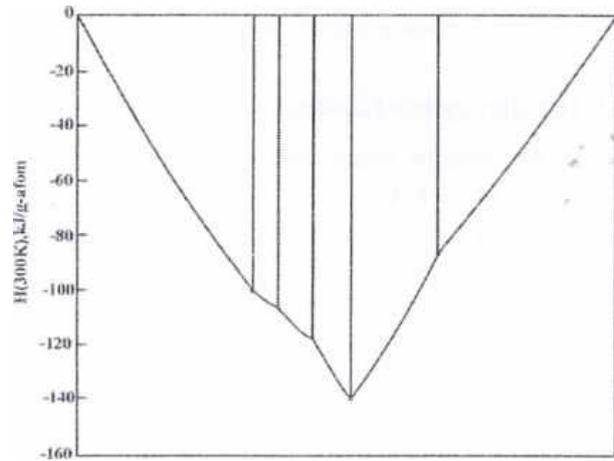
1.1. Диаграммы состояния двойных систем Ln - Sb, где Ln –лантаниды цериевой подгруппы

Исходя из задачи диссертационной работы, рассмотрены фазовые диаграммы состояния систем Ln - Sb, где Ln – лантан (La), церий (Ce), празеодим (Pr), неодим (Ne), самарий (Sm), европий (Eu) и иттербий (Yb).

Диаграмма состояния системы лантан – сурьма. Авторами работы [10] установлено, что в системе La-Sb образуются следующие четыре интерметаллические (ИМ) соединения составов: La_2Sb , La_3Sb_2 , LaSb и LaSb_2 . В более поздних работах Р. Гамбино [11] и других исследователей [6] было установлено, что в этой системе в области от 25 до 100 % ат. Sb образуются пять интерметаллидов. ИМ соответствуют следующим составам: La_2Sb , La_5Sb_3 , La_4Sb_3 , LaSb и LaSb_2 (рисунок 1.1(а)). Интерметаллиды, за исключением состава LaSb , плавятся при 1430, 1650, 1830, 1100°C, соответственно, с разложением. Самый тугоплавкий ИМ состава LaSb , имеющий полиморфный переход при 1860°C, плавится конгруэнтно при 2180°C. Авторами работы [6] изучением термодинамических свойств систем La - Sb, установлено образование пяти ИМ вышеуказанных составов (рисунок 1.1(б)).



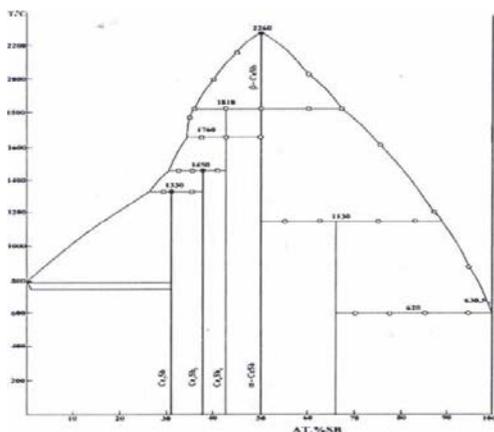
(a)



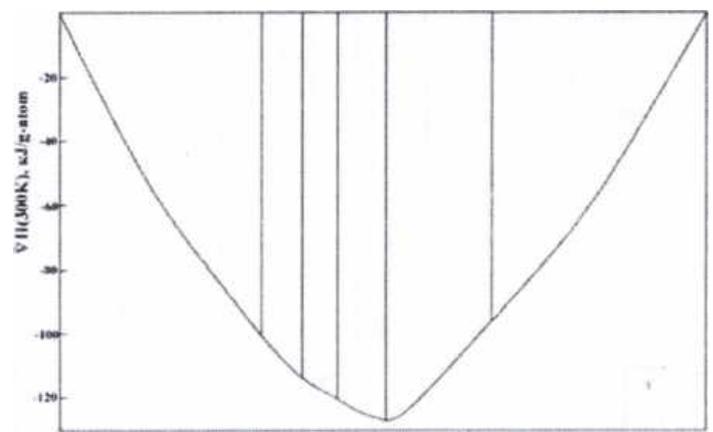
(б)

Рисунок 1.1 - Диаграмма состояния системы La – Sb(a) и её термодинамическое изображение (б).

Диаграмма состояния системы церий – сурьма. Исследованием диаграммы состояния Ce-Sb [12] установлено образование ИМ, которые имеют следующие составы: Ce_2Sb , Ce_5Sb_3 , Ce_4Sb_3 , CeSb и CeSb_2 . На рисунке 1.2 (a) изображён вид диаграммы данной системы. В работе [13] методом калориметрии (рисунок 1.2(б)) подтверждены эти сведения. Интерметаллиды составов Ce_2Sb , Ce_5Sb_3 , Ce_4Sb_3 и CeSb_2 плавятся с разложением, соответственно, при 1330, 1450, 1760, 1130°C. ИМ состава CeSb , имеющий полиморфный переход (1810°C), плавятся конгруэнтно при 2260°C.



(a)



(б)

Рисунок 1.2 - Диаграмма состояния системы Ce -Sb (a) и её термодинамическое изображение (б).

Диаграмма состояния системы празеодим – сурьма. В работе [14] указано, что в системе сурьма - празеодим существуют пять ИМ, которые имеют следующие составы Pr_2Sb , Pr_5Sb_3 , Pr_4Sb_3 , PrSb и PrSb_2 (рисунок 1.3(a)). Эти сплавы, кроме состава PrSb , плавятся при 1470, 1620, 1835 и 1090°C с разложением, соответственно. Сплав PrSb имеет полиморфный переход (1950°C), и плавится конгруэнтно при 2170°C. Отмечены две эвтектики (е): e_1 – с составом 5 ат. % сурьмы и температурой 835°C, e_2 - вырожденная, с составом 99 ат.% сурьмы и температурой 620°C. Методом высокотемпературной калориметрии также подтверждено существование данных пяти ИМ в этой системе [15] (рисунок 1.3 (б)).

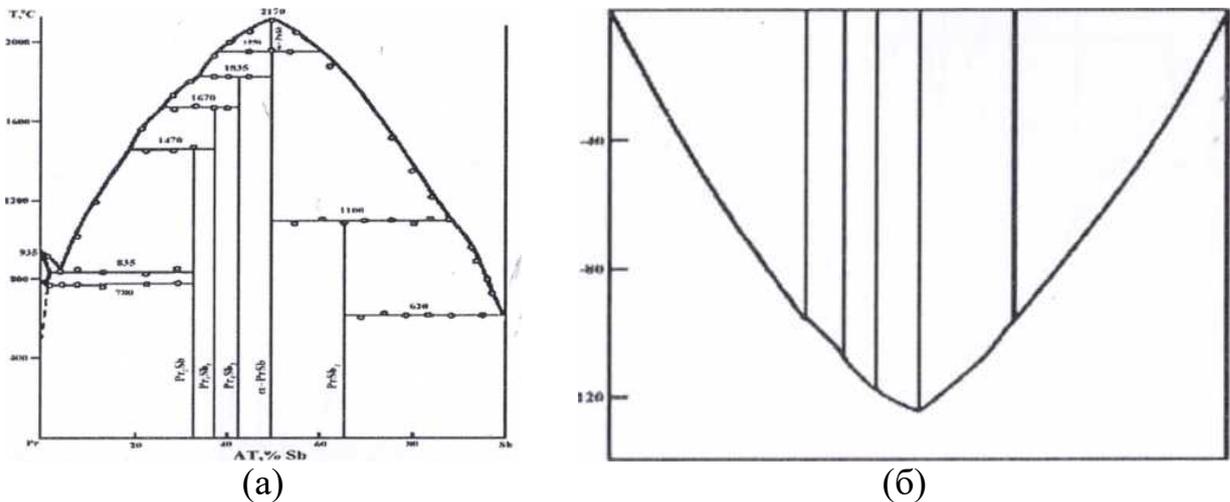


Рисунок 1.3 - Диаграмма состояния системы La- Pr (а) и её термодинамическое изображение (б).

Диаграмма состояния системы неодим – сурьма. В системе сурьма – неодим [16] образуются четыре ИМ составов: Nd_5Sb_3 , Nd_4Sb_3 , NdSb и NdSb_2 . ИМ составов Nd_5Sb_3 , Nd_4Sb_3 , и NdSb_2 , кроме эквипотенциального, плавятся по перитектическим реакциям при температурах 1690°C, 1800°, 1650°C, соответственно (рисунок 1.4(a)). ИМ состава NdSb плавятся конгруэнтно при 2075°C. Термодинамические свойства данной системы, приведенные в работе [17], изображены на рисунке 1.4(б).

Диаграмма состояния системы самарий – сурьма. В работе [18] установлено образование четырёх ИМ составов: Sm_5Sb_3 , Sm_4Sb_3 , SmSb и SmSb_2 . Показано, что все ИМ, за исключением состава SmSb , плавятся инконгруэнтно при 1722, 1792, 1372°C, соответственно. В работе [19] обнаружено образование пяти ИМ составов: Sm_2Sb , Sm_5Sb_3 , Sm_4Sb_3 , SmSb и SmSb_2 . Авторами работы [6] подтверждено образование этих пяти интерметаллидов. ИМ составов Sm_2Sb , Sm_5Sb_3 , Sm_4Sb_3 и SmSb_2 плавятся по перитектическим реакциям при 965, 1680, 1770 и 915°C, соответственно (рисунок 1.5). ИМ состава SbSm имеют полиморфный переход при 1820°C и плавятся конгруэнтно при 2020°C.

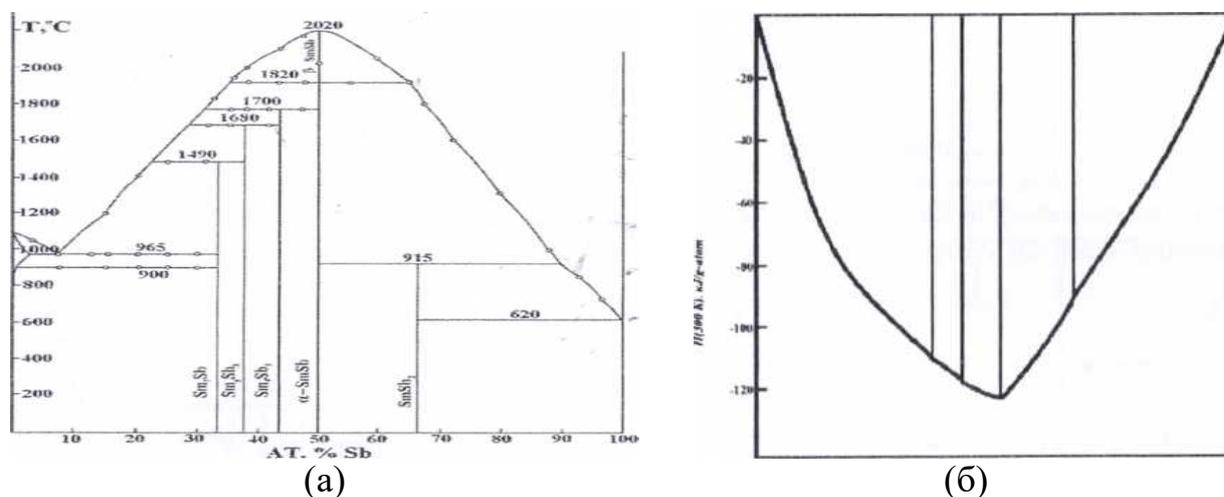


Рисунок 1.5 - Диаграмма состояния системы Sm - Sb (а) и её термодинамическое изображение (б).

Диаграмма состояния системы европий – сурьма. Атомы европия отличаются от атомов других лантанидов своим электронным строением. По свойствам европий схож со ЩЗМ, легко окисляется, и появляются трудности исследования его соединений. Фазовая диаграмма системы Eu-Sb исследована в интервале 37 – 96 ат.% Sb авторами работы [20], и было обнаружено образование семи ИМ составов: Eu_5Sb_3 , Eu_5Sb_4 , Eu_4Sb_3 , $\text{Eu}_{11}\text{Sb}_{10}$, Eu_2Sb_3 и EuSb_2 . Плавление ИМ составов Eu_5Sb_3 , Eu_2Sb_3 , $\text{Eu}_{11}\text{Sb}_{10}$, Eu_2Sb_3 сопровождается разложением, а составы Eu_4Sb_3 и EuSb_2 плавятся конгруэнтно (рисунки 1.6 (а),(б)).

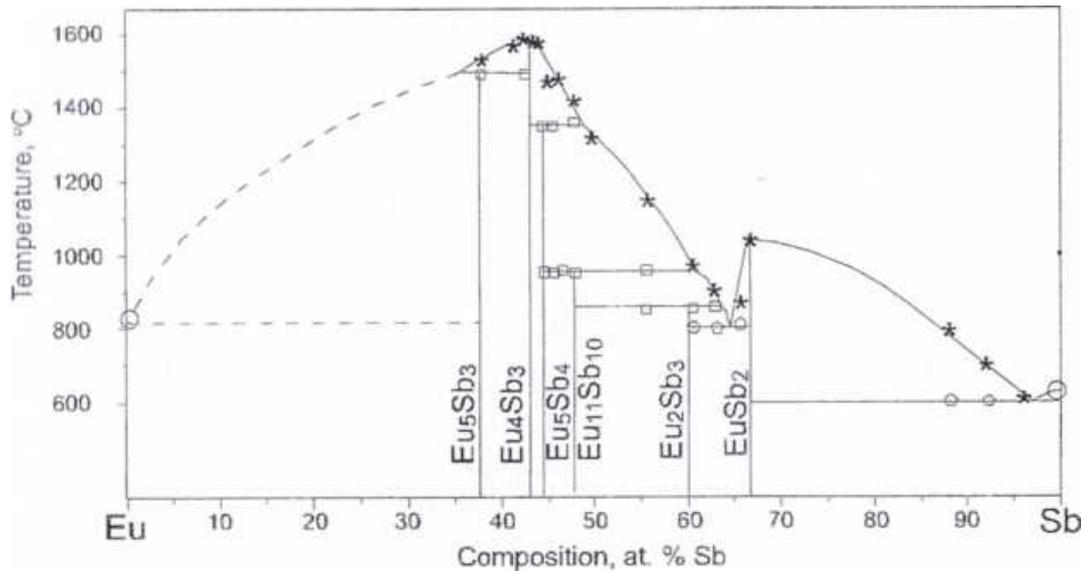


Рисунок 1.6 - Диаграмма состояния Eu - Sb.

Диаграмма состояния системы иттербий – сурьма. Диаграмма состояния системы Yb – Sb была изучена в работах [21-23]. Ими установлено образование ИМ следующих составов: Yb_5Sb_2 , α , β - Yb_5Sb_4 , Yb_5Sb_3 , Yb_4Sb_3 , YbSb и $YbSb_2$. ИМ составов Yb_4Sb_3 и $YbSb_2$ плавятся при температурах 1405 и 840°C конгруэнтно, соответственно. Сплавы других составов плавятся инконгруэнтно (рисунок 1.7).

В работах [8, 24-27] авторами обнаружено, что в системах Yb – Sb образуются пять ИМ следующих составов - Yb_5Sb_3 , Yb_4Sb_3 , $Yb_{11}Sb_{10}$, YbSb и $YbSb_2$. Интерметаллиды составов Yb_5Sb_3 , Yb_4Sb_3 , $Yb_{11}Sb_{10}$ и $YbSb_2$ образуются перитектически при 1550, 1680, 1720 и 800°C, соответственно. ИМ эквимолярного состава YbSb плавятся конгруэнтно при 1680°C. ИМ состава Yb_5Sb_3 имеют полиморфный переход при 1280°C. В системе обнаружены две эвтектики: e_1 – имеет состав 2 ат.% сурьмы с температурой плавления 810°C, e_2 – вырожденная.

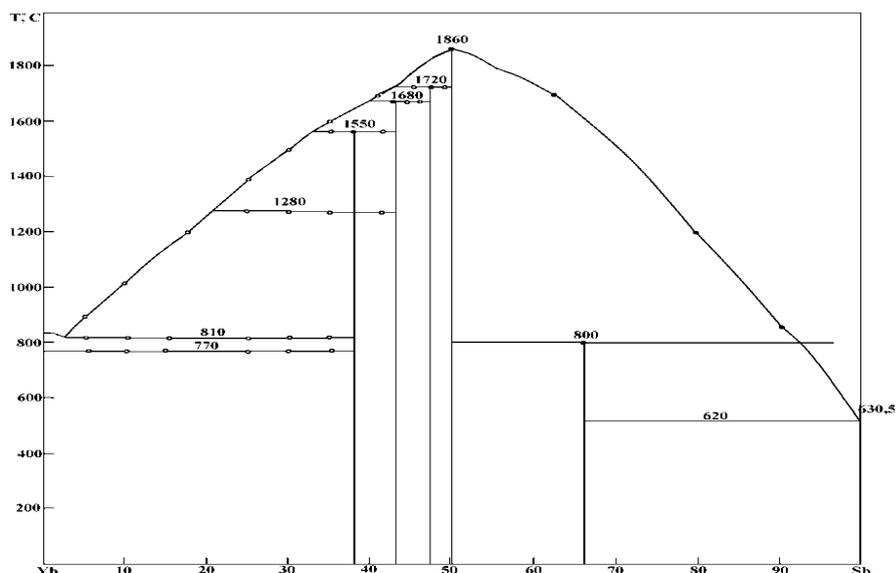


Рисунок 1.7 - Диаграмма состояния системы Yb – Sb.

В системах европий и иттербий с сурьмой образуются наибольшие соединения, указывающие о двойной периодичности строения фазовых диаграмм систем Ln-Sb. Электронное строение этих элементов с частичным (у европия) и полным (у иттербия) заполненными электронами 4f-орбиталей способствуют проявлению отличной степени окисления. Доказательством тому возможности этих элементов образовывать с сурьмой соединения типа $\text{Eu}_{11}\text{Sb}_{10}$, $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$, которые обычно образуются в системах сурьма с щелочноземельными металлами, например, $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$.

Из обзора литературных сведений по фазовым диаграммам Ln-Sb можно сделать заключение, что наибольшее количество ИМ образуется в системах Eu-Sb и Yb-Sb. Состав и структура некоторых этих ИМ подобны с соединениями систем сурьма - щелочноземельные элементы. Эти соединения считаются фазами Цинтля и являются перспективными термоэлектрическими материалами.

1.2. Электронное строение атомов и их влияние на свойства интерметаллических соединений систем Ln - Sb

Общие, коллигативные свойства сложных химических систем во многом определяются особенностями электронного строения индивидуальных ком-

понентов. Изучение особенности электронного строения каждого компонента системы, природы их взаимодействия и роли компонентов в коллективных свойствах имеет научное и прикладное значения. Данная проблема приобретает особое значение в поликомпонентных системах. При пополнении банка фундаментальных величин металлических систем такими сведениями становится возможным установить закономерности изменения коллективных свойств в зависимости от различных факторов – природы и содержания основного компонента, допинантов, как в пределах групп и периодов Таблицы химических элементов. Появляется возможность с помощью компьютерной техники и технологии разработать соответствующие программы по созданию материалов с “запрограммированными” свойствами [28- 31].

Исходя из цели и задачи диссертационной работы, рассмотрим электронное строение сурьмы и лантанидов. Sb находится в 15^{-ой} группе Таблицы химических элементов, которая состоит из типичных элементов –N, P и элементов подгруппы мышьяка – As, Sb, Bi и московия (Mc). Sb имеет электронную конфигурацию $[Kr]4d^{10}5s^25p^3$. В зависимости от природы атомов – партнёров Sb может быть как акцептором электронов с достройкой электронной конфигурации $5s^25p^6$, так и донором электронов (по схеме $s^2p^3 \rightarrow sp^4 \rightarrow sp^3 + p$) [32, 33]. Двойственный характер элементов подгруппы As наиболее ярко проявляется при их взаимодействии с другими металлами. В соединениях с s- и sp- элементами Sb проявляет неметаллические свойства, т.е. является акцептором электронов. В соединениях Sb с переходными металлами, которые считаются ИМ, Sb проявляет себя как донор электронов.

На коллективные свойства ИМ в системах сурьма, допированных лантанидами, и их изменение доминирующее влияние оказывают легируемые компоненты – лантаниды. Обособленное электронное строение лантанидов с участием внутренних, кайносимметричных [32] 4f – орбиталей приводит к «лантаноид-ному сжатию» или «лантаноидной контракции» и уменьшению радиуса атомов лантанидов в этом семействе на 7.6%. В соединениях с участием лантанидов,

особенно в металлических системах, лантаноидное сжатие может отличаться по сравнению с индивидуальными лантанидами. Если лантаноидная контракция в соединениях интенсивнее, чем в исходных металлах, то прочность связи усиливается при переходе от лантана к лутецию. Наблюдается и обратная зависимость. В лантанидах наиболее ярко проявляется спин - орбитальное взаимодействие [33-36]. Эти особенности электронного строения лантанидов оказывают влияние на физико-химические свойства интерметаллических и других соединений [28-31, 34-37]. Установлен сложный характер закономерности изменения свойств соединений лантанидов (Ln) от их природы. Во многих случаях наблюдается проявление эффекта, известного под названием «тетрад-эффект». Работы [35-55] посвящены рассмотрению теоретических аспектов проявления данного эффекта.

Разработаны различные теории сложного характера изменения свойств соединений Ln от их порядкового номера. Авторы работ [36-39, 42-55] проявление тетрад-эффекта связывают со спин – орбитальным взаимодействием, неравномерным заглублением 4f-оболочки электронов у атома гадолиния, относительной устойчивостью наполовину заполненной 4f-оболочкой, с кристаллохимической нестабильностью Ln [36, 42], с перестройкой гидратной оболочки ионов Ln и изменением координационного числа ионов Ln вблизи гадолиния.

Лантан, гадолиний и лутеций имеют схожую внешнюю электронную конфигурацию $[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$, $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$ и $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$, соответственно. Поэтому свойства этих металлов и их соединений схожи. Закономерности изменения их свойств в зависимости от природы металлов имеют, в основном, линейный характер в пределах всей группы лантанидов. Возможно, доминирующее влияние на эти закономерности оказывают 4f – электроны.

Особенность электронного строения атомов европия и иттербия заключается в заполнении 4f – орбиталей электронами наполовину $[\text{Xe}]4f^76s^2$ или полностью $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$, соответственно. Эти особенности проявляются в отклонении степени

окисления металлов и свойств их соединений от общей закономерности в пределах всего ряда лантанидов.

В силу вышеприведённых оснований рассмотрены особенности электронного строения лантана и лантанидов цериевой подгруппы – от церия до европия и иттербия [32-39]. Лантан является d – элементом и имеет электронную конфигурацию $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$. У атома церия происходит переход $5d^1$ - электрона на $4f$ -орбитали и он имеет электронную конфигурацию $[\text{Xe}]4f^2 6s^2$. У атомов последующих лантанидов цериевой подгруппы происходит заполнение по одному электрону $4f^{(3-7)}$ – орбиталей, которое завершается у атома европия ($4f^7$ -орбиталей), у атома иттербия происходит полное завершение ($4f^{14}$). Под влиянием спин – орбитального взаимодействия (L – и S – взаимодействий) проявляется так называемый «тетрад-эффект» в пределах группы лантанидов [36- 55].

1.3. Термохимические характеристики интерметаллидов систем Ln - Sb, где Ln –лантаниды цериевой подгруппы

В исследуемых системах лантаниды цериевой подгруппы с сурьмой тип фазовой диаграммы и состав соединений остаётся постоянным (за исключением Lu_3Sb), но устойчивость некоторых интерметаллидов и их структуры претерпевают изменения в пределах всего ряда лантанидов. В работах [28-31] приведены закономерности изменения температуры плавления (разложения) по мере заполнения $4f$ - орбиталей лантанидов электронами.

Авторами работ [7-21] величина энтальпии образования ИМ-ов, образованных в системах сурьма – лантаниды, определена методом высокотемпературной калориметрии, который приведен в таблице 1.1. При сопоставлении данных фазовой диаграммы и энтальпии образования во всех системах сурьма – лантаниды наблюдается их схожесть. Показано, что ИМ эквиатомарного состава LnSb имеют максимальную температуру плавления и, соответственно наиболее отрицательную величину энтальпии образования.

Таблица 1.1 - Температура плавления ($T_{пл.}$, К) и энтальпия образования ($-\Delta_f H_T$, кДж/г-атом) интерметаллидов систем Ln-Sb

Ln	Свойство	Ln_2Sb	Ln_5Sb_3	Ln_4Sb_3	$LnSb$	$LnSb_2$	Источник
La	$\Delta_f H_T$	98	104.5	118.8	147	85	[12]
	$T_{пл.}$	1703	1923	2103	2453	1403	[6]
Ce	$\Delta_f H_T$	103	109	116.7	126.5	90.08	[13]
	$T_{пл.}$	1603	1723	2033	2533	1403	[7]
Pr	$\Delta_f H_T$	99	112	120	126	97	[15]
	$T_{пл.}$	1743	1893	2108	2443	1363	[14]
Nd	$\Delta_f H_T$	–	105.3	111.5	120.8	90.3	[17]
	$T_{пл.}$	1963	2073	1923	2348	1923	[16]
Sm	$\Delta_f H_T$	102	112	118	122	89.5	[19]
	$T_{пл.}$	1238	1995 1953	2065 2043	2293	1645 1188	[18] [7]

При сравнении энтальпии образования ИМ одинакового состава различных лантанидов с ростом порядкового номера лантанидов отмечается их уменьшение (хотя незначительное) в ряду лантан - самарий.

1.4. Кристаллохимия интерметаллических соединений систем Ln- Sb, где Ln –лантаниды цериевой подгруппы и иттербия

Авторами работ [56-76] было показано, что сходные по составу соединения лантанидов часто меняют структуру и состав в середине цериевой (Nd-Pm) подгруппы. Для ИМ цериевой подгруппы такое изменение происходит в областях Nd, Sm и Eu. Эти области были названы областями кристаллохимической нестабильности. К первой области отнесены лантаниды, у которых 4f- орбиталей заполнены электронами на 1/4, ко второй - на 1/2, к третьей - на 3/4. Однако не затронуты проблемы, касающиеся возможности некоторых лантанидов иметь низшую степень окисления (II) - атомов Eu, Yb, Sm, а в некоторых случаях – Ce, Tb, Tm. Особенности электронного строения и возможности проявления переменной валентности атомов лантанидов приводят к изменению типа кристаллической структуры, и даже состава ИМ.

Таблица 1.2 - Основные кристаллохимические характеристики интерметаллидов

Фазы	at.% Sb	Тип структуры	Параметры решетки, нм.			Плотность, г•см ⁻³		Источ- ник
			А	В	С	d _{exp.}	d _{x-ray}	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
La ₂ Sb	33.33	Тетр.	0.4628	–	1.8061	–	–	68
			0.4632	–	1.8123	–	–	6
La ₅ Sb ₃	37.52	Гекса	0.9421	–	0.6624	–	–	69
			0.9426	–	0.6617	–	–	6
La ₄ Sb ₃	42.93	Куб	0.9632	–	–	–	–	11
			0.9651	–	–	–	–	6
LaSb	50.02	Куб	0.6498	–	–	6.684	7.011	71
			0.6486	–	–	–	–	70
LaSb ₂	66.73	Орто	0.6316	0.6174	1.8562	6.683	7.001	72
			0.6318	0.6172	1.8573	–	–	6
Ce ₂ Sb	33.33	Тетр.	0.455	–	1.784	–	–	13
Ce ₅ Sb ₃	37.53	Гекса	0.9302	–	0.6514	–	–	69
			0.9310	–	0.652	–	–	13
Ce ₄ Sb ₃	42.9	Куб	0.964	–	–	–	–	11
			0.9512	–	–	–	–	73
			0.9526	–	–	–	–	31
CeSb	50.01	Куб	0.6410	–	–	6.65	6.57	71
			0.6412	–	–	–	–	72
CeSb ₂	66.72	Орто	0.6295	0.6124	1.821	6.69	7.25	64
			0.6280	0.6130	1.824	–	–	13
Pr ₂ Sb	33.3	Т	0.454	–	1.774	–	–	15
Pr ₅ Sb ₃	37.5	Г	0.9233	–	0.6510	–	–	69
			0.936	–	–	–	–	5
Pr ₄ Sb ₃	42.9	К	0.945	–	–	–	–	15
			0.636	–	–	6.82	6.79	71
PrSb	50.0	К	0.6366	–	–	–	–	70
			0.6377	–	–	–	–	15
PrSb ₂	66.7	О	0.623	0.6063	1.789	–	–	7
			0.626	0.612	1.816	–	–	15

<i>Продолжение таблицы 1.2</i>								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nd ₅ Sb ₃	37.5	Г	0.9199	–	0.6454	–	–	4
			0.918	–	0.6463	–	–	69
Nd ₄ Sb ₃	42.9	К	0.938	–	–	–	–	5
NdSb	50.0	К	0.6830	—	—	–	–7.05	71
			0.6322	–	–	–	–	70
NdSb ₂	66.7	О	0.6207	0.6098	1.808	–	6.82	72
Sm ₂ Sb	33.33	Тетр	0.4412	–	1.7462	–	–	13
Sm ₅ Sb ₃	37.54	Гекса	0.9123	–	0.6402	–	–	13
Sm ₄ Sb ₃	42.92	Куб	0.9311	–	–	–	–	5
SmSb	50.02	Куб	0.6272	–	—	7.381	7.365	70
SmSb ₂	66.73	Орто	0.6170	0.6052	1.7891	7.563	7.831	72
Eu ₅ Sb ₃	37.52	Орто	1.2981	1.0002	0.8633	–	–	75
Eu ₄ Sb ₃	42.91	Куб	–	–	–	–	–	75
Eu ₁₁ Sb ₁₀	47.63	Тетра	1.2323	–	1.8003	–	–	75
Eu ₂ Sb ₃	60.03	Орто	0.6571	1.2764	1.5029	–	–	76
			1.5033	0.6383	1.3147	–	–	75
EuSb ₂	66.72	Орто	0.4767	0.4299	0.8971	–	–	68
Yb ₂ Sb (до700С)	33.3	Р	1.232	0.96...	0.8310	–	–	23
≥ 700С		Т	0.466	–	1.633	–	–	23
Yb ₅ Sb ₃ Выс.тем	37.5	Г	0.8995	–	0.6870	–	–	23
Yb ₅ Sb ₃ Низк.тем		Р	1.2398	0.9562	0.8995	–	–	22
Yb ₄ Sb ₃	42.9	К	0.980	–	–	–	–	23
Yb ₁₁ Sb ₁₀	47.6	Т	1.586	–	1.710	–	–	76
YbSb	50.0	К	0.608	–	–	8.75	8.74	71
YbSb ₂	66.7	Р	0.4536	0.6630	0.4271	–	–	23

Примечание: обозначение структуры интерметаллидов – Т -тетрагональная, Г- гексагональная, К – кубическая, О – ортогональная.

В результате изучения диаграмм состояния систем Ln–Sb были обнаружены три области кристаллической нестабильности ИМ, имеющих составы Nd₂Sb, GdSb₂ и Ho₄Sb₃. Для ИМ систем лантанидов, проявляющих переменную валентность, с

сурьмой образуется большое количество соединений, которые проявляют другие структуры и полиморфные переходы (таблица 1.2).

Из таблицы видно, что с увеличением содержания Sb в составе ИМ в ряду $\text{Ln}_2\text{Sb} \rightarrow \text{LnSb}_2$, где Ln-лантанидов цериевой подгруппы, их структура изменяется в следующем порядке $\Gamma \rightarrow \Gamma' \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{O}$. Для ИМ европия этот порядок нарушается. Это, возможно, связано с частичным заполнением электронами 4f-орбиталей атома европия и проявлением переменной валентности.

Таким образом, обзор фазовых диаграмм, термодинамических свойств и кристаллохимии антисмонидов редкоземельных металлов цериевой подгруппы и иттербия показал, что в системах Eu-Sb и Yb-Sb образуются соединения $\text{Eu}_{11}\text{Sb}_{10}$ и $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$, которые относятся к фазам Цинтля (Zintl phase) и являются высокотемпературными термоэлектрическими материалами. Среди тройных фаз известна лишь фаза состава $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ [57-59], расположенная внутри треугольника Yb-Mn-Sb. Это соединение является основоположником целого семейства фаз Цинтля и имеет высокие коэффициенты добротности среди высокотемпературных термоэлектрических проводников.

1.5. Фазы Цинтля

Немецкий учёный Э. Цинтль с помощью метода потенциометрического титрования установил образования полианионов типа Э_n^{m-} , (где Э-As, Sn, Pb; $n=3, 5, 7, 9$ и $m=3, 4$) в соединениях щелочных металлов с некоторыми непереходными элементами 13-15 групп Таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. Методом рентгеноструктурного анализа им охарактеризованы подобные соединения как солеобразные, так и интерметаллические [72-78]. По предложению Ф. Лавеса *фазами Цинтля* называются интерметаллические соединения, состоящие из катионов металлов и анионов или полианионов, подчиняющиеся правилам валентности [75, 76].

Согласно концепции Цинтля [67, 75, 76] в фазах Цинтля в результате перехода валентных электронов менее электроотрицательного атома (А) (атомы

щелочных и щелочноземельных металлов) к более электроотрицательному атому (Z) (атомы элементов 13-14^{-х} групп Таблицы химических элементов) реализуется электронный октет и локализация неподеленных электронных пар у атома (Z). Осуществляются двухэлектронные гомоядерные связи с образованием полианионов типа Э_n^{m-} . Правило электронного октета реализуется и для простых веществ на границе Цинтля, проходящей по элементам 14^{-й} группы Таблицы химических элементов [32, 33].

Согласно концепции Неспера [78] фазы Цинтля должны соответствовать следующим требованиям. Должно соблюдаться определённое соотношение между химическим составом и локализованным электронным строением атомов. Число валентных электронов (N) на формульной единице A_aZ_z должно соответствовать $N = an_A + zn_Z = Z(an_A/z + n_Z)$, где n_A и n_Z – число валентных электронов у нейтральных атомов A и Z. Число валентных электронов на один анион определяется из соотношения $N_Z = (an_A/z + n_Z)$. Количество контактов между атомами аниона ($Z - Z$) описывается соотношением $b_Z = 8 - N_Z$; должны иметь полупроводники и диамагнитные способности.

В ковалентной структуре фаз Цинтля доминирующее влияние оказывают анионы. Для завершения электронного октета используются валентные электроны всех атомов, входящих в состав соединения. Эти электроны распределяются только в анионной подрешетке.

Согласно концепции Цинтля - Клемма [79] анион, состоящий из атомов одного или нескольких элементов с отрицательным зарядом $[Z^{(anAz)}]$ (n_A – число валентных электронов атома A в соединении A_aZ_z) должен иметь структуру, типичной изоэлектронному атому. Для описания наблюдаемого координационного окружения при нецелом значении числа валентных электронов на один атом (N_Z) нужно применить набор псевдоатомов Клемма с целочисленными степенями окисления.

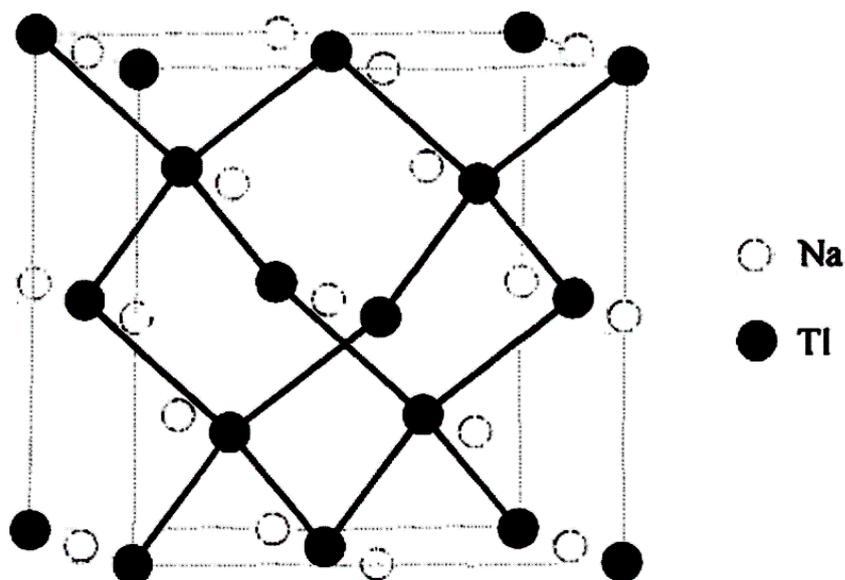


Рисунок 1.8 - Кристаллическая решетка NaTl.

Классическим соединением фазы Цинтля является NaTl [79,80]. Число валентных электронов на формульную единицу равно $n = n_{\text{Na}} + n_{\text{Tl}} = 1 + 3 = 4 = N_{\text{Tl}}$. Достижение электронного октета атому таллия осуществляется при $b_{\text{Tl}} = 8 - N_{\text{Tl}} = 4$ гомоядерных связях. При этом атом таллия образует четыре гомоядерные связи с другими тетраэдрически расположенными атомами (рисунок 1.8). Электронная конфигурация, возникающая в анионной подрешетке псевдоатома таллия Tl^{1-} , идентична атому углерода в структуре алмаза.

Концепция фазы Цинтля расширилась. Большая группа «металлических» фаз, образуемых элементами 13-й и 14-й групп и переходных элементов, отнесены к концепции фаз Цинтля и тем самым расширили её. Сульфиды и пниктиды некоторых переходных металлов успешно описаны в этой концепции. Возможны комбинации элементов для получения тройных фаз Цинтля [80, 81].

Соединения переходных металлов, которые являются полупроводниками, в случае замены аниона (например, мышьяка на сурьму, сурьмы на висмут) могут проявить металлические свойства. Фазы Цинтля, образованные переходными металлами, проявляют значительные магнитные и электрические свойства [80-84]. Полианионы, образующиеся в фазах Цинтля, могут быть применены как синтетические реагенты [85, 86].

Из этой плеяды двухкомпонентных соединений типа $\text{Ca}_{11}\text{Sb}_{10}$, которые относятся к фазе Цинтля, более подробно изучена структура соединений $\text{Eu}_{11}\text{Sb}_{10}$ и $\text{Yb}_{11}\text{Sb}_{10}$ [82]. Авторами установлено, что фаза Цинтля (рисунок 1.9) состоит из 44 ионов Ln^{2+} ($\text{Ln} - \text{Eu}$ и Yb) и двух остовов из анионов сурьмы $[\text{Sb}_4]^{4-}$, состоящих из восьми $[\text{Sb}_4]^{4-}$ в виде гантелей и 16 Sb^{3-} -анионов.

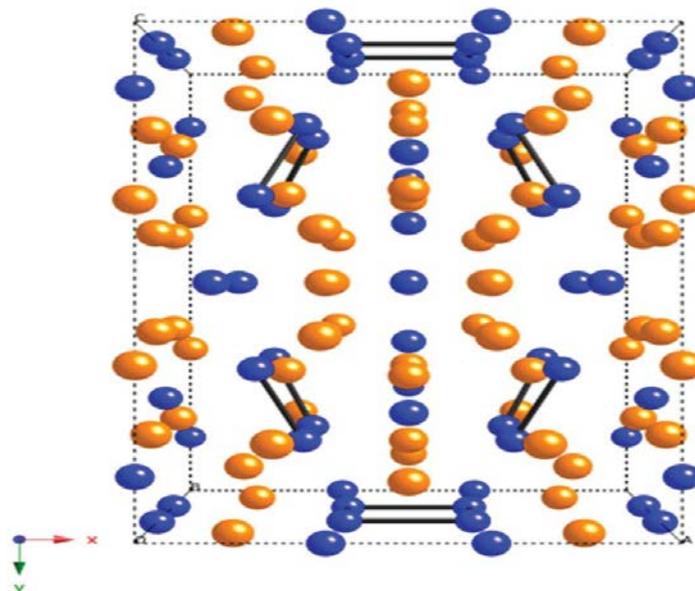


Рисунок 1.9 - Структура фаз Цинтля $\text{A}_{11}\text{Sb}_{10}$, где А- Ca, Eu, Yb (золотистые) и сурьма - синие.

Первым представителем трёхкомпонентных соединений фаз Цинтля является $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$. Кристаллы $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ имеют тетрагональную сингонию [84]. Согласно сведениям, приведённым в работах [82-84], фаза Цинтля $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ состоит из 14 катионов Ca^{2+} , четырёх анионов Sb^{3-} , тетраэдридных анионов AlSb_4^{9-} и линейных анионов Sb_3^{7-} .

Впоследствии путём тонкого неорганического синтеза были получены аналогичные изоструктурные трёхкомпонентные фазы Цинтля заменой кальция европием и иттербием, а алюминия марганцем, цинком, кадмием и другими элементами [85-97].

Среди соединений, относящихся к фазе Цинтля, соединение состава $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ проявляет лучшие высокотемпературные термоэлектрические и

ферромагнитные полупроводниковые с тяжелым фермионным действием характеристики (рисунок 1.10) [97- 121].

Методами магнитных и рентгеноэлектронных исследований установлено, что в составе соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ катионы иттербия и марганца имеют степень окисления +2. Химический состав фаз Цинтля этого соединения можно выразить уравнением:

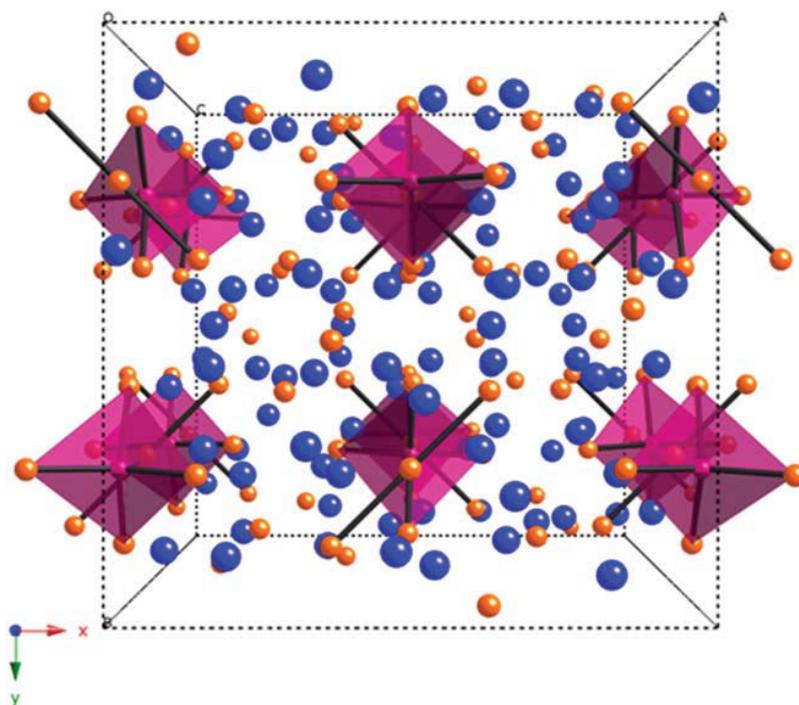


Рисунок 1.10 - Кристаллическая структура фаз Цинтля $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$: где катионы – золотистые – Yb^{+2} , красные – марганца; анионы - синие – сурьма.

1.6. Термоэлектрические материалы

Термоэлектрические материалы проявляют способность взаимного превращения тепловой и электрической энергии в зависимости от заданных условий. Данная способность термоэлектрических материалов используется для производства энергии из тепла и для получения низких и сверхнизких температур под действием электрического тока (рисунок 1.11).

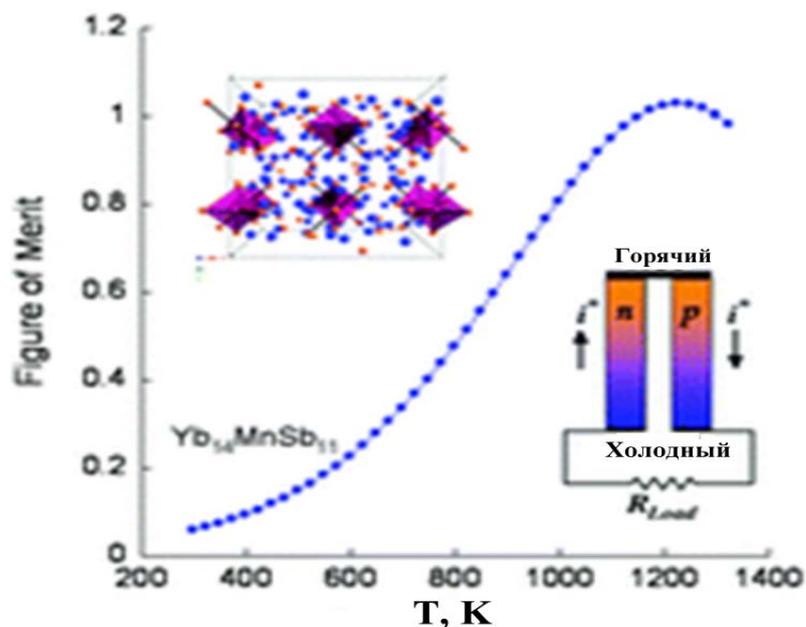


Рисунок 1.11 - Принцип действия термоэлектрического устройства [101].

Еще в 1823 году Зеебеком было открыто явление взаимосвязи между электрической и тепловой энергией. Сделанные предсказания академиком А.Ф. Иоффе, в середине 20-го века [114], способствовали повышению интереса исследователей к термоэлектрическому явлению. Академиком А.Ф. Иоффе было указано, что узкозонные полупроводники и полуметаллы могут проявить эффективные термоэлектрические способности. Трудami многих исследователей [98-116] было открыто и создано целое семейство термоэлектрических преобразователей на основе сплавов, легированных теллуридов висмута и свинца. Основная цель этих исследований - решение проблемы превращения паразитического тепла, выделяемого при работе машин, механизмов в электрическую энергию. В частности, применение этих материалов приводит к повышению эффективности и безопасности работы электронной техники. Утверждается, что преобразование отводимого от двигателей внутреннего сгорания автомобиля тепла в электрический ток для питания бортового оборудования приведет к экономии 20-25% топлива [97-98].

Главным показателем эффективности термоэлектрического материала является величина коэффициента добротности. Коэффициент добротности

рассчитывается по формуле: $ZT = TS^2/\chi\rho$, где T - абсолютная температура, S - коэффициент Зеебека, χ - теплопроводность, ρ - электрическое сопротивление.

Важными характеристиками термоэлектрических материалов являются их низкая теплопроводность и высокая электропроводность, которые обычно сопутствуют друг другу. Независимое их изменение и измерение долгое время оставалось практически невыполнимой задачей. Проводник с высоким электрическим сопротивлением сильно нагревается при пропускании электрической энергии, что приводит к рассеянию тепла. Хороший проводник электричества одновременно хорошо проводит тепло, вызывая нагревание рабочего контакта.

В 1995 году Слэк разработал теорию, известную как «фононное стекло»-электронный кристалл (ФСЭК) [117]. Согласно этой теории существуют такие материалы, которые проводят электричество как кристаллический проводник, а тепло, как стекло. У этих соединений имеются частицы – атомы, молекулы или ионы слабо связаны между собой, которые способны свободно вращаться или колебаться в пределах ограниченного объема. Они проявляют способность к снижению теплопроводности, но это не влияет на электропроводность.

Фазы Цинтля являются идеальными материалами, проявляющими как термоэлектрические, так и необходимые «электрон-кристалл, фонон-стекло» свойства, исходящие из концепции Неспера [78].

Соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, которое является фазой Цинтля, имеет сложную кристаллическую решетку. В 2006 году было установлено, что данное соединение имеет максимальный до настоящего времени коэффициент добротности $ZT=1$ при максимально высокой температуре 1200К (рисунок 1.12). С целью увеличения коэффициента добротности ZT были получены твердые растворы на его основе, допированные лантаном (замена части иттербия), алюминием (замена части марганца), германием (замена части сурьмы германием) [96 -105].

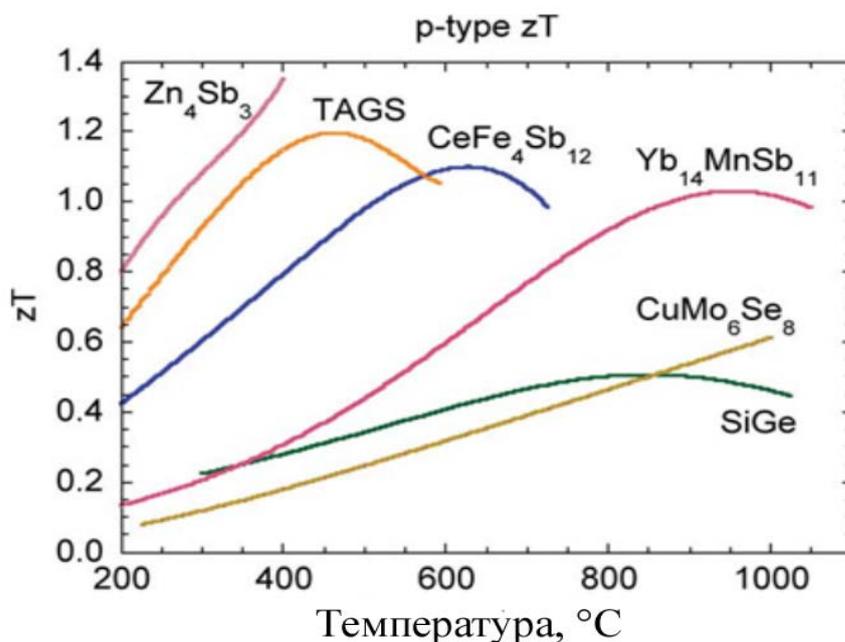


Рисунок 1.12 - Графики зависимости коэффициента добротности zT от температуры разных классов термоэлектриков [92].

Установлено, что в твердых растворах систем $Yb_{14}Mn_{1-x}Al_xSb_{11}$ при частичной замене марганца алюминием с увеличением содержания алюминия теплопроводность материалов уменьшается, а коэффициент добротности увеличивается и достигает максимума при содержании алюминия около $x=0.8$. При $x=0.6$ коэффициент добротности $zT=1.1$ при температуре 1200K.

В твердых растворах систем $Yb_{14}MnSb_{11-x}Ge_x$ с частичной заменой марганца сурьмой коэффициент добротности увеличивается и достигает максимума $zT=0.45$ при 1100K при значении $x=0.06$.

1.7. Заключение по литературному обзору и постановке задачи

На основе анализа литературных сведений, посвященных изучению свойств сурьмы с редкоземельными элементами, особенно с иттербием и европием, можно заключить, что многие из этих соединений являются фазами Цинтля и перспективными термоэлектрическими материалами. Соединение $Yb_{14}MnSb_{11}$, состав которого состоит из следующих ионов



имеет наивысший коэффициент эффективности термоэлектрических материалов zT при максимально высокой температуре.

Интерес к соединению $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, как перспективному высокотемпературному термоэлектрическому материалу, инициируется особенностью его электронных свойств и его специфической структурой, включающей разные структурные единицы, а также его потенциальной возможностью быть оптимизированным как материал за счет введения в структуру допирующих элементов. Для изучения этих интересных свойств необходимы образцы в виде качественных монокристаллов или высокоплотной керамики, а для их практического применения необходимо знать термические и термодинамические свойства.

Задачами настоящей диссертационной работы являются - получение монокристаллов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln- La, Nd, Sm), изучение физико-химических свойств, определение термических и термодинамических характеристик многокомпонентных сплавов. Необходимые эксплуатационные характеристики как термическая устойчивость (температура плавления), термодинамические характеристики (энтальпия плавления) соединения сурьмы с лантаноидами, фаз Цинтля состава $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов, допированных лантанидами цериевой подгруппы - La, Nd, Sm и Eu изучены недостаточно. Неполнота этих сведений не позволяет установлению закономерности изменения этих характеристик для всего ряда сходных соединений систем Sb - Ln и разработке их математических моделей.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЁТНЫЕ

Из анализа литературных сведений можно констатировать, что среди изученных трёхкомпонентных металлических систем Ln – Mn - Sb, образующихся фаз Цинтля, наилучшими термоэлектрическими характеристиками проявляет соединение типа $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его частично замещённые твёрдые растворы.

Исходя из цели и задачи настоящей диссертационной работы, нами были получены и изучены свойства фаз Цинтля состава $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твёрдых растворов, полученных частичным замещением иттербия другими лантанидами цериевой подгруппы -La, Nd и Sm, а также интерметаллид состава YbMn_2Sb_2 .

2.1. Выращивание монокристаллов

Монокристаллы соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и твердых растворов на его основе типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln – La, Nd и Sm были получены флакс- методом. В качестве высокотемпературного растворителя применено олово.

Состав шихты для получения твердых растворов выражается формулой $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}\text{Sn}_{86}$, где Ln – лантан (La), неодим (Nd) и самарий (Sm).

Сосудом для получения и выращивания монокристаллов служили стеклографитовые тигли. Компоненты шихты в тигле размещены по слоям: сурьма - марганец- лантанид – иттербий - олово. Шихта сверху покрывается кварцевой ватой, которая выполняет функцию фильтра при центрифугировании. Тигель с шихтой помещается в кварцевую ампулу. Вакуумированная и запаянная ампула помещается в нагревательную печь с постепенным повышением температуры до 1000°C с выдержкой в течение 6 часов. Затем печь охлаждается до 700°C со скоростью 2° в час. При этой температуре ампула с веществом вынимается из печи и центрифугируется в течение пяти минут. Отделение кристаллов проводится в сухом боксе. Для исследования свойств полученных металлических сплавов были отобраны 10-15 с идентичными размерами и внешним видом. Принципиальная

технологическая схема получения монокристаллов, исследованных многокомпонентных металлических систем приведена на рисунке 2.1.

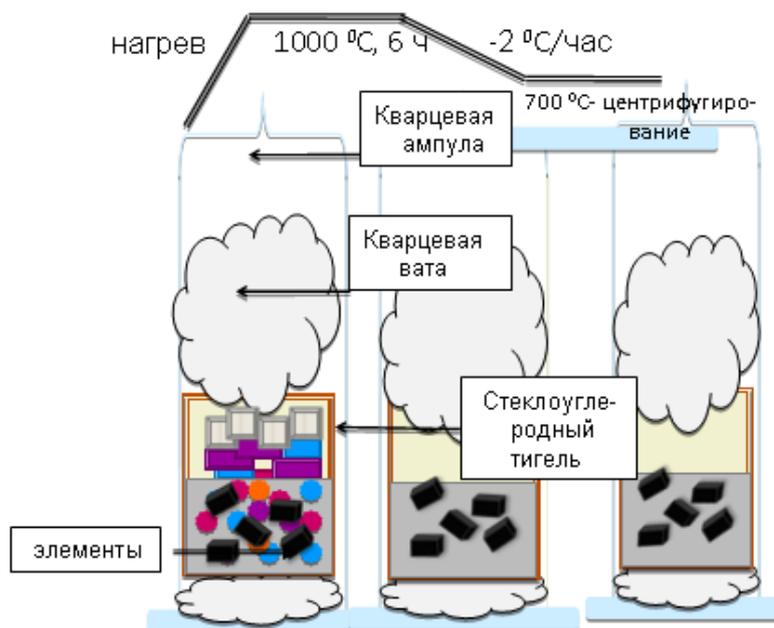


Рисунок 2.1 - Принципиальная технологическая схема получения монокристаллов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$.

2.2. Микронзондовый анализ кристаллов

Определение количественного состава выращенных монокристаллов проведено микронзондовым анализатором марки JXA-8100, JEOL (Japan). Специально подготовленные образцы кристаллов с объёмом $\geq 1 \times 1 \times 1 \text{ мм}^3$ были помещены в закрепляющий наполнитель держателя и полированы специальным составом до получения плоскопараллельной формы. Стандартами сравнения служили для Mn - Mn-гранат (GRAN-25), для Yb - фосфат YbPO_4 , и для сурьмы - CuSbS_2 , металлический теллур - для теллура. В качестве стандарта для анализа олова использован его оксид SnO_2 и для лантанидов - LnPO_4 . При съёмке образцов для достижения необходимой интенсивности полезных сигналов время выдержки составляло не менее 10 сек.

2.3. Метод исследования термического расширения образцов

Исследование процесса термического расширения компактных образцов проведено на индикаторном дилатометре, разработанном сотрудниками Московского института стали и сплавов (МИСиС). Устройство прибора подробно описано в работе [142]. Схема прибора изображена на рисунке 2.2.

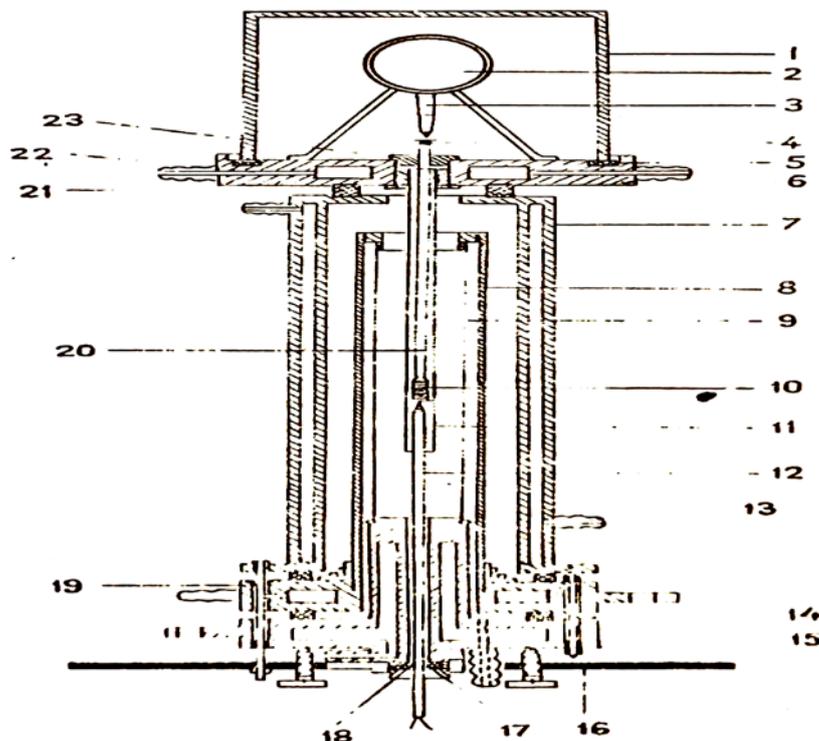


Рисунок 2.2 - Схема установки для измерения термического расширения образцов.

Образец исследуемых сплавов растиран в агатовой трубке и прессован внутри стержня высотой 10-15 мм и диаметром 3-5 мм. Спекание произведено при температуре не выше $T = 0.7 T_{\text{плав}}$ образцов. Полученный образец 1 помещён в кварцевую трубку 2. Пробирка 2 прикреплена с помощью гаек к верхнему фланцу 3. Расширение и удлинение образца при нагреве передаётся через кварцевый толкатель 5 на ножку индикатора 4, которая имеет шкалу деления 0.002 мм. Индикатор 4 расположен в холодной зоне прибора под колпаком 6 и укреплен к фланцу 3 при помощи затяжек 7 и прижимного устройства 8 с вакуумной прокладкой 9. Корпус 10 соединён фланцем 3 с резиновым вакуумным

уплотнением 11, а с фланцем 12- уплотнением 13. Температура образца измеряется термопарой 14. Термопара помещена внутрь прибора через нижний фланец 15 и вакуумным уплотнителем 16 закрепленной гайкой 17. Печь нагревается со скоростью 6-8 градусов в минуту. Ход процесса нагрева образцов наблюдается указателем индикатора 4. Среднеквадратичная ошибка опыта составляет ~ 7%.

2.4. Метод термического анализа

Термический анализ полученных кристаллов проведен на установке термического анализа с высокой скоростью нагрева (рисунок 2.3), описанной в работах [122, 123]. Фотодиоды, чувствительные в инфракрасной области (8), тонко обнаруживают все типы фазовых превращений. Фотодиод вмонтирован в окуляр микроскопа. Пики на кривой термограммы записываются в координатах $dU/dt - T$. Примерно 1-3 мг образца (5), размещенного в открытом молибденовом тигле (9). Термопара W/W-Re (20%) (1) помещается внутри вольфрамового нагревателя специальной геометрии (10). Подготовленная система помещается в водоохлаждаемую камеру (2), которая заполнена гелием, в качестве инертного газа. Давление газа в камере поддерживается в пределах от 0.1 до 10 атм. и измеряется манометром (3). Систему можно нагреть с постоянной или переменной скоростью в интервале от 1 до 50 К/сек до 2500 К. Перед каждым опытом производится градуировка установки по реперным температурам плавления общепринятых стандартов Au (1337 К), Co (1766 К), Pt (2045 К), Rh (2236 К), Al_2O_3 (2323 К). Отклонение точности определения температур фазовых превращений составляет не более 1-2%.

Особенности протекания процесса нагрева образцов наблюдается также визуально с помощью другого окуляра микроскопа с фиксацией моментов и температуры их поверхностного изменения, частичного или полного плавления, процесса интенсивного испарения. Конденсация пара образца наблюдается и собирается на смотровом стекле прибора, который охлаждается потоком сжатого воздуха. По завершении опыта собранный конденсат пара анализируется.

Количество и состав конденсата определяются методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. По разработанной методике производится идентификация происходящих превращений образца при его нагреве. С определенной скоростью нагрева образца записывается обзор кривой нагрева в широком диапазоне температур, сопоставляя температуры появления пиков с результатами визуального наблюдения. Процедура закалки испытуемых образцов производится таким образом. Испытуемый образец нагревается до температуры соответствующего пика, и резко выключив нагрев, закаливается достигнутое состояние сплава. После вскрытия камеры выполняются операции по характеристике закалённого образца - определение состава пара, (иногда и состава твердого остатка), проводится анализ микроструктуры закаленного образца. При этом процесс парообразования устанавливается по образованию конденсата на смотровом стекле. Качественный анализ состава конденсата оценивается по окраске осажденного конденсата (осадки бело-серого, голубого и коричневого цветов) и локализации цветов при разных температурах на поверхности смотрового стекла. По завершении операции и анализа полученных данных устанавливается изменение образца при его нагреве до частичного и до полного плавления.

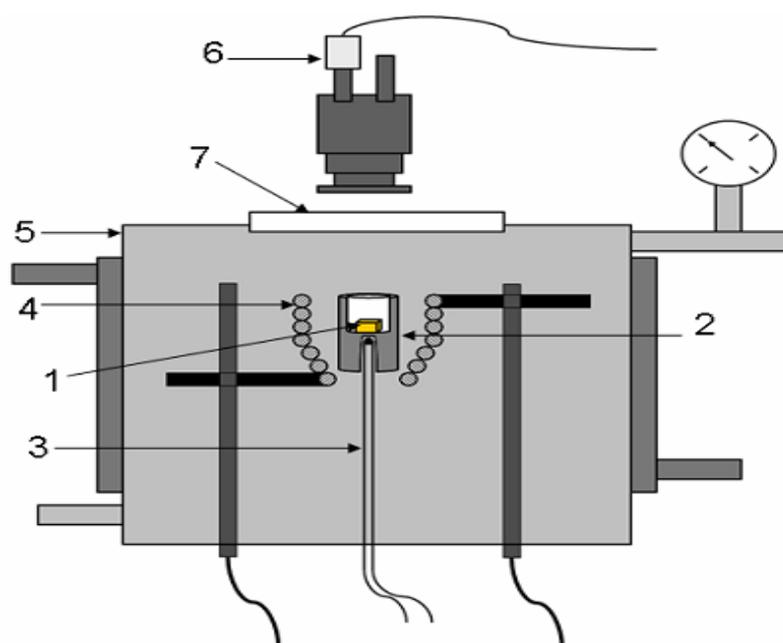


Рисунок 2.3 - Вид установки высокотемпературного термического анализа.

Опробованы возможности термического анализа (ТА) с учётом особенности свойств изучаемых объектов на предмет получения ряда важных для проводимого исследования характеристик состояния образцов. В первую очередь, он служил чувствительным инструментом фазового анализа, базируясь на таких термодинамических характеристиках индивидуального соединения, как температура плавления и температура испарения. Данный метод термического анализа в выбранном режиме по чувствительности обнаружения основных и побочных фаз превосходит значимо рентгеногенфазовый метод анализа. Метод информативен и в определении стартовых температур поверхностных превращений образцов, связанных в основном с испарением верхних слоев. Эта характеристика зависела значимо от дисперсности образца (будь то порошки, плавленное поликристаллическое состояние, монокристаллы) и использована для полного описания термической стабильности антимолибидов в функции их размерности. Чувствительность метода ТА позволяла наблюдать эффект частичного плавления даже в случае плавления фазы с низким содержанием допанта.

Возможность метода ТА широко использована при характеристике образцов, получаемых разными способами, с информацией для оптимизации условий синтеза образцов и построением фазовых диаграмм. Для всех образцов снимали термические кривые в разных режимах, далее проводили идентификацию всех пиков на кривых, используя процедуру нагрева/-заковки и собирая воедино всю информацию о поведении образца при нагреве. Съёмку проводили каждый раз со свежей порцией образца для достижения воспроизводимости температур основных пиков и исключения случайных (неповторяющихся) пиков. Число проводимых экспериментов, зависящее от воспроизводимости измеряемых величин, всегда было достаточным для их статистической обработки. При числе экспериментов, равном $n = 7-10$, погрешность определения температуры определялась величиной $\sigma = \pm 1\%$.

Основное требование к методикам съемки термических кривых нагревания разлагающихся веществ состояло в необходимости выбора таких режимов, чтоб стартовый состав плавился под давлением собственного пара. Образование пара над образцом, лежащим в молибденовом тигле, практически не меняло его стартовый состав (допустимо в пределах 0.5%). Такие условия достигались созданием высоких давлений гелия в камере (вплоть до 10 атм) и высокими скоростями нагревания (обычно 1000-3000°С/мин). Этот эффект «поршневого давления» препятствовал вытеканию пара из тигля в рабочую камеру. Сохранность стартового состава доказана отсутствием конденсата на смотровом стекле и по результатам химического анализа твердого остатка после завершения процедуры нагрева. Данные, полученные в таком режиме по температурам плавления, частичного и полного, служили основным массивом построения линий ликвидуса и солидуса Т-х диаграмм.

В случае невозможности подавления вытекания пара из тигля (обычно это было связано с появлением жидкого состояния) образец замораживали от температуры появления конденсата и количественно определяли состав конденсата. Внося поправку в состав стартового образца, добивались строгой корреляции значений состава с температурой.

Изменения состава образцов с потерей пара были важным индикатором процессов парообразования антимолибдидов, а количественное определение состава пара позволяло получать информацию о конгруэнтном или инконгруэнтном характере парообразования.

Итак, две методики термического анализа были использованы для получения данных для Т-х диаграмм - съемка в режиме сохранения стабильности состава до полного плавления, либо съемка до полного плавления с контролем реального состава, образующегося по достижении этой температуры (методика1). Полученный массив корректных данных зависимостей состав - температура необходим для построения кривых ликвидуса и солидуса диаграмм. Для полного понимания поведения сплавов проведено исследование перегретых расплавов

индивидуальных фаз, контролируя появление новых пиков, связанных с испарением или диссоциацией расплава. Такая методика позволяла сканировать состав образцов в режиме *in situ*, и дополненная аналитическими данными относительно смещения состава позволяла получать серию дополнительных точек на линиях ликвидуса (методика 2). Для всех изученных систем принцип выбора условий съемки был одинаковым. Тем не менее, практически для каждого образца одной системы, с отличающимся составом, условия съемки нужно было подбирать каждый раз заново. Особенности проведения аналогичных экспериментов будут рассматриваться подробно в последующих разделах.

2.5. Исследование кинетики окисления твёрдых растворов

Термогравиметрическим методом исследована кинетика процесса окисления твёрдых растворов, который описан в работе [124]. Метод основан на непрерывном взвешивании массы объекта и её изменении в ходе эксперимента.

Основные механизмы установки указаны на рисунке 2.4. Установка состоит из печи Таммана 1 с теплоизоляционным чехлом из оксида алюминия 2. Верхняя часть печи и чехла закрываются водоохлаждающимися крышками 7, с припаянной газоотводящей трубкой 3, отверстиями для термопары 5 и тигля 4. Тигель из оксида алюминия, заправленный образцом сплава, подвешен на платиновой нити 6. Нить закреплена к пружине из молибденовой проволоки 12. Пружина калибрована и помещена в баллон из молибденового стекла 11 с притертой крышкой 14. Чехол с пружиной прикреплён к подставке 13. Весы защищены от теплового излучения треном и холодильником 15, которые помещены в нижней части стеклянного баллона.

Изменение массы образца измеряется по растяжению калиброванной молибденовой пружины с помощью катетометра КМ-8. Тигли из оксида алюминия были предварительно прокалены при 1000-1200°C в окислительной среде до постоянной массы.

Температура в системе измерена с помощью платина - платинородиевой термопары 5. Термопара помещена в чехол из оксида алюминия. Конец термопары находился на одном уровне с исследуемым веществом. Процесс окисления всех образцов в атмосфере кислорода воздуха был проведен при одинаковых температурах, равных 773, 873 и 973К. Точность измерения температуры в системе составляла $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

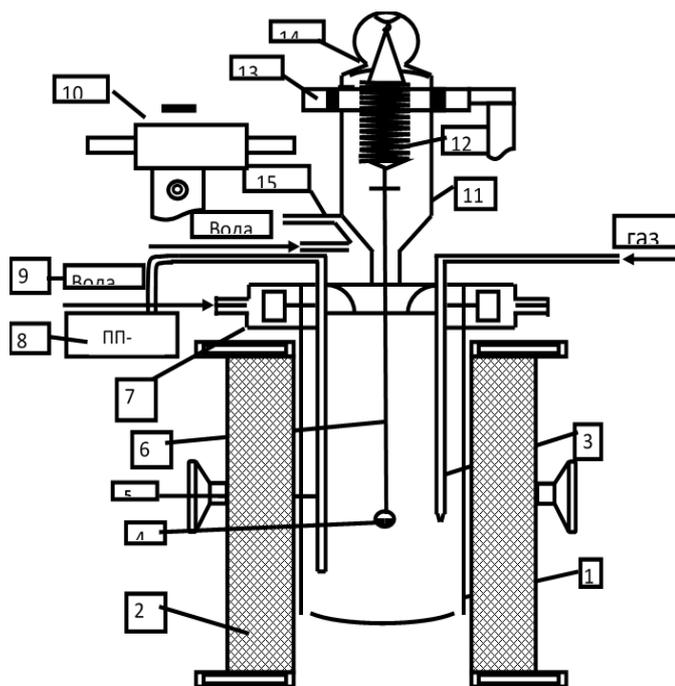


Рисунок 2.4 - Схема установки для изучения кинетики окисления образцов: 1-печь; 2- чехол; 3 – трубка для подачи и отвода газа; 4-тигель; 5-термопары; 6- платиновая нить; 7- крышка для охлаждения водой; 8-потенциометр; 9-вода; 10- катетометр; 11-чехол из молибденового стекла; 12-пружина из молибдена; 13-подставка; 14-крышка; 15-трон и холодильник.

2.6. Метод калориметрии растворения и методика проведения калориметрических опытов

Калориметрическое измерение энтальпии растворения полученных сплавов проведено на изотермическом калориметре растворения. Принцип работы и строение установки подробно описаны в работе [125]. На рисунке 2.5 изображена блок – схема калориметрической установки. Установка состоит из герметизированной калориметрической ячейки, моста Р-329, самописца EZ-2 с

чувствительностью 10^{-10} ампера, блока калибровки и прецизионных стабилизаторов.

Калориметрическое исследование процесса растворения определённых количеств образцов проведено в воздушном термостате и в термостате с водяной средой.

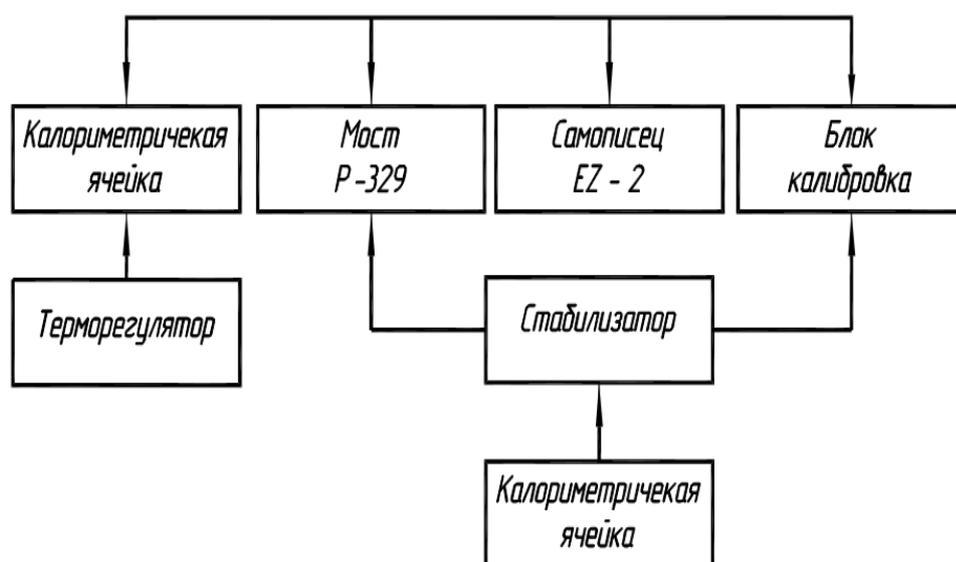


Рисунок 2.5 - Блок-схема изотермической калориметрической установки.

При проведении калориметрических экспериментов в водяном термостате использована герметичная калориметрическая ячейка, изображённая на рисунке 2.6. Калориметрическая ячейка изготовлена из титанового стакана.

Температура в водяном термостате сохранялась при температуре $298 \pm 0,5$ К. При необходимости достижения требуемой скорости растворения сплавов можно было поднять температуру воды в термостате. В этих случаях была внесена поправка на температурное отличие эксперимента от стандартных условий. Тепловое значение калориметрической установки путём измерения количества электричества и реперным веществом – хлоридом калия. Погрешность в измерении электрического тока составляла менее 0.1%. Время измерялось секундомером, снабженным электрическими контактами для одновременного включения цепи с точностью 0.1 сек.

Калибровка калориметрической установки произведена также по теплоте растворения хлорида калия в воде, при 298 К. Полученные данные пересчитаны к разведению 1М КСl: 200Н₂О по данным [126]. Усреднённая величина из результатов восьми экспериментов составляла $\Delta H_m^0 = 17631 \pm 42$ Дж•моль⁻¹ [127]

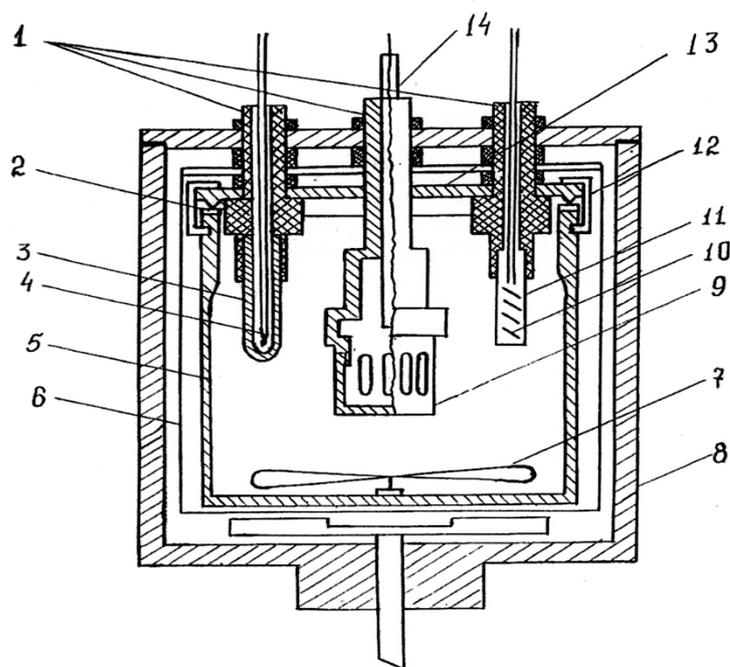


Рисунок 2.6 - Герметичная калориметрическая ячейка.

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.

Измерение энтальпии процесса растворения сплавов при калориметрических опытах проведено аналитически [128-130].

При малой продолжительности главного периода расчет поправки на теплообмен проведен графически по методике, описанной в работе [128,129].

2.7. Рентгеноструктурный метод анализа

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов сплавов проведены на аппарате ДРОН-VM с использованием CuK α -излучения, Ni-фильтра, детектора

сцинтилляционного с амплитудной дискриминацией. Исследование проведено при условии: $R=192$ мм и шага $0.02^\circ 2\theta$. Время накопления импульсов в каждой точке составляет 3сек. в области углов от 5 до $80^\circ 2\theta$. Общее время съемки составило 9 часов. После измельчения сплавов в ступке с гептаном и высушивания суспензии на полированной поверхности стандартной кварцевой кюветы образец сплавов представлял собой ровный тонкий (~ 100 мкм) слой порошков.

Полнопрофильное уточнение дифрактограмм было выполнено по программе PowderCell с использованием известных в литературе данных о кристаллической структуре $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ([96] 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 определены на монокристаллических образцах, размерами до 0.3 мм, получаемых в виде ограниченного скола большего по размеру кристаллов. Использован монокристаллический дифрактометр Bruker X8APEX (MoK α - излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD). Полная съемка одного совершенного монокристалла обычно занимает порядка 24 часов. Для повышения надежности результатов эксперименты проведены и на двух-трех монокристаллах одного и того же образца.

2.8. Полуэмпирические и расчётные методы определения термических и термодинамических характеристик интерметаллидов

Анализ литературы показывает, что имеющиеся величины термохимических характеристик - температура и энтальпия плавления, энтальпия образования ИМ, образующихся в системах сурьма – лантаниды заметно отличаются между собой, а для некоторых ИМ эти сведения отсутствуют. Для тройных соединений систем

YbMn_2Sb_2 , $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твёрдых растворов, полученных заменой иттербия другими лантанидами, эти сведения также отсутствуют, кроме температуры плавления.

Отсутствие и/или отличие сведений о термических и термодинамических свойствах отдельных компонентов, двойных систем с их участием не позволяют провести полный системный анализ данных и установить закономерности изменения свойств в зависимости от природы факторов. Данная проблема усугубляется для трёх – и более сложных металлических систем.

Для достижения поставленной цели в данной работе проведён системный анализ термических и термодинамических характеристик лантанидов, интерметаллидов, образующихся в системах сурьма – лантаниды и тройных соединений $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твёрдых растворов, участием других лантанидов. Системный анализ объектов проведён с помощью полуэмпирического метода Полуэктова Н.С. [38, 39]. Отсутствующие в литературе термодинамические характеристики соединений лантана, гадолиния и лютеция, которые являются базовыми для полуэмпирического метода, были оценены методами сравнительного расчёта М.Х. Карапетьянца [131] и разностей В.А. Киреева [132]. Полученные сведения послужили основой для проведения системного анализа характеристик всего ряда лантаноидов и интерметаллидов систем сурьма – лантаниды.

Полуэмпирический метод, разработанный Н.С. Полуэктовым с сотрудниками [38, 39], учитывает характерные особенности электронного строения атомов лантанидов и их влияние на искомую характеристику A (где A - $T_{\text{пл}}$, $\Delta_f H_T$ и $\Delta H_{\text{пл}}$) интерметаллических соединений. Расчёт произведён с помощью корреляционного уравнения

$$A(\text{Ln}_x\text{Sb}_y) = A(\text{La}_x\text{Sb}_y) + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(\text{Ce} - \text{Eu})} \gamma'' L_{(\text{Tb} - \text{Yb})}, \quad (2.1)$$

где коэффициенты: α - учитывает доленое участие $4f$ – электронов, β – спиновых (S) – и γ - орбитальных (L) моментов движения атомов лантаноидов на значения искомой характеристики (A) ИМ. Значения коэффициентов корреляционного уравнения (2.1) были рассчитаны по формулам:

$$\alpha = \frac{A_{Lu} + A_{La}}{14} \quad (2.2)$$

$$\beta = \frac{A_{Gd} - A_{La} - \alpha \cdot 7}{3,5} \quad (2.3)$$

$$\gamma = \left[\sum_{l=1}^n \frac{A_{Lnl} - A_{La} - (\alpha N_{ol} + \beta S_l)}{L_l} \right] / n, \quad (2.4)$$

где n – число лантанидов, для которых измерен рассматриваемый параметр.

При расчёте γ по формуле (2.4) по подгруппам лантанидов (γ' и γ'') нами внесена следующаяправка. Если значение A_{Lni} отличается от усреднённого значения более чем на 10 %, то соответствующее значение γ' и γ'' отбрасывается из расчётов.

Величина энтальпии плавления ($\Delta H_{\text{пл., T}}^0$) ИМ состава Sb_xLn_y рассчитана по формуле, приведенной в работах [133, 134]:

$$\Delta H_{\text{пл., T Sb}_x\text{Ln}_y}^0 = T_{\text{пл. ИМ}} (y \Delta H_{\text{пл. Ln}} / T_{\text{пл. Ln}} + x \Delta H_{\text{пл. Me}} / T_{\text{пл. Me}}) / x + y \quad (2.5)$$

- где $T_{\text{пл.}}$ – значение температуры плавления ИМ и других компонентов системы, определённое нами или справочное; $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления лантанида и сурьмы с соответствующими им индексами (x, y).

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln - La, Nd и Sm) И ИХ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

По вышеприведённым экспериментальным методам были получены и определены состав, строение и исследованы физико-химические свойства монокристаллов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твёрдых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$ (где Ln - La, Nd и Sm), полученных по методике (§ 2.1).

3.1. Получение и выращивание монокристаллов

Трёхкомпонентная фаза Цинтля состава $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твёрдые растворы систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$ (где Ln - La, Nd и Sm), аналогов $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ были получены классическим методом порошковой металлургии.

Получение соединений $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$. Фаза Цинтля состава $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ была получена следующим образом. Тигель из стеклоуглерода, содержащий смесь из рассчитанных количеств компонентов системы – Yb, Mn и Sb, был помещен в кварцевую ампулу. Ампула после интенсивной продувки инертным газом аргоном помещена в нагревательную печь. Скорость нагрева печи составляла порядка 10-20° С/мин. Скорость подачи аргона контролировалась на выходе инертного газа через барботёр по пузырькам при минимальном расходе аргона. Термохимический ход процесса взаимодействия компонентов системы контролирован методом ДТА. Во всех изученных системах процесс начинается при 570°С с большим экзоэффектом. Термограмма процесса приведена на рисунке 3.1.

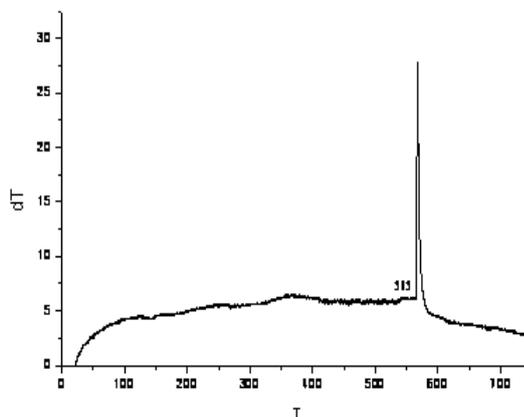


Рисунок 3.1 - Термограмма процесса взаимодействия элементов при синтезе $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

Выращивание монокристаллов. Монокристаллы исследованных систем были получены флакс-методом. Шихта имеет следующий состав $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}\text{Sn}_{86}$, где Ln – лантан (La), неодим (Nd) и самарий (Sm).

Процесс выращивания монокристаллов осуществлён в стеклографитовых тиглях по вышеописанной методике (§ 2.2).

Получение компактных образцов и определение состава монокристаллов. В зависимости от конечной цели компактные образцы систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (где Ln - La, Nd и Sm) были получены прессованием порошков монокристаллов в инертной атмосфере аргона при разных условиях. С целью исследования термического расширения компактные образцы систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (где Ln - La, Nd и Sm) их порошки подвергались уплотнению при давлении $P=147 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и спеканию при температуре около 0.7 Тпл. образцов в инертной атмосфере аргона. Для изучения термоэлектрических свойств сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (где Ln - La, Nd и Sm) их порошки были подвергнуты уплотнению в одноосевом горячем прессе, с применением графитовых дисков с высокой плотностью. Процесс прессования образцов произведён в следующих условиях- при температурах между 1000°C и 1200°C и давлениях между $50 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $150 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Полученная плотность прессованных образцов составляет 95% от теоретически рассчитанной величины.

Количественный состав выращенных монокристаллов установлен применением микрозондового анализатора марки JXA-8100, JEOL (Japan) по методике (§ 2.2). Состав основной фазы каждого образца определён как среднеарифметическое значение измерений в 15-30 точках, выбранных на разных участках образца, с соответствующей погрешностью. Состав примесных фаз определён с меньшей точностью, поскольку удалось получить всего 5-7 точек в области их протяжённости. Общее содержание примесных фаз, включая растворитель – олово, составляло около одного процента.

3.2. Определение состава и структуры сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$

Монокристаллы $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$ систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, полученные по вышеупомянутым методам, были подвергнуты дальнейшему исследованию для определения их состава и кристаллической структуры.

Состав монокристаллов $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$. Состав монокристаллов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$ определен методом микрозондового анализа. Экспериментальные данные обработаны по соответствующей программе, результаты которых приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Состав матриц $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11.0}$ и примесных фаз

х	Теоретический химический состав	Число опытов	Экспериментально полученный состав	Примесные фазы и их состав
0.1	$\text{Yb}_{13.9}\text{La}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	15	$\text{Yb}_{14.12}\text{La}_{0.06}\text{Mn}_{1.13}\text{Sb}_{11.00}$ $\text{Yb}_{14.17}\text{La}_{0.06}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{11.00}$	$\text{Yb}_{1.0}\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_{2.0}+\text{Sn}$
0.3	$\text{Yb}_{13.7}\text{La}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	17	$\text{Yb}_{14.07}\text{La}_{0.18}\text{Mn}_{1.14}\text{Sb}_{11.00}$ $\text{Yb}_{14.17}\text{La}_{0.13}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{11.00}$	$\text{YbMn}_{2.1}\text{Sb}_2$, Sn $\text{Yb}_{14}\text{La}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Sn}_{11}$
0.5	$\text{Yb}_{13.5}\text{La}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	15	$\text{Yb}_{12.97}\text{La}_{0.14}\text{Sn}_{1.52}\text{Sb}_{10.00}$ $\text{Yb}_{12.97}\text{La}_{0.15}\text{Sn}_{1.52}\text{Sb}_{10.00}$ Mn отсутствует!!!!	Sn
0.7	$\text{Yb}_{13.3}\text{La}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	16	$\text{Yb}_{13.99}\text{La}_{0.31}\text{Mn}_{1.13}\text{Sb}_{11.00}$ $\text{Yb}_{13.95}\text{La}_{0.39}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{11.00}$	Однофазный
0.9	$\text{Yb}_{13.1}\text{La}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	15	$\text{Yb}_{13.75}\text{La}_{0.43}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{11.00}$ $\text{Yb}_{13.87}\text{La}_{0.39}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{11.00}$	YbMn_2Sb_2 , Sn

Рентгеноструктурный анализ сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$. Дифрактограммы сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$ были аттестованы сравнением с репером $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (PDF: 89-783). На образцах были обнаружены только примесные пики олова.

Для проведения рентгеноструктурных экспериментов взяты навески образца массой 20 – 30 мг, которые тонко измельчены в ступке. Полученные порошки наносились тонким слоем на кварцевую кювету. Порошковые дифрактограммы образцов были записаны на дифрактометре PhilipsPW1830 в автоматическом

режиме в φ -2 геометрии при монохроматической радиации $\text{CuK}\alpha$, $\alpha = 1.5418\text{\AA}$ в интервале углов $2\theta=20 - 70$ град. и шаге прохода $0,02$ град.. Время накопления в точке составляло от 4 до 10 секунд. Общее время съемки одного образца было 3-5 часов. Погрешность гониометра дифрактометра составляет $0,005$ град, которая соответствовала погрешности в $0,05\%$ в расстояниях и углах выше 30° по 2θ .

На рисунках 3.2-3.6 изображены дифрактограммы порошков сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$.

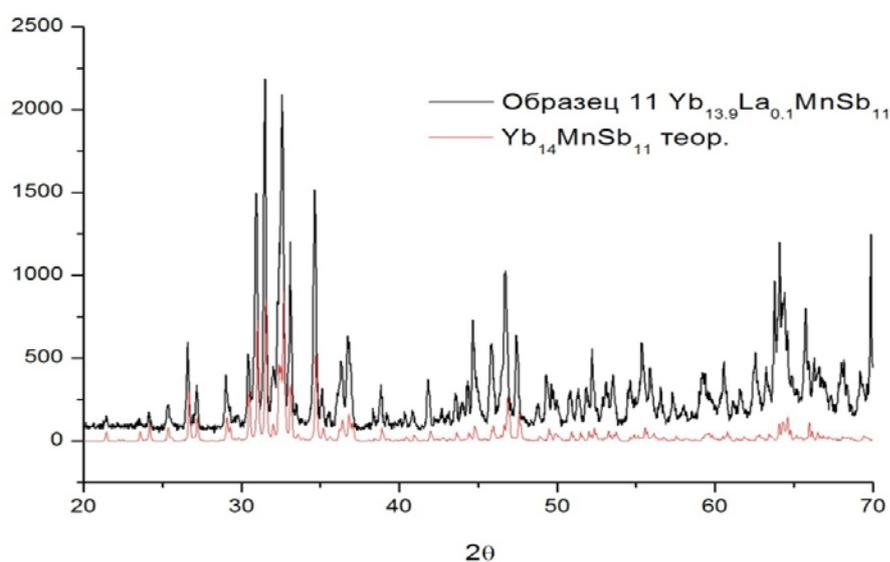


Рисунок 3.2 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.9}\text{La}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$.

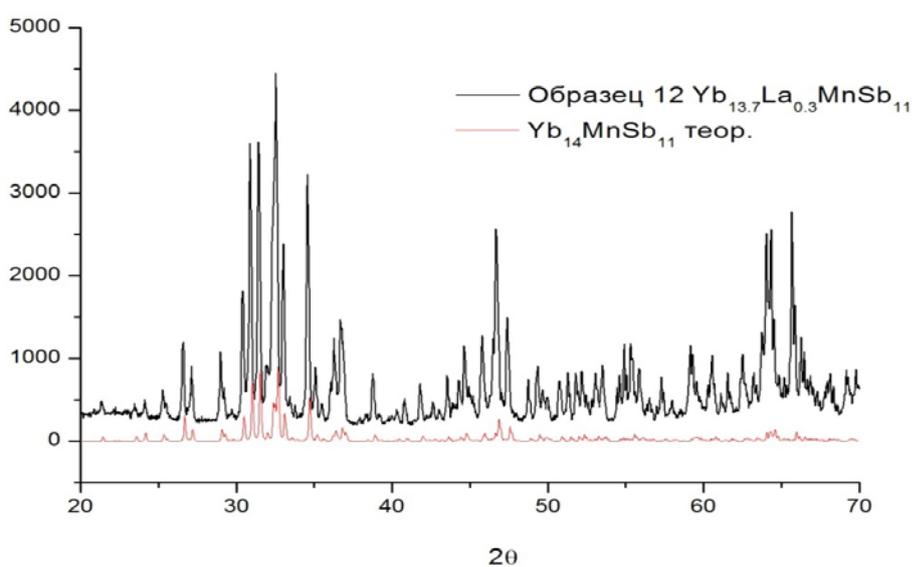


Рисунок 3.3 - Дифрактография $\text{Yb}_{13.7}\text{La}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

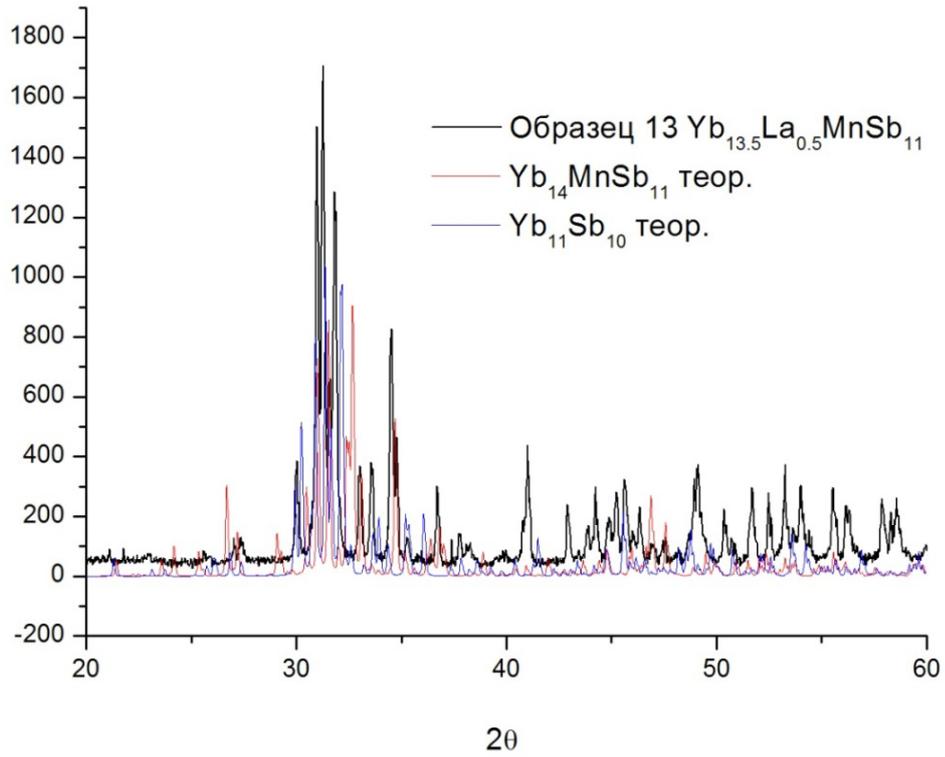


Рисунок 3.4 - Диффрактограммы $\text{Yb}_{13.5}\text{La}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$.

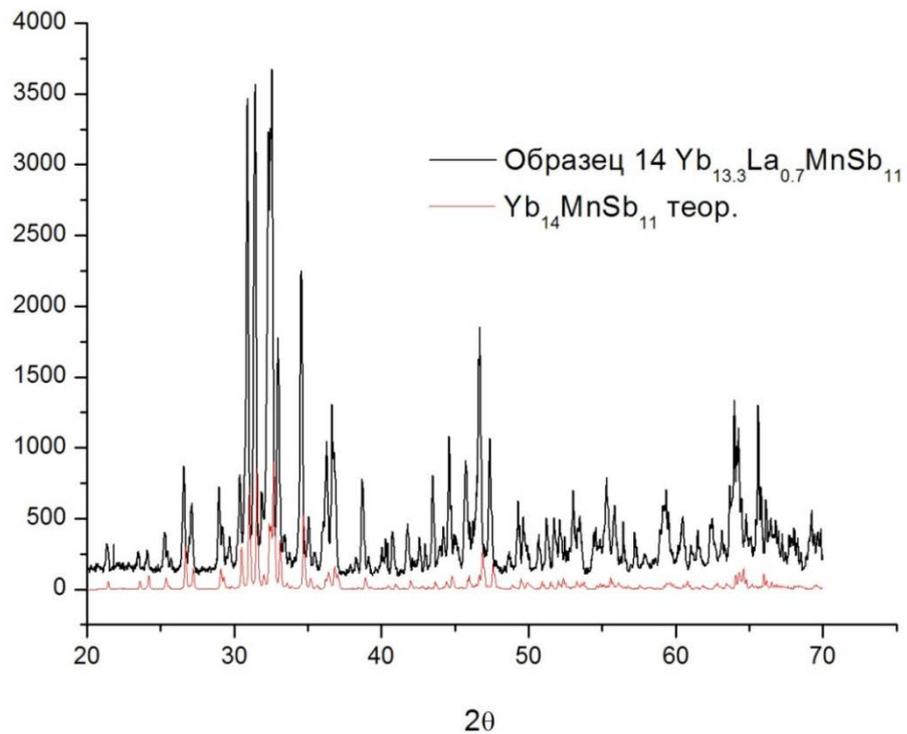


Рисунок 3.5 - Диффрактограмма $\text{Yb}_{13.3}\text{La}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$.

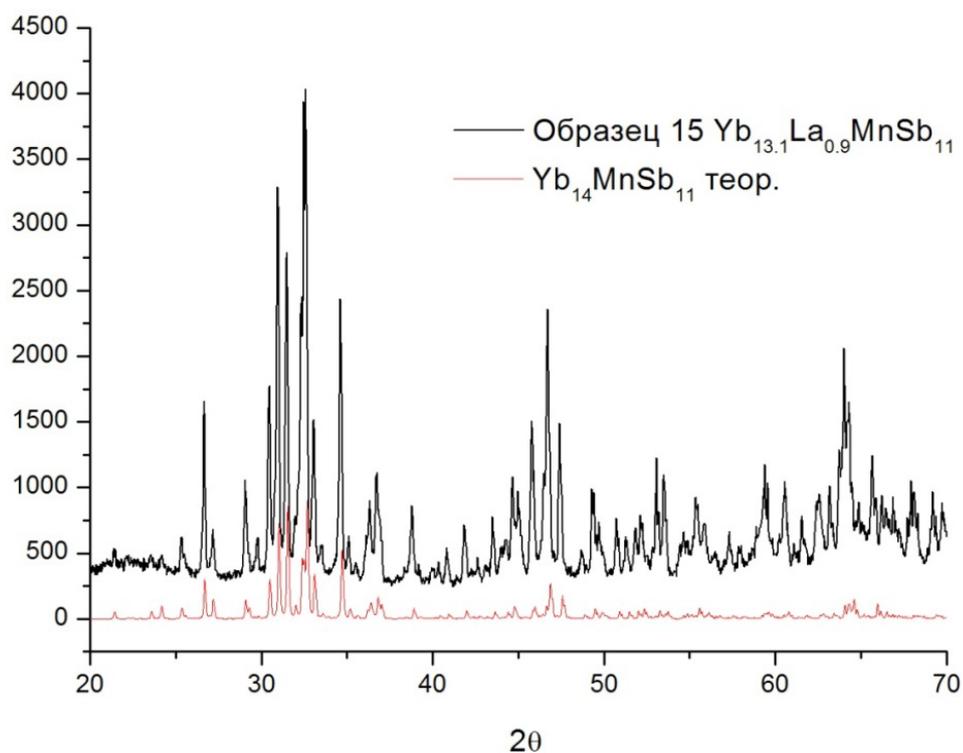


Рисунок 3.6 - Диффрактограмма $\text{Yb}_{13.1}\text{La}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$.

Параметры тетрагонального типа решетки были определены методом Ритвельда с использованием программы PCW2.3 и приведены в таблице 3.2.

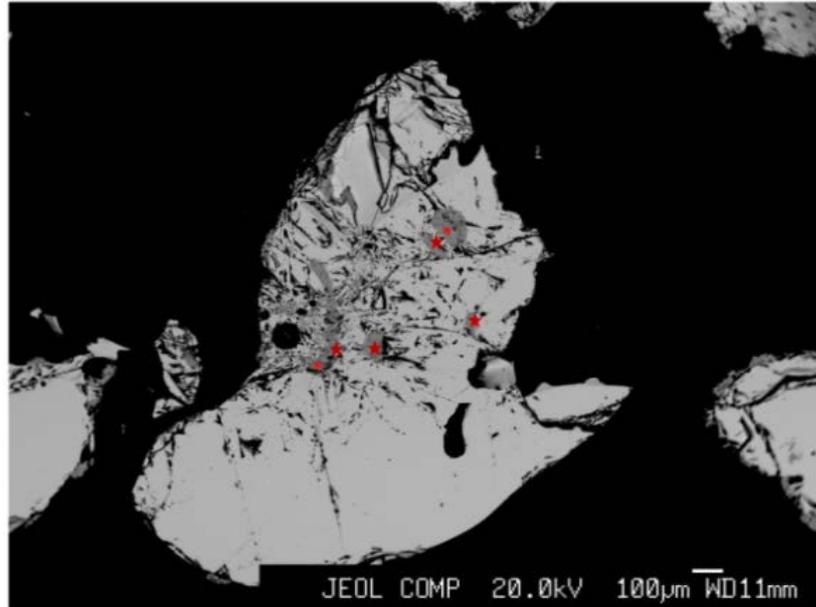
Таблица 3.2 - Параметры решетки образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$

Заданный состав	Параметры решетки, Å
$\text{Yb}_{13.9}\text{La}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	$a=16.632; c=22.009$
$\text{Yb}_{13.7}\text{La}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	$a=16.635; c=21.994$
$\text{Yb}_{13.7}\text{La}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	$a=16.661; c=22.022$
$\text{Yb}_{13.1}\text{La}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	$a=16.656; c=22.008$

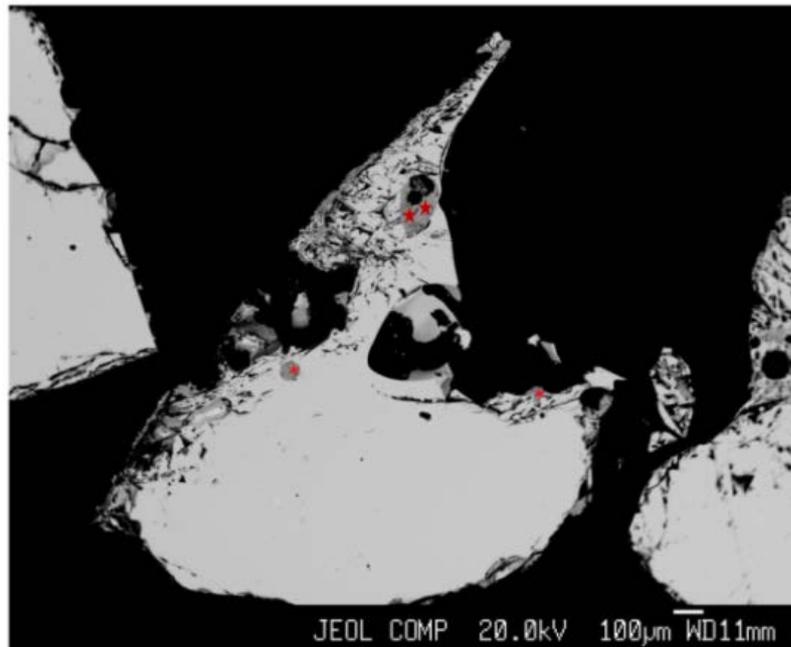
3.3. Определение состава и структуры сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$

Монокристаллы $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$ систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$, полученные по вышеупомянутым методам, были подвергнуты дальнейшему исследованию для определения их состава и кристаллической структуры.

Структуры и составы монокристаллов $Yb_{14-x}Nd_xMnSb_{11}$. Образцы кристаллов допированных неодимом представляют рис.3.7 -3.11., где некоторое содержание допанта продублировано видом двух фотографий, из которых видно, какие примеси, и где они расположены относительно самой матрицы. Типичным местом их расположения были края кристаллов и внутренние включения.

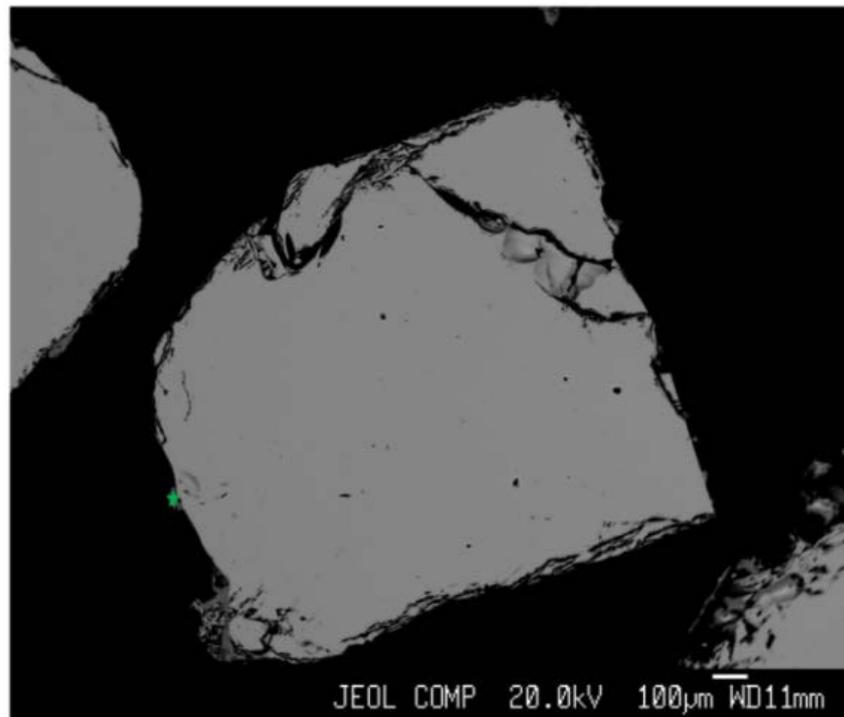


Series 4, №11-1. $Yb_{13.92(4)}Nd_{0.08(2)}Mn_{1.11(1)}Sb_{10.84(3)}$; ★ - $Yb_{1.0}Mn_{2.2}Sb_2$; * - Sn

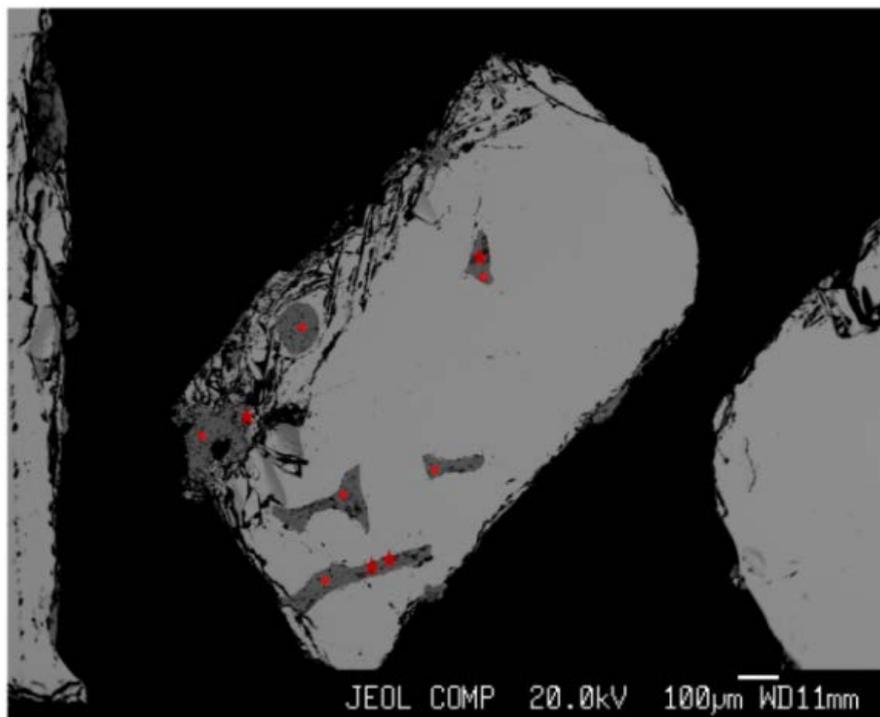


Series 4, №11-2. $Yb_{13.90(5)}Nd_{0.10(2)}Mn_{1.12(1)}Sb_{10.82(5)}$; ★ - $Yb_{1.0}Mn_{2.2}Sb_2$; * - Sn

Рисунок 3.7 - Образцы твердых растворов $Yb_{13.9}Nd_{0.1}MnSb_{11}$.

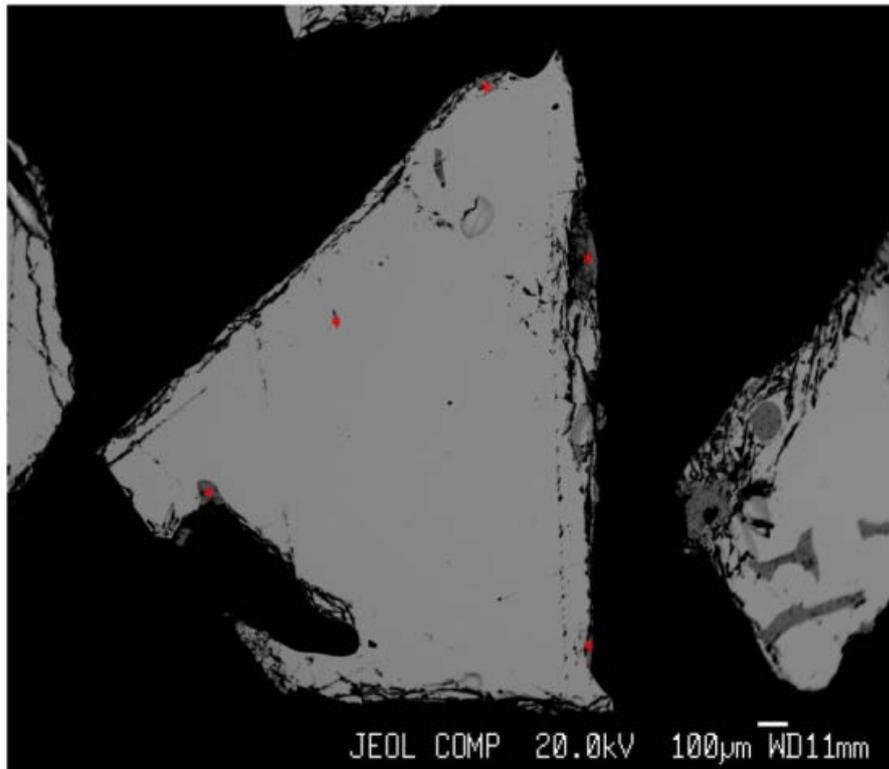


Series 4, №12-1. $\text{Yb}_{13.68(6)}\text{Nd}_{0.32(3)}\text{Mn}_{1.11(2)}\text{Sb}_{10.82(5)}$; * - $\text{Yb}_{12.0}\text{Mn}_1\text{Sn}_{4.3}\text{Sb}_{9.4}$

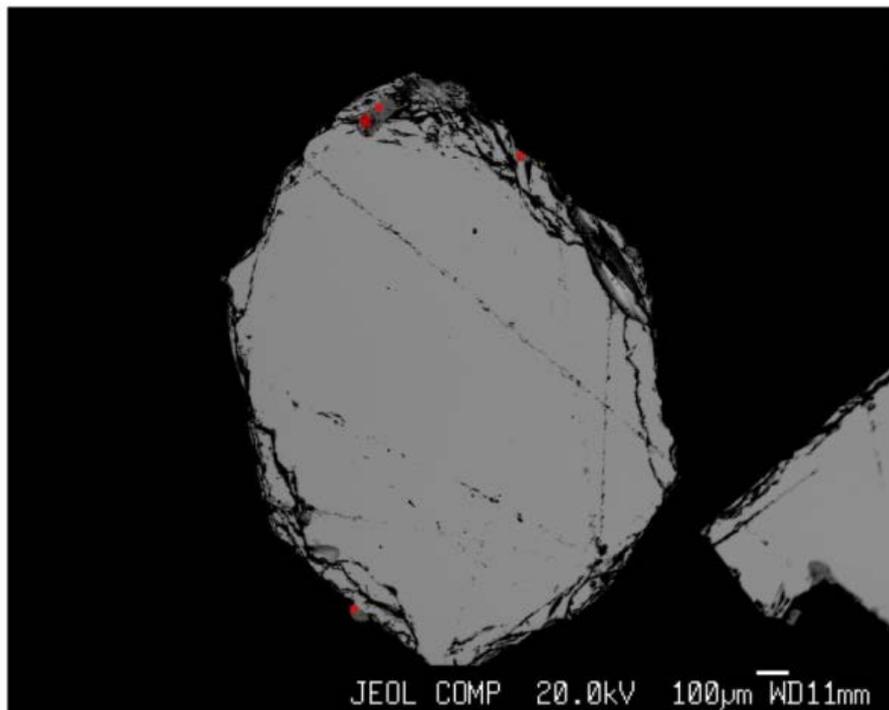


Series 4, №12-2. $\text{Yb}_{13.73(7)}\text{Nd}_{0.28(2)}\text{Mn}_{1.10(2)}\text{Sb}_{10.82(6)}$; * - $\text{Yb}_{1.0}\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$; * - Sn

Рисунок 3.8 - Образцы твердых растворов $\text{Yb}_{13.7}\text{Nd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

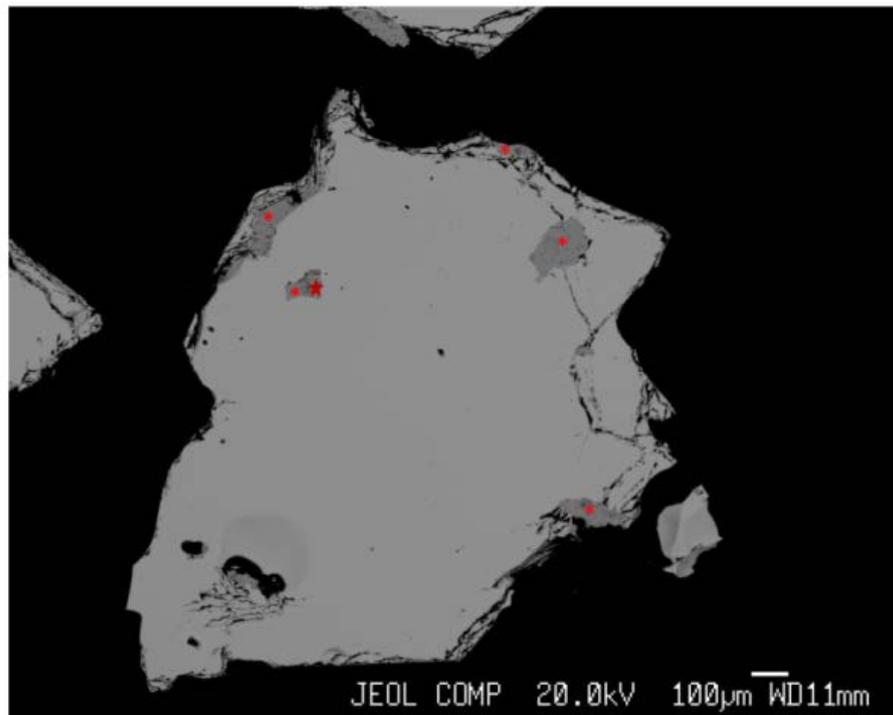


Series 4, №13-1. $\text{Yb}_{13.60(6)}\text{Nd}_{0.38(4)}\text{Mn}_{1.11(2)}\text{Sb}_{10.84(7)}$; * - Sn

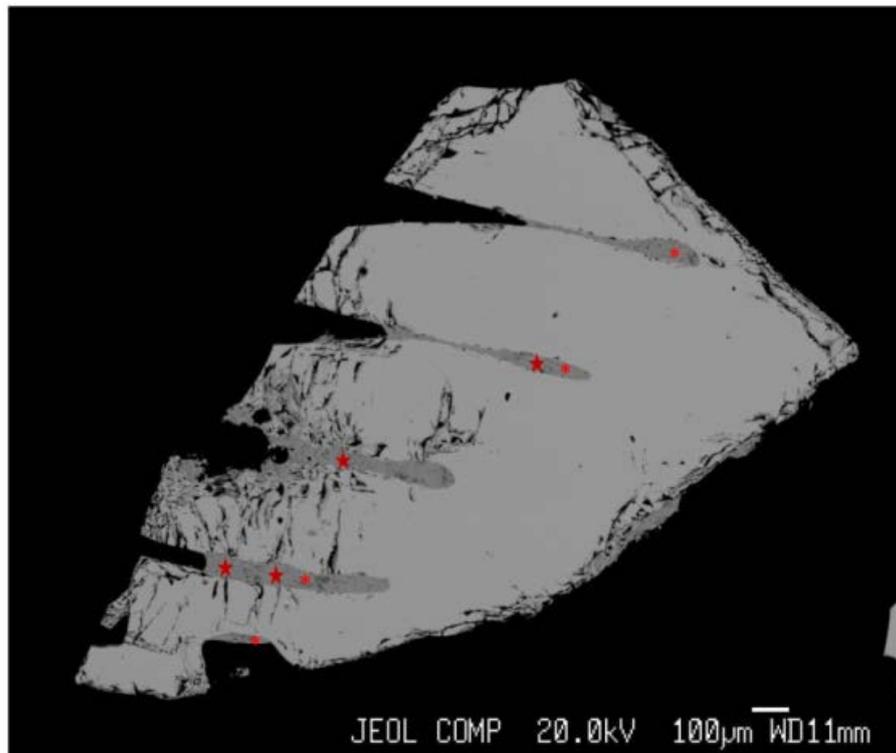


Series 4, №13-2. $\text{Yb}_{13.68(7)}\text{Nd}_{0.31(2)}\text{Mn}_{1.10(2)}\text{Sb}_{10.83(6)}$; * - $\text{Yb}_{1.0}\text{Mn}_{2.2}\text{Sb}_2$; * - Sn

Рисунок 3.9 - Образцы твердых растворов $\text{Yb}_{13.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$.

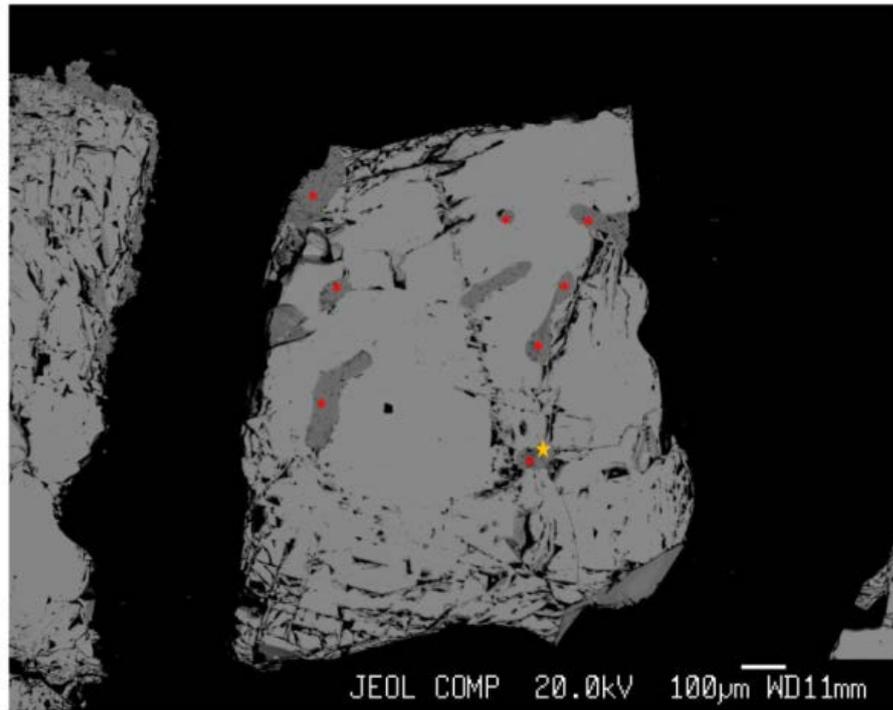


Series 4, №14-1. $\text{Yb}_{13.60(8)}\text{Nd}_{0.40(3)}\text{Mn}_{1.12(1)}\text{Sb}_{10.83(5)}$; ★ - $\text{Yb}_{1.0}\text{Mn}_{2.2}\text{Sb}_2$; * - Sn

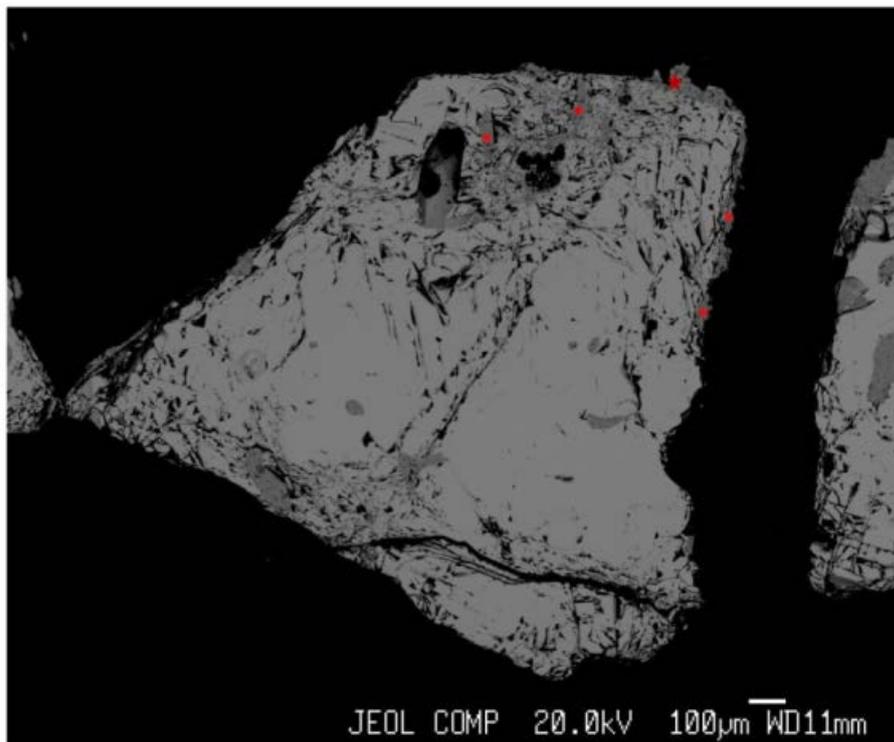


Series 4, №14-2. $\text{Yb}_{13.48(12)}\text{Nd}_{0.52(3)}\text{Mn}_{1.10(2)}\text{Sb}_{10.73(10)}$; ★ - $\text{Yb}_{1.0}\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$; * - Sn

Рисунок 3.10 - Образцы твердых растворов $\text{Yb}_{13.3}\text{Nd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$.



Series 4, №15-1. $\text{Yb}_{13.48(8)}\text{Nd}_{0.52(4)}\text{Mn}_{1.11(2)}\text{Sb}_{10.79(8)}$; ★ - $\text{Yb}_{1.0}\text{Nd}_{0.03}\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$; * - Sn



Series 4, №15-2. $\text{Yb}_{13.49(8)}\text{Nd}_{0.52(3)}\text{Mn}_{1.10(2)}\text{Sb}_{10.74(8)}$; ★ - $\text{Yb}_{1.0}\text{Mn}_{2.2}\text{Sb}_2$; * - Sn

Рисунок 3.11 - Образцы твердых растворов $\text{Yb}_{13.1}\text{Nd}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$.

Составы монокристаллов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$, определённых микрондовым методом, приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Состав матриц $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$ и примесных фаз

Х	Теоретический химический состав	Число опытов	Экспериментально полученный состав	Примесные фазы и их состав
0.1	$\text{Yb}_{13.9}\text{Nd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	19	$\text{Yb}_{13.92}\text{Nd}_{0.08}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.84}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2, \text{Sn}$
		16	$\text{Yb}_{13.90}\text{Nd}_{0.10}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{10.82}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2, \text{Sn}$
0.3	$\text{Yb}_{13.7}\text{Nd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	16	$\text{Yb}_{13.68}\text{Nd}_{0.32}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.82}$	No
		15	$\text{Yb}_{13.73}\text{Nd}_{0.28}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{10.82}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2, \text{Sn}$
0.5	$\text{Yb}_{13.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	17	$\text{Yb}_{13.60}\text{Nd}_{0.38}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.84}$	Sn
		15	$\text{Yb}_{13.68}\text{Nd}_{0.31}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{10.83}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2, \text{Sn}$
0.7	$\text{Yb}_{13.3}\text{Nd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	21	$\text{Yb}_{13.60}\text{Nd}_{0.40}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.83}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.2}\text{Sb}_2, \text{Sn}$
		16	$\text{Yb}_{13.48}\text{Nd}_{0.52}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{10.73}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.2}\text{Sb}_{2.1}\text{Sn}$
0.9	$\text{Yb}_{13.1}\text{Nd}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	29	$\text{Yb}_{13.48}\text{Nd}_{0.52}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.79}$	$\text{Yb}_1\text{Nd}_{0.03}\text{Mn}_2\text{Sb}_{2.1}\text{Sn}$
			$\text{Yb}_{13.49}\text{Nd}_{0.52}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{10.71}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.2}\text{Sb}_{2.1}\text{Sn}$

Фазовый состав и параметры решетки твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$. В спектрах изученных образцов обнаружено три примесных пика, два из которых при 32.12° и 45.0° относятся к олову, а третий, с низкой интенсивностью - к фазе YbMn_2Sb_2 . Содержание этой фазы изменяется от образца к образцу, которое наблюдается и при изучении микроструктуры, но оно не выходило за предел 2%. Дифрактограммы образцов представлены на рисунках 3.12–3.16, где экспериментально полученный и теоретически рассчитанный профиль кривых накладывается друг на друга, демонстрируя их близость и подобие. Параметры решетки были рассчитаны, используя полно-профильную программу Ритфелда, которые приведены в таблице 3.4.

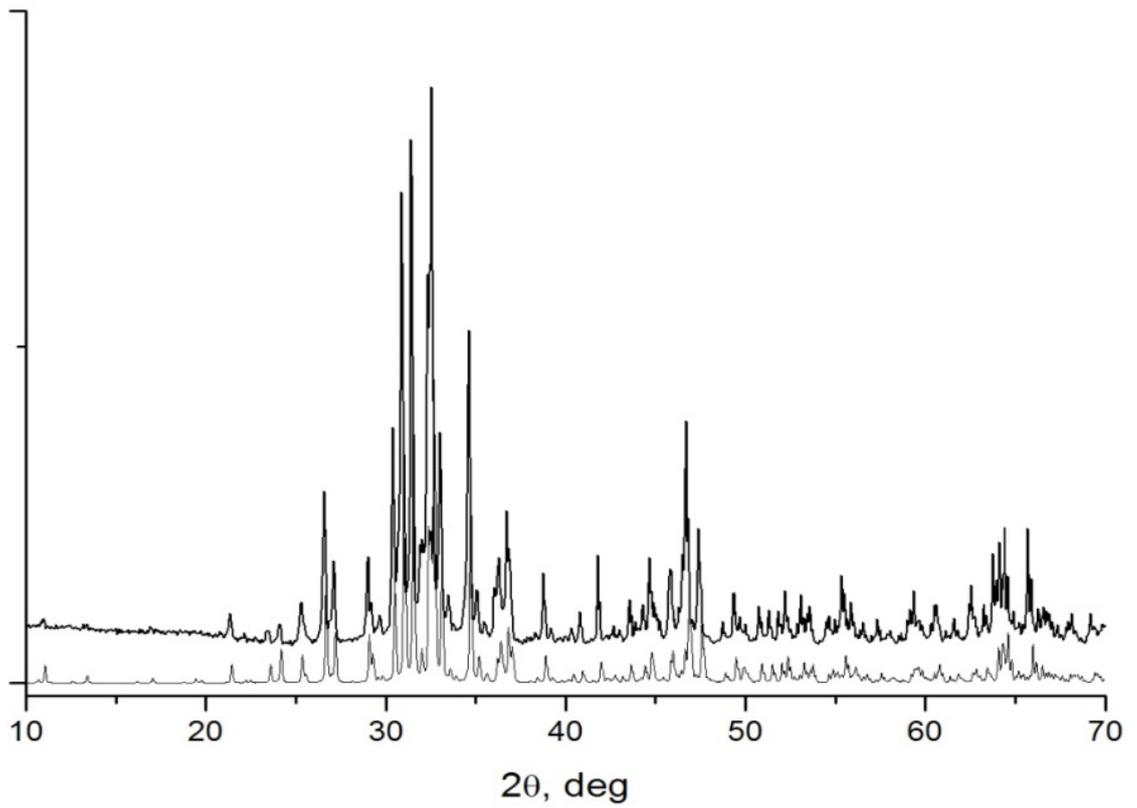


Рисунок 3.12 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.9}\text{Nd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$.

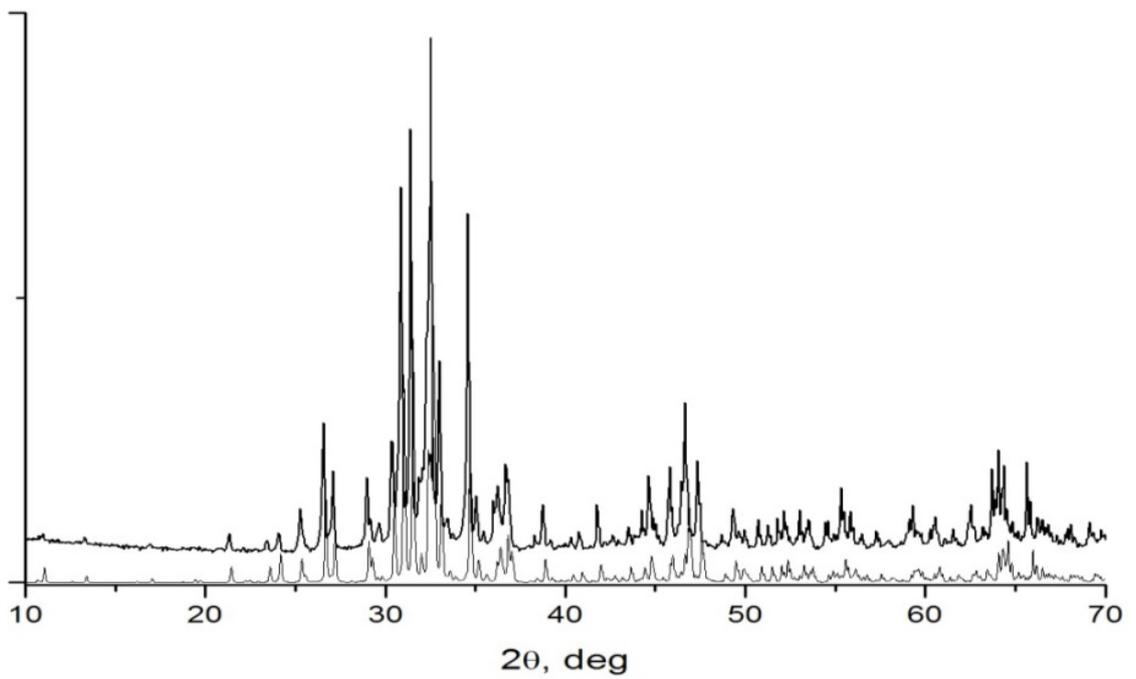


Рисунок 3.13 - Диффрактография $\text{Yb}_{13.7}\text{Nd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

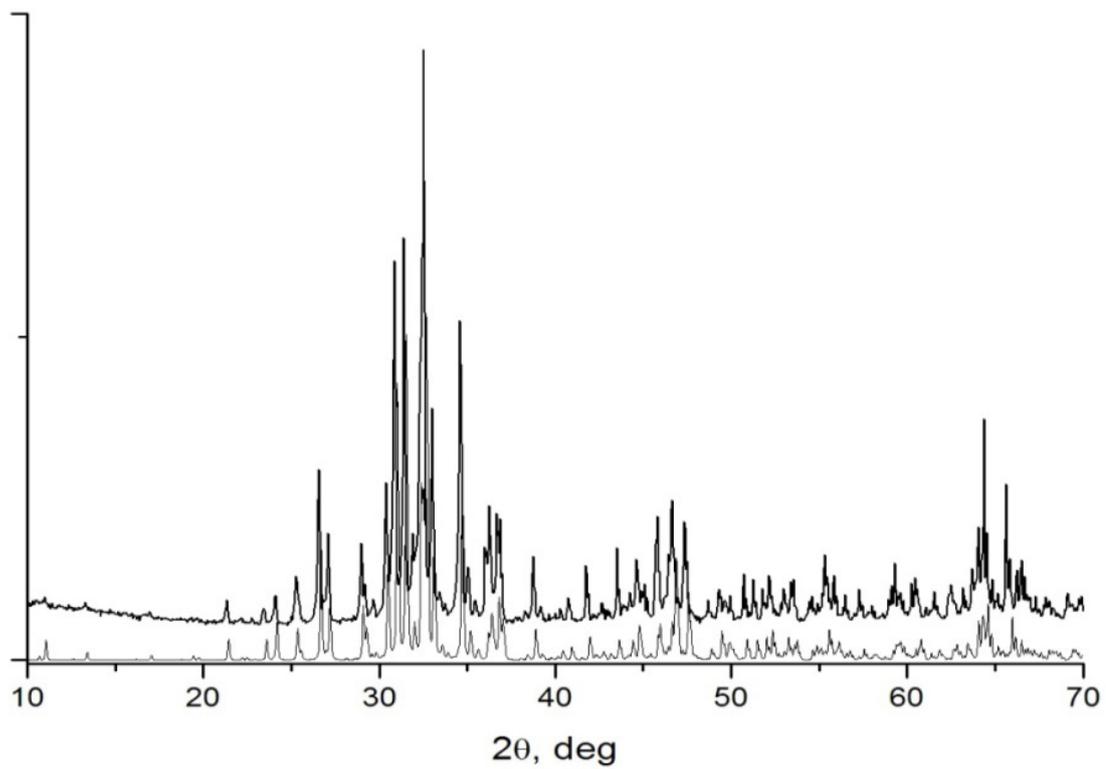


Рисунок 3.14 - Диффрактограммы $\text{Yb}_{13.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$.

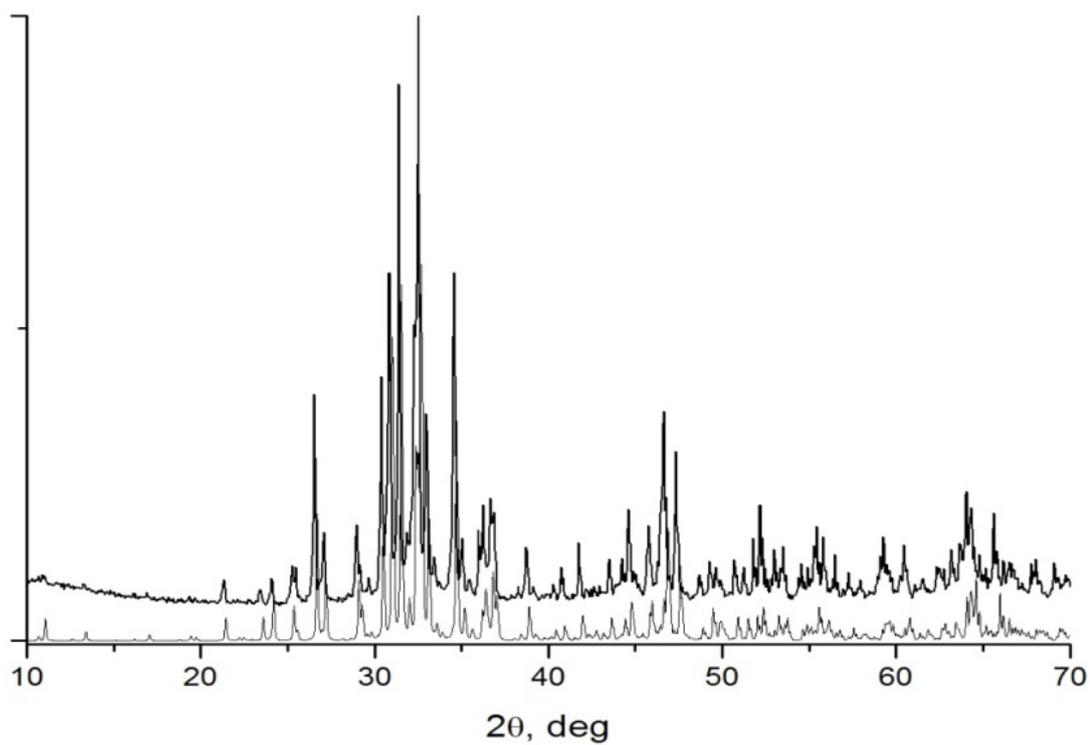


Рисунок 3.15 - Диффрактограмма $\text{Yb}_{13.3}\text{Nd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$.

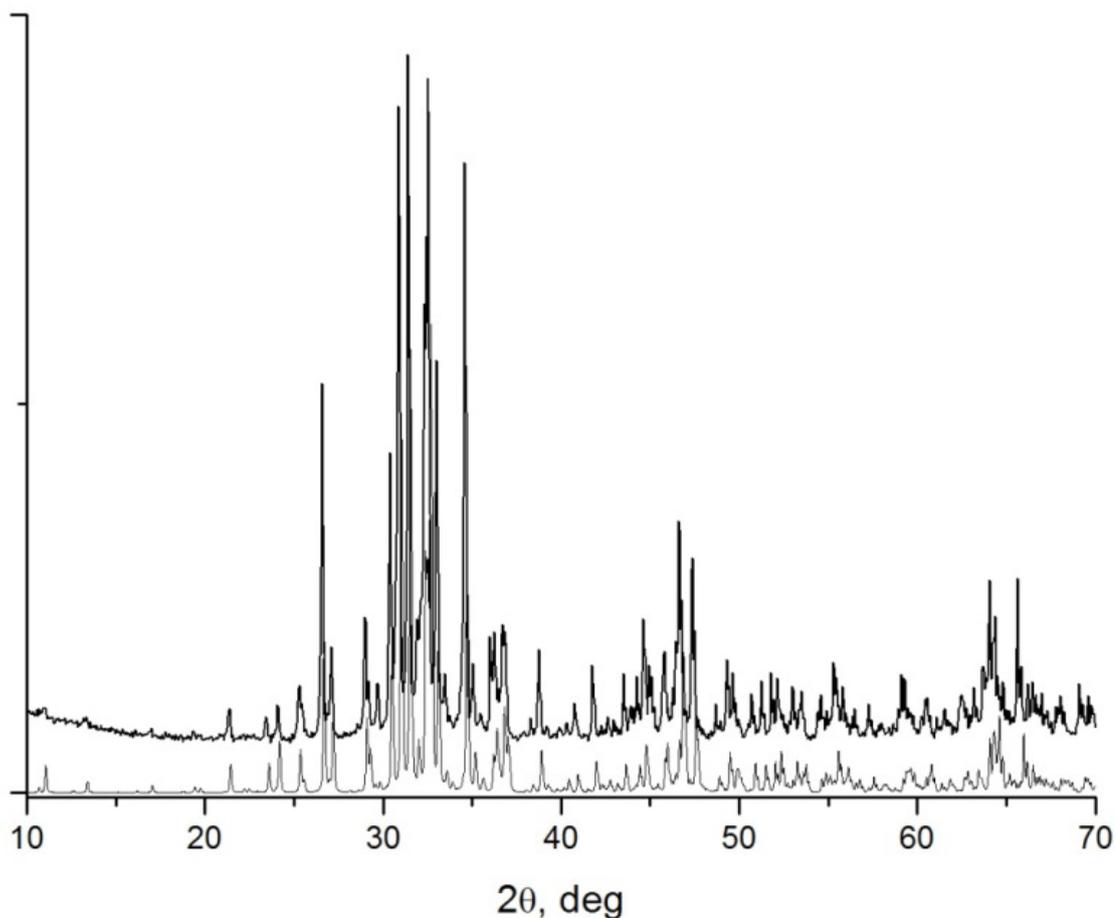


Рисунок 3.16 - Диффрактограмма $\text{Yb}_{13.1}\text{Nd}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$.

Параметры кристаллической решетки образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$ приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Параметры кристаллической решетки образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$

X	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
0.1	16.627	22.008
0.3	16.630	22.012
0.5	16.647	22.038
0.7	16.646	22.037
0.9*	16.656	22.045

Экспериментально определённые параметры решетки кристаллов позволили установить закономерности изменения их зависимости от состава образцов.

Зависимости графически изображены на рисунке 3.17, где наглядно видно отличие рассчитанного и реального составов образцов сплавов. Значительное изменение параметров решетки кристаллов происходит при содержании допанта в интервалах $x=0.3-0.5$ в пределах ошибки эксперимента. Установленный факт указывает о пределе растворимости допанта, введенного в решетку.

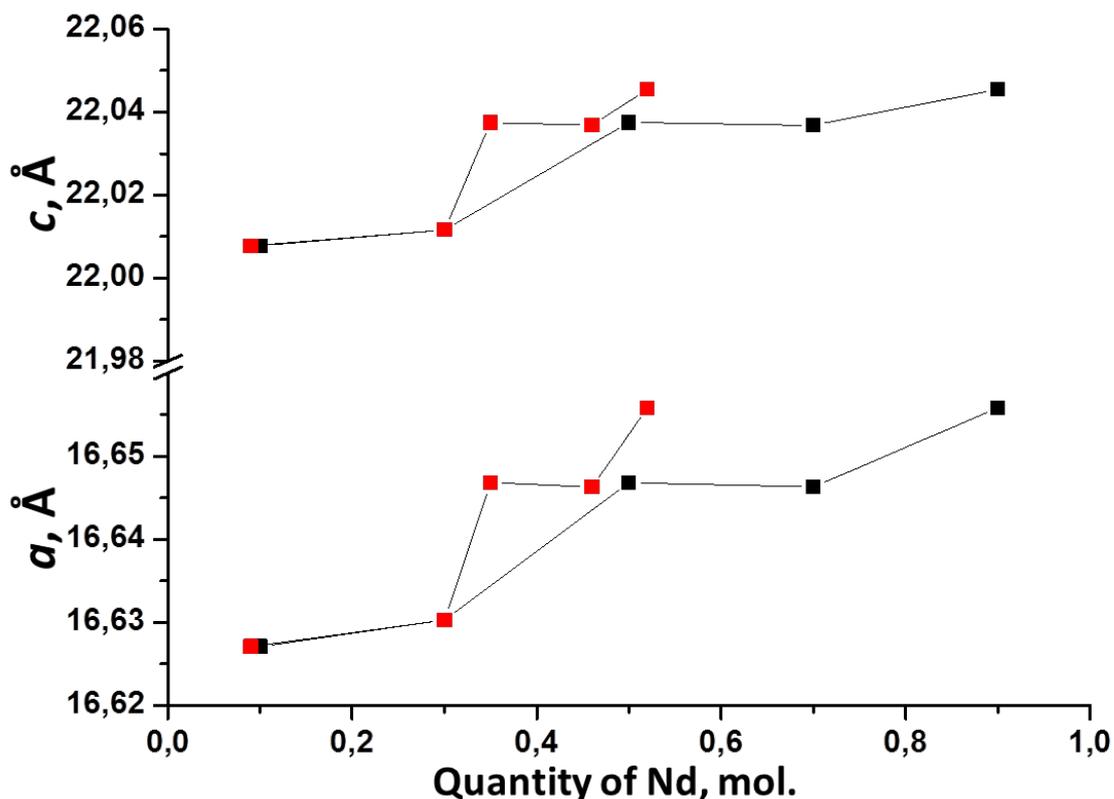


Рисунок 3.17 - Содержание неодима и относительное изменение параметров решетки. Точки: - чёрные - заданный состав; красные -реальный.

3.4. Установление состава и структуры твёрдых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{MnSb}_{11}$

Для синтеза твердых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{MnSb}_{11}$ была взята шихта следующего состава $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}\text{Sn}_{86}$. В связи со сложностью работы с соединениями самария и получения достоверных сведений были проведены две серии экспериментов для этой системы.

Микропробный анализ сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{MnSb}_{11}$. Анализ сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{MnSb}_{11}$ осуществлён на установке Camera JXA-8100 (фирмы

JEOL, Japan). В качестве анализатора использован спектрометр, работающий при напряжении 20 кэВ и токе 30 нА. Для каждого компонента использован соответствующий стандарт в виде YbPO_4 , SmPO_4 , GdPO_4 , SnO_2 , Sb, Mn-гранат, и Al-гранат O-145. Для установления состава основной фазы сплава взяты пробы из 15-30 участков поверхности образца. Усреднённое значение состава определено с учётом соответствующей погрешности измерений. Состав примесных фаз установлен менее точно. Удалось получить всего 5-7 точек взятых проб в области их протяженности примесных фаз. Экспериментальные данные обработаны математически и представлены в таблице 3.5.

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

х	Расчётный химический состав	Число опытов	Реальный состав	Состав примесных фаз
0.1	$\text{Yb}_{13.9}\text{Sm}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	30	$\text{Yb}_{14.07}\text{Sm}_{0.01}\text{Mn}_{1.15}\text{Sb}_{11.00}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$; Sn
0.3	$\text{Yb}_{13.7}\text{Sm}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	15	$\text{Yb}_{13.95}\text{Sm}_{0.04}\text{Mn}_{1.14}\text{Sb}_{11.00}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2 + \text{Sn}$
0.5	$\text{Yb}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	26	$\text{Yb}_{14.07}\text{Sm}_{0.14}\text{Mn}_{1.16}\text{Sb}_{11.00}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.2}\text{Sb}_2 + \text{Sn}$
0.7	$\text{Yb}_{13.3}\text{Sm}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	17	$\text{Yb}_{13.52}\text{Sm}_{0.54}\text{Mn}_{1.14}\text{Sb}_{11.00}$	-
0.9	$\text{Yb}_{13.1}\text{Sm}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	29	$\text{Yb}_{13.46}\text{Sm}_{0.53}\text{Mn}_{1.13}\text{Sb}_{11.00}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.2}\text{Sb}_2\text{MnSn}_2$; Sn

Рентгеноструктурный анализ сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$. Для экспериментов взяты навески порошка образцов массой 20 – 30 мг. Дифрактограммы были записаны на дифрактометре PhilipsPW1830 (автоматический режим в φ -2 геометрии, монокроматическая радиация CuK_α , $\alpha = 1.5418\text{\AA}$) в интервале углов $2\theta = 20 - 70$ град., шаг прохода 0,02 град. (рисунки 3.18-3.22). Экспериментальные точки выдерживались в течение от 4 до 10 секунд. Общее время съемки одного образца составляло от 3-х до 5 часов. Погрешность гониометра дифрактометра составляет 0,005град, что соответствует погрешности в 0,05% в расстояниях и углах выше 30° по 2θ .

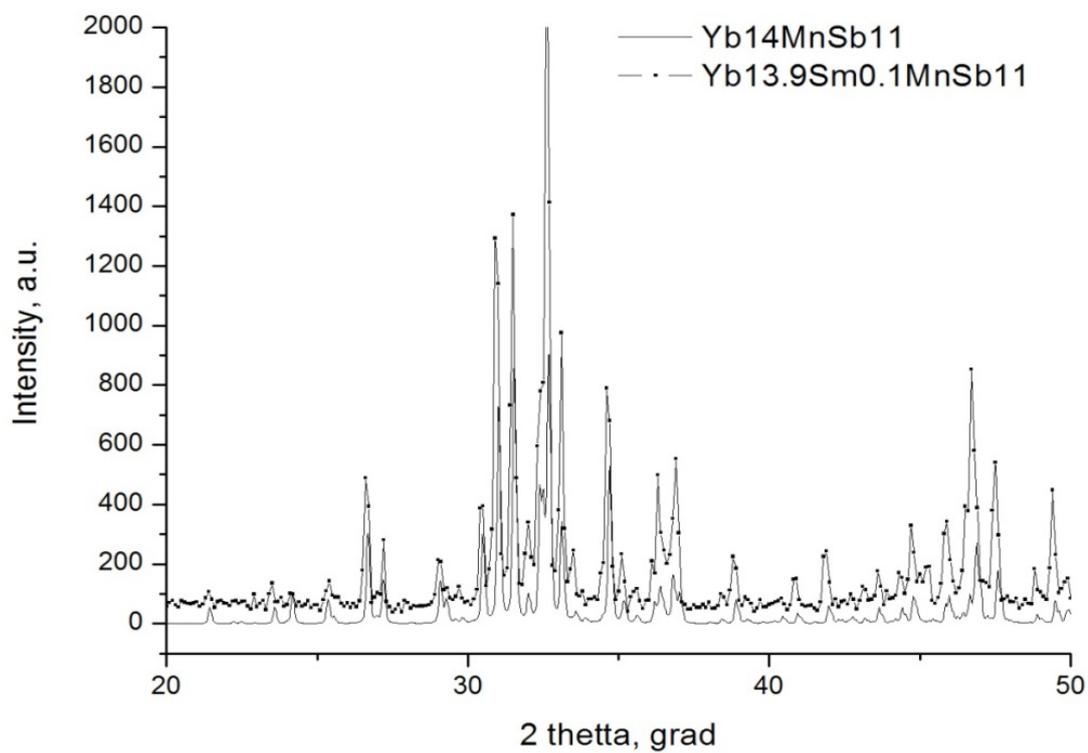


Рисунок 3.18 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.9}\text{Sm}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$.

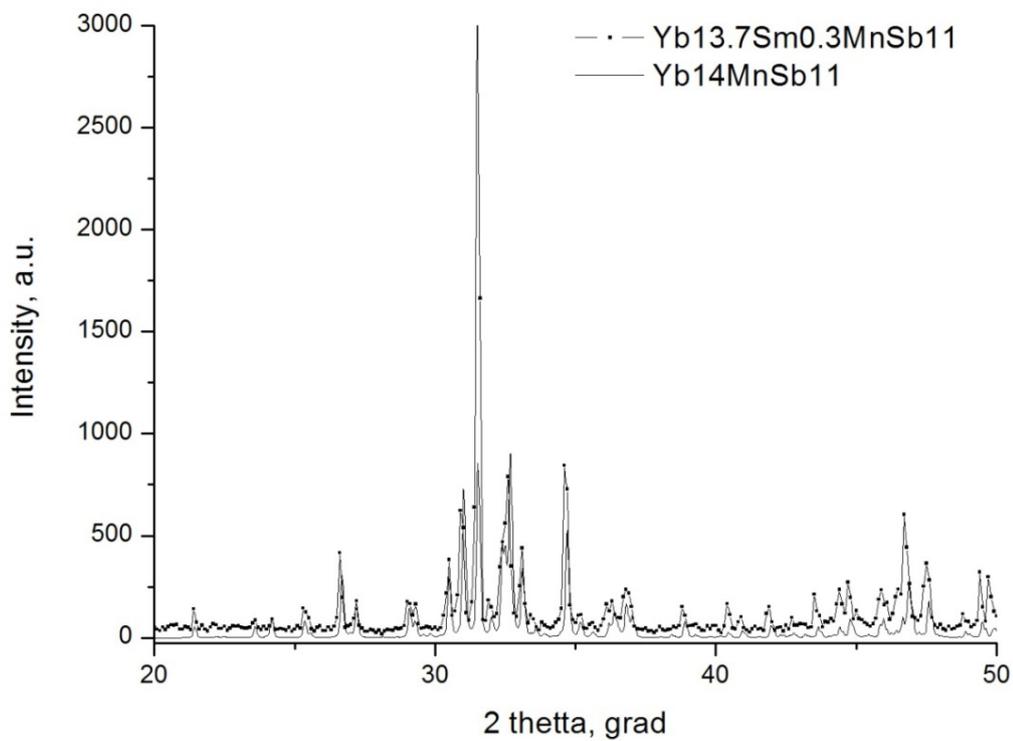


Рисунок 3.19 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.7}\text{Sm}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

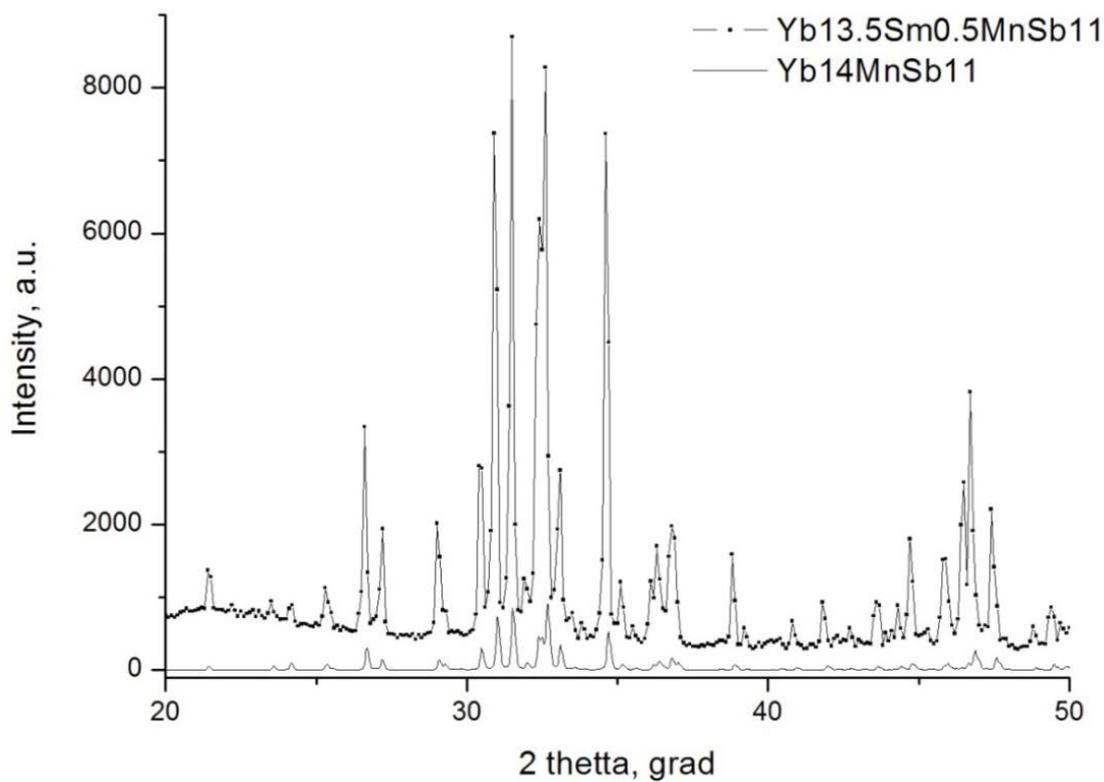


Рисунок 3.20 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$.

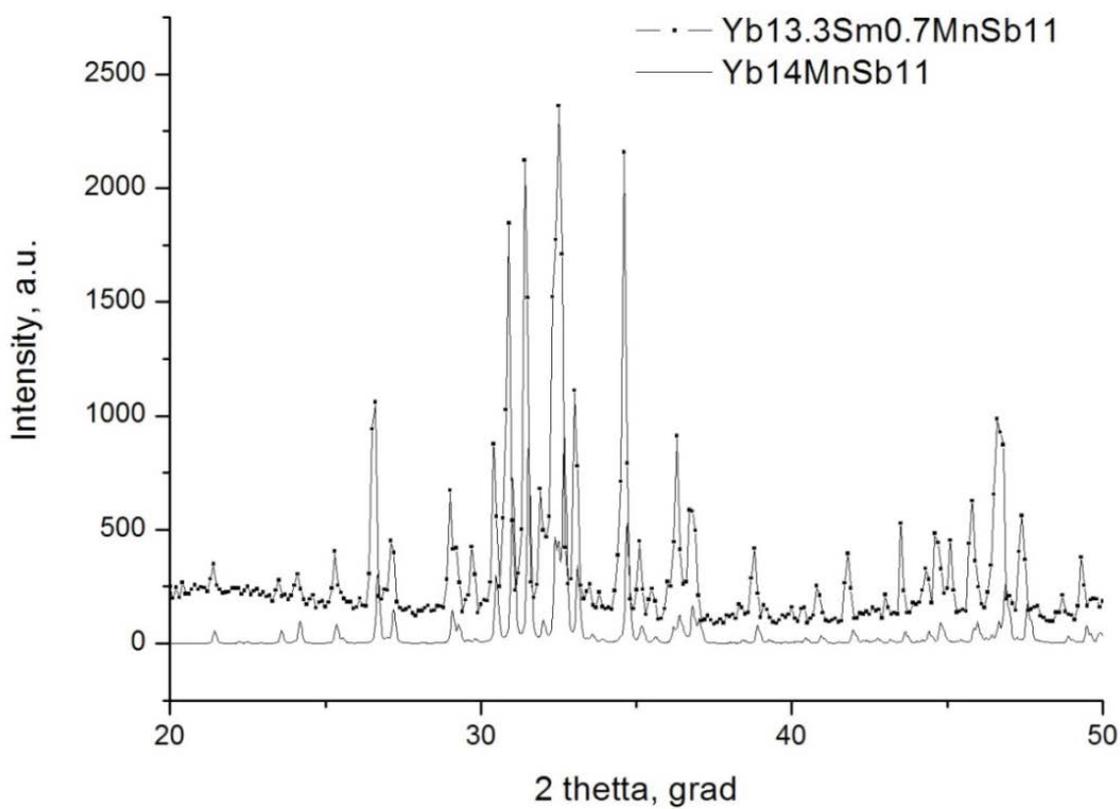


Рисунок 3.21 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.3}\text{Sm}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$.

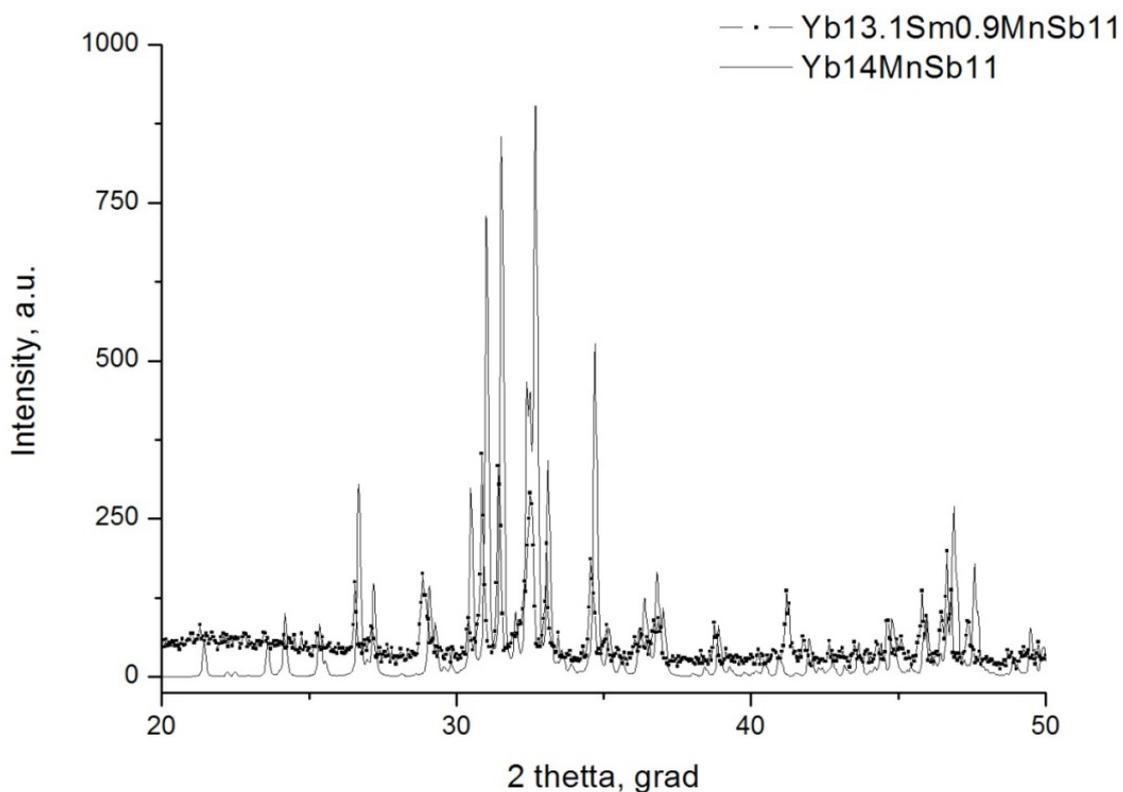


Рисунок 3.22 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.1}\text{Sm}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$

Параметры тетрагональной кристаллической решетки образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{MnSb}_{11}$ приведены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Параметры решетки образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{MnSb}_{11}$

1 серия, x	a , Å	c , Å	2 серия, x	a , Å	c , Å
0 model	16.578(4)	21.897(8)	0	16.578	21.897
0.1	16.616(8)	21.970(11)	0.1	16.624(8)	22.003(11)
0.3	16.641(8)	22.013(11)	0.3	16.629(8)	22.007(11)
0.5*	16.630(8)	22.016(11)	0.5	16.629(8)	22.007(11)
0.7	16.651(8)	22.048(11)	0.7	16.636(8)	22.037(11)
0.9	16.652(8)	22.047(11)	0.9	16.641(8)	22.035(11)

* Для выделенного образца замечена некоторая аномалия в величинах параметров, поэтому была сделана повторная съемка дифрактограммы в тех же условиях, что и для первой серии, но с увеличенной до 10 сек времени выдержкой.

Эта процедура привела к параметрам решетки: $a = 16.626(8) \text{ \AA}$, $c = 22.006(11) \text{ \AA}$, которые в пределах ошибки повторяли измерения в первой серии. Это связано, видимо, с тем, что самарий входит в кристаллическую решетку не более чем $X=0.5$ (рисунок 3.23).

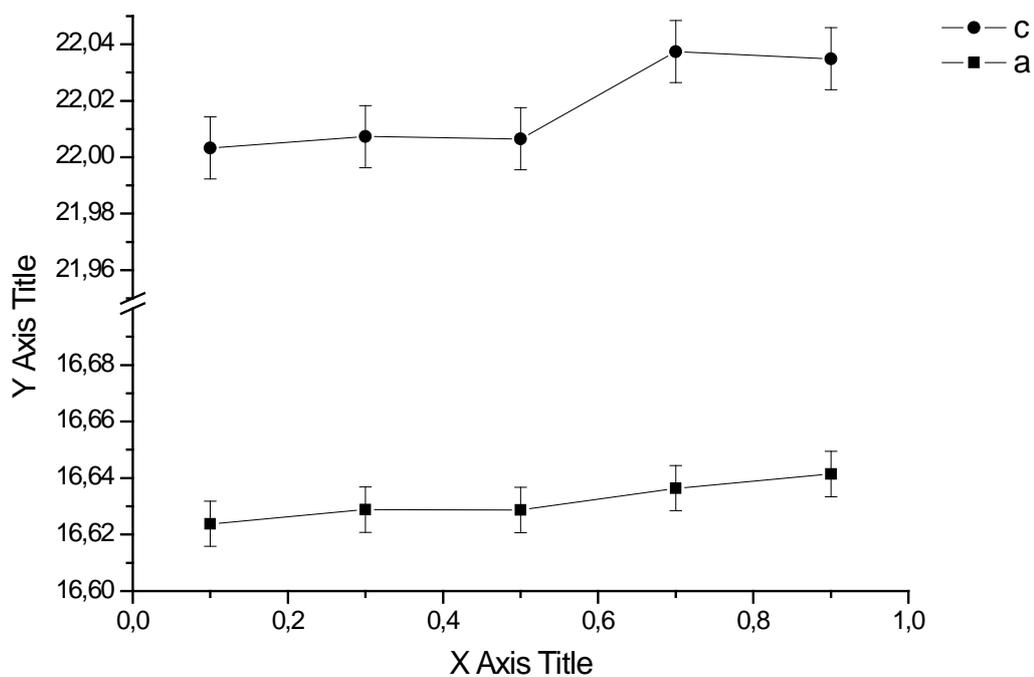


Рисунок 3.23 - Зависимость параметров решетки от состава серия (c) - верхнее и (a) - нижнее.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИПА $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$ (Ln-La, Nd и Sm)

4.1. Изучение термической устойчивости твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$ (Ln – La, Nd и Sm)

Термическая устойчивость для термоэлектрических материалов является не только определяющей функциональной характеристикой, но и важной при подборе оптимальных условий проведения процессов кристаллизации и получения компактных образцов объектов горячим прессованием. В теоретическом аспекте именно температура плавления является основным показателем прочности химической связи между частицами и тем параметром, по которому можно определить термодинамические характеристики исследуемых соединений.

Термический анализ в этих исследованиях проведён для определения предельной термостабильности соединений и обнаружения примесных фаз по их точкам плавления. Используемая техника была способна выполнить эти функции в силу своей высокой чувствительности к фазовой гетерогенности образцов, опробована как для YbMn_2Sb_2 , так и для YbSb .

Эксперимент выполнялся двумя разными режимами. Первый режим (А) включает непрерывный нагрев до температуры выше точки плавления образца со скоростью $3000^\circ\text{C}/\text{мин}$ под давлением гелия в 7 атм. Этим создавались квазиравновесные условия твердое - пар внутри открытого тигля. Кратковременный нагрев (~35 сек) и высокое давление балансного газа создавали условия закрытой системы. Второй режим (Б) включал нагрев до заданной температуры с последующим охлаждением. Каждый нагрев проводился со свежей порцией образца. Ступенчатый нагрев позволял анализировать промежуточные продукты и характеризовать термическое поведение образцов.

Проведены исследования термической устойчивости твёрдых растворов составов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$, путём частичной замены иттербия на другие лантаниды цериевой подгруппы. Результаты исследования термических характеристик сплавов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Характер и температуры плавления (Тпл.,°С) образцов $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$

№	X	Состав соединения	Тпл., °С	Характер плавления	Вид сплава
1	2	3	4	5	6
11	0.1	$Yb_{13.9}La_{0.1}MnSb_{11}$	1782	с разложе-нием	серый, крупнозернистый
12	0.3	$Yb_{13.7}La_{0.3}Mn_{1.1}Sb_{11}$	1748	с разложе-нием	серый, крупнозернистый
13	0.5	$Yb_{13.5}La_{0.49}MnSb_{11}$	1740	тоже	тоже
14	0.7	$Yb_{13.3}La_{0.7}Mn_{1.1}Sb_{10.7}$	1805	тоже	тоже
15	0.9	$Yb_{13.1}La_{0.9}Mn_{1.1}Sb_{11}$	1820	тоже	тоже
5	0.1	$Yb_{13.9}Nd_{0.1}MnSb_{11}$	1541, 1689	тоже	тоже
6	0.33	$Yb_{13.6}Nd_{0.4}MnSb_{11}$	1679, 1652	тоже	тоже
7	0.37	$Yb_{13.4}Nd_{0.5}MnSb_{11}$	1708, 1726, 1686	тоже	тоже
8	0.51	$Yb_{13.2}Nd_{0.7}MnSb_{11}$	1728 1722	тоже	тоже
9	0.53	$Yb_{13.1}Nd_{0.8}MnSb_{11}$	1697	тоже	тоже
1	0.1	$Yb_{13.9}Sm_{0.2}MnSb_{11}$	1626- 1677	тоже	Серый, мелкозернистый однородный
2	0.3	$Yb_{13.7}Sm_{0.3}MnSb_{11}$	1610- 1670	тоже	тоже
3	0.5	$Yb_{13.5}Sm_{0.5}MnSb_{11}$	1670- 1710	с разложе-нием	Серый, неоднородный
4	0.7	$Yb_{13.3}Sm_{0.7}MnSb_{11}$	1720- 1780	тоже	Серый, мелкозернистый однородный
Вторая серия					
16	0.1	$Yb_{13.9}Sm_{0.1}MnSb_{11}$	1669- 1752	с разло-жением	Белистый поверхностный налет, крупнозернистый
17	0.3	$Yb_{13.7}Sm_{0.3}MnSb_{11}$	1660- 1752	с разло-жением	Серый мелкозернистый однородный
18	0.5	$Yb_{13.5}Sm_{0.5}MnSb_{11}$	1731- 1774	тоже	тоже
19	0.7	$Yb_{13.3}Sm_{0.7}MnSb_{11}$	1670- 1780	тоже	Серый крупнозернистый
20	0.9	$Yb_{13.1}Sm_{0.9}MnSb_{11}$	1680- 1795	тоже	тоже

Из таблицы 4.1. видно, что термические свойства допированных образцов меняются несущественно от природы допанта. При этом наблюдается повышение температуры плавления сплавов с ростом содержания самария в них.

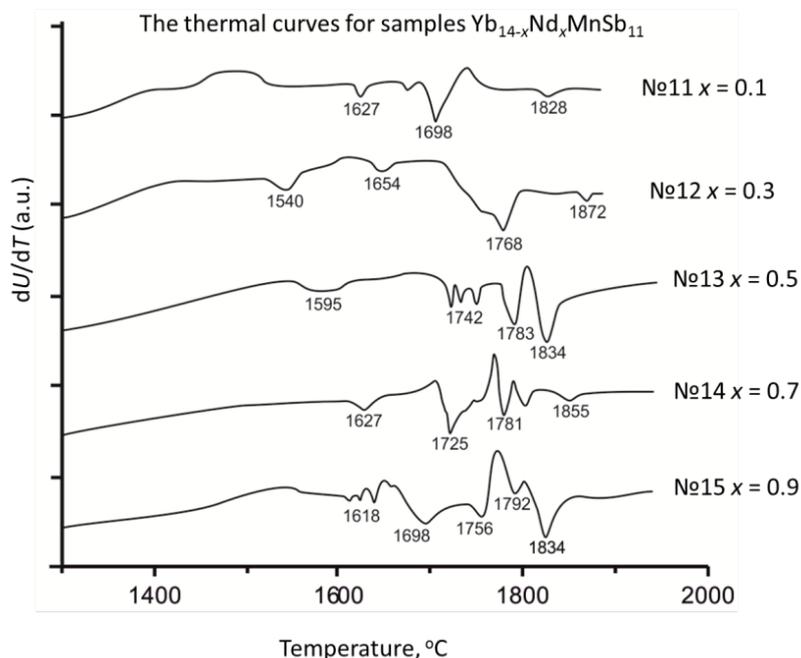


Рисунок 4.1 - Термические кривые для $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$.

В качестве примера типичных термограмм образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ приведены термограммы $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$, изображённые на рисунке 4.1. Температуры пиков, указанные в таблице 4.1, относятся только непосредственно к образцам.

Температура 1540°C , наблюдаемая почти для всех образцов, отнесена к плавлению фазы YbMn_2Sb_2 . Поэтому этот эффект частичного плавления нельзя было относить на счет инконгруэнтного плавления основной фазы.

4.2. Термическое расширение твердых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$

Достоверные сведения о термических характеристиках позволяют успешному поиску и применению новых термоэлектрических материалов. Так,

величина коэффициента термического расширения (α) материала указывает о прочности химической связи в нём. Малое значение величины данной характеристики свидетельствует о сильном сопротивлении атомов к увеличению амплитуды их тепловых колебаний при увеличении температуры.

Определение важной прикладной характеристики сплавов их термического расширения проведено по вышеприведённой методике (§2.3). Цилиндрические образцы сплавов нагреты в интервале 25-750°C. Температура повышается со скоростью 5-6°/мин. В результате нагрева образец сплава расширяется, и удлинение его передается через кварцевый толкатель на ножку индикатора с градуированной шкалой в 0.002мм. Индикатор находится в холодной зоне установки и укреплен на фланце.

На рисунках 4.2, 4.3 приведены графики относительного расширения образцов в зависимости от температуры ($\Delta L/L_0 = f(T)$) для исследованных веществ.

Прямолинейный характер функции относительного расширения сплавов от температуры ($\Delta L/L_0 - f(T)$) свидетельствует о постоянстве их коэффициента термического расширения (α) в исследованном интервале температур. Обработанные экспериментальные данные позволили составить корреляционные уравнения функции относительного теплового расширения сплавов, которые приведены в таблице 4.2.

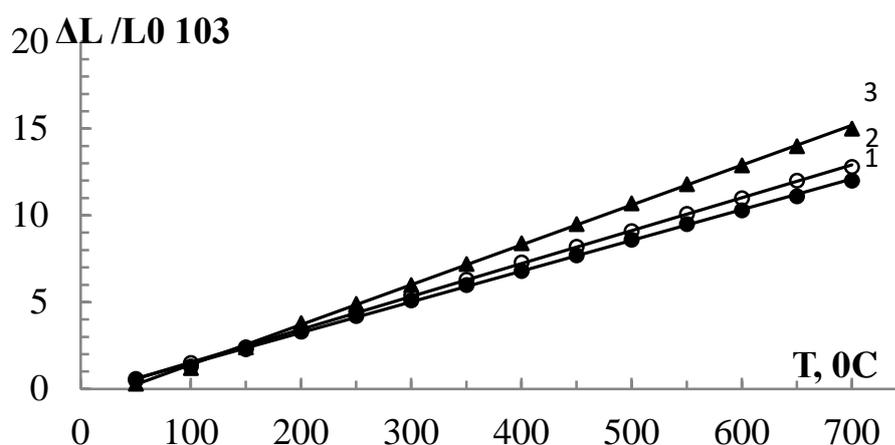


Рисунок 4.2 - График зависимости относительного расширения ИМ от температуры составов: 1 – $\text{Yb}_{13.7}\text{La}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$; 2 - $\text{Yb}_{13.5}\text{La}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$;
3 - $\text{Yb}_{13.3}\text{La}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$.

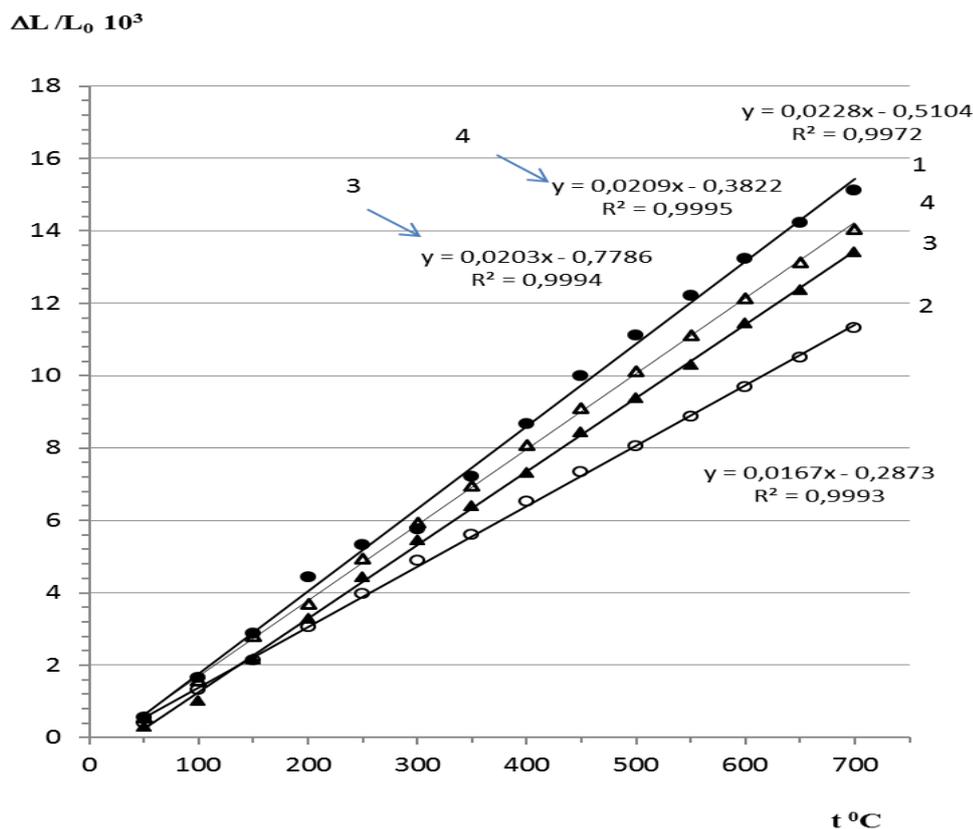


Рисунок 4.3 - График зависимости относительного расширения ИМ составов:

- 1 - $\text{Yb}_{13.9}\text{Nd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$; 2 - $\text{Yb}_{13.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$; 3 - $\text{Yb}_{13.3}\text{Nd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$;
4 - $\text{Yb}_{13.1}\text{Nd}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$. от температуры.

Величины коэффициента термического расширения (α) твердых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ определены по тангенсу угла прямых линий (рисунки 4.2 и 4.3). Полученные величины приведены в таблице 4.3.

Авторами работ [137, 138] путём совмещения выражений Линдемана-Борелиуса и Грюнайзена получена формула, которая связывает коэффициент термического расширения веществ с характеристической температурой Дебая (Θ_D), которая имеет следующий вид

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

где \bar{A} - среднеквадратичный атомный вес; V - молекулярный объем; α - коэффициент термического расширения.

Таблица 4.2 Уравнения закономерности изменения относительного расширения сплавов от температуры

Состав сплава	Вид уравнений	R ^{2*}
Yb _{13.7} La _{0.3} MnSb ₁₁	$Y = 0.0177x - 0.3121$	1.000
Yb _{13.5} La _{0.5} MnSb ₁₁	$Y = 0.019x + 0.3651$	1.000
Yb _{13.3} La _{0.7} MnSb ₁₁	$Y = 0.023x + 0.9011$	0.999
Yb _{13.9} Nd _{0.1} MnSb ₁₁	$Y = 0.0228x - 0.5104$	0.997
Yb _{13.5} Nd _{0.5} MnSb ₁₁	$Y = 0.0167x - 0.2873$	0.999
Yb _{13.3} Nd _{0.7} MnSb ₁₁	$Y = 0.0203x - 0.7786$	0.999
Yb _{13.1} Nd _{0.9} MnSb ₁₁	$Y = 0.0209x - 0.3822$	1.000

Температура Дебая (Θ_D) свидетельствует о прочности связи и колебании атомов в кристаллической решетке. Колебание атомов в узлах кристаллической решетки также характеризуется величиной среднеквадратичного смещения U^2 .

Полученные результаты по термическим характеристикам изученных сплавов - коэффициент термического расширения, температура плавления, так и температура Дебая (таблица 4.3) свидетельствуют об их изменении при содержании допанта около $x=0.5$. Возможно, это можно объяснить тем, что предел растворимости РЗЭ в этом соединении приходит на эту концентрацию. Этот факт установлен и при изучении кристаллической структуры сплавов.

Полученные экспериментальные сведения о физико-химических характеристиках, наряду с другими свойствами объектов исследования, позволяют сделать предположения о природе этого нового класса неорганических материалов – термоэлектрических фазах Цинтля.

Таблица 4.3 - Значения коэффициентов термического расширения и температуры Дебая сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав	$\alpha \cdot 10^6$, град. ⁻¹	Θ_D	Состав	$\alpha \cdot 10^6$, град. ⁻¹	Θ_D
$\text{Yb}_{13.9}\text{La}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	11	182	$\text{Yb}_{13.3}\text{Nd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	20.2	134.7
$\text{Yb}_{13.7}\text{La}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	11.8	176	$\text{Yb}_{13.1}\text{Nd}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	20.8	132.9
$\text{Yb}_{13.5}\text{La}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	13.1	167	$\text{Yb}_{13.9}\text{Sm}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	20.0	134.8
$\text{Yb}_{13.3}\text{La}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	15.5	153	$\text{Yb}_{13.7}\text{Sm}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	23.3	125
$\text{Yb}_{13.1}\text{La}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	16.5	149	$\text{Yb}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	20.0	135
$\text{Yb}_{13.9}\text{Nd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	23.5	143.6	$\text{Yb}_{13.3}\text{Sm}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	22.6	127
$\text{Yb}_{13.7}\text{Nd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	22.7	126.8	$\text{Yb}_{13.1}\text{Sm}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	23.8	124
$\text{Yb}_{13.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	17.2	145.8			

4.3. Кинетика процесса окисления твердых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln-La, Nd и Sm

Кинетика процесса окисления твердых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln - La, Nd, Sm и $x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$, изучена по описанной выше методике (§2.5). Исследование кинетики процесса окисления сплавов проведено в атмосфере кислорода воздуха при температурах 773, 873 и 973⁰C. Экспериментальные данные по кинетике окисления сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ позволили установить, что процесс имеют идентичный характер. Кинетические кривые процесса приведены на рисунках 4.4 - 4.7, соответственно.

Проведённые исследования процесса окисления твердых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln-La, Nd и Sm и $x = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$) показывают, что с повышением температуры отмечается рост скорости окисления образцов. Кривые окисления (рисунки 4.4-4.7) имеют параболический характер. Окисление сплавов протекает интенсивно с высокой скоростью в начальный период.

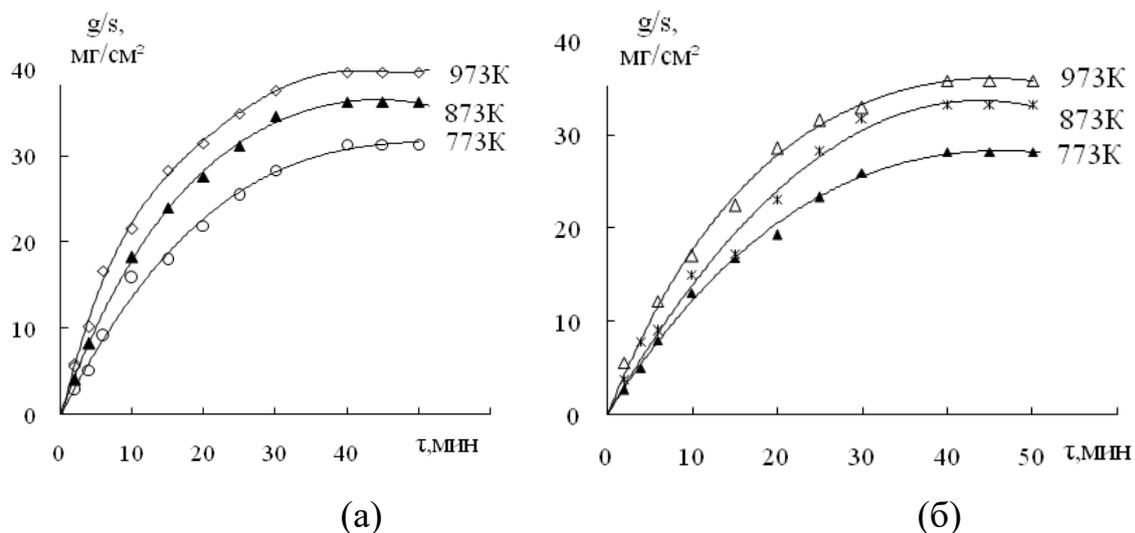


Рисунок 4.4 - Кинетические кривые окисления соединений $\text{Yb}_{13.9}\text{La}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$ (а) и $\text{Yb}_{13.7}\text{La}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$ (б).

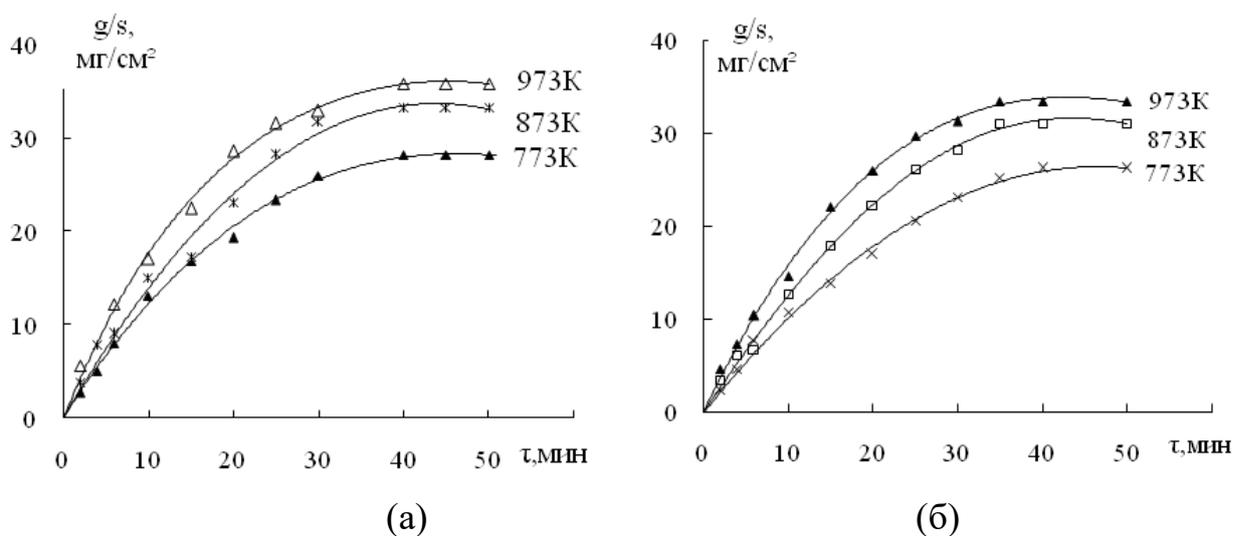


Рисунок 4.5 - Кинетические кривые окисления соединений $\text{Yb}_{13.5}\text{La}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$ (а) и $\text{Yb}_{13.3}\text{La}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$ (б).

На основе экспериментальных данных были рассчитаны кинетические и энергетические характеристики изученных соединений, которые приведены в таблице 4.4. Истинная скорость окисления (K , $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{сек}$) сплавов вычислена по касательной, проведенной от начала координата к кривым, и рассчитана по формуле:

$$K = g/s \cdot \Delta t.$$

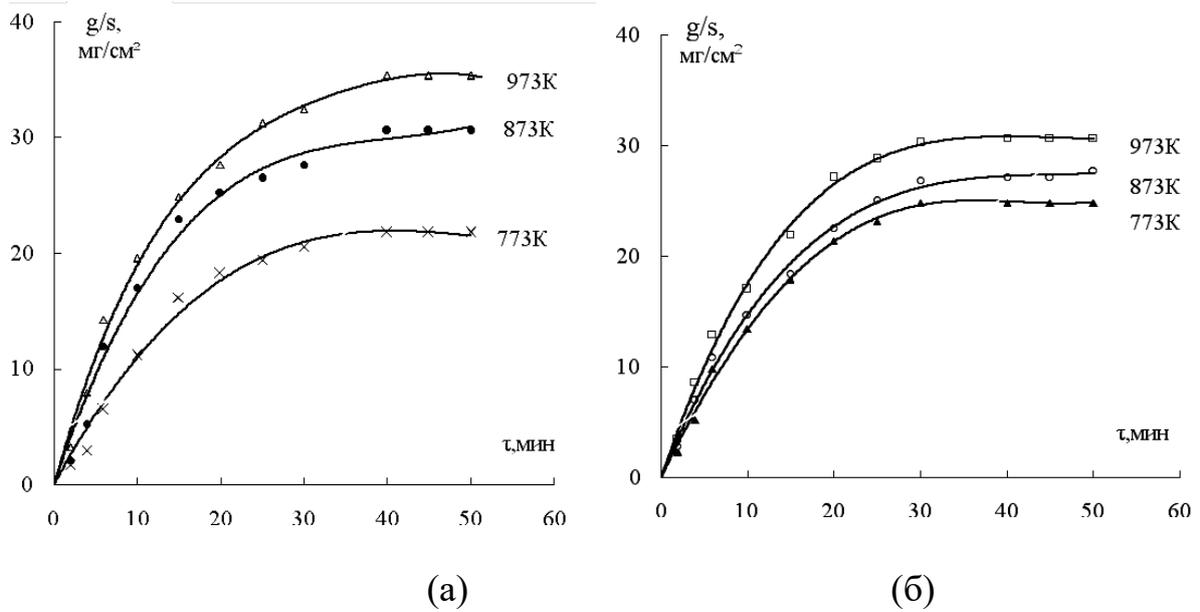


Рисунок 4.6 - Кинетические кривые окисления соединений $\text{Yb}_{13.9}\text{Nd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$ (а) и $\text{Yb}_{13.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$ (б).

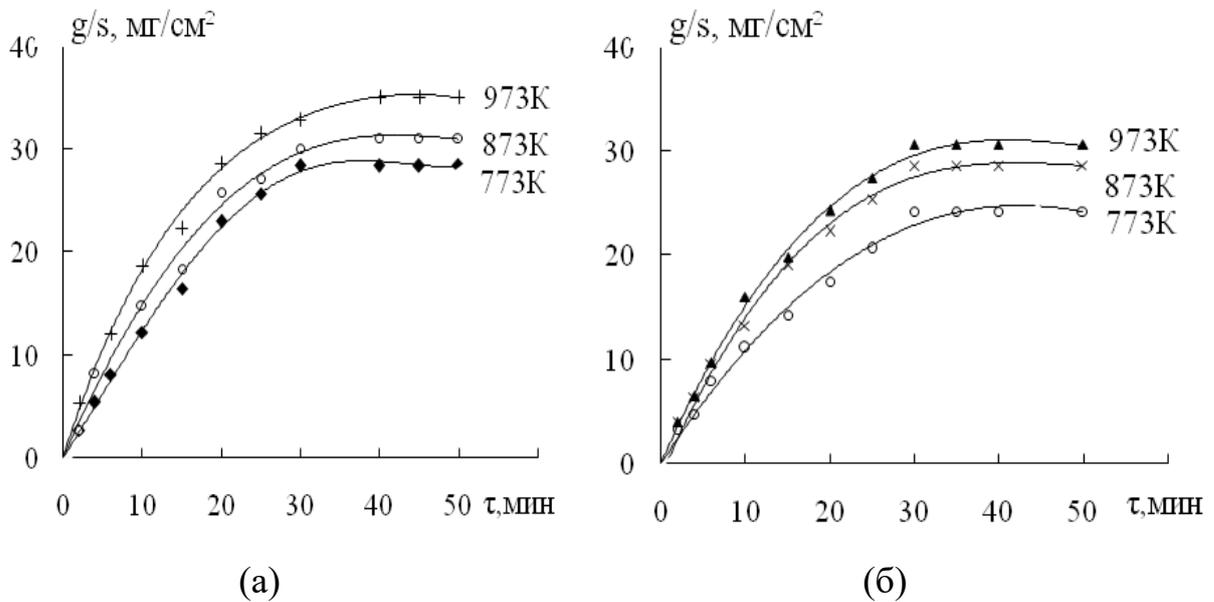
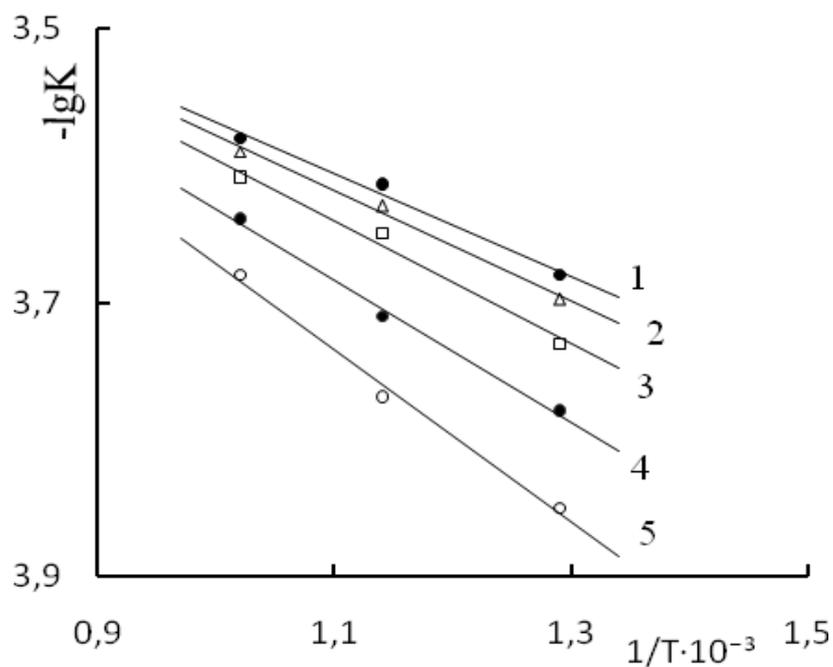


Рисунок 4.7 - Кинетические кривые окисления соединений $\text{Yb}_{13.7}\text{Sm}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$ (а) и $\text{Yb}_{13.1}\text{Sm}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$ (б).

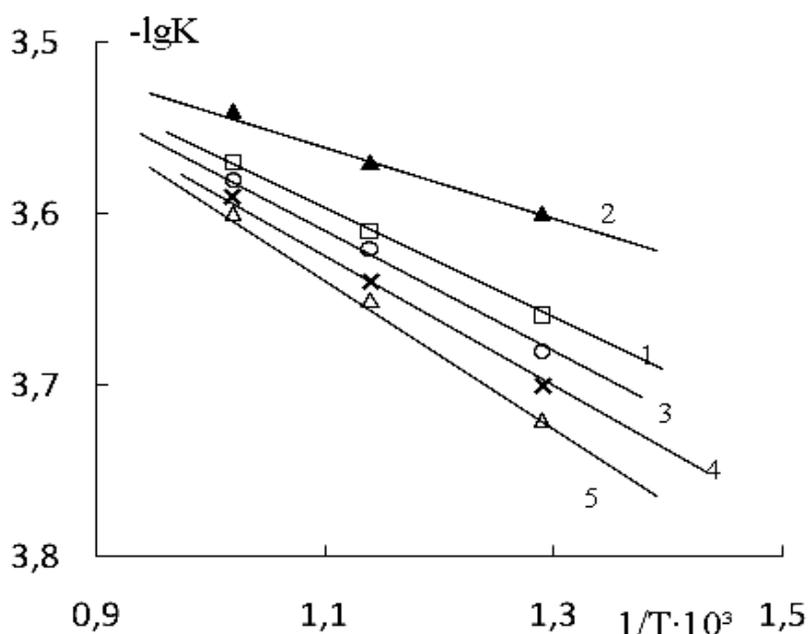
Кажущаяся энергия активации (E_a , кДж/моль) окисления вычислена по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$. Графики прямых линий приведены на рисунках 4.8 (а) и (б).

Таблица 4.4 - Кинетические (K , $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{сек}$) и энергетические параметры (E_a , $\text{кДж}/\text{моль}$) процесса окисления сплавов

Состав сплавов	T, К	$K \cdot 10^{-4}$	E_a	Состав сплавов	T, К	$K \cdot 10^{-4}$	E_a
Yb _{13.9} La _{0.1} MnSb ₁₁	773	2.08	86.06	Yb _{13.3} Nd _{0.7} MnSb ₁₁	773	2.54	134.17
	873	2.41			873	2.23	
	973	2.62			973	2.02	
Yb _{13.7} La _{0.3} MnSb ₁₁	773	2.04	109.09	Yb _{13.1} Nd _{0.9} MnSb ₁₁	773	1.89	148.39
	873	2.35			873	2.19	
	973	2.56			973	2.47	
Yb _{13.5} La _{0.5} MnSb ₁₁	773	1.81	127.49	Yb _{13.9} Sm _{0.1} MnSb ₁₁	773	1.93	87.82
	873	2.24			873	2.13	
	973	2.46			973	2.63	
Yb _{13.3} La _{0.7} MnSb ₁₁	773	1.67	158.98	Yb _{13.7} Sm _{0.3} MnSb ₁₁	773	1.76	93.63
	873	1.81			873	1.96	
	973	2.21			973	2.41	
Yb _{13.1} La _{0.9} MnSb ₁₁	773	1.39	163.85	Yb _{13.5} Sm _{0.5} MnSb ₁₁	773	1.73	105.34
	873	1.67			873	1.91	
	973	2.08			973	2.27	
Yb _{13.9} Nd _{0.1} MnSb ₁₁	773	2.68	112.02	Yb _{13.3} Sm _{0.7} MnSb ₁₁	773	1.66	131.67
	873	2.41			873	1.89	
	973	2.11			973	2.15	
Yb _{13.7} Nd _{0.3} MnSb ₁₁	773	2.92	95.304	Yb _{13.1} Sm _{0.9} MnSb ₁₁	773	1.58	145.88
	873	2.68			873	1.78	
	973	2.42			973	2.06	
Yb _{13.5} Nd _{0.5} MnSb ₁₁	773	2.65	122.47				
	873	2.34					
	973	2.18					



(a)



(б)

Рисунок 4.8 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$ (а) и $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$ (б): $x=0.1$ (1); $x=0.3$ (2); $x=0.5$ (3); $x=0.7$ (4); $x=0.9$ (5).

Экспериментальные кинетические и термодинамические данные процесса окисления твёрдых растворов изученных систем показывают, что по мере повышения содержания допанта в твёрдых растворах (таблица 4.4) наблюдается рост энергии активации и уменьшение скорости окисления образцов.

4.4. Энтальпия растворения состава $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и твердых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln-La, Nd и Sm

Были проведены серии предварительных опытов калориметрических исследований по подбору оптимальных условий проведения эксперимента по определению энтальпии растворения соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln-La, Nd и Sm, методом калориметрии растворения по вышеописанной методике.

Таблица 4.5 - Условия опыта и энтальпия растворения образцов сплавов

Состав сплава	Масса Образца, г	Моляр. вес, г/моль	Теплота реакции, Дж	Энтальпия растворения, кДж/моль	Среднее значение
1	2	3	4	5	6
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	0.101	146.79	2.397	3.52	3.59 ± 0.11
	0.201		4.825	3.54	
	0.301		7.573	3.70	
	0.213		5.212	3.58	
$\text{Yb}_{13.9}\text{La}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	0.100	146.67	0.834	2.44	2.57 ± 0.07
	0.075		1.892	2.77	
	0.100		2.566	2.49	
$\text{Yb}_{13.7}\text{La}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	0.100	146.24	0.802	2.35	2.22 ± 0.15
	0.075		1.507	2.21	
	0.100		2.215	2.10	
$\text{Yb}_{13.5}\text{La}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	0.100	146.14	0.834	2.44	2.16 ± 0.15
	0.200		1.444	2.11	
	0.300		1.989	1.94	
$\text{Yb}_{13.3}\text{La}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	0.100	145.87	0.898	2.62	2.41 ± 0.15
	0.200		1.636	2.39	
	0.300		2.277	2.22	
$\text{Yb}_{13.1}\text{La}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	0.100	145.61	0.610	1.78	1.88 ± 0.3
	0.200		1.379	2.01	
	0.300		1.918	1.87	
$\text{Yb}_{13.9}\text{Nd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	0.100	146.69	0.962	1.41	1.45 ± 0.07
	0.200		2.117	1.55	
	0.300		2.822	1.38	
$\text{Yb}_{13.7}\text{Nd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	0.100	146.47	1.476	2.16	1.83 ± 0.07
	0.200		2.373	1.74	
	0.300		3.240	1.58	

Продолжение таблицы 4.5.					
1	2	3	4	5	6
Yb _{13.5} Nd _{0.5} MnSb ₁₁	0.100	146.14	1.828	2.67	2.71±0.15
	0.200		3.592	2.63	
	0.300		5.306	2.84	
Yb _{13.3} Nd _{0.7} MnSb ₁₁	0.100	146.02	1.571	2.30	2.28±0.15
	0.200		3.047	2.22	
	0.300		4.747	2.31	
Yb _{13.1} Nd _{0.9} MnSb ₁₁	0.100	145.81	1.315	1.92	1.92± 0.3
	0.200		2.534	1.86	
	0.300		4.362	2.11	
Yb _{13.9} Sm _{0.1} MnSb ₁₁	0.104	146.71	1.698	2.49	2.50±0.07
	0.203		3.263	2.38	
	0.306		5.280	2.58	
Yb _{13.7} Sm _{0.3} MnSb ₁₁	0.103	146.54	1.623	2.38	2.59±0.15
	0.203		3.771	2.76	
	0.304		5.359	2.62	
Yb _{13.5} Sm _{0.5} MnSb ₁₁	0.100	146.38	1.666	2.42	2.40±0.15
	0.202		3.251	2.38	
	0.304		4.919	2.40	
Yb _{13.3} Sm _{0.7} MnSb ₁₁	0.101	146.19	1.816	2.67	2.55±0.15
	0.203		3.326	2.41	
	0.302		5.579	2.70	
Yb _{13.1} Sm _{0.9} MnSb ₁₁	0.103	146.11	1.624	2.37	2.48± 0.3
	0.201		3.285	2.40	
	0.304		5.469	2.66	

Предварительные опыты показали, что оптимальными условиями являются: - масса навески исследуемых сплавов составляла в интервалах 0.04-0.3г. Наилучшее растворение сплавов достигается в смеси минеральных кислот, полученной при соотношениях 3:1 растворов соляной (C=35.4% масс) и азотной кислот (C=67% масс). Общий объем смеси для одного опыта составляет 100 см³. Полное растворение образцов сплавов в течение 5-7 минут достигается при температурах около 313 К.

Условия и результаты калориметрических опытов по определению энтальпии растворения сплавов приведены в таблице 4.5.

Из данных таблицы 4.5 видно, что величина энтальпии растворения твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ меньше, чем у матрицы YbMnSb_{11} . Результаты калориметрических измерений также показывают, что при содержании допанта $x=0.5$ наблюдается отклонение в общей закономерности изменения энтальпии растворения твердых растворов во всех изученных системах.

ГЛАВА 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ИЗМЕНЕНИЯХ ТЕРМИЧЕСКИХ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАНТАНИДОВ, ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ $L_n - Sb$ И ИХ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Фундаментальное исследование бинарных и поликомпонентных металлических систем, установление их истинных равновесных граничных состояний и фазового состава, определение термических и термодинамических свойств, структура и свойства отдельных компонентов на коллективные свойства систем являются научной основой по подбору оптимальных условий и разработке рациональных способов получения материалов с заранее заданными, «запрограммированными» характеристиками.

Анализ литературных сведений (§ 1.3), посвященных термическим и термодинамическим характеристикам – температуре плавления, энтальпии плавления, образованию интерметаллидов образующихся в двойных системах $Sb - L_n$, показывает о недостаточности этих сведений (даже для двойных систем) для установления закономерности их изменения в зависимости от различных факторов – температуры, состава, природы лантанидов и т.д. Имеющиеся сведения заметно отличаются между собой.

5.1. Термические характеристики лантанидов

Во всех исследованных нами металлических системах участвуют лантаниды. При определении термических свойств интерметаллидов необходимы величины термических и термодинамических характеристик лантанидов – (A – температура плавления ($T_{пл.}$, К), кипения ($T_{кип.}$, К), энтальпия плавления ($\Delta H^0_{298, пл.}$) и энтальпия испарения ($\Delta H^0_{298, исп.}$). Анализ литературных сведений, приведённых в таблице (5.1) показывает, что значения этих величин для некоторых лантанидов заметно отличаются между собой в зависимости от источника или вовсе отсутствуют. Поэтому необходимо было провести системный анализ термических и термодинамических характеристик лантанидов в пределах всего их ряда.

Таблица 5.1 - Температуры плавления ($T_{пл.}$, К) и кипения ($T_{кип.}$, К.) лантанидов

Ln	Цериевая подгруппа				Ln	Иттриевая подгруппа			
	$T_{пл.}$		$T_{кип.}$			$T_{пл.}$		$T_{кип.}$	
	¹ Лит.	² Р -1	¹ Лит.	² Р -1		¹ Лит.	² Р -1	¹ Лит.	² Р -1
La	1193	³ 1193	3727	³ 3728	Gd	1585	³ 1585	3506	³ 3549
	1191		3737			1586		3546	
						1584			
Ce	1076	³ 1077	3554	3562	Tb	1628	1630	3316	3212
	1069		3696			1634		3501	
	1071		1198						
Pr	1207	1207	3488	3436	Dy	1678	1682	2609	2995
	1205		3791			1681		2842	
						1683			
Nd	1296	1248	3401	3359	Ho	1735	1721	2843	2889
	1293		3349			1746		2971	
	1290					1744		2990	
Pm	1352	1301	3004	3334	Er	1771	1773	2788	2895
	1302		3271			1804		3140	
	1313		2730			1796			
Sm	1347	1385	2026	3355	Tm	1818	1830	2003	3011
	1344		2065					2222	
			2050					2004	
Eu	1101	³ 1098	1871	³ 1841	Yb	1096	³ 1094	1468	³ 1481
	1096		1841			1093		1467	
	1098								
					Lu	1925	³ 1928	3588	³ 3588
				1928		3675			
				1936					
				1929					

Примечания - ¹Лит. – литературные значения [137-141];

²Р-1 – расчёт по полуэмпирическому методу Н.С. Полуэктова [38, 39], описанного в § 2.8.;

³Изменение, внесённое нами методом сравнительного расчёта;

Наиболее полные литературные и рассчитанные (Р-1) нами сведения по температурам плавления и кипения лантанидов приведены в таблице 5.1.

Рассчитанные по формулам 2.2–2.4 (§ 2.8) значения коэффициентов корреляционного уравнения (2.1) для определения характеристик лантанидов приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Коэффициенты корреляционного уравнения (2.1) для определения термических и термодинамических свойств лантанидов

Функция	α	β	γ'	γ''	Примечание
$T_{\text{пл.}}, \text{K}$	51.51	7.08	-28.61	-11.63	$\gamma'_{\text{Ce}}=-74.8;$ $\gamma''_{\text{Tв}}=-19.2$
$T_{\text{кип.}}, \text{K}$	-9.92	-31.92	-46.83	-111.01	$\gamma'_{\text{Ce}}=-53.7$ $\gamma''_{\text{Tв}}=-76.0$
$\Delta H^0_{298, \text{пл. Ln}},$ кДж/моль	568.21	59.88	-607.03	-80.04	$\gamma'_{\text{Ce}}=-1086.4;$ $\gamma'_{\text{Pm}}=-284.0$ $\gamma''_{\text{Dy}}=+6.02;$ $\gamma''_{\text{Er}}=-144.5$
$\Delta H^0_{\text{T, пл. Ln}},$ кДж/моль	902.13	-707.12	-257.03	-468.43	$\gamma'_{\text{Ce}}=-806.9;$ $\gamma'_{\text{Pm}}=-84.4$ $\gamma''_{\text{Tm}}=-72.0$
$\Delta H^0_{\text{T, исп. Ln}},$ кДж/моль	-1.64	-6.27	-9.30	-13.85	$\gamma'_{\text{Ce}}=0.67$ $\gamma'_{\text{Sm}}=-28.34$
$\Delta H^0_{298, \text{субл.}}$ Дж/моль*К	-0.26	-9.05	-17.58	-19.20	-
$C_p, \text{ Дж/моль*К}$	-0.018	0.004	0.075	0.191	-
$S^0, \text{ Дж/моль*К}$	1.31	0.57	2.28	0.41	-

Полученные, таким образом, наиболее полные литературные [137-141] и рассчитанные (Р-1) нами значения величин термодинамических характеристик лантанидов приведены в таблице 5.3.

Рассчитанные и литературные значения величины термодинамических характеристик лантанидов (таблицы 5.1 и 5.3), в целом, хорошо согласуются между собой, что указывает о правомочности применённого полуэмпирического метода расчета и свидетельствует о достоверности имеющихся результатов. Заметное расхождение этих величин для некоторых лантанидов - Pm, Sm, Eг и Tm, возможно, связано со степенью чистоты металлов и условиями проведения опытов.

Таблица 5.3 - Термодинамические характеристики лантанидов (ΔH , кДж/моль): (S^0 , C_p , Дж/моль·К); (а) – литература [138, 140], (б) – расчёт (P-1)

Лантаниды цериевой подгруппы								
Ln		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
$\Delta H_{\text{пл},T}$	а	412.5	334.0	281.8	252.1	244.7	259.6	152.3
		419.7	338.8	280.9	250.2	244.8	264.8	167.0
		431.0	422.6	355.6	327.6	(348)	206.7	175.3
	б	431.0	396.7	373.3	359.6	354.5	359.0	190.3
$\Delta H_{\text{пл},T}$	а	6.20	5.23	6.90	7.15	8.79	8.62	9.20
		6.19	5.46	6.89	7.14	7.62	8.62	9.21
	б	6.20	5.38	6.91	7.20	7.75	8.56	9.21
$\Delta H_{298,\text{пл}}$	а	11.30	9.21	10.05	10.89	12.56	11.10	10.47
	б	11.30	9.17	10.03	10.03	10.62	11.83	10.25
C_p	а	27.11	26.94	27.20	27.45	-	29.54	27.66
	б	27.11	26.94	27.44	27.49	27.55	27.39	26.94
S^0	а	56.9	72.0	73.2	71.5	72.4	69.6	77.83
	б	56.9	66.66	72.83	76.71	78.31	77.63	67.82

Продолжение таблицы 5.3									
Лантаниды иттриевой подгруппы									
Ln		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\Delta H_{\text{исп.Т}}$	б	397.5	355.9	329.7	317.3	319.2	334.2	161.1	408.1
	а	360.7	295.4	254.4	224.5	232.8	254.4	135.2	356.1
		382.0	305.9	257.1	234.8	238.2	268.3	153.2	408.1
		397.5	388.7	290.4	300.8	317.1	232.2	152.1	427.6
$\Delta H_{\text{пл.Т}}$	а	10.04	10.79	10.88	12.18	19.92	16.86	7.66	18.83
		10.0		11.06	17.0	19.0			22.0
	б	10.04	10.79	11.11	11.89	13.15	14.87	7.66	18.83
$\Delta H_{298, \text{пл}}$	а	15.49	16.33	17.17	17.17	17.17	18.42	9.21	19.26
	б	15.49	16.36	16.74	17.19	17.73	18.35	9.31	19.26
	а	37.03	28.91	27.70	27.15	28.12	27.03	26.74	26.86
C_p	б	27.00	27.53	27.89	28.07	28.05	27.84	26.74	26.86
	а	68.1	73.2	75.6	75.3	73.2	74.0	59.9	51.0
S^0	б	68.1	71.68	73.54	74.97	76.0	76.62	68.42	75.31

5.2. Математическое моделирование закономерности изменения термических и термодинамических характеристик лантанидов

Полученные наиболее полные и взаимосогласованные сведения по термическим и термодинамическим свойствам лантанидов (таблицы 5.2 и 5.3) позволили установить закономерности изменения этих характеристик в ряду лантанидов в зависимости от их природы. Графики, приведённые на рисунках 5.1 и 5.2, наглядно иллюстрируют особенности закономерностей в изменениях свойств лантанидов.

Из рисунка 5.1 видно, что температура плавления лантанидов повышается симбатно с ростом их порядкового номера и имеет сложный характер, заключающийся в проявлении «тетрад-эффект»-а. Кривая закономерность в явном виде отражает особенности изменения электронного строения лантанидов и делится по подгруппам - цериевую и иттриевую. Для атомов La, Gd и Lu, имеющих близкое электронное строение – $6s^25d^14f^0$, $6s^25d^14f^7$, $6s^25d^14f^{14}$, соответственно, данная закономерность имеет линейный характер. На характер изменения свойств этих металлов доминирующее значение имеет наличие $5d^1$ – электронов, полное отсутствие $4f$ – электронов (La) и частичное (Gd) или полное заполнение $4f$ – орбиталей электронами атома Lu. На основании значений коэффициентов корреляционного уравнения (таблица 5.2) можно констатировать, что в изменении свойств атомов других лантанидов доминирующее влияние оказывают спин – и орбитальное взаимодействия. Атомы европия и иттербия из-за частичного ($6s^24f^7$) и полного ($6s^24f^{14}$) заполнения их $4f$ – орбиталей электронами, соответственно, выпадают из общей закономерности.

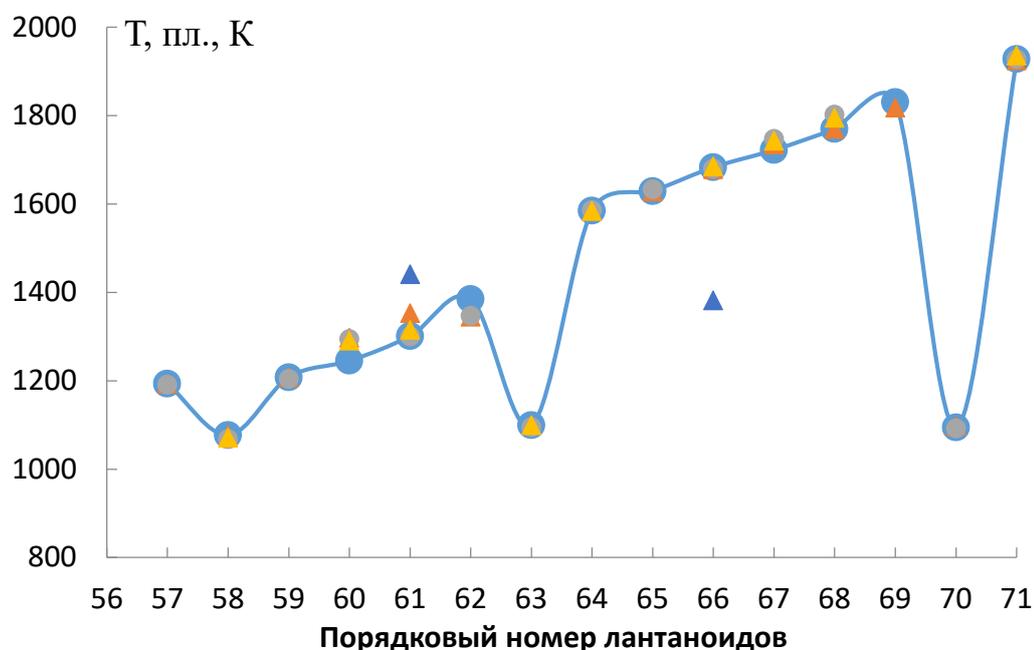


Рисунок 5.1 - График зависимости температуры плавления ($T_{пл.}$) от порядкового номера лантанидов: Δ -литература; \bullet - расчет.

Закономерность изменения температуры кипения лантанидов от их порядкового номера (рисунок 5.2) в целом имеет тенденцию к понижению и делится по подгруппам – церивую и иттриевую. При этом, в обеих подгруппах наблюдается постепенное понижение с минимумом в середине подгрупп. Наибольшее отличие расчётных и литературных значений температуры кипения наблюдается для Sm, Dy и Tm, что возможно связано с чистотой исходных образцов. Наблюдается характерное отклонение характеристик для Eu и Yb от общей закономерности.

Значения коэффициентов корреляционного уравнения (2.1) (таблица 5.2) указывают о доле участия отдельных компонентов уравнения на величину общей характеристики лантанидов. На величину температуры плавления лантанидов доминирующее влияние оказывает число электронов, а на величину температуры кипения – сильное влияние оказывает спин- и орбитальное взаимодействия.

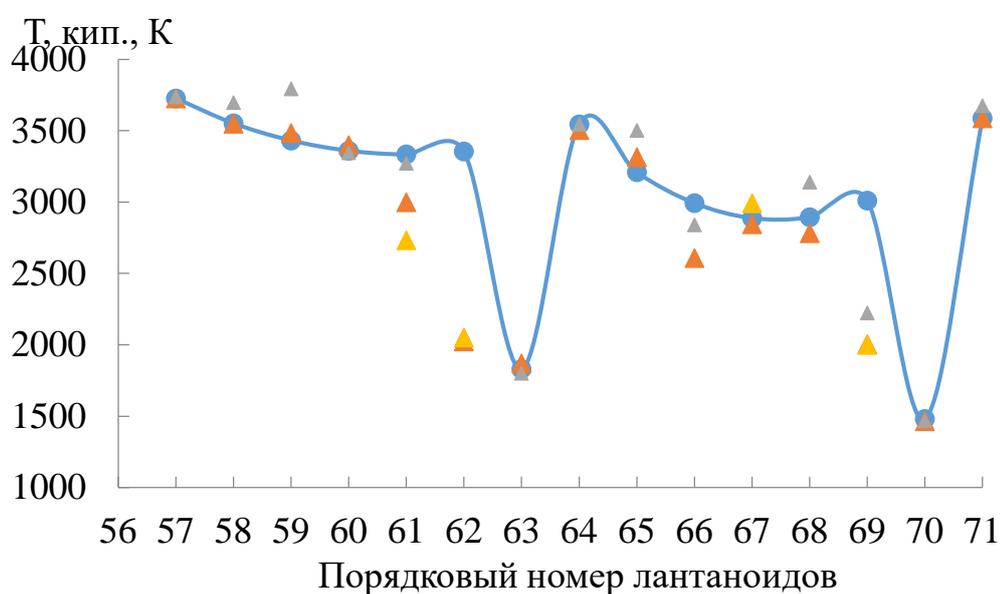


Рисунок 5.2 - График зависимости температуры кипения ($T_{\text{кип.}}$) лантанидов от их порядкового номера (N): Δ -литература; \bullet - расчет.

Полученные, таким образом, величины температуры плавления и кипения лантанидов были нами использованы в дальнейших расчётах.

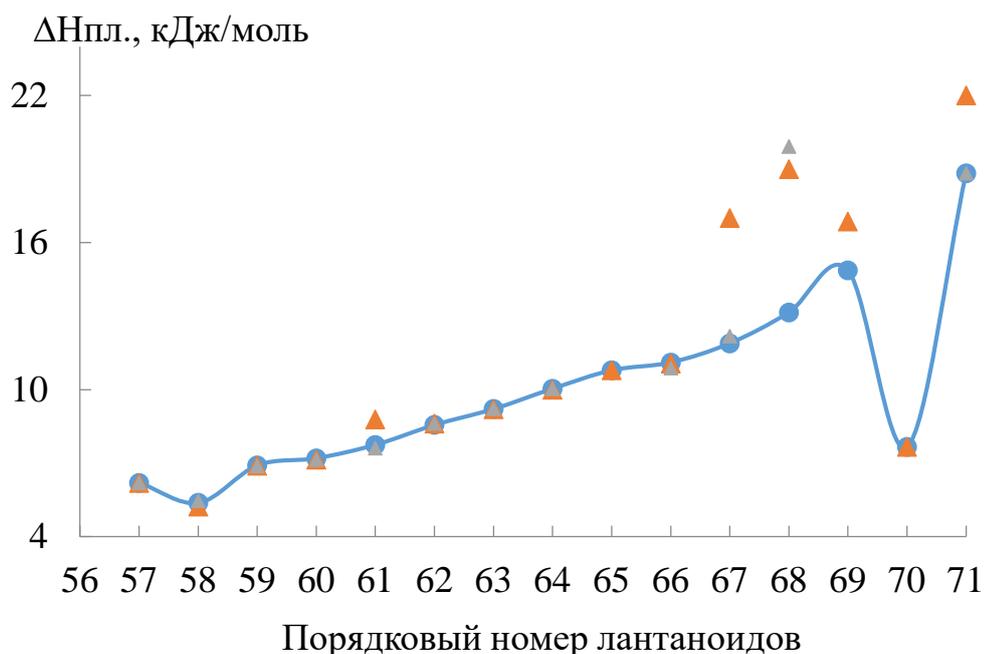


Рисунок 5.3 - График зависимости энтальпии плавления лантанидов от их порядкового номера: Δ - литература; \bullet - расчет.

Приведённые в таблице 5.3 величины термических и термодинамических характеристик лантанидов позволили установить закономерности их изменения в зависимости от порядкового номера лантанидов, графики которых отображены на рисунках 5.3 – 5.5.

С ростом порядкового номера лантанидов величина их энтальпии плавления (рисунок 5.3) возрастает почти линейно, за исключением церия и иттербия. Наблюдается хорошее совпадение литературных и рассчитанных нами значений энтальпии плавления лантанидов, за исключением последних четырёх лантанидов иттриевой подгруппы – Ho, Er, Tm и Lu.

Рассчитанные значения энтальпии испарения лантанидов (рисунок 5.4) удовлетворительно совпадают с более новыми справочными сведениями, но заметно отличаются результатами, полученными в более ранних работах. Закономерности изменения энтальпии испарения лантанидов в зависимости от их природы в подгруппах имеют идентичный характер – с ростом порядкового номера наблюдается постепенное уменьшение энтальпии испарения лантанидов с минимумом в середине подгрупп.

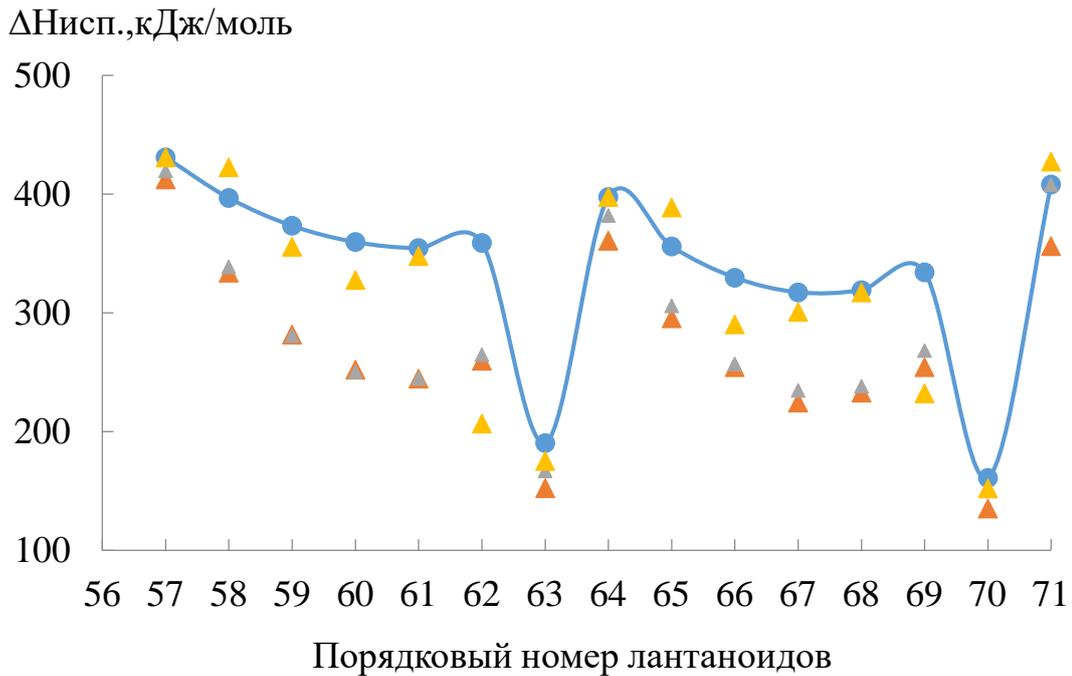


Рисунок 5.4 - График закономерности изменения энтальпии испарения лантанидов от их природы: Δ -литература; \bullet - расчет.

Из рисунка 5.5 наблюдается увеличение энтропии лантанидов с ростом их порядкового номера. Закономерность изменения энтропии лантанидов по подгруппам имеет разный характер.

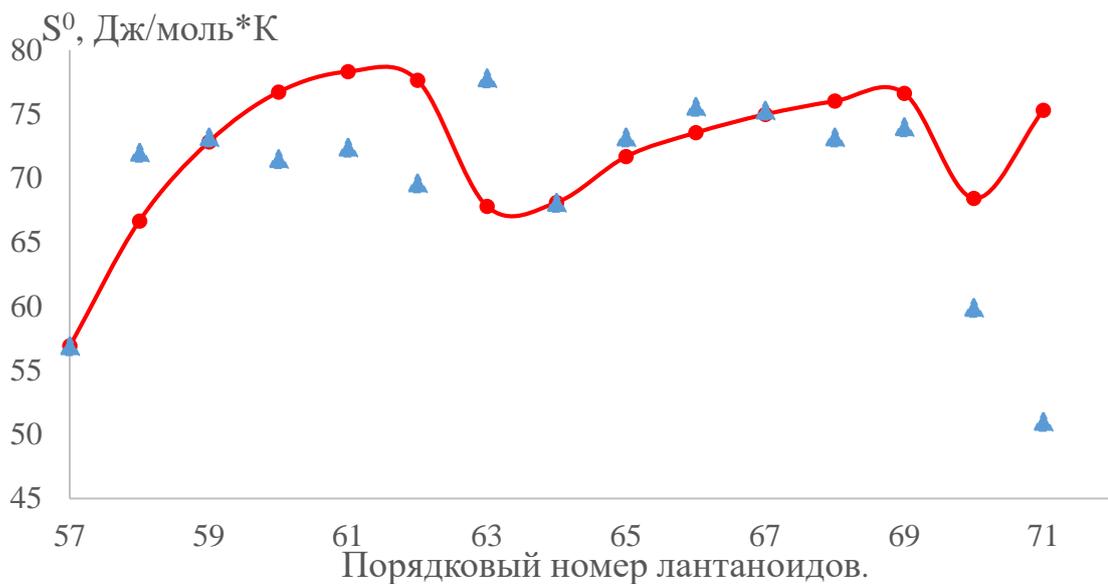


Рисунок 5.5 - График зависимости энтропии лантанидов от их порядкового номера: Δ -литература; \bullet - расчет.

Из рисунка 5.5 видно, что в цериевой подгруппе лантанидов наблюдается резкое увеличение значения энтропии с максимумом в середине подгруппы у прометия (за исключением европия). В иттриевой подгруппе – почти линейное возрастание значения энтропии лантанидов (за исключением иттербия и лантана).

Системный анализ полученных результатов о термических и термодинамических свойствах лантанидов позволил установить закономерности их изменения в зависимости от природы Ln и оценить отсутствующие в литературе величины. В установленных закономерностях наблюдается проявление общей особенности - разделение кривых на цериевые и иттриевые подгруппы лантанидов. Также явное отклонение рассматриваемых характеристик для Eu и Yb от общей закономерности. Отклонение свойств этих металлов связано с заполнением 4f – орбиталей электронами наполовину (Eu) или полностью (Yb).

Таблица 5.4 - Уравнения закономерности изменения термохимических характеристик лантанидов от их порядкового номера

Ln	Функция	Вид уравнений		R ^{2*}
Ln	T _{пл., К}	(а)	$y = -7x^3 + 1262x^2 - 75750x + 2E+06$	0.8969
		(б)	$y = 49.078x - 1559.9$	0.9982
Ln	T _{кип., К}	(а)	$y = 24.214x^2 - 2955.4x + 93510$	0.9999
		(б)	$y = 56.361x^2 - 7602.4x + 259246$	1.0000
Ln	$\Delta H_{298, пл.}^0$	(а)	$y = -0.0694x^3 + 12.675x^2 - 770.19x + 15593$	0.8453
		(б)	$y = -0.0088x^2 + 1.7072x - 57.719$	0.9938
Ln	$\Delta H_{T, исп}^0$	(а)	$y = 4.7714x^2 - 582.09x + 18108$	0.9998
		(б)	$y = 7.0543x^2 - 950.77x + 32352$	0.9999

Примечания: - Ln - лантаниды (а) – цериевой; (б) – иттриевой подгруппы; R² – степень достоверности; x – порядковый номер металла; y – характеристика Ln.

Математическое моделирование закономерности изменения термохимических характеристик лантанидов проведено с помощью стандартной программы Microsoft Excel. Исходя из отмеченных особенностей установленных закономерностей, математическая обработка данных проведена отдельно для цериевой и иттриевой подгрупп лантанидов. Полученные математические

уравнения, описывающие установленные закономерности, приведены в таблице 5.4. Расчёты произведены без учёта значения термодимических характеристик интерметаллидов европия и иттербия.

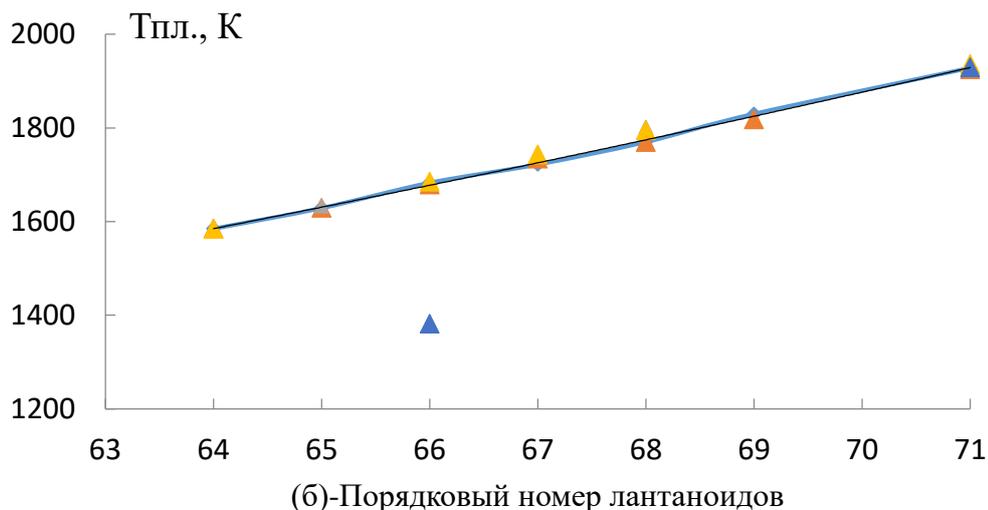
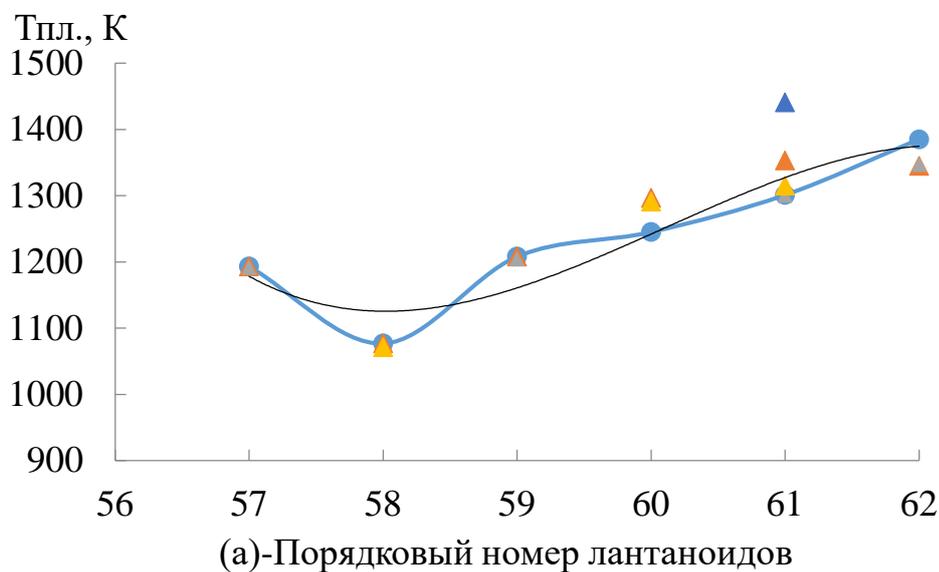


Рисунок 5.6 - Графики зависимости температуры плавления лантанидов от их порядкового номера: (а) – цериевой - (б) – иттриевой подгруппы; Δ -литература; \bullet - расчет.

Для наглядности на рисунках 5.6 – 5.9 приведены характерные кривые закономерности изменения термодимических характеристик лантанидов в зависимости от их порядкового номера по подгруппам - (а) – цериевая, (б) - иттриевая. Из рисунков 5.6 и 5.7 видно, что закономерности изменения

температуры плавления и энтальпии плавления лантанидов имеют идентичный характер по соответствующим подгруппам. С ростом порядкового номера лантанидов симбатно возрастают их характеристики.

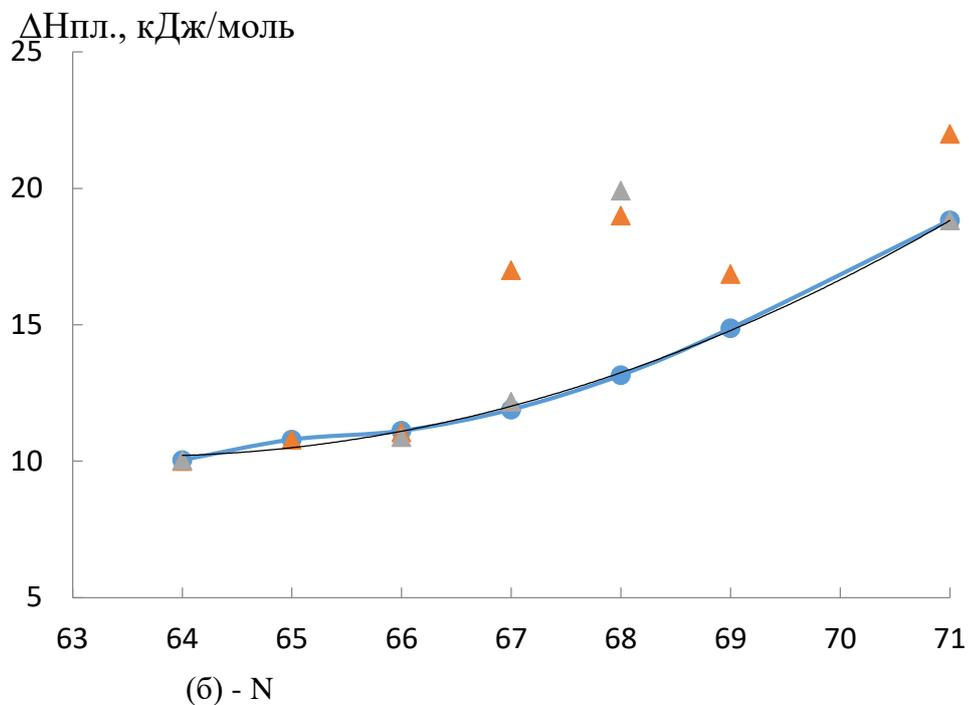
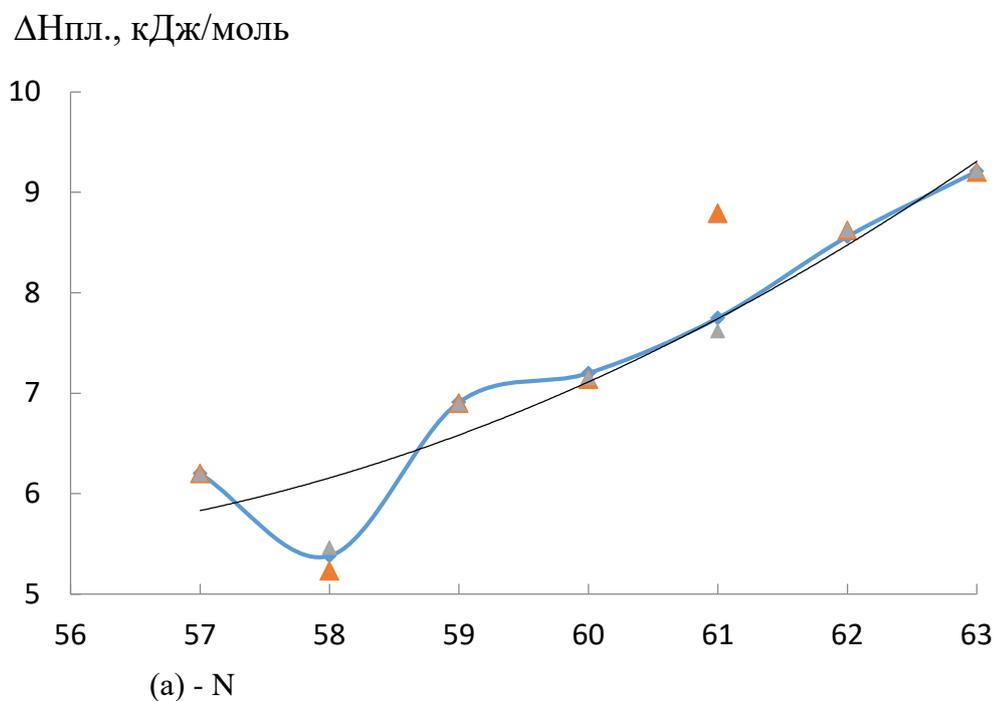


Рисунок 5.7 - Графики зависимости температуры плавления лантанидов от их порядкового номера (N): (а) – цериевой - (б) – иттриевой подгруппы:

Δ -литература; • - расчет.

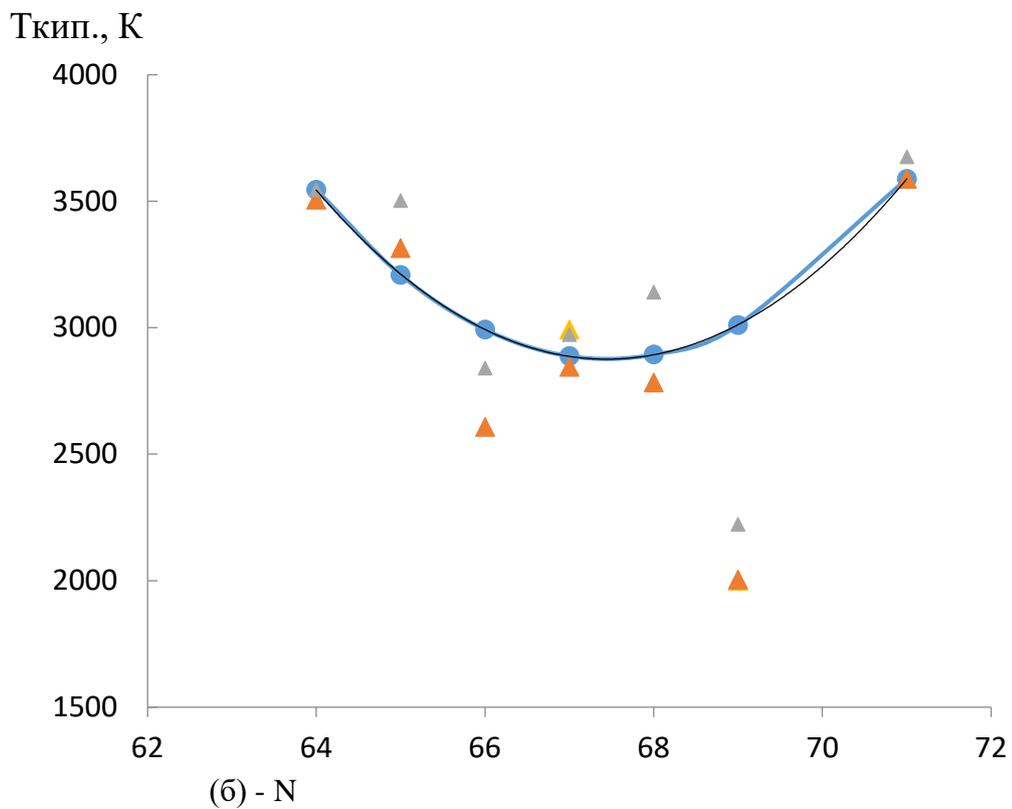
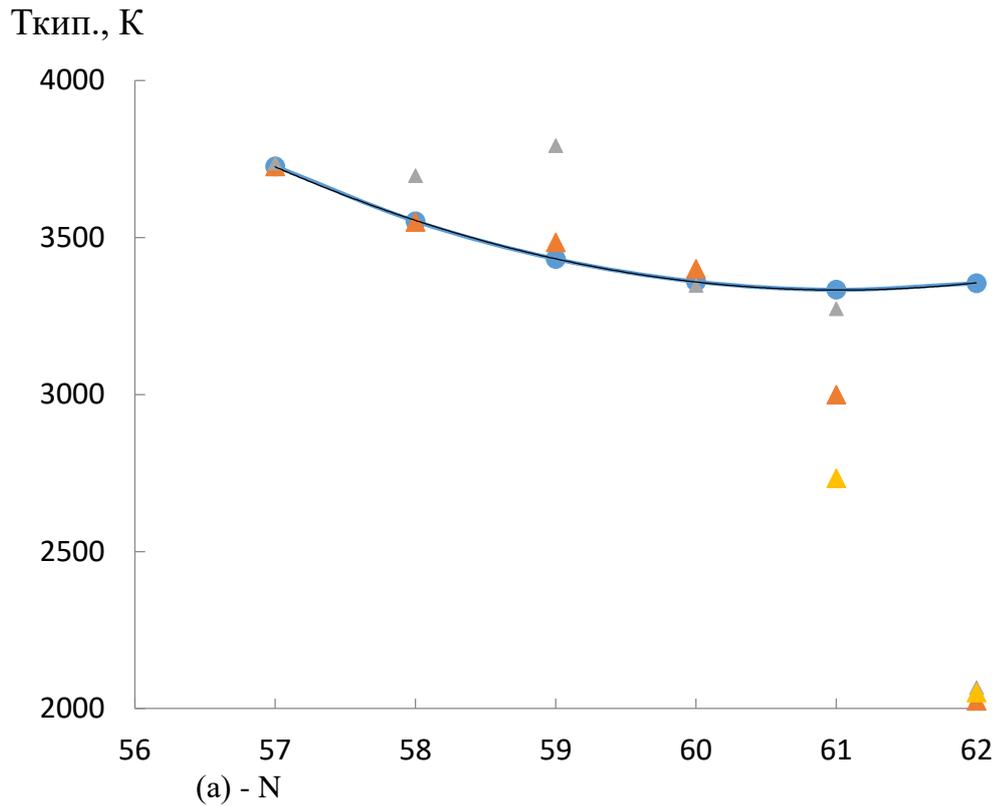


Рисунок 5.8 - Графики зависимости температуры кипения лантанидов от их порядкового номера (N): (а) – цериевой - (б) – иттриевой подгруппы;

Δ-литература; • - расчет.

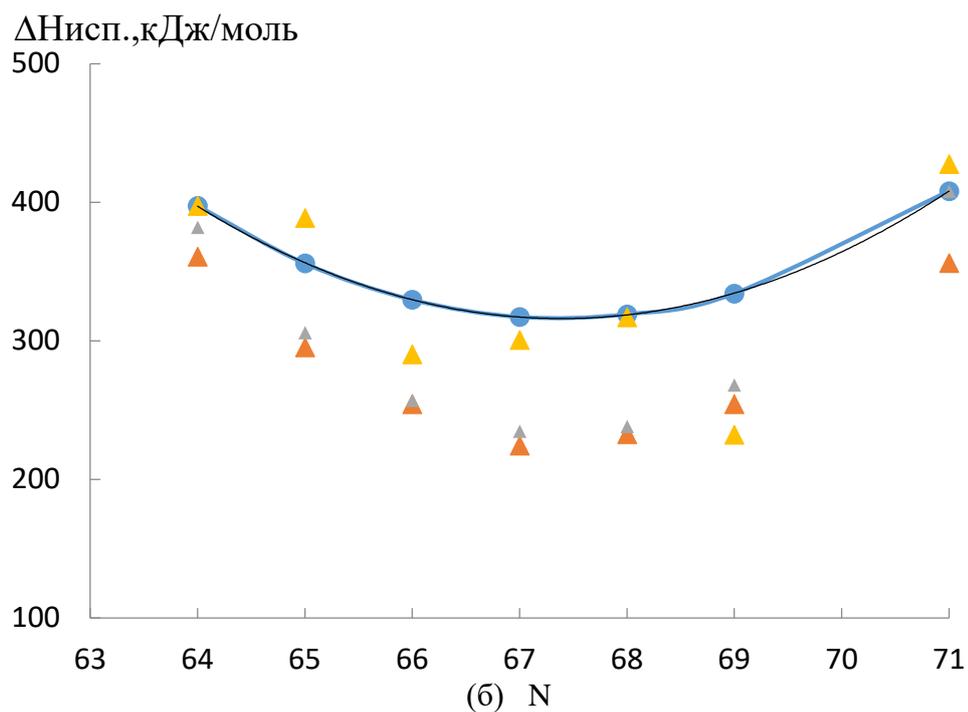
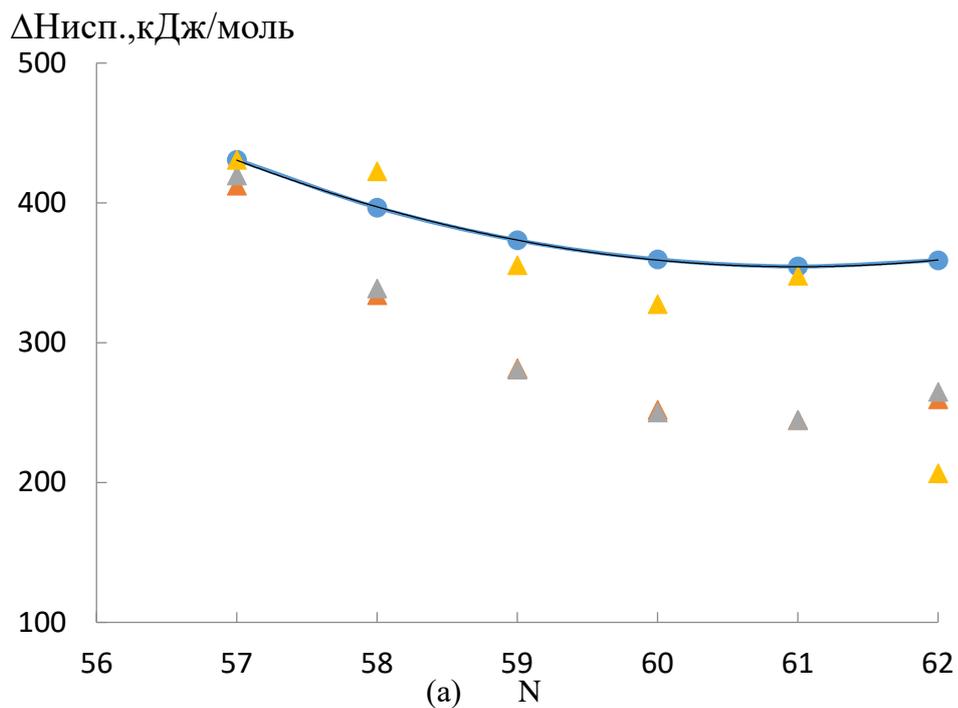


Рисунок 5.9 - Графики зависимости энтальпии испарения лантанидов от их порядкового номера (N): (а) – цериевой, (б) – иттриевой подгруппы:

Δ -литература; • - расчет.

Графики закономерности изменения температуры кипения и энтальпии испарения лантанидов от их природы (рисунки 5.8 и 5.9) имеют одинаковый

характер. Для лантанидов цериевой подгруппы наблюдается постепенное уменьшение температуры кипения и энтальпия испарения лантанидов с ростом их порядкового номера, а для лантанидов иттриевой подгруппы график имеет минимум в середине каждой подгруппы у атомов гольмия и эрбия, соответственно.

Системный анализ термических и термодинамических характеристик лантанидов позволил уточнить имеющиеся величины, рассчитать отсутствующие и установить закономерности изменения свойств лантанидов в пределах всей группы. Полученные сведения по термохимическим характеристикам лантанидов и их математические модели позволяют научно обоснованному подбору лантанидов для получения сложных по составу материалов с «запрограммированными» характеристиками.

Уточнённые сведения термохимических характеристик лантанидов нами использованы для последующих расчётов по определению термохимических характеристик интерметаллидов двойных металлических систем лантаниды – сурьма.

5.3. Определение и/или уточнение термохимических характеристик интерметаллидов систем Ln- Sb

Обзор литературных сведений, посвященных исследованию диаграммы состояния металлических систем лантаниды - сурьма показал образование в системах интерметаллидов следующие составы Ln_2Sb , Ln_5Sb_3 , Ln_4Sb_3 , LnSb и LnSb_2 .

Литературные сведения о термических и термодинамических характеристиках (A – где A – температура плавления ($T_{\text{пл}}$) и энтальпия плавления ($\Delta H^0_{298,\text{пл}}$) интерметаллидов, которые образуются в системах сурьма – лантаниды, обобщены в работах [2-19, 26-28, 137-140]. Анализ немногочисленных сведений о термических и термодинамических характеристиках ИМ систем лантаниды - сурьма, приведённых в таблице 5.5, показывает, что имеющиеся значения отличаются между собой, а для некоторых ИМ вообще отсутствуют. Поэтому возникла необходимость в проведении подробного системного анализа

термических и термодинамических свойств ИМ систем Ln-Sb с целью определения и/или уточнения этих характеристик.

Таблица 5.5 - Температура плавления ИМ систем Ln - Sb: а – литература; (P -1) - расчёт

Ln	LnSb ₂		LnSb		Ln ₄ Sb ₃		Ln ₅ Sb ₃		Ln ₂ Sb	
	(a)	P-1	(a)	P-1	(a)	P-1	(a)	P-1	(a)	P-1
La	1382	1382	1812 1785 2354	2353*	2063	2063	-	1983*	1698 1643	1698
Ce	-	1560	2531 2095	2384	1784	2078	-	1979	-	1754
Pr	1372	1671	2442	2403	2109	2089	1943	1979	1743	1790
Nd	1924	1709	2347	2416	2079	2092	1965	1971	1810	1818
Pm	-	1656	-	2428	-	2077	-	1968	-	1827
Sm	1646	1529	2197	2425	2068	2067	1995	1948	1880	1829
Eu	-	1324	-	2428	1851	2049	-	1929	-	1806
Gd	1051	1053	2403	2407	2023	2033	1929	1930	-	1770
Tb	1011	973	2431	2393	2023	2048	1923	1925	-	1782
Dy	962	935	2451 2445	2384	2053	2062	1953	1959	-	1786
Ho	942	927	2431	2383	2102	2067	1954	1939	-	1790
Er	921	949	2315	2390	-	2077	1911	1927	-	1796
Tm	914	979	2293	2406	-	2045	1891	1906	-	1792
Yb	-	980*	1344	2429	1953	2016	-	1875	-	1750*
Lu	1202	1202	2451	2453	1981	1983	1841	1848	-	1807

Для расчета искомой характеристики (A) ИМ систем Ln - Sb применён полуэмпирический метод, разработанный Н.С. Полуэктовым с сотрудниками [38,

39], описанного в § 2.8. Расчет (P-1) произведён по корреляционному уравнению (2.1) (§ 2.8)

$$A_{Ln_ySb_x} = A_{LaySb_x} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(Ce-Eu)} (\gamma'' L_{(Tb-Yb)}) \quad (1)$$

Значения коэффициентов уравнения (1), рассчитанные по формулам (2.2 и 2.3) (§ 2.8) для термодимических свойств ИМ систем сурьма - лантаниды, приведены в таблице 5.6.

Отсутствующие в литературе термодимические характеристики (температура плавления и энтальпия плавления) ИМ лантана (La)*, гадолиния (Gd)* и лютеция (Lu)* определены с помощью методов сравнительного расчёта Карапетьянца М.Х. [131] и разностей Киреева В.А. [132]. Данные для указанных элементов являются базисными для проведения системного анализа определяемой характеристики ИМ систем Ln -Sb всего ряда лантанидов полуэмпирическим методом (P-1). Этот метод успешно применён для определения аналогичных характеристик ИМ других металлических систем (Ln-Al) [142-147] (Ln-Pb) [148-150] и соединений лантанидов [151, 152].

Таблица 5.6 - Коэффициенты корреляционного уравнения (1) для расчета температуры плавления ИМ систем лантаниды - сурьма

Коэффициент	Состав				
	LnSb ₂	LnSb	Ln ₄ Sb ₃	Ln ₅ Sb ₃	Ln ₂ Sb
α	-12.86	7.143	-5.71	-10	7.29
β	-68.57	0	0	0	6
γ'	79.09	5.8	8.72	5.24	12.91
γ''	-29.55	-8.07	11.24	10.73	0

Наиболее полные литературные и рассчитанные (P-1) нами сведения по температуре плавления ИМ систем Ln -Sb приведены в таблице 5.5. По рассчитанным нами значениям температуры плавления ИМ систем Sb-Ln

определены и/или уточнены значения энтальпии плавления ИМ ($\Delta H_{\text{пл.,T}}^0$) по формуле (§2.8) (расчет-2):

$$\Delta H_{\text{пл.,T}}^0 \text{Sb}_x \text{Ln}_y = T_{\text{пл. ИМ}} (y \Delta H_{\text{пл. Ln}} / T_{\text{пл. Ln}} + x \Delta H_{\text{пл. Sb}} / T_{\text{пл. Sb}}) / (x+y)$$

Данный метод позволяет рассчитать неизвестные величины энтальпии плавления ИМ, что особенно важно для базисных соединений лантана, гадолиния и лютеция. Полученные по этому методу величины нужны также для сопоставления их с данными, полученными по основному полуэмпирическому методу Н.С. Полуэктова (расчёт-1).

5.4. Математическое моделирование закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем Ln - Sb

Имеющиеся сведения о температуре плавления ИМ систем Ln – Sb (таблица 5.5) позволили провести их системный анализ и установить закономерности в изменениях температуры плавления ИМ в зависимости от природы лантанидов. Эти закономерности графически изображены на рисунках 5.10 - 5.14.

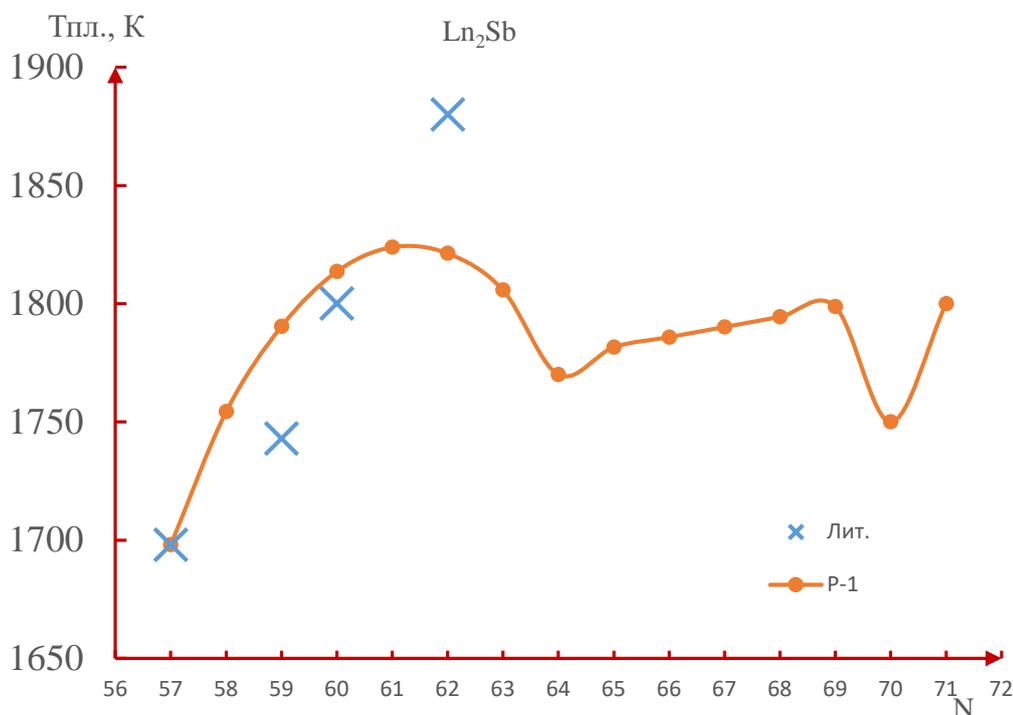


Рисунок 5.10 - График зависимости температуры плавления ИМ состава Ln_2Sb от природы лантанидов (N): × - литература; •- расчет.

Графики закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем Sb – Ln от порядкового номера лантанидов имеют сложный характер с проявлением «тетрад-эффект»-а (рисунков (5.10-5.14)). Максимальное изменение температуры плавления ИМ в зависимости от природы лантанидов наблюдается для ИМ с наименьшим содержанием лантанидов состава LnSb_2 . Особенно резкое изменение температуры плавления наблюдается для лантанидов цериевой подгруппы.

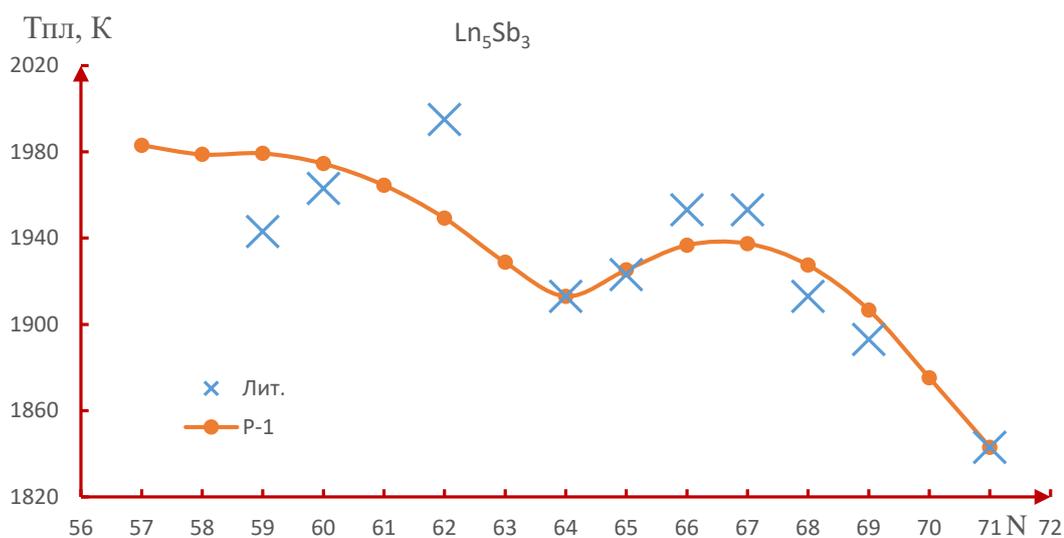


Рисунок 5.11 - График зависимости температуры плавления ИМ состава Ln_5Sb_3 от природы лантанидов (N): × - литература; • - расчет.

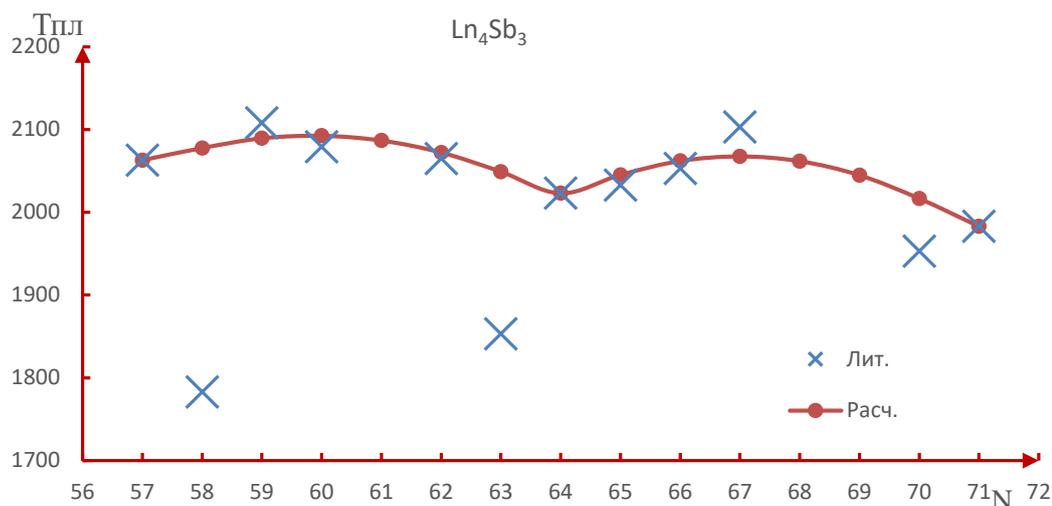


Рисунок 5.12 - График зависимости температуры плавления ИМ состава Ln_4Sb_3 от природы лантанидов (N): × - литература; • - расчет.

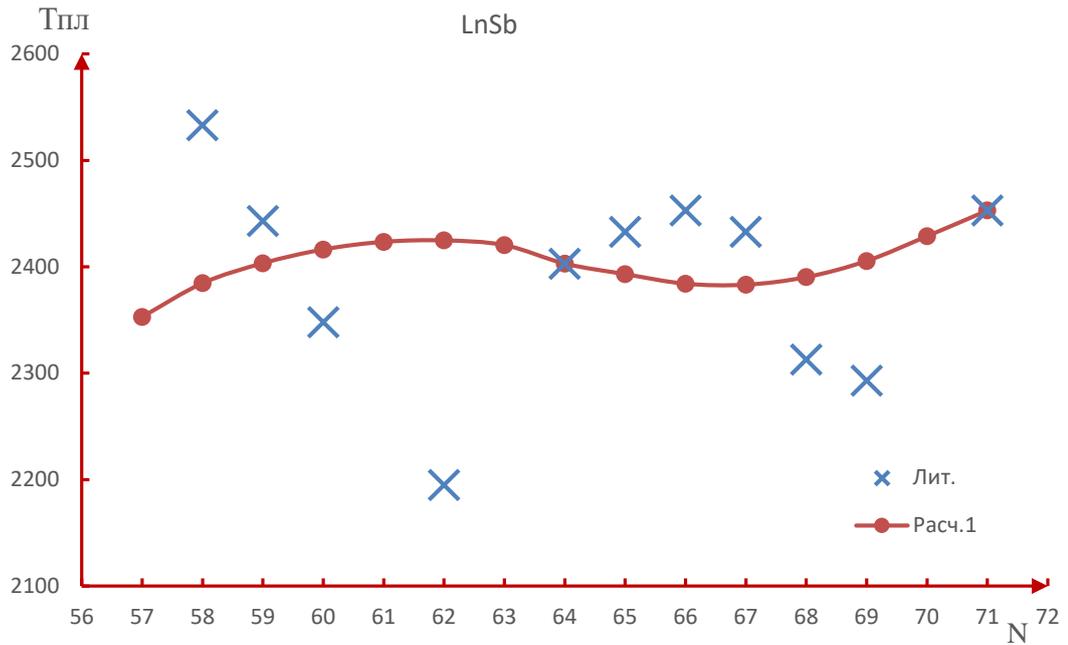


Рисунок 5.13 - График зависимости температуры плавления ИМ состава LnSb от природы лантанидов (N): × - литература; • - расчет.

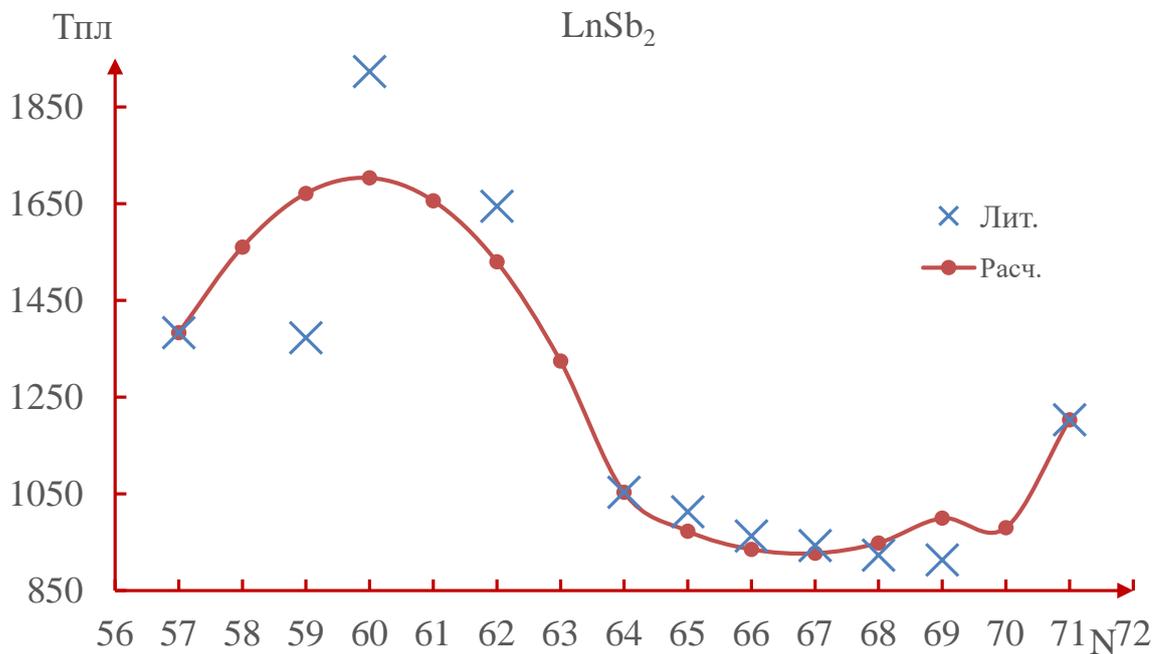


Рисунок 5.14 - Графики зависимости изменения температуры плавления ИМ состава LnSb₂ от природы лантанидов (N): × - литература; • - расчет.

Математическая обработка закономерностей изменения температуры плавления ИМ систем Ln – Sb проведена по стандартной программе Microsoft Excel отдельно для цериевой и иттриевой подгрупп лантанидов. Полученные уравнения этих закономерностей приведены в таблице 5.7.

Расчёты произведены без учёта температуры плавления для ИМ систем европий - сурьма и иттербий - сурьма, которые выпадают из общих закономерностей.

Таблица 5.7 - Уравнения закономерности изменения температуры плавления ИМ систем лантаниды - сурьма от порядкового номера лантанидов

Состав ИМ	Подгрупп. Ln	Вид уравнения	Тип тренда	R ^{2*}
Ln ₂ Sb	(а)	$y = -7.1053x^2 + 869.76x - 24792$	П	0.9992
	(б)	$y = -0.6272x^2 + 88.759x - 1340.1$	П	0.9858
Ln ₅ Sb ₃	(а)	$y = -1.7294x^2 + 199.61x - 3777.9$	П	0.9776
	(б)	$y = -4.5333x^2 + 602x - 18048$	П	0.9957
Ln ₄ Sb ₃	(а)	$y = -3.8501x^2 + 460.35x - 11669$	П	0.9909
	(б)	$y = -5.1429x^2 + 688.57x - 20981$	П	0.9981
LnSb	(а)	$y = -3.536x^2 + 434.74x - 10938$	П	0.9977
	(б)	$y = 3.4381x^2 - 457x + 17570$	П	0.9959
LnSb ₂	(а)	$y = 15.883x^2 - 2122.5x + 71830$	П	0.9995
	(б)	$y = -38.395x^2 + 4599.1x - 136024$	П	0.9996

Примечания: - Ln - лантаниды (а) – цериевой -; (б) – иттриевой подгрупп; R² – степень достоверности; x – порядковый номер лантанида; y – температура плавления ИМ; П – полиномиальная.

Для наглядности на рисунках 5.15 и 5.16 приведены кривые закономерности изменения температуры плавления ИМ систем лантаниды - сурьма от порядкового номера лантанидов по подгруппам – 5.15 – цериевой, 5.16 – иттриевой.

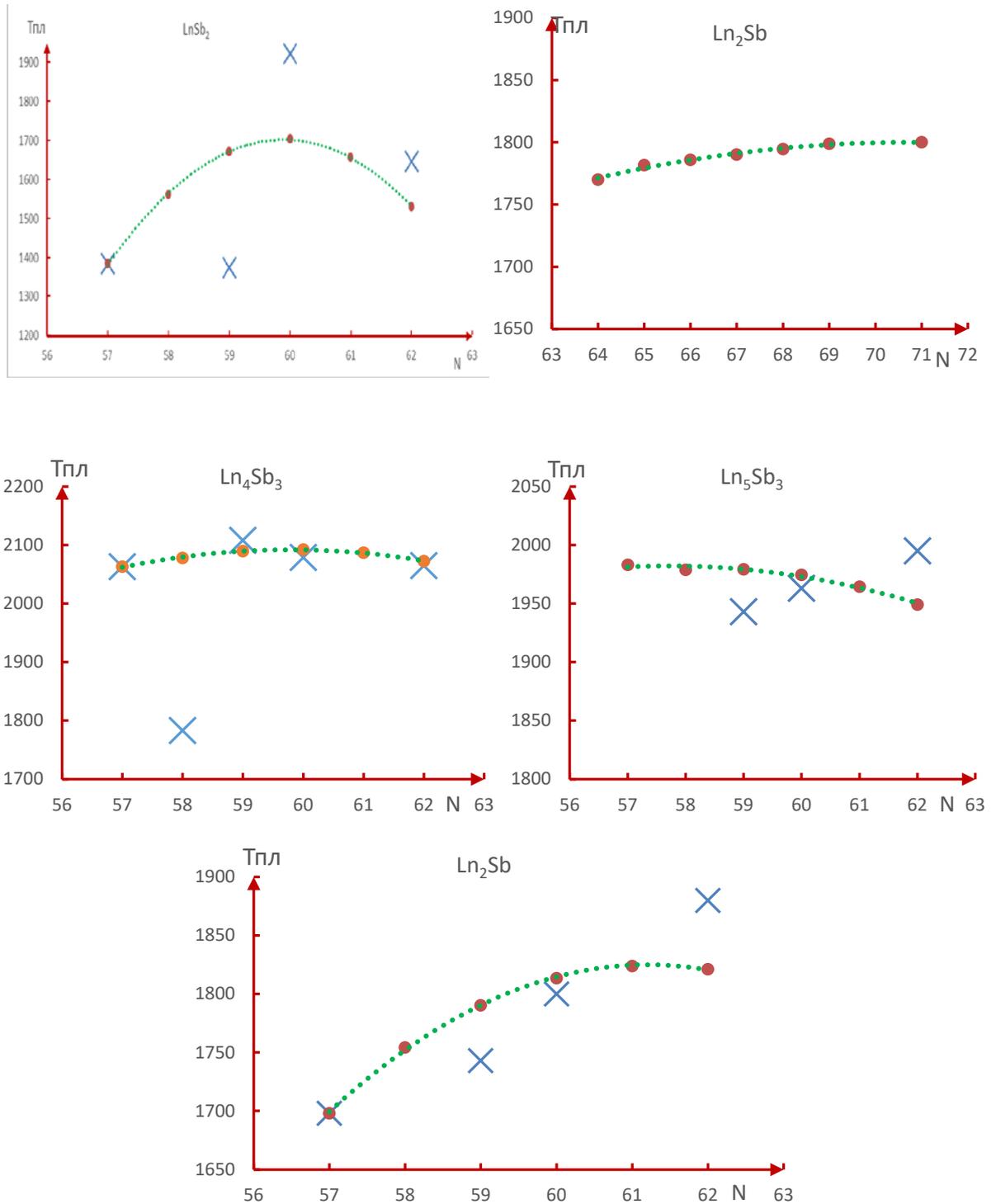


Рисунок 5.15 - График зависимости изменения температуры плавления ИМ систем Ln - Sb от порядкового номера лантанидов (N) цериевой подгруппы:

× - литература; • - Р-1. - линия тренда.

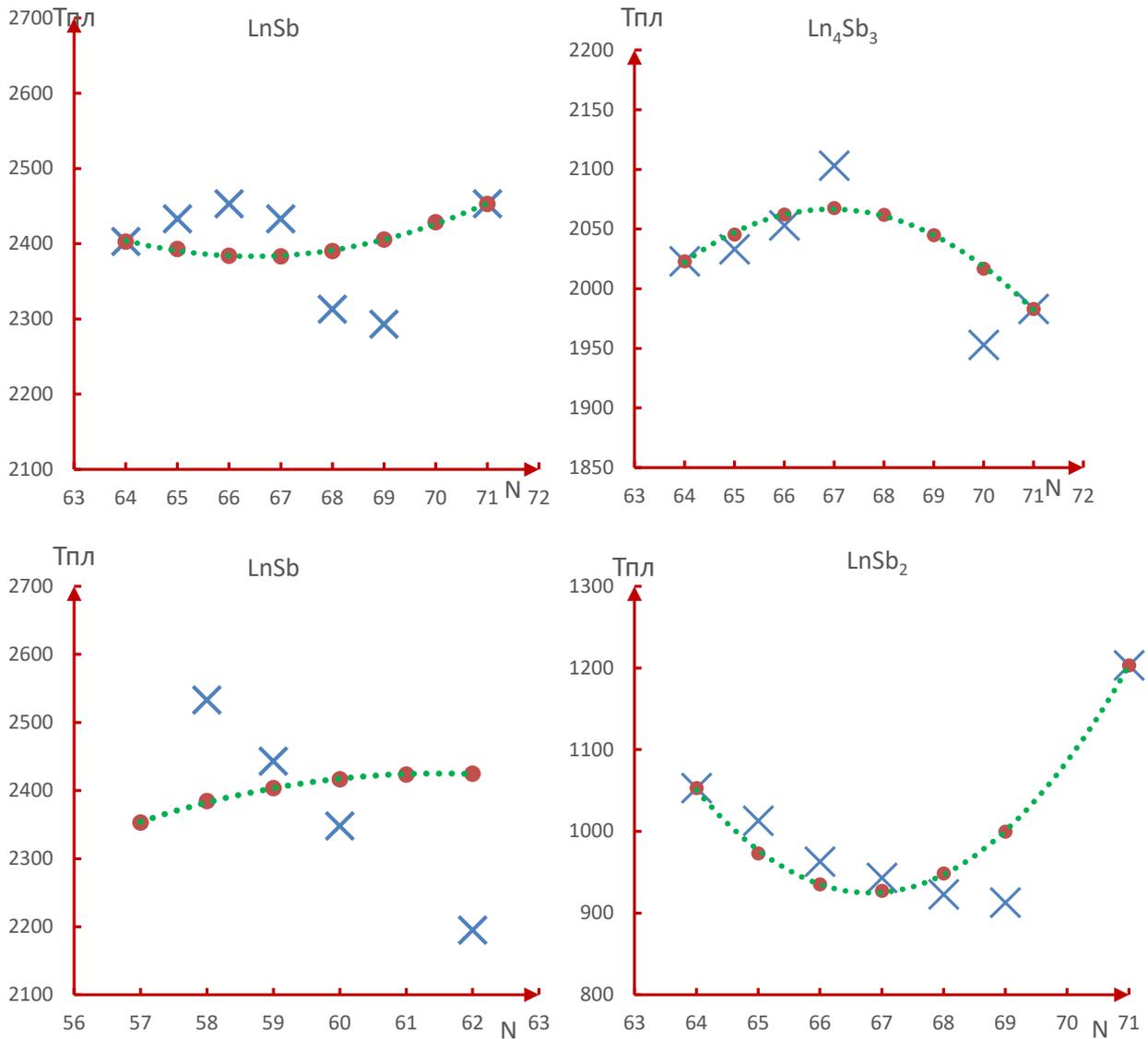


Рисунок 5.16 - График зависимости изменения температуры плавления ИМ систем Ln-Sb от порядкового номера лантанидов иттриевой подгруппы:

× - литература; • - P-1; ... - линия тренда.

Из рисунков 5.15 и 5.16 можно заметить следующие общие закономерности - наблюдается повышение температуры ИМ-ов всех составов (за исключением состава LnSb₂) с ростом порядкового номера лантанидов и отличающимся характером в подгруппах. Для ИМ цериевой подгруппы наблюдается рост по кривизне с выпуклостью вверх, а для ИМ иттриевой подгруппы - с выпуклостью вниз с максимумом и минимумом в середине подгрупп, соответственно. Для ИМ состава LnSb₂ в обеих подгруппах с ростом порядкового номера лантанидов

наблюдается понижение температуры плавления ИМ по кривизне с выпуклостью вверх.

Закономерности изменения температуры плавления ИМ систем Ln- Sb от их состава для всех лантанидов являются идентичными (рисунок 5.17) независимо от их природы.

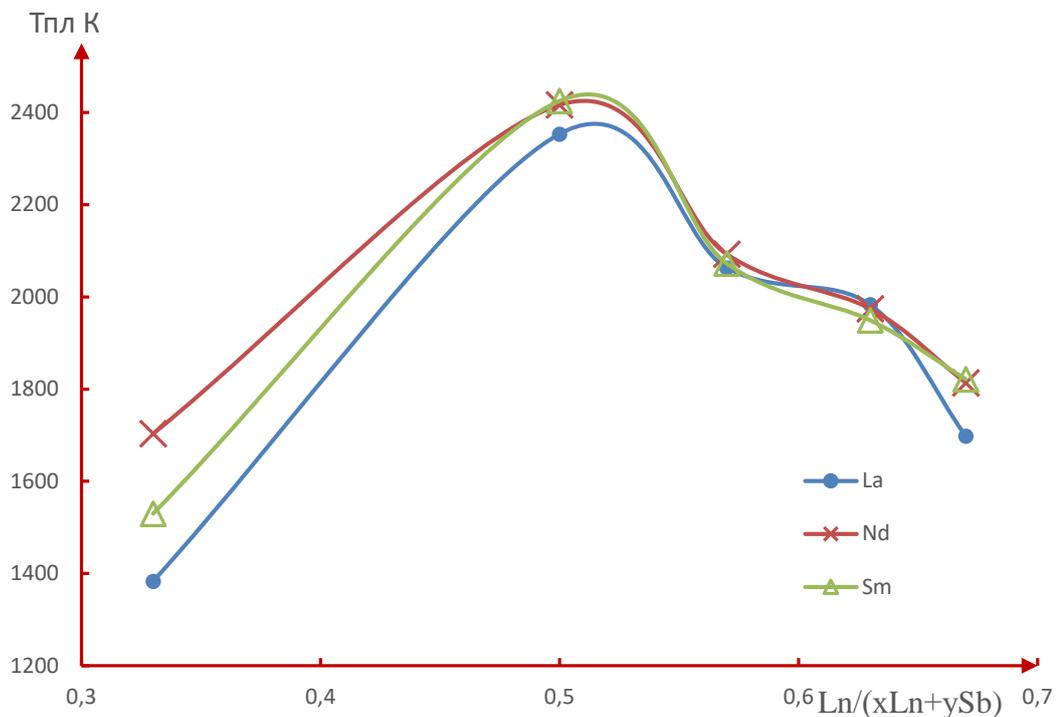


Рисунок 5.17 - График закономерности изменения температуры плавления ИМ систем Ln - Sb в зависимости от их состава (соотношение $\text{Ln}/(x\text{Ln}+y\text{Sb})$).

Из рисунка 5.17 видно, что в ряду образующихся интерметаллидов составов $\text{LnSb}_2 \rightarrow \text{LnSb} \rightarrow \text{Ln}_4\text{Sb}_3 \rightarrow \text{Ln}_5\text{Sb}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{Sb}$ с увеличением содержания лантанида от 33.33 % до 50.00 % масс. (для составов $\text{LnSb}_2 \rightarrow \text{LnSb}$) наблюдается резкое повышение температуры плавления ИМ ($\Delta T = 970, 722$ и 995 , соответствующие ИМ La, Nd и Sm) с максимумом для ИМ эквипомарного состава. При дальнейшем добавлении лантанида в ИМ свыше 50.00 % масс наблюдается понижение температуры ИМ. В интервале концентрации лантанида от 57.14 % масс до 62.50 % масс. (для составов $\text{Ln}_4\text{Sb}_3 \rightarrow \text{Ln}_5\text{Sb}_3$) наблюдается замедление темпа понижения температуры плавления ИМ.

5.5. Математическое моделирование закономерности изменения энтальпии плавления интерметаллидов систем Ln - Sb

В таблице 5.8 приведены рассчитанные нами величины энтальпии плавления ИМ систем лантаниды – сурьма методом полуэмпирического расчёта, разработанного Н.С. Полуэктовым с сотрудниками (Р-1) [38, 39] и по формуле А.П. Баянова [134] (расчёт-2). На их основе установлены закономерности изменения энтальпии плавления в зависимости от природы лантанидов и от состава ИМ, также провести их математическое моделирование.

Таблица 5.8 - Величины энтальпии плавления ($\Delta H_{пл.,T}$, кДж/моль-атомов) ИМ систем Ln-Sb

Ln	LnSb ₂		LnSb		Ln ₄ Sb ₃		Ln ₅ Sb ₃		Ln ₂ Sb	
	Р-2 Б	Р-1 П	Р-2 Б	Р-1 П	Р-2 Б	Р-1 П	Р-2 Б	Р-1 П	Р-2 Б	Р-1 П
La	23.61	23.61	32.80	32.70	25.69	26.69	23.74	23.74	19.29	19.29
Ce	25.38	26.62	33.27	34.28	25.55	27.56	23.56	24.57	19.77	20.82
Pr	27.70	29.14	34.27	34.84	26.44	28.02	24.33	24.87	20.90	21.50
Nd	28.88	29.98	34.13	35.29	26.23	28.42	24.03	23.06	20.91	22.03
Pm	27.60	29.35	34.83	35.61	26.77	28.41	24.53	23.13	21.64	22.33
Sm	25.49	26.88	35.16	35.69	26.88	28.35	24.65	23.09	21.91	22.42
Eu	23.16	23.09	37.68	35.76	29.08	28.11	26.98	22.92	24.31	22.29
Gd	17.62	17.57	34.89	34.69	26.28	27.28	24.25	22.26	21.37	21.36
Tb	16.30	15.60	34.66	34.69	26.48	27.71	24.31	22.54	21.41	21.37
Dy	15.81	14.41	34.93	34.41	27.09	27.95	24.85	22.71	21.85	21.26
Ho	16.61	14.20	38.69	34.77	30.69	28.45	28.69	23.14	25.68	21.67
Er	17.42	14.67	40.37	35.78	32.36	29.19	30.13	23.86	27.31	22.58
Tm	17.72	16.35	38.38	37.39	30.02	30.19	27.69	26.84	25.24	24.01
Yb	16.71	18.81	36.11	39.69	27.01	31.43	24.62	28.09	21.96	25.94
Lu	22.22	22.19	41.01	41.01	32.15	32.49	29.23	29.23	27.78	27.78

Значения коэффициентов корреляционного уравнения (2.1) (метод Полуэктова (P-1)) при расчёте величины энтальпии плавления ИМ систем сурьма - лантаниды приведены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 - Коэффициенты корреляционного уравнения (1)

Коэффициент	Состав				
	LnSb_2	LnSb	Ln_4Sb_3	Ln_5Sb_3	Ln_2Sb
α	-0.034	0.636	0.428	0.392	0.606
β	-1.363	-0.702	-0.634	-0.638	-0.62
γ'	1.592	0.131	0.174	0.119	0.209
γ''	-0.897	-0.624	-0.248	-0.272	-0.508

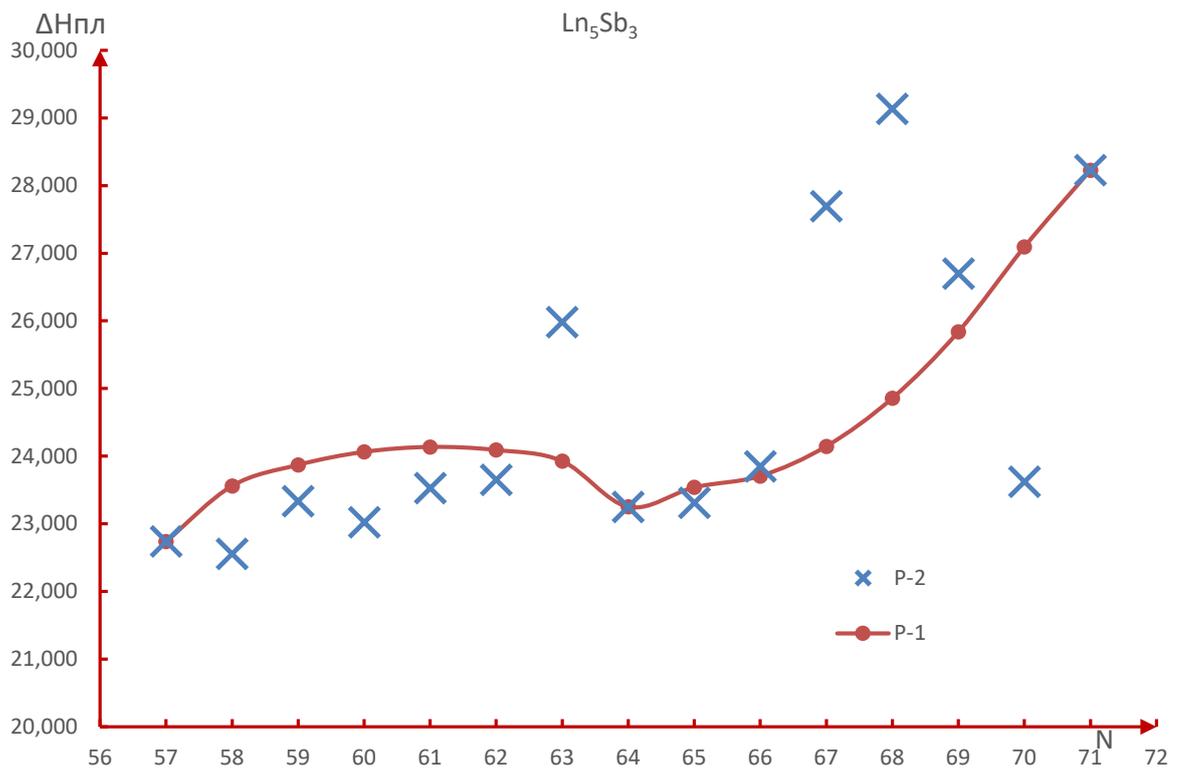


Рисунок 5.18 - Кривая закономерности изменения энтальпии плавления ИМ Ln_5Sb_3 в зависимости от природы лантанидов (N): × -расчет2; • - расчет 1.

На рисунках 5.18 – 5.22 приведены графики закономерности изменения энтальпии плавления ИМ систем Ln-Sb в зависимости от порядкового номера лантанидов.

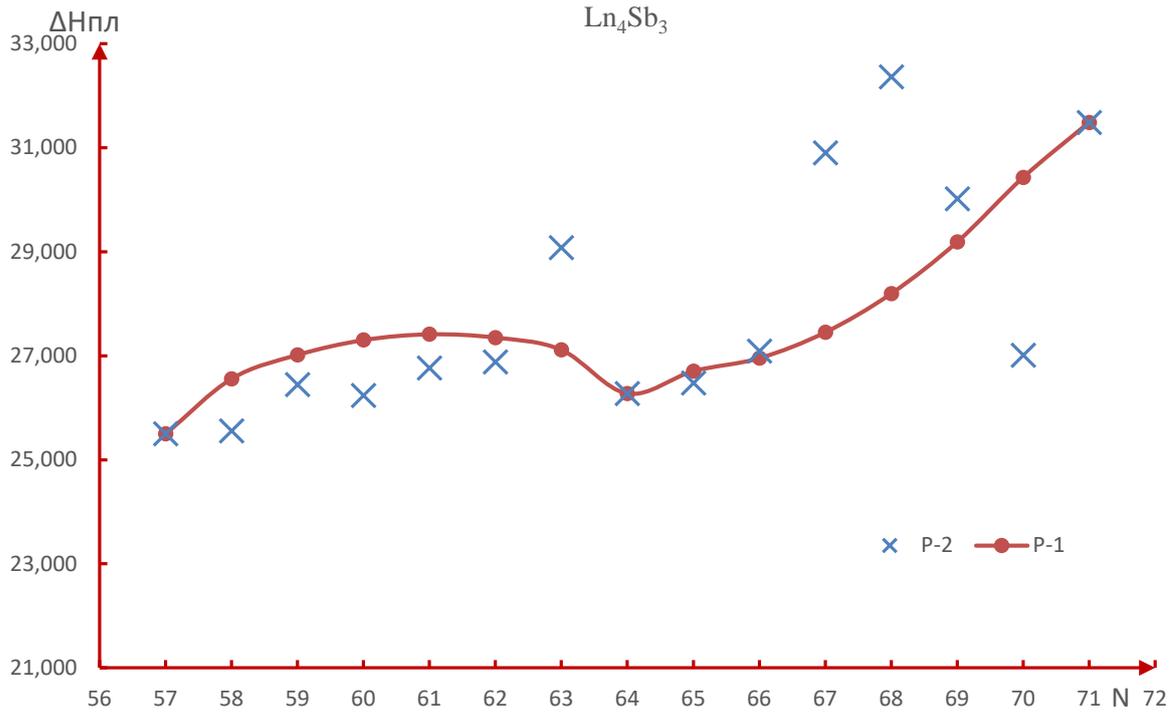


Рисунок 5.19 - Кривая закономерности изменения энтальпии плавления ИМ Ln₄Sb₃ в зависимости от природы лантанидов (N): × -расчёт 2; • - расчет 1.

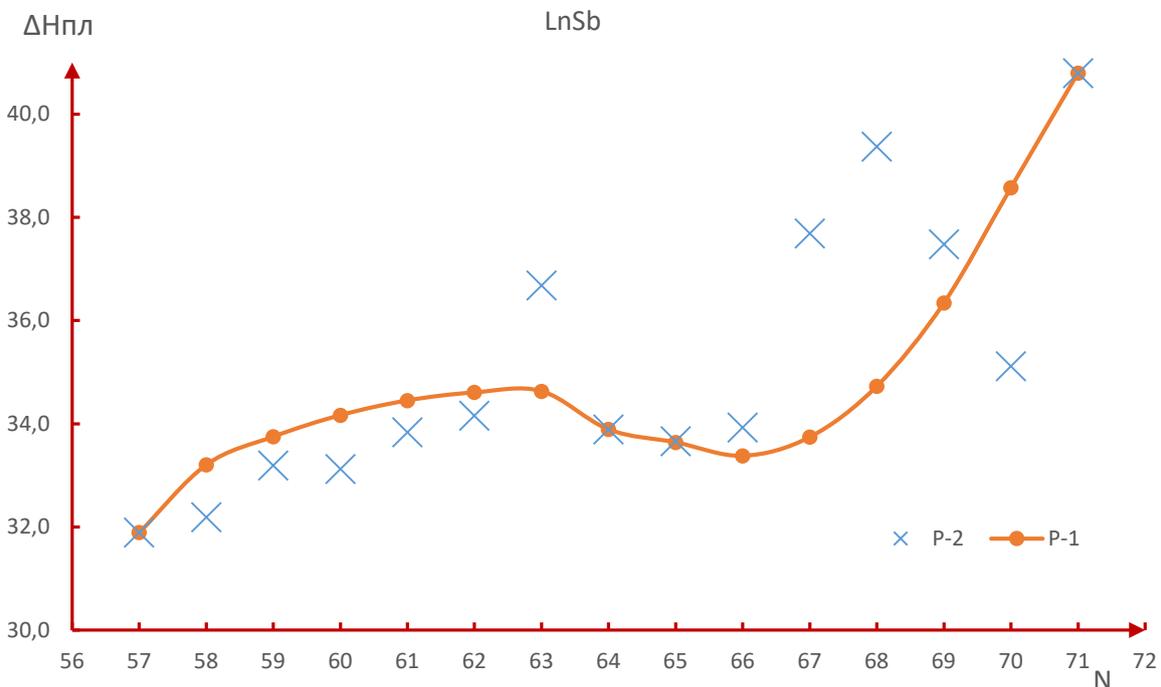


Рисунок 5.20 - Кривая закономерности изменения энтальпии плавления ИМ LnSb в зависимости от природы лантанидов (N): × -расчёт2;• - расчет 1.

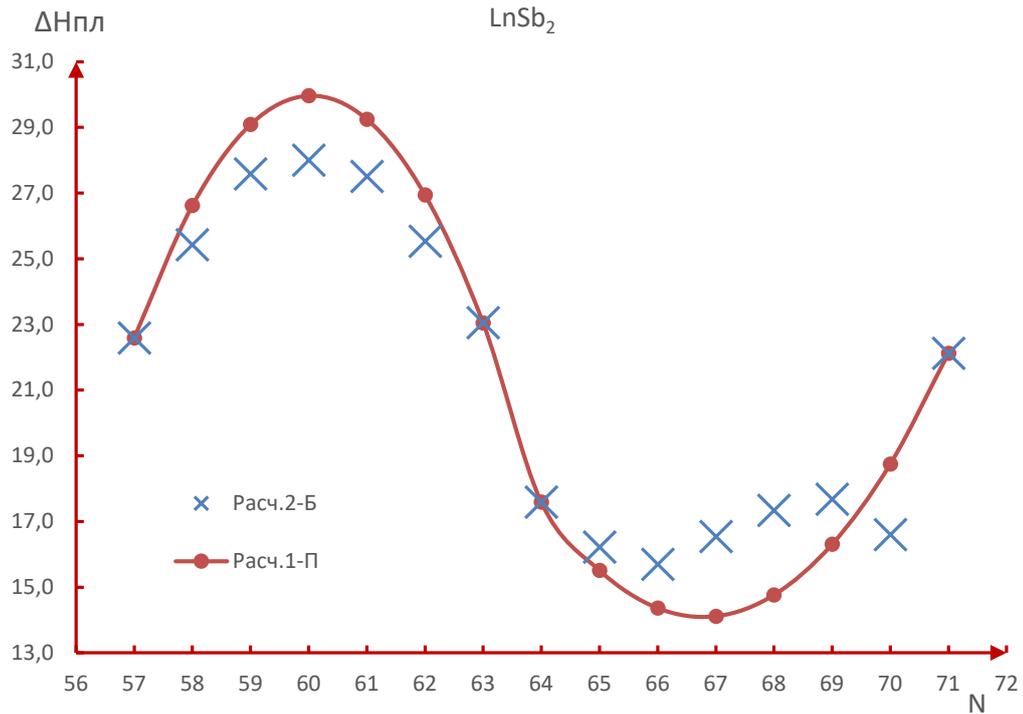


Рисунок 5.21 - График закономерности изменения энтальпии плавления ИМ состава $LnSb_2$ в зависимости от природы лантанидов. (N): × - расчёт 2; • - расчет 1.

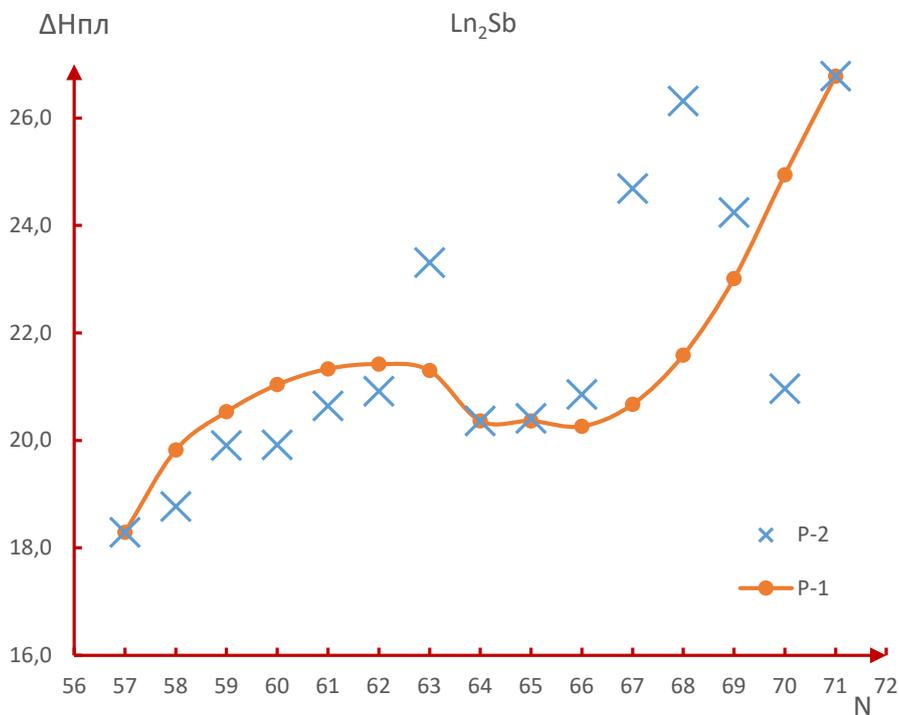


Рисунок 5.22 - График закономерности изменения энтальпии плавления ИМ состава Ln_2Sb в зависимости от природы лантанидов (N): × - расчёт 2; • - расчет 1.

Математическая обработка закономерностей изменения температуры плавления ИМ систем Sb - Ln проведена по стандартной программе Microsoft Excel. Обработка данных проведена отдельно для лантанидов цериевых и иттриевых подгрупп. Полученные уравнения, выражающие установленные закономерности, приведены в таблицах 5.10. При расчётах не учтены значения температуры плавления для ИМ европия и иттербия, которые выпадают из общих закономерностей.

Таблица 5.10 - Уравнения зависимости изменения энтальпии плавления ИМ систем Ln - Sb от порядкового номера лантанидов

Состав ИМ	Подгруппа Ln	Вид уравнения $y=f(x)$	Тип тренда	R^{2*}
Ln ₂ Sb	(а)	$y = -0.1584x^2 + 19.44x - 575.05$	П	0.9908
	(б)	$y = 0.2018x^2 - 26.348x + 880.03$	П	0.9981
Ln ₅ Sb ₃	(а)	$y = -0.0944x^2 + 11.485x - 325.05$	П	0.9809
	(б)	$y = 0.1031x^2 - 13.204x + 446.2$	П	0.9978
Ln ₄ Sb ₃	(а)	$y = -0.1251x^2 + 15.228x - 436.1$	П	0.9879
	(б)	$y = 0.0882x^2 - 11.164x + 379.53$	П	0.9975
LnSb	(а)	$y = -0.1221x^2 + 15.034x - 428.3$	П	0.9859
	(б)	$y = 0.259x^2 - 33.981x + 1147.8$	П	0.9974
LnSb ₂	(а)	$y = -0.7929x^2 + 95.223x - 2829.1$	П	1.00
	(б)	$y = 0.4512x^2 - 60.258x + 2026.2$	П	1.00

Примечание к таблице 5.10: - Ln - лантаниды (а) – цериевой; (б) – иттриевой подгруппы; R^2 – степень достоверности; x – порядковый номер металла; y – энтальпия плавления ИМ; тип тренда – полиномиальная.

На рисунках 5.23 - 5.26 приведены графики закономерности изменения энтальпии плавления ИМ систем Ln - Sb от порядкового номера лантанидов по подгруппам – цериевой (57-63) и иттриевой (64-71). В них видны характерные особенности закономерности. Отличие величин энтальпии плавления ИМ,

рассчитанных по методу Полуэктова Н.С. и формуле Баянова А.П., возможно связано с некоторыми расхождениями в значениях температуры плавления лантанидов и интерметаллидов.

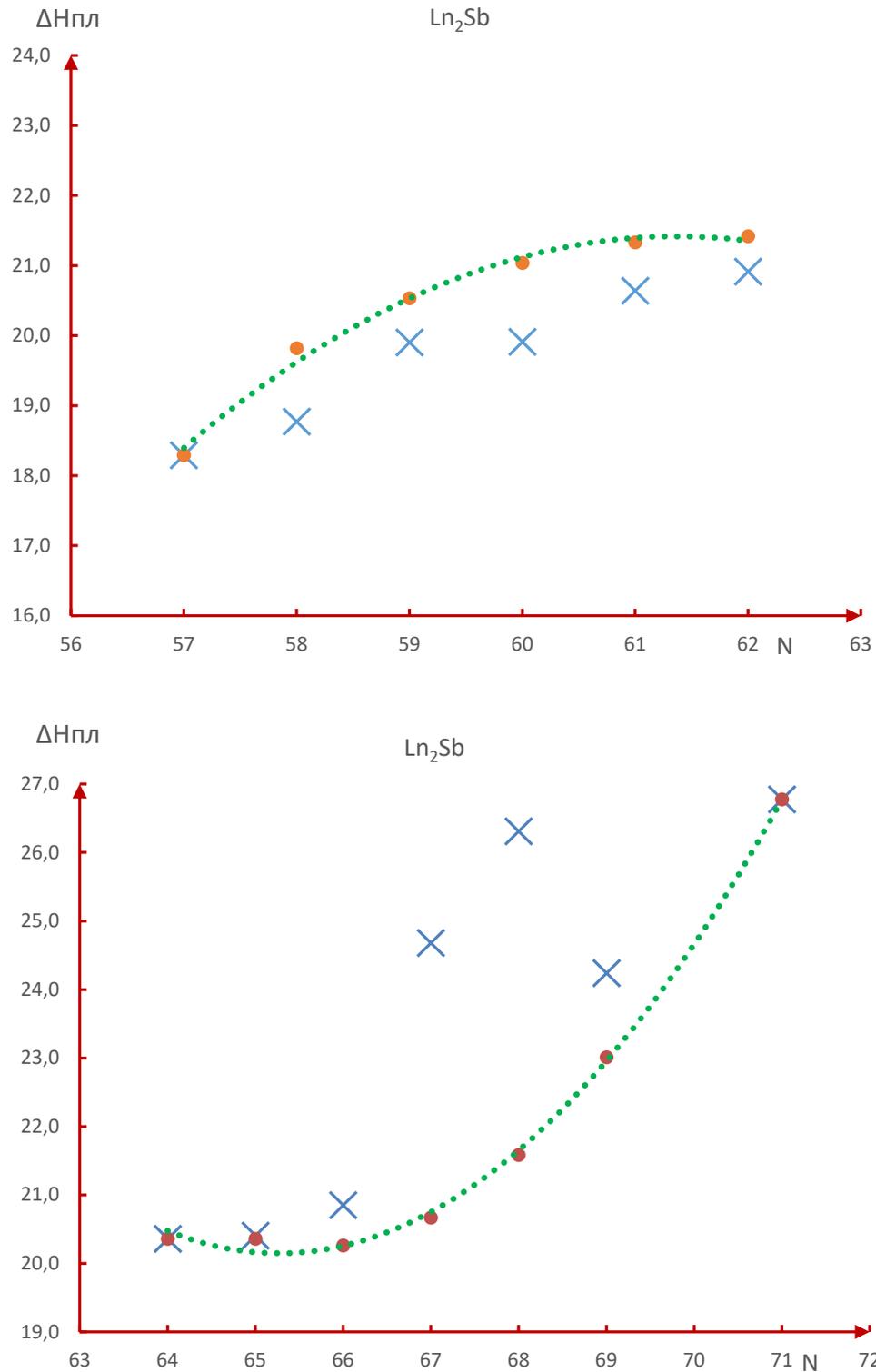


Рисунок 5.23 - Кривые закономерности изменения энтальпии плавления ИМ

Ln_2Sb от природы лантанидов (N): × -P-2; • - P-1; ... - линия тренда.

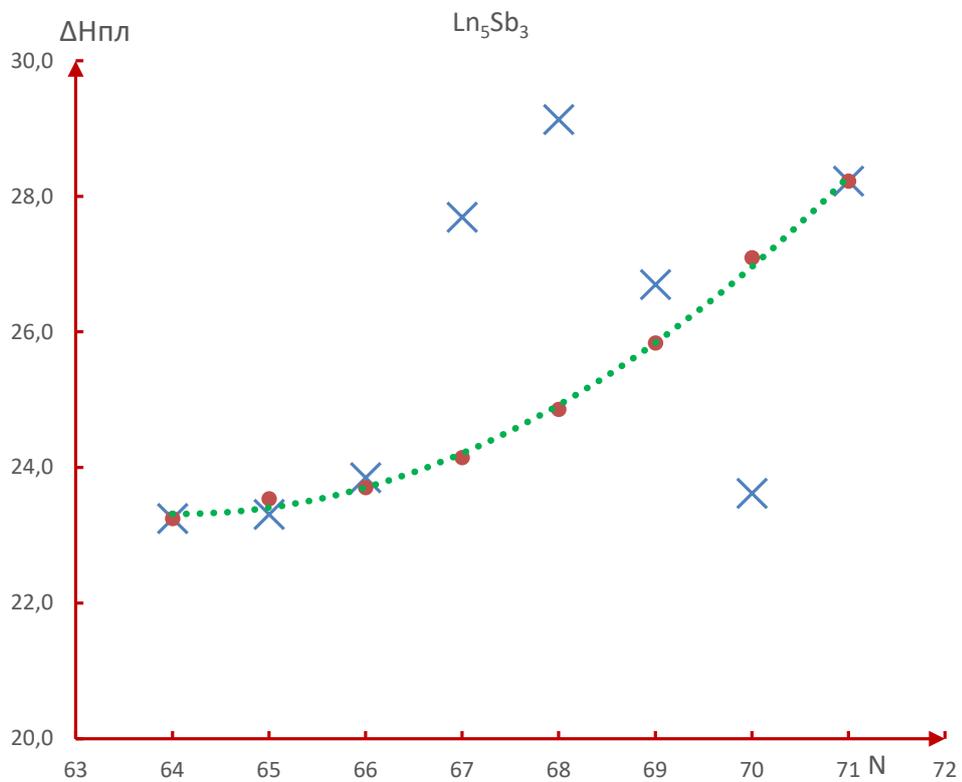
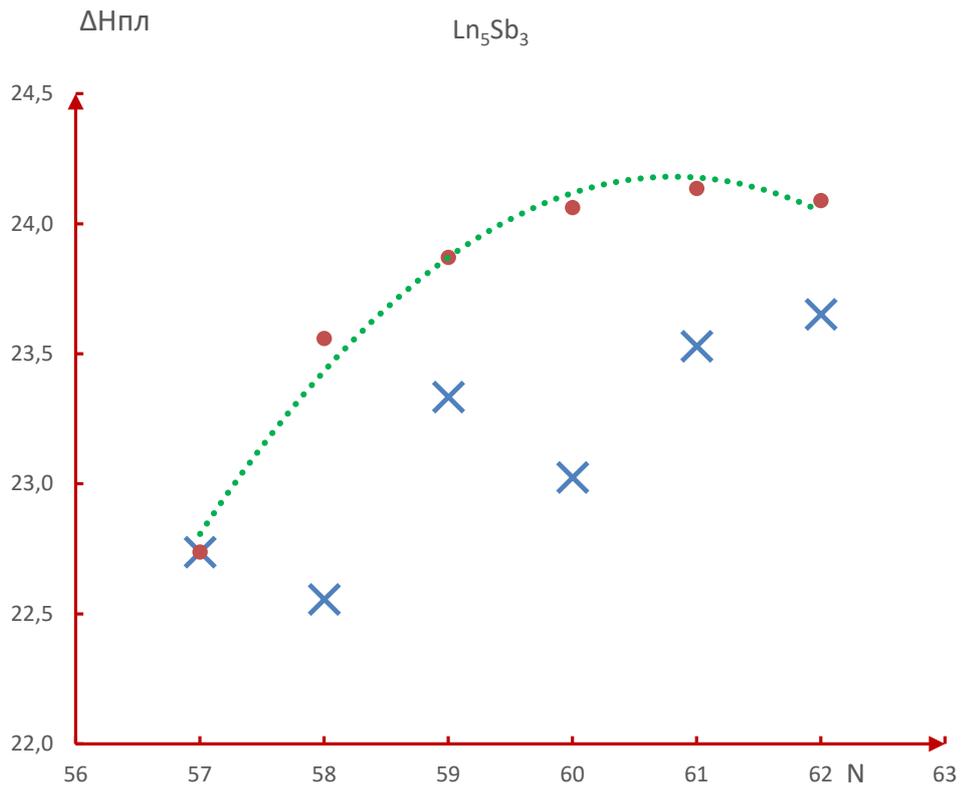


Рисунок 5.24 - Графики закономерности изменения энтальпии плавления ИМ Ln_5Sb_3 от природы лантанидов (N): × -P-2; ● - P-1; ... - линия тренда.

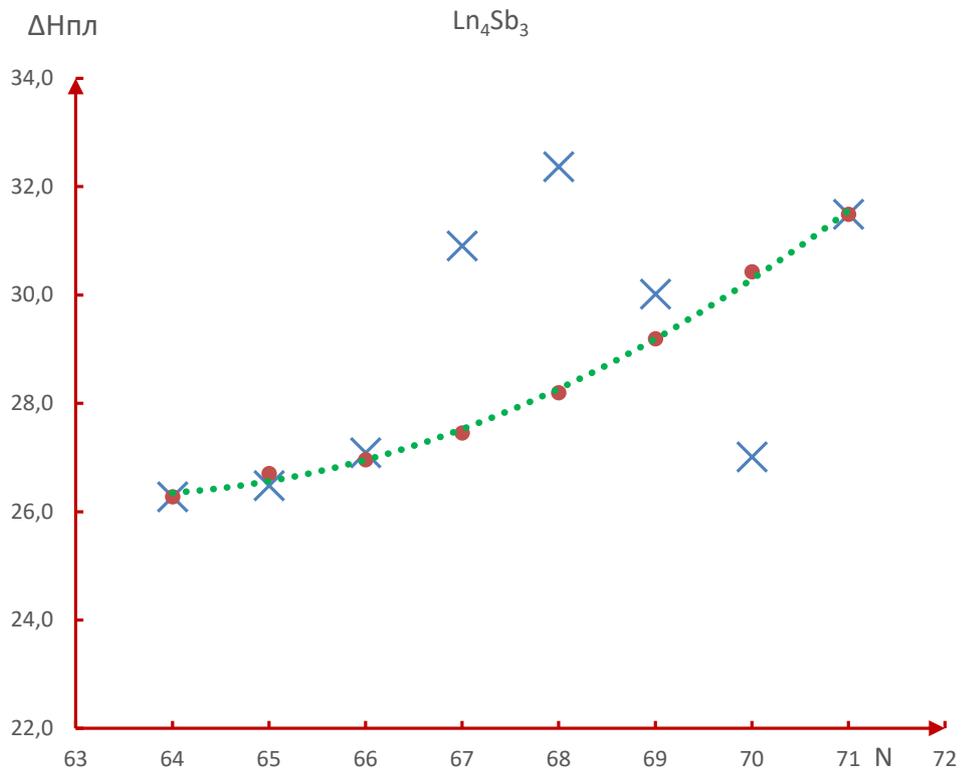
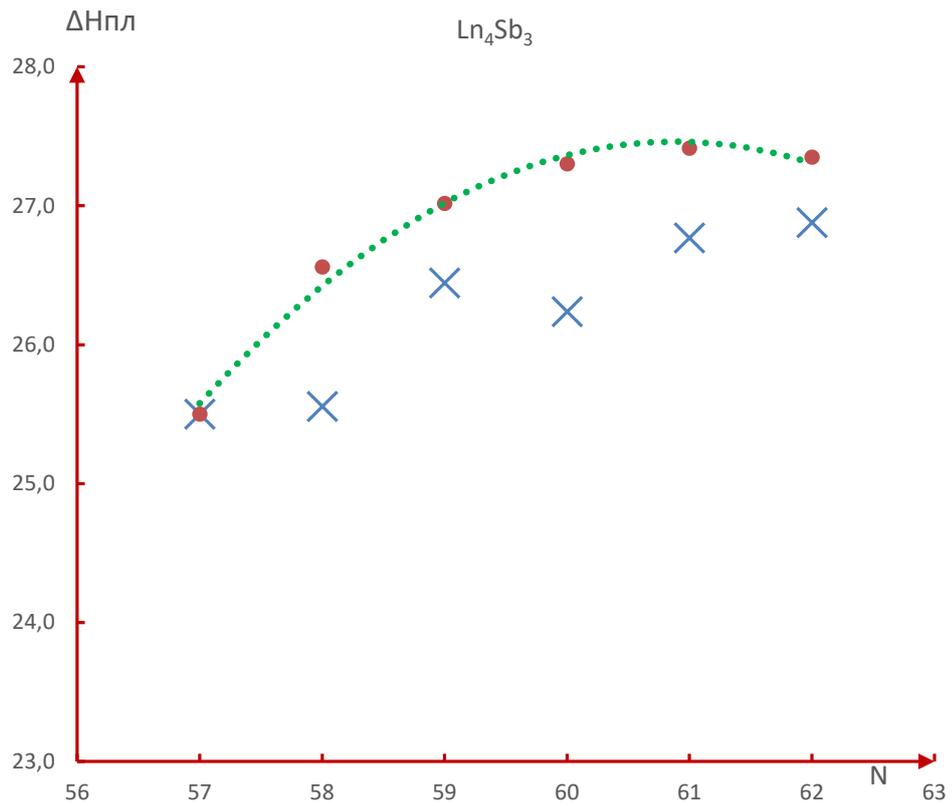


Рисунок 5.25 - Графики закономерности изменения энтальпии плавления ИМ

Ln_4Sb_3 от природы лантанидов (N): \times -P-2; \bullet - P-1; \dots - линия тренда.

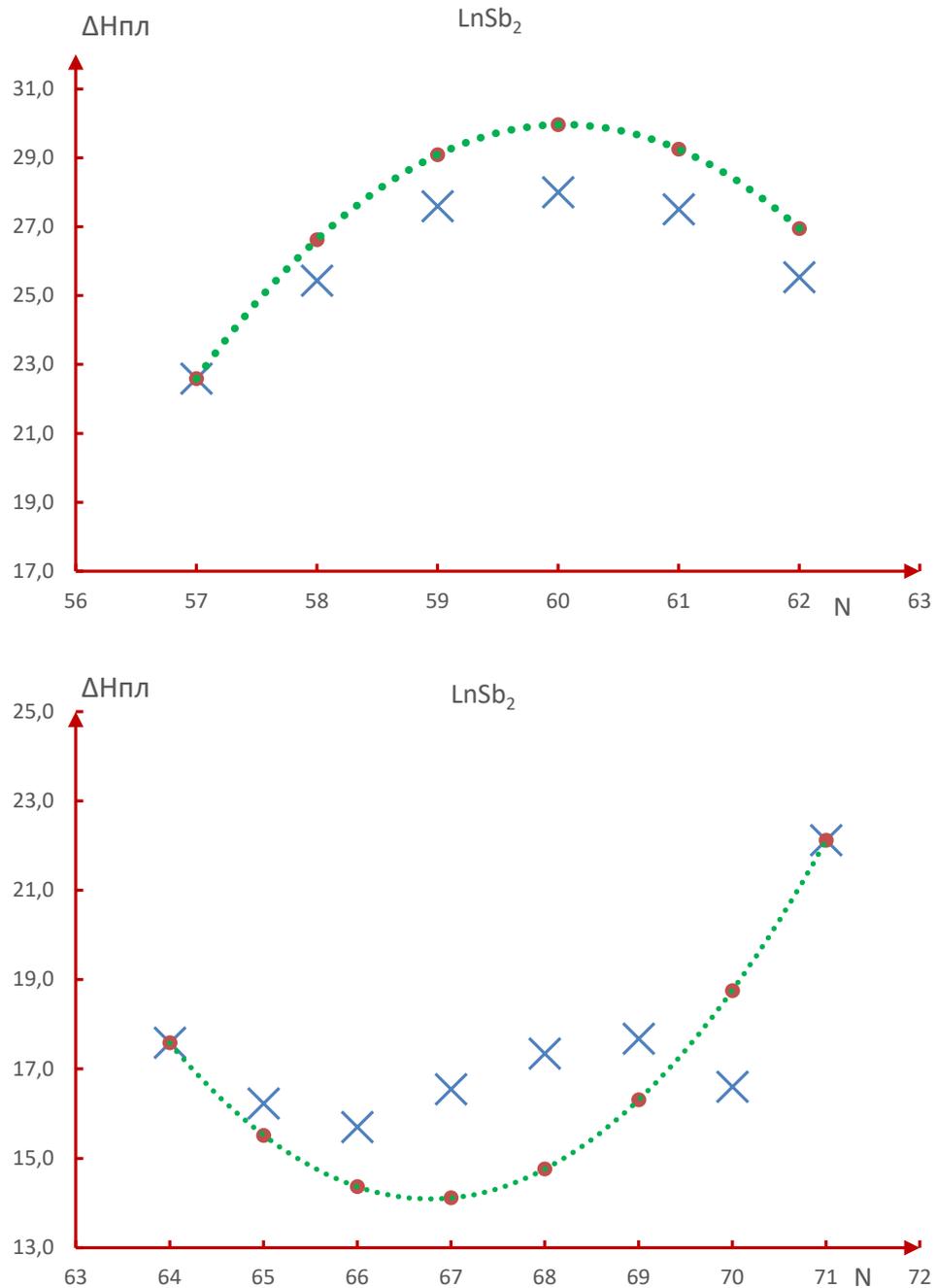


Рисунок 5.26 - Кривые закономерности изменения энтальпии плавления ИМ состава $LnSb_2$ от природы лантанидов (N): \times - P-2; \bullet - P-1; \dots - линия тренда.

На рисунке 5.27 приведены графики закономерности изменения энтальпии плавления ИМ в зависимости от их состава.

Анализ полученных результатов по термическим и термодинамическим свойствам ИМ и закономерности их изменения показывает, что влияние природы

лантанидов на закономерности изменения свойств ИМ наиболее ярко проявляется при малых их концентрациях (для состава LnSb_2). Это наглядно видно при сопоставлении рисунков 5.11 – 5.14 и 5.18-5.22.

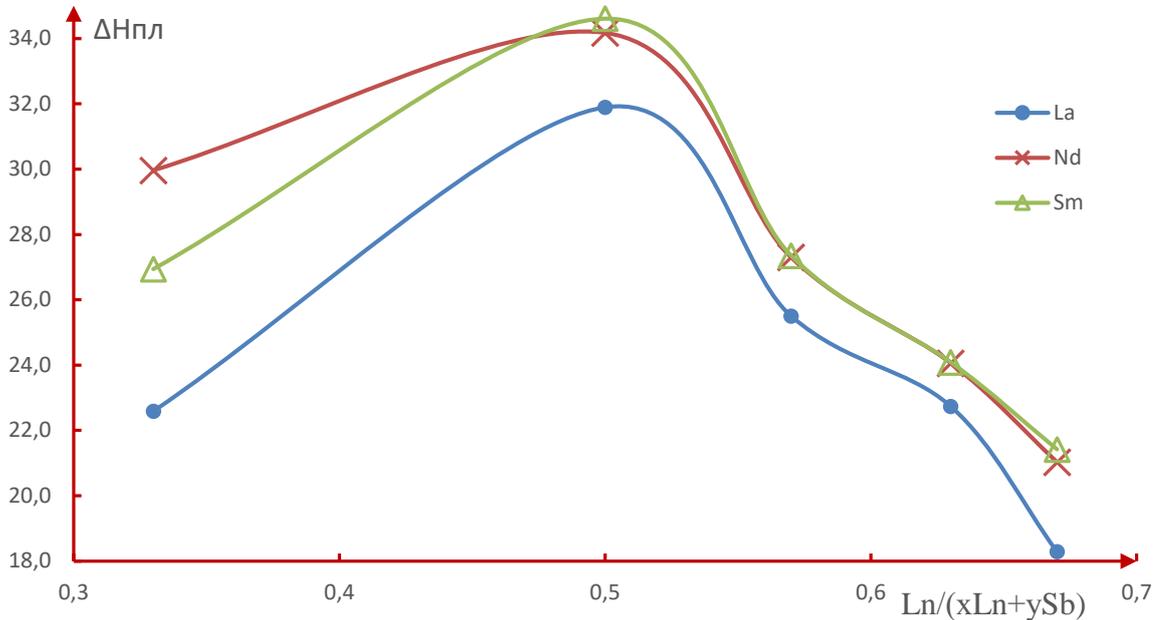


Рисунок 5.27 - График закономерности изменения энтальпии плавления ИМ от их состава (соотношение $\text{Ln}/(\text{xLn}+\text{ySb})$).

При содержании лантанидов более 50% масс. характеристики ИМ систем $\text{Ln} - \text{Sb}$ имеют близкие значения (в пределах ошибки эксперимента), независимо от природы лантанидов (рисунки 5.17 и 5.27).

Полученные результаты позволяют утверждать, что в системе $\text{Ln} - \text{Sb}$ интерметаллиды эквимолярного состава LnSb являются термически и термодинамически наиболее устойчивыми соединениями.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия получения и выращивания монокристалла $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ ($x=0.1; 0.3; 0.5; 0.7, 0.9$ и Ln – La, Nd и Sm) флукс-методом. Твердые растворы, так и соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ относятся к фазам Цинтля и для их описания можно использовать формализм Цинтля.
2. Все синтезированные твердые растворы систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln – La, Nd и Sm) имеют тетрагональную структуру типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$. По изменению параметров кристаллической решетки установлено, что лантаниды входят в кристаллическую структуру $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ максимально при содержании допанта в интервале $x=0.44-0.5$, заменяя иттербий.
3. Определены важные функциональные характеристики сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln – La, Nd и Sm). Они плавятся с разложением. Температуры плавления кристаллов мало зависят от природы допанта, повышаются симбатно с увеличением содержания допанта и претерпевают излом при $x\approx 0.5$. По установленным коэффициентам термического расширения образцов рассчитаны значения их температуры Дебая.
4. Кинетика процесса окисления твердых сплавов систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln – La, Nd и Sm) подчиняется параболическому закону. Наблюдается рост энергии активации и уменьшение скорости окисления образцов с ростом содержания допанта в растворах.
5. Установлено, что энтальпия растворения $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ меньше, чем у матрицы YbMnSb_{11} . При составе $x=0.5$ наблюдается отклонение от общей закономерности изменения данной характеристики.
6. Полученные наиболее полные сведения о термических и термодинамических характеристиках лантанидов и интерметаллидов систем Ln-Sb позволили установить, что закономерности изменения их в зависимости от природы лантанидов и от состава интерметаллидов имеют сложный характер с проявлением «тетрад-эффект»-а. Природа лантанидов оказывает существенно

влияние на свойства интерметаллидов систем Ln-Sb при их малых концентрациях. Термически и термодинамически наиболее устойчивыми являются интерметаллиды эквиатомарного состава Ln-Sb.

7. Составленные математические модели закономерности изменения термохимических характеристик объектов позволяют научно обоснованному подбору условий и созданию твёрдых сплавов, допированных лантанидами с «заранее» заданными, «запрограммированными» свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. акад. РАН Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996, 1997, 2001, т.1-3, 992, 1024, 1320 с.
2. Самсонов, Г.В. Антимониды / Г.В. Самсонов, М.Н. Абдусалымова. - Душанбе: Дониш, 1977. - 246 с.
3. Abdusalyamova, M. Antimonides of Rare Earth Elements / M. Abdusalyamova, S. Gadoev / Lam Lambert Academic Publishing. - 2014. – 70 p.
4. Cacciaman, G. Properties of rare earth antimonides / G. Cacciaman, G. Borzone, N. Parodi, R. Ferro // Z. Metall. - 1996. –V. 87 - P. 562-566.
5. Abdusalyamova, M. N. Phase diagrams and thermodynamic properties of rare earth-antimony systems/ M. N. Abdusalyamova // Journal of Alloys and Compounds. – 1993. - V. 202. - P. L15-L20.
6. Borzone, G. Thermochimic de quelques alliages binaires des terres rares / G. Borzone, A. Borsese, R. Ferro // J. Calorim. et anal. therm., 1978. -V.9B.- P. B17/133 -B17/140.
7. Abdusalyamova, M.N. Preparation and investigation of compounds of rare earth in the Institute of Tajik Acad.of Sci. / M.N. Abdusalyamova, O.I. Rahmatov // J. Elements. Part 1. – 1998. - V.3. - P. 5-15.
8. Abdusalyamova, M.N. Preparation and investigation of compounds of rare earth in the Institute of Tajik Acad.of Sci. / M.N. Abdusalyamova. O.I. Rahmatov // J. Elements. Part 2. – 1998. - V.4. - P.5-12.
9. Лебедев, В.А. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов / В.А. Лебедев, В.И. Кобер, Л.Ф. Ямщиков. Справ. Изд. – Челябинск: Metallurgia, 1989. – 336 с.
10. Vogel, R. Uber die Zustandsbilden cer-lanthan, lanthan-antimon und cer-indium / R. Vogel, H. Klose // z. Metallkunde. - 1954. -V.45. - P.633-638.
11. 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.

12. Абдусалымова, М. Н. Фазовые диаграммы и термодинамические свойства систем Ln-Sb / М. Н. Абдусалымова, О. И. Рахматов // Доклады АН РТ. - 2006. - Т.48 - №9. - С.836-843.
13. 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. – P.57-63.
14. Abdusalyamova, M. N. The phase diagram of the Pr-Sb system / M. N. Abdusalyamova, N. D. Faslyeva, Tchuiko // J. Less. Common. - 1990. - V.166 - P.229-232.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. Sadigov, F.M. The samarium-antimony phase diagram / F.M. Sadigov, N. S. Shabguliev, K. Aliev // J. Less. Comm. Met. - 1988. - V.144. - С. 224-227. - P. L5-L8.
19. Caceiamant, O. Antimony compounds of the rare earths: Heats of formation of the Sm-Sb alloys / O. Caceiamant, G. Borzone, N. Parogi, R. Ferro // Z. Metalik. - 1985. - V.76. - №3. - P.208-213.
20. Abdusalyamova, M.N. Phase equilibrium and intermediate phases in the Eu-Sb system / M.N. Abdusalyamova, I.G. Vasilieva // Solid state Chemistry. – 2011. – V.184. - P. 2751-2755.
21. Bodnar, R. E. The phase equilibria 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.
22. Brunton, G. D. The crystal structure of ytterbium triantimonide, a low-temperature phase / G.D. Brunton, H. Steinfink // Inorg. Chem. - 1968. - V.10. - №10. - P.2503- 2505.

23. 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.
24. Liu, X.J. Thermodynamic assessment of the Ho-Sb and Sb-Yb systems / X.J. Liu, S.X. Gan, Z.S. Li et al. // *Calphad.* - 2012.- V.37. p.132-136.
25. Okamoto, H. / H. Okamoto // *J. Phase Equilibria.* 2008. V.29. №5. P.473- 477.
26. Абулхаев, В.Д. Диаграмма состояния и свойства сплавов системы YbSb / В.Д. Абулхаев. Неорганические материалы // - 1999. - Т.35. №5. - С. 530-534.
27. Судавцова, И.С. Термодинамические свойства сплавов двойной системы Sb-Yb / И.С. Судавцова, М.А. Шевченко, М.И. Иванов и др. // *Ж. физической химии.* - 2017. - Т.91. - №7. – С.1102 – 1110.
28. Бадалова, М.А. Термохимические характеристики интерметаллидов состава Ln_5Sb_3 (Ln – лантаноиды) / М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалымова, С.Т. Рустамов, А. Бадалов // *Докл. АН РТ.* - 2016, т.59, №11, 12. - С. 514-519.
29. Чаманова, М. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов состава $Al_{11}Ln_3$ и лантаноидов (Ln) / М. Чаманова, Тсюан Тсзингжи, А. Бадалов // *Вестник ГТУ.* - 2016. - №3 (35) - С. 38-45.
30. Ходжаев, Ф.К. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец – лантаноиды, богатых свинцом / Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов, А.Бадалов // *Вестник ЮУрГУ. Серия Metallургия.* - 2017. - Т.17. - №3. - С.21-27.
31. Ходжаев, Ф.К. Моделирование закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец – лантаноиды, богатых свинцом / Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов, А. Бадалов // *Известия СПб ГТИ. Химия и химич. технология.* - 2017- №41(67) - С.27-33.
32. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. М.: Высшая школа. – 2004 - 349 с.
33. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия. В трёх частях / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. - М.: Мир. – 1969. - ч.3. - 592 с.

34. Минеев, Д.А. Лантаниды в рудах редкоземельных и комплексных месторождений / Д.А. Минеев. – М.: Наука. - 1974. – 236 с.
35. Спеддинг, Ф. Редкоземельные металлы / Ф. Спеддинг, А. Даан. – М.: Мир. - 1965. – 324 с.
36. Ионова, Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов / Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. – М.: Наука. - 1990. – 240 с.
37. Тейлор, К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов / К. Тейлор. – М.: Мир. - 1974. – 224 с.
38. Полуэктов, Н.С., Мешкова С.Б., Коровин Ю.В., Оксиненко И.И. Корреляционный анализ в физико-химии соединений трехвалентных ионов лантаноидов / Н.С. Полуэктов, С.Б. Мешкова, Ю.В. Коровин, И.И. // Докл. АН СССР. – 1982. - Т. 266. - № 5. - С. 1157-1160.
39. Мешков, З.Б. Гадолиниевый излом в ряду трехвалентных лантаноидов / З.Б. Мешков, Н.С. Полуэктов, З.М. Топилова, М.М. Данилкович // Коорд. хим. – 1986. - Т. 12. - Вып. 4. - С. 481-484.
40. Мирсаидов, У.М. Энергия кристаллической решетки комплексных борогидридов лантаноидов / У.М. Мирсаидов, А.Б. Бадалов, Д.Х. Насруллоева // Докл. АН РТ. – 2011 - Т.54. - №3. - С. 216-221.
41. Badalov, A.B. Thermal stability and thermodynamic properties of tris tetrahydrofuranates lanthanide boro-hydrides / A.B. Badalov, B.A. Gafurov, I.U. Mirsaidov, I. Hakerov // Inter. J. of Hydrogen Energy. – 2011. - V.36. - P.1217-1219.
42. Спицын, В.И. Координационная химия редкоземельных элементов / В.И. Спицын, Л.И. Мартыненко. – М.: Изд-во МГУ. - 1979. – 252 с.
43. Klemm, W. Angew. / W. Klemm // Chem. – 1938. - Bd. 51. - № 34. – s. 575 – 577.
44. Bommer, H. Ztschr. / H. Bommer // Anorg. and allg. chem. – 1939. - bd. 241. - № 2/3. – s. 145-204.
45. Templeton, D.H. / D.H. Templeton, C.H. Dauben // J. Amer. chem. soc. – 1954. - V. 76. - № 20. – P. 5237 – 5239.

46. Siekierski, S., / S. Siekierski, J. Fidelis // *J. Anorg. and nucl. chem.* - 1966. V. 28. - №1. – P. 185-188.
47. Peppard, D.F. / D.F. Peppard, C.A.A. Bloomguist, G.V. Mason et.al. // *Ibid.* – 1969. - V. 31. - № 7. – P. 2271-2272.
48. Keller, C. / C. Keller, H. Ergerer, H. Siellert // *Ibid.* – 1969. – V. 31. - № 9. – P. 2727-2732.
49. Peppard, D.F. metal. / D.F. Peppard, C.A.A. Bloomguist // *Ibid.* – 1970. V. 31. - №7. – P. 2271-2272.
50. Fideles, I. / I. Fideles, S. Siekierski // *Ibid.* – 1971. - V. 33. - № 9. – P. 3191-3194.
51. Haarmon, H.D. metal. / H.D. Haarmon, J.R. Peterson, W.J. McDowell // *Ibid.* – 1972. - V. 34. - №4. - P. 1381-1397.
52. Sinha, S.P. Systematics and the properties of the lanthanides Dordrecht / S.P. Sinha // Reidel. - 1983. - P. 625-633.
53. Ионова, Г.В. Электронное строение актинидов / Г.В. Ионова, В.Г. Першина, И.В. Спицын. – М.: Наука. - 1986. – 232 с.
54. Sinha, S.P./ S.P. Sinha // *Helv. chim. acta.* – 1975. - V. 58. - № 7. - P. 1978 – 1983.
55. Fidelis, I. / I. Fidelis // *Inorg. nucl. lett.* – 1976. V. 12. - № 6. - P. 475 – 483.
56. Gschneidner, K.A. Rare Earth Alloys. Critical Review / K.A. Gschneidner. Ed. V. Nostrand D. Princeton (N. Jersey). – 1961.
57. Фринкель, В.А. Структура редкоземельных металлов / В.А. – М.: Металлургия. - 1978. – 128 с.
58. Джурицкий, Б.Ф. Периодичность свойств редкоземельных элементов/Б.Ф. Дружинский // *Ж. неорган. химии.* – 1980. - Т. 25. - № 1. - С. 79-86.
59. Bhuyan B.C. / B.C. Bhuyan, S.N. Dubey // *J. Indian chem. soc.* – 1980. – V. 57. – P. 1054.
60. Alou Roy, Nag K.J. // *Inorg. nucl. chim.* – 1978. V. 40. – P. 331.
61. Bachurzewski, P. / P. Bachurzewski, I. K. Fidelts // *J. Radioanalyt. chem.* – 1982. - V. 74. - № 1. P. 85.

62. Резницкий, Л.А. Изменение энергий Гиббса при изменении координации некоторых катионов редкоземельных элементов и иттрия / Л.А. Резницкий // Ж. физ. химии, 2001, т. 75, № 7, с. 1331 – 1332.
63. Бандуркин, Г.А. Интегральные кристаллохимические свойства соединений редкоземельных элементов. - В кн: Физические методы исследования неорганических материалов / Г.А. Бандуркин, Е.Ф. Джурицкий, И.В. Тананаев. - М. - 1981. - С. 93-96.
64. Джурицкий, Б.Ф. Периодичность свойств лантаноидов и неорганические материалы / Б.Ф. Джурицкий, Г.А. Бандуркин // Изв. АН СССР, Неорган. Материалы. - 1979. - Т.15. - №6. - С.1024-1027.
65. Бандуркин, Г.А. О закономерностях в структурных свойствах соединений редкоземельных элементов в связи со строением их атомов / Г.А. Бандуркин, Б.Ф.Джурицкий // Докл. АН СССР. - 1966. - Т.168. - №6. С. 1315-1318.
66. Джурицкий, Б.Ф. Периодичность свойств редкоземельных элементов / Б. Ф. Джурицкий // Журнал неорг. хим. - 1980. - Т.25. - Вып.1. - С. 79-86.
67. Chan, J.Y. Structure and ferromagnetism of the rare-earth Zintl compounds: $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ and $\text{Yb}_{14}\text{MnBi}_{11}$ / J.Y.Chan, M.M.Olmstead, S.M.Kauzlarich, D.J.Webb // Chem.Mater. - 1998. - V.10. - P. 3583.
68. 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.
69. Rieger, W. Antimonides with D_{8h} and $\text{Cu}_5\text{Sn}_3\text{Cu}$ structure types / W. Rieger, E. Parthe // Acta Cryst. - 1968. - V. B24. - P. 456-458.
70. Ианделлии, Я. Кристаллическая структура и магнитная восприимчивость соединений редкоземельных металлов с P, As, Sb, Bi, S, Se, Te типа MX. – В кн.: Новые исследования редкоземельных металлов / Я. Ианделлии // - М.: Мир. - 1964. - С.78-87.
71. Авторское свидетельство. № 82831 (СССР). Способ получения моноантимонидов редкоземельных элементов цериевой подгруппы / Абдусалымова М.Н., Рахматов О.И., Рогожина Т.П., Шокиров Х. –ДСП. - 1981.

72. 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.
73. Holtzberg, F. Rare earth compounds with the Th_3P_4 structure / F.Holtzberg, S. Methfessel // *J.Appl.Phys.* - 1966. - V.37. - № 3. - P.1433-1435.
74. Ric efficientden Strukturen vom Types des β -Messings / // *Z. Phys.Chem.*- 1932. - B.16b. - S.195.
75. Lavis, F. Eduard Zintl's Arbeiten über die chemie und Struktur von legierungen / F. Lavis // *Naturwissenschaften*, 1941. -V.29(17). -P.244.
76. Kauzlarich, S.M. Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions / Kauzlarich, S.M. // Ed. VCH Publishers: - New York. - 1996.
77. Пирсон, У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов / У. Пирсон. - М.: Изд-во «Мир». - 1977. - Т.1. - С.243.
78. Nesper, R. Structure and chemical bonding in Zintl phases containing Lithium / R. Nesper // *prog. Solid State Chem.* 1999. - V.20. - P.1-45.
79. Klemm, W. Metalloids and their compounds with the alkali metals / W. Klemm // *Proc.Chem.Soc. London*, 1959. P.32.
80. 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(1). - P.378-383.
81. Corbett, J.D. Synthesis compound $Ca_{14}AlSb_{11}$ / J.D.Corbett. // *Chem.Rev.* 1985. - V.85(5). -P.383-397.
82. Brown, Shawna R. High-temperature thermoelectric studies of $A_{11}Sb_{10}$ ($A=Yb, Ca$) / Shawna R. Brown, Susan M. Kauzlarich, Franck Gascoin, G. Jeffrey Snyder // *Journal of Solid State Chemistry.* - 2007. - 180(4). – P.1414-1420.
83. Kim, H. Structure, magnetism and magnetoresistance of the rare earth transition metal compounds $Eu_{13}AMnSb_{11}$ ($A=Ca, Sr, Ba$ and Yb) / H. Kim, P. Klavins, S.M. Kauzlarich // *Chem. Mater.* – 2002. – V.14. – P.2308-2316
84. Bley, R.A. Zintl precursor / R.A.Bley, S.M. Kauzlarich // *J. Amer. Chem.*, 1996. – V.118. -P.12461.

85. 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.8041-8042.
86. Schäfer, H. Zintl Phases: Transitions between Metallic and Ionic Bonding/ H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller // *Angewandte Chemie (International Edition)* – 1973. - 12 (9). – P.694-712.
87. 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, C.C. Torardi, M.M. Olmstead, S.M. Kauzlarich // *Chem. Mater.* - 1995. - V.7. - P.93.
88. Schäfer, H. On the Problem of Polar Intermetallic Compounds: The Stimulation of E. Zintl's Work for the Modern Chemistry of Intermetallics /H. Schäfer // *Annu. Rev. Mater. Sci.* - 1985. – V.15. – P.1-42.
89. Jeitschko, W. Zintl counting with transition metals / W. Jeitschko, M. Reehuis // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 1987. – V.48. – P.667-673.
90. Susan, M. Chemistry, Structure and Bonding of Zintl Phases and Ions. / Edited by M. Susan Kauzlarich // VCH Publishers: New York. - 1996.
91. Nesper, R. The Zintl-Klemm Concept – A Historical Survey / R. Nesper // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 2014. - 640 (14). – P.2639-2648.
92. 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.
93. 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, D.J. Webb et al. // *Sol. state communacat.* - 1992. - V.84. - No.11. - P.1029-1031.
94. 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, J.D. Castillo, D.J. Webb // *Chem. Mater.* - 1994. -V.6. - P.93-99.
95. Broks, C.I. Synthesis, structure and properties of $\text{A}_{14}\text{AlSb}_{11}$ (A= Ca, Sr, Ba) / C.I. Broks, L.J. Weston, M.M. Olmstead, S.M. Kauzlarich // *J. Solid State Chemis.*, 1993. -V.107. - P.513-523.

96. Chan, J.Y. Structure and ferromagnetism of the rare-earth Zintl compounds: $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ and $\text{Yb}_{14}\text{MnBi}_{11}$ / J.Y. Chan, M.M. Olmstead, S.M. Kauzlarich, D.J. Webb // Chem.Mater. - 1998. - V.10. - P.3583-3588.
97. Brown, S.R. “ $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ” – new high efficiency thermoelectric materials for power generation/ S.R. Brown, S.M. Kauzlarich, F. Gascoin, G.J. Snyder // Chemical Mater. - 2006. - V.16. - P.1873-1877.
98. Rauscher, J.F. Synthesis, structure, magnetism and high temperature thermoelectric properties of Ge doped $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / J.F. Rauscher, C.A. Cox, T. Yi, C.M. Beavers, K. Klayins, E.S. Toberer, G.J. Snyder, S.M. Kauzlarich // Dalton transactions, 2010. - V.39. - P.1055-1062.
99. Snyder, G.J. Application of the compatibility factor to the design of segmented and cascaded thermoelectric generators / G.J. Snyder // J. Appl. Phys. Lett. - 2004. - V.54. - P.2436.
100. Patent USANumber 20120091404,2012: Zintl phases for thermoelectric applications / G.J. Snyder, E.S. Toberer, A. Zitalkink.
101. Susan, M. Kauzlarich . Zintl phases for thermoelectric devices / Susan M. Kauzlarich, Shawna R. Brown and G. Jeffrey Snyder // Dalton Trans., 2007.- P. 2099–2107.
102. Aaron, P. Holm. XMCD Characterization of the Ferromagnetic State of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / Aaron P. Holm, Susan M. Kauzlarich et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. - Vol.124. - № 33. - P.9894-9898.
103. Aaron, P. Holm. X-ray photoelectron spectroscopy studies of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ and $\text{Yb}_{14}\text{ZnSb}_{11}$ / Aaron P. Holm, Tadashi C. Ozawa, Susan M. Kauzlarich et al. // Journal of Solid State Chemistry 178. - 2005. - P. 262-269.
104. Srinath, S. Observation of a New Magnetic Anomaly below the Ferromagnetic Curie Temperature in $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / S. Srinath, P. Poddar, H. Srikanth // PRL 95. Physical Review Letters. – 2005.

105. Susan, M. Kauzlarich. A Rational Approach to Solid State Synthesis – The Zintl Concept / Susan M. Kauzlarich // Comments Inorg. Chem. 1990. - Vol.10. - Nos.2&3. - PP.75-88.
106. 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, David J. Webb // Chem. Mater. - 1998. - V.10. - P. 3583-3588.
107. Fisher, I.R. Thermodynamic and transport properties of single-crystal $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / I.R. Fisher, T.A. Wiener, S.L. Bud ko, P.C. Canfield // Physical Review B. – 1999. -Vol. 59. – Iss. 21. – P.13829.
108. Gascoin, F. Zintl phases as thermoelectric materials: Tuned transport properties of the compounds $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ / F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S. M. Haile, G. J. Snyder // Advanced Functional Materials. – 2005. - 15 (11). – PP.1860-1864.
109. Snyder, G. J. Complex thermoelectric materials / G.J. Snyder, E.S. Toberer // Nature Materials 2008. – V.7 (2). – PP.105-114.
110. Toberer, E. S. Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials / E.S. Toberer, A.F. May, G.J. Snyder // Chemistry of Materials. - 2010. V.22 (3). – P.624-634.
111. Shi, X. Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials / X. Shi, L. Chen, C. Uber // International Materials Reviews. – 2016. – V.61 (6). P.379-415.
112. Shuai, J. Recent progress and future challenges on thermoelectric Zintl materials / J. Shuai, S. Song, Q. Zhang, G. Chen, Z. Ren // Materials Today Physics. – 2017. V.1 – P.74-95.
113. Yu, C. Preparation and thermoelectric properties of polycrystalline nonstoichiometric $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ Zintl compounds. / C. Yu, J.T. Zhu, S.H. Yang, J.J. Shen, X.B. Zhao // Phys. Status Solidi RRL. – 2010. V. 4 (8-9). – P. 212–214.
114. Ioffe, A.F. Semiconductor Thermoelements and Termoelectric Cooling / A.F. Ioffe. Infosearch Lid. London. – 1957. P.184.
115. Goldshmid, H.J. Electronic Refrigeration materials / H.J. Goldshmid // Pion Lid. London. 1986. – P.227.

- 116.Шевельков, А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А.В. Шевельков // Успехи химии. - 2088. - Т.77. - №1. - С.3.
- 117.Slac, G.A. In CRC Handbook of Thermoelectrics / G.A. Slac // Ed.: D.M. Rowe. Chemical Rubber. Boca Raton (FL). - 1995. - P.407.
- 118.Toberer, E.S. High thermoelectric efficiency in lanthanum doped $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / E.S. Toberer, G.J. Snyder, S.R. Brown, T. Ikeda, S.M. Kauzlarich // Appl. Phys. lett. - 2008. - V.93. - P.062110.
- 119.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, E. J. Nagler et al. // Physical Review B 72. – 2005. – P.205207.
- 120.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, J.Z. Liu, Robert N. Shelton , David J. Webb // Physical Review B. –2000 - V.61. – P.459.
- 121.Toberer, E.S. / E.S. Toberer, C.A. Cox, G.J. Snyder, S.R. Brown, T. Ikeda, S.M. Kauzlarich, A.F. May // Traversing the metal- insulator in Zintl phase: rational enhancement of thermoelectric efficiency in $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{Sb}_{11}$ // Advanced Funational Materials, 2008. – V.18. - P.2785.
- 122.Gibner, J. Anal / J. Gibner, I. Vasilyeva // J. Therm. - 1998. - V.53. - P.151.
- 123.Vasilyeva I. High-temperature solid-vapor and liquid-vapor transitions in binary and ternary chalcogenides La_2S_3 , MS_2 , Mo_2S_3 and LiInSe_2 / I. Vasilyeva, R. Nikolaev // J. Alloy sand Comp.- 2008. – V.452. – PP.89-93.
- 124.Лепинских, Б.М. / Лепинских Б.М., Киселев В.И. // Изв.АН СССР. Металлы. 1974. - №5. - С.51-54.
- 125.Пупликова, О.И. Калориметрическое определение стандартной энтальпии образования иодата цезия / О.И. Пупликова, В.П. Глыбин, Г.Д. Полешко, Г.И.Новиков // Ж. ерган.Химии. - 1978. - Т.23. - вып.12. - 3378 С.
- 126.Мищенко, К.П. Хлористый калий как калориметрический эталон / К.П. Мищенко, Ю.Я. Каганович // Ж. Прикладной химии. - 1949. - Т.22. - вып. 10. - С.1078.

127. Мищенко, К.П. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий. - Л.: Химия. - 1968. - 36 С.
128. Попов, М.М. Термометрия и калориметрия / М.М. Попов – М.: Изд-во МГУ. - 1954. – 340 С.
129. Хоммингер, В. Калориметрия. Теория и практика / В. Хоммингер, Г. Хоне – М.: Химия. - 1989. -176 С.
130. Скуратов, С.М. Термохимия / С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьева. – М.: Изд-во МГУ, 1964. - ч.1. - С.231.
131. Карапетьянц, М.Х. Методы сравнительного расчёта физико-химических свойств/ М.Х. Карапетьянц. - М.: Наука. – 1963. - 403 С.
132. Киреев, В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций/ В.А. Киреев. – М.: Химия. – 1975. - 536 С.
133. Баянов, А.П. / А.П. Баянов, В.И. Славкина // Материалы конференции, посвященной 100-летию Всесоюзного химического общества имени Д.И. Менделеева. Новокузнецк. – 1969. - С. 25-39.
134. Баянов, А.П. Расчет энтальпии образования соединений редкоземельных элементов на основе кристаллохимических характеристик/ А.П. Баянов // Изв. АН СССР. Неорган. матер. - 1973. - т. 9. - № 6. - С. 959-963.
135. 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.
136. Францевич, И.Н. Упругие постоянные металлов и сплавов. – В книге: Вопросы порошковой металлургии / И.Н.Францевич. – Киев. - 1956. - С.30-41.
137. Cox, J.D. CODATA Key Values for Thermodynamics / J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedov. Hemisphere Publishing corp. - N.Y. - 1989.
138. Глушко, В.П. Термические константы веществ: Справ. Изд. В 10 – ти вып / Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. ВНИТИ. - 1982.

139. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства элементов. Справочник. / Под редакции Г.В. Самсонова. - Киев: Наукова думка. – 1965 - 806 С.
140. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – М.: Современная школа. – 2005. – 231 С.
141. Панюшкин, В.Т. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения / В.Т. Панюшкин, Ю.А. Афанасьев, Е.И. Ханаев, А.Д. Горновский, О.А. Осипов. – Ростов на Дону: Ростовский госуниверситет. - 1980 – 296 С.
142. Бадалов, А.Б. Термодинамические характеристики процессов плавления и полиморфного превращения сплава состава $Al_{11}La_3$ / А.Б. Бадалов, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев и др // Докл. АН Респ. Таджикистан. – 2005. - Т.48. - № 9-10. - С.86-90.
143. Бадалов, А.Б. Термические и термодинамические свойства интерметаллидов системы Al-Ln / А.Б. Бадалов, Б.Б. Эшов, Ш.И. Мирзоев // Матер. XV11 Междун. конфр. по химической термодинамике в России (RCCT-2009). – Казань. - 2009. - С.263.
144. Ishov, V.B. Physical - chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys - cerium / V.B. Ishov, M. Razazi, A. Badalov // J. Materials science research. - India. – 2012. - V.9 - №1. - P. 158-163.
145. Ishov, V.B. Preparation of physical and chemical and thermodynamic properties of aluminum alloys – praseodymium/ V.B. Ishov, M. Razazi, A. Badalov // J. Innova ciencia. - USA. – 2012. - V4. – Iss.7. – P. 48-54.
146. Мухаммад, Р.Б. Термодинамические характеристики систем алюминий–лантаноиды (лантан, церий, празеодим и неодим)/ Р.Б. Мухаммад, Б.Б. Эшов, А. Бадалов // Моногр. LAMBERT Academic Publishing. – 2012. - ISBN-13: 978-3-659-28923-1. – 172 С.
147. Исмоилов, И.Р. Моделирование закономерности термохимических характеристик интерметаллидов систем свинец – лантаниды цериевой подгруппы и их моделирование / И.Р. Исмоилов, Ш.А. Ахмедов, Х.А. Зоиров,

- А. Бадалов // ТГУ, Политехнический вестник. – Серия «Инженерные исследования». – 2018. - №1(41). – С.104-113.
- 148.Чаманова, М. Установление закономерности изменения термхимических характеристик интерметаллидов систем алюминий – лантаноиды составов $Al_{11}Ln_3$ Al_3Ln / М. Чаманова, Ш.А. Ахмедов, Ш.З. Нажмутдинов, А. Бадалов // Горные науки и технологии. Россия, Москва, МИСиС, нац. иссл. технол. универ. – 2018. - №2. – С. 42-50.
- 149.Чаманова М. Закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов систем алюминий-лантаноиды, богатых алюминием / М. Чаманова, А. Бадалов // ТГУ, Политехнический вестник. – Серия «Инженерные исследования». – 2017. - №2 (38). – С. 48-56.
- 150.Ходжаев, Ф.К. Моделирование закономерности изменения термохимических характеристик интерметаллидов системы свинец – лантаноиды, богатых свинцом / Ф.К. Ходжаев, Б.Б. Эшов, А. Бадалов // Известия СПб государ. технолог. института (технический универ.). Химия и химич. технология. – 2017. - № 41 (67). – С. 27-33.
- 151.Мирсаидов, У.М. Системный анализ термодинамических свойств галогенидов лантанидов / У.М. Мирсаидов, В.К. Маруфи, А. Бадалов // Ж. физ. Химии. – 1992. – Т.66. - № 9. – С. 2335-2342.
- 152.Бадалов, А. Системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов лантанидов / А. Бадалов, И.У. Мирсаидов // Ж. физ. химии. – 2006. - т. 80. - № 9. – С. 1713-1716.

ПРИЛОЖЕНИЕ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН

ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика М.С. Осими

734042, Душанбе, просп. академиков Раджабовых, 10, Тел.: (+992 37) 221-35-11,
Факс: (+992 37) 221-71-35, E-mail: rector.ttu@mail.ru, Web: www.ttu.tj



УТВЕРЖДАЮ

Ректор ТТУ им. акад. М.С. Осими,
д.т.н., профессор
Олимазода Хайдар Одина

« 4 » 2019г.

А К Т

о реализации научных результатов, полученных в диссертации Бадаловой Мамлакат Абдулхайровны на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение (в электротехнике) на тему: «Получение, физико-химические свойства интерметаллидов систем Ln - Sb, Yb_{14-x}Ln_xMnSb₁₁ (Ln – La, Nd и Sm) и моделирование закономерности их изменения».

Комиссия в составе: председателя Абдуллоева М.А., проректора по науке и международным связям, к.т.н., доцента и членов комиссии: Фохакова А.С. начальника УМУ, к.э.н., доцента; Махмадизода М.М., декана факультета «Инновационных технологий», к.т.н., доцента, Юнусов Н.И. – к.т.н., доцента кафедры «Автоматизация технологических процессов и производств», к.т.н., Гулова С.С., зав. кафедрой «Материаловедение, металлургические машины и оборудования», к.т.н., и.о. доцента, Муслимова И.Ш., зав. кафедрой «Металлургия», к. х. н., доцента, Джалилова Р.А.- к.т.н., и.о. доцента кафедры «Теоретические основы радиотехники и электротехники» свидетельствуют о том, что диссертантом Бадаловой Мамлакат Абдулхайровной реализованы следующие научные результаты кандидатской диссертации.

Разработаны оптимальные условия получения и изучены важные функциональные физико-химические свойства – термическая и коррозионная устойчивость, термическое расширение и термодинамические характеристики двойных (лантаниды – сурьма) и тройных (лантаниды-сурьма-марганец) металлических соединений. Объекты работы - соединение Yb₁₄MnSb₁₁ и его твердых растворов систем Yb_{14-x}Ln_xMnSb₁₁ (где лантаниды Ln - La, Nd и Sm) относятся к новым термоэлектрическим материалам фаз Цинтля. Определены оптимальные условия получения материалов как в виде монокристаллов, необходимых для изучения природы явления термоэлектричества, так и в виде компактов, используемых напрямую в прикладных разработках. Термоэлектрические материалы находят все более широкое применение в

современных отраслях, как атомная и космическая энергетика, в качестве катализаторов, металлургии, люминофорах, лазерах, магнитных материалах, электронике, керамике и стекле, кремнии для зажигалок и другие.

Результаты диссертации получены применением современных экспериментальных методов - флукс-методом, высокотемпературным термическим анализом, термогравиметрией, калориметрией, дилатометрией, микронзондовым анализом (JXA -8100, JEOL, Japan) и рентгеноструктурным анализом (ДРОН-VM).

Проведён системный анализ, полученный и/или уточнённый соискателем, термические и термодинамические свойства объектов исследований, установлены закономерности их изменения от природы лантанидов и состав. Составлены математические модели этих закономерностей.

Реализация материалов диссертации Бадаловой Мамлакат Абдулхайровны

В учебный процесс при изучении дисциплин: «Материаловедение», «Технология конструкционных материалов», для специальностей кафедры «Материаловедение, металлургические машины и оборудование», «Теоретические основы радиотехники и электротехники», «Моделирование систем и процессов», а также при выполнении научно-исследовательских работ по темам: «Синтез новых конструкционных и коррозионностойких сплавов на основе цветных металлов», «Получение и термодинамические свойства металлических систем», при подготовке ВКР бакалавров и магистрантов.

Использование результатов диссертационной работы позволяет повысить качество преподавания вышеуказанных дисциплин, способствует более широкому применению моделирования технологических процессов по получению термоэлектрических и других материалов с «запрограммированными» свойствами.

Материалы диссертации использованы в следующих документах, материалах и разработках:

1. Махмудов, Ф.А. Термические характеристики интерметаллидов систем сурьма – лантаноиды и сурьма – марганец – лантаноиды /Ф.А. Махмудов, М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалымова, Р.А. Джалилов, А. Бадалов // Известия АН Республики Таджикистан, сер. физ., мат, хим., геол. и техн. наук. - 2014. - №2 (155). - С. 54-57.
2. Абдусалымова, М.Н. Синтез и исследование свойств соединения $YbMn_2Sb_2$ / М.Н. Абдусалымова, Х.Б. Кабгов, Ф.А. Махмудов, М.А. Бадалова // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. - Т.58. - №10. - С. 936-939.
3. Абдусалымова, М.Н. Термические характеристики твёрдых растворов $Yb_{14-x}Pr_xMnSb_{11}$ / М.Н. Абдусалымова, Х.Б. Кабгов, Ф.А. Махмудов, М.А. Бадалова // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. - Т. 58. - №11. - с.1037-1041.
4. Бадалова, М.А. Системный анализ термодинамических свойств интерметаллидов состава Ln_4Sb_3 (Ln – лантаноиды) / М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалымова, А. Бадалов // Вестник ТТУ. - 2015. - 4(32). - С.39-42.
5. Бадалова, М.А. Термохимические характеристики интерметаллидов состава Ln_5Sb_3 (Ln -лантаноиды) / М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалымова,

Рустамов С.Т.// Доклады АН Республики Таджикистан.- 2016.- Т. 59.-№11-12.- С.514-518.

6. Абдусаломова, М.Н. Исследование некоторых физико-химических свойств твердых растворов типа $Yb_{14-x}Nd_xMnSb_{11}$ / М.Н. Абдусаломова, Х.Б. Кабгов, Ф.А. Махмудов, **М.А. Бадалова**// Доклады АН Республики Таджикистан.- 2017.- Т. 60.-№7-8.- С.342-348.

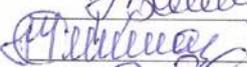
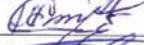
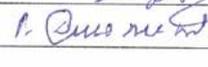
7. Abdusalyamova, M.N. Some thermal properties of $Yb_{14}MnSb_{11}$ and its solid solutions with samarium $Yb_{14-x}Sm_xMnSb_{11}$ type/ M.N. Abdusalyamova, Susan M. Kauzlarich, M.A. Badalova //SMS KOREA 2016 - Smart Materials and Surfaces International Conference & Exhibition.

По результатам реализации получен следующий положительный эффект: Впервые получены 20 твердых растворов типа $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$ (Ln -La, Nd и Sm), которые кристаллизуются в тетрагональной структуре, определены параметры решеток, состав полученных новых фаз Цинтля. Независимыми современными методами определены важные функциональные характеристики сплавов - термическая и коррозионная устойчивость, термическое расширение и термодинамические характеристики.

Составленные математические модели изменения свойств металлических сплавов позволяют подобрать оптимальные условия получения термоэлектрических материалов с заданными характеристиками.

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ КОМИССИИ  Абдуллоев М.А.

ЧЛЕНЫ КОМИССИИ:

 Фохаков С.А.
 Махмадизода М.М.
 Гулов С.С.
 Муслимов И.Ш.
 Юнусов Н.И.
 Джалилов Р.А.

Подписи к.т.н., доцента Абдуллоева М.А., к.э.н., доцента Фохакова А.С., к.т.н., доцента Махмадизода М.М., к.т.н., доцента Гулова С.С. к.х.н., доцента Муслимова И.Ш., к.т.н., доцента Юнусова Н.И., к.т.н., и.о. доцента Джалилова Р.А. заверяю



Начальник отдела кадров
и специальных работ ТГУ им. акад. М.С. Осими  С.Т. Бадурдинов

Технический секретарь
Диссертационного совета
ТГУ им. акад. М.С. Осими

 М.М. Якубова