



**УДК: 546.65:669.018**

**БАДАЛОВА Мамлакат Абдулхайровна**

**ҲОСИЛ КАРДАН, ҲОСИЯТҲОИ ФИЗИКӢ-ХИМИЯВИИ  
ИНТЕРМЕТАЛЛИДҲОИ СИСТЕМАҲОИ  
Ln - Sb, Yb<sub>14-x</sub>Ln<sub>x</sub>MnSb<sub>11</sub> (Ln – La, Nd ва Sm)  
ВА МОДЕЛИКУНОНИИ ҚОНУНИЯТҲОИ ТАҒЙИРӢБИИ ОНҲО**

05.02.01 – маводшиносӣ (дар электротехника)

**АВТОРЕФЕРАТИ**

диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмии  
номзади илмҳои техникӣ

**Душанбе – 2019**

Диссертатсия дар озмоишгоҳи геохимия ва химияи таҳлилии Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон иҷро карда шудааст.

**Роҳбари илмӣ:** доктори илмҳои химия, корманди шоистаи илм ва техникаи Ҷумҳурии Тоҷикистон  
**Абдусаломова Маҳсуда Нёматуллоевна**

**Оппонентҳои расмӣ:** доктори илмҳои техникӣ, дотсенти кафедраи “Газугармитаъминкунӣ, вентилтсия ва энергетикаи гармо”-и Донишгоҳи техникаи Тоҷикистон ба номи М.С. Осимӣ  
**Зарипова Моҳира Абдусаломовна**

номзади илми химия, корманди пешбари илми Институти физикӣ-техникаи ба номи С.У. Умаров  
**Сафаров Амиршо Ғоибович**

**Муассисаи пешбар:** Кафедраи “Фанҳои умумитехникӣ ва мошиншиносӣ”-и Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айни

Ҳимояи диссертатсия 24 апрели соли 2019 соати 9<sup>00</sup> дар ҷаласаи Шӯрои диссертатсионии 6D.KOA-007 назди Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон баргузор мегардад.

Суроға: 734063, ш. Душанбе, кӯчаи Айни 299/2.

E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

Бо матни диссертатсия метавонед дар китобхонаи илмӣ ва сомонаи Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон шинос шавед:  
[www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj).

Автореферат санаи «\_\_» \_\_\_\_\_ соли 2019 тавзеъ шуда аст.

**Котиби илми**  
**Шӯрои диссертатсионӣ,**  
доктори илмҳои химия, дотсент



**Обидов З.Р.**

## ТАВСИФОТИ УМУМИИ ДИССЕРТАТСИЯ

### **Мубрам будани мавзӯи диссертатсия.**

Хосиятҳои махсуси амалии системаҳои металлӣ бо иштироки лантанидҳо барои соҳаҳои муосир аҳамияти калон доранд, ки боиси таваҷҷуҳи тадқиқотчиён ва татбиқкунандагон гардидаанд. Лантанидҳо ва пайвастагиҳои онҳо дар технологияҳои кайҳонӣ ва дар соҳаи энергетикаи ҳастӣ барои баланд бардоштани беҳатарии реакторҳои каналҳои тавоноияшон қавӣ тавассути коҳиш додани коэффитситаи реактивӣ ва барои дарёфти пурра сӯхтани сӯзишворӣ истифода мешаванд. Пайвастагиҳои лантанидҳо дар технологияи нахи-оптикӣ ва лазерӣ барои пурқувва гардонидани мавҷ ва интиқоли он ба масофаи дур, истихроҷи дилаки электромагнитҳои абарқудрат, пайвастагиҳои лантанидҳо, дар истехсоли шишаҳои махсусе, ки қобиляти пурра фурӯ будани шуоҳои инфрасурх доранд истифода мешаванд. Инчунин дар истехсоли сафолҳои, ки тавсифҳои технологияи беҳтаринро дороянд, истифода бурда мешаванд.

Системаҳои металии поликомпонентӣ – дучанда ва сечанда, аз ҷумла, лантанидҳо бо сурма ва манган, ки қисме аз онҳо ба фазаи Зинтл мансубанд, хусусиятҳои хуби термоэлектрикиро зоҳир менамоянд. Барои маводҳои термоэлектрикии фазаи Зинтл устуворӣ аз гармӣ ва хосиятҳои термодинамикӣ тавсифотҳои муҳимтарин буда, ки мубрамии мавзӯи кори диссертатсиониро муайян мекунанд.

Диссертатсия ба ҷустуҷӯи маводҳои нави термоэлектрикии фазаи Зинтл – оиди таҳияи шароитҳои беҳтарин барои ҳосил кардан, муайян кардани таркиб, сохтори пайвастагии  $Yb_{14}MnSb_{11}$  ва маҳлулҳои саҳти системаҳои  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  (ки дар он лантанидҳо  $Ln - La, Nd$  ва  $Sm$ ) бахшида шудааст. Инчунин хосиятҳои физикию химиявӣ - муқовимати гармӣ ва зангзанӣ, тавсифотҳои термодинамикии ҳулаҳо таҳқиқ намуда, қонуниятҳои тағйирёбии онҳо муайян ва моделкунонӣ карда шуданд.

**Аҳамияти мавзӯи диссертатсия** аз ҳосил намудан ва омӯзиши хосиятҳои физикӣ-химиявии пайвастагиҳои дугона ва сегонаи лантанидҳо бо сурма ва манган иборат аст. Маълумотҳои бунёдӣ имкон медиҳанд, ки шароити оптималии ҳосил намудани маводҳо ҳам дар шакли монокристаллҳо ва ҳам дар шакли фишурдаҳо бевосита дар коркардҳои амалиестифодашаванда муайян карда шаванд.

Диссертатсия ба ҳалли масъалаҳои мубрам бахшида шудааст: ҷустуҷӯи маводи нави термоэлектрикии фазаи Зинтл; ҳосил намудан ва омӯзиши хосиятҳои физикӣ-химиявии  $Yb_{14}MnSb_{11}$  ва маҳлулҳои саҳти системаҳои  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  (дар инҷо лантанидҳо  $Ln - La, Nd$  ва  $Sm$ ); моделикунонии тавсифоти термохимиявӣ.

**Мақсади таҳқиқот.** Синтез, тавлиди монокристаллҳо ва омӯзиши хосиятҳои физикӣ-химиявии маводҳои термоэлектрикии нав дар асоси фазаи Зинтли

системаҳои  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  ( $Ln - La, Nd$  ва  $Sm$ ).

Дар вобастагӣ бо мақсади гузошта, вазифаҳои зерин ҳал карда шудааст:

- коркарди шароити оптималии синтези монокристаллҳои фазаи Зинтли системаҳои  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  ( $Ln - La, Nd$  ва  $Sm$ ), муайян намудани таркиб ва сохтори онҳо;
- таҳқиқоти хосиятҳои физикӣ-химиявии монокристаллҳо – устувории гармӣ, васеъшавии гармӣ, кинетикаи раванди оксидшавӣ ва энталпияи ҳалшавӣ;
- муайянсозӣ ва аниқ кардани хусусиятҳои гармӣ ва термодинамикии лантанидҳо ва интерметаллидҳои (ИМ) системаи  $Ln-Sb$ , муқаррар намудани қонуниятҳои тағйирёбии хосиятҳо ва моделикунонии онҳо;

**Мазмуни асосии рисола, ки дар ҳимоя пешкаш мегардад:**

- хусусиятҳои раванди синтез ва тавлиди монокристаллҳои ҳӯлаҳои системҳои  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  ( $Ln - La, Nd$  ва  $Sm$ );
- натиҷаҳои таҳлили микрозондӣ ва рентгенсохтории намунаҳо, намуд ва андозаи панҷараи кристаллӣ;
- хусусиятҳои раванди ғудохташавӣ, васеъшавии гармӣ; ҳарорати Дебайи ҳӯлаҳои системаҳои  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  ( $Ln - La, Nd$  ва  $Sm$ );
- кинетика ва энергияи эҳтимолии ғаболшавии раванди оксидшавии маҳлулҳои саҳт;
- энталпияи ҳалшавии ҳӯлаҳои системаҳои  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$ ;
- тавсифоти термохимиявии лантанидҳо ва интерметаллидҳои системаи  $Ln-Sb$  ва моделҳои математикии қонуниятҳои тағйирёбии онҳо.

**Навгониҳои илмӣ диссертатсия:**

1. Бори нахуст 20 маҳлули саҳти намуди  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  ( $Ln - La, Nd$  ва  $Sm$ ) ҳосил намуда, сохтори тетрагоналии кристаллҳо ва нишондиҳандаҳои панҷара муайян карда шуданд. Муқаррар карда шуд, ки ба сохтори кристалии  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  танҳо  $x \approx 0.4-0.50$  – илова дохил мешавад.
2. Хусусияти раванди ғудохташавии кристаллҳои системаҳои  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  ва ҳарорати ғудохташавии онҳо муайян карда шудааст.
3. Зариби васеъшавии ҳароратӣ ва ҳарорати Дебайи маҳлулҳои саҳт муайян карда шуданд.
4. Суръати оксидшавӣ ва энергияи эҳтимолии ғаболшавии  $Yb_{14}MnSb_{11}$ , маҳлулҳои саҳти  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  ( $Ln-La, Nd$  ва  $Sm$ ) муайян карда шуданд.
5. Гармии раванди ҳалшавии ғудохтаҳои ҳосилшуда бо усули калориметрии ҳалшавӣ муайян карда шуданд.
6. Таъсиротҳои термохимиявии лантанидҳо ва маҳлулҳои саҳти системаи  $Ln - Sb$  муайян ва ё аниқ шуданд. Қонуниятҳои тағйирёбии онҳо вобаста аз хусусияти лантанидҳо ва аз таркиби ИМ муқаррар шуданд. Коркарди математикии далелҳо

бо усули таҳлили регрессионӣ ва бо барномаи стандартии Microsoft Excel гузаронида шуд.

7. Маълумотҳои ҳосилшуда фаҳмиши фазаи Зинтлро васеъ месозанд, ки онҳо пайванди байни интерметаллидҳо ва пайвастаҳои ионӣ мебошад.

**Аҳамияти амалии диссертатсия.** Ба маводҳои термоэлектрикии насли нав бо тавлиди ҷараёни барқ аз гармии афшурӣ, табодули бевоситаи тобиши офтоб ба нерӯи барқ, бо хунукшавии бекомпрессории криогенӣ алоқаманд ҷолиби диққат аст; Дар озмоишгоҳи Jet Propulsion laboratory таҳқиқоти маводҳои ҳосилшуда барои истифодабарии онҳо дар генераторҳои электрикӣ гузаронида шудааст (Донишгоҳи Калифорния, Дэвис, ИМА).

Маълумотҳои бадастомада дар бораи хосиятҳои физикӣ-химиявии хӯлаҳои маводи маълумотӣ буда, маҳзани бузургҳои термодинамикиро бо далелҳо дар бораи фазаи Зинтл пурра месозанд. Маълумотҳои ҳосилшударо метавон дар хондани курсҳо доир ба маводшиносии нимноқилӣ истифода намуд.

Моделҳои математикии қонуниятҳои тағйирёбии сифатҳои термохимиявии хӯлаҳои асоси коркарди системаи тайёркунии маводҳо бо хосиятҳои додашуда, “барномарезишударо” эҷод мекунамд.

**Сатҳи иҷроиши таҳқиқот.** Саҳми калонро дар ҳосилкунӣ, омӯзиши сохтор ва хосиятҳои фазаи Зинтл олимони зерин гузоштаанд: 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. Абдусалямова, О.Р. Бурнашев, М.Yoshida, К. Koyama, Г.А.Бандуркин, Е.Ф.Джуринский, И.В. Тананаев, А.В. Шевельков ва дигарон.

Коркарди маводи нави термоэлектрикӣ дар асоси металлҳои нодирзамини, ки аз рӯи хусусиятҳои аз маводи мавҷуда бартарӣ доранд, муайян сохтани шароити оптималии ҳосилкунии фазаи Зинтл, омӯзиши таркиб ва хосиятҳои онҳо барои рушди ин соҳаи аҷоибии химияи муосир ва маводшиносӣ аҳамияти калон доранд.

**Объектҳо ва хосиятҳои таҳқиқотии онҳо** ин хӯлаҳои  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  ва хӯлаҳои системаҳои  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $\text{Ln}$  - La, Nd ва Sm), омӯзиши хосиятҳои термоэлектрикӣ, гармӣ ва термодинамикӣ, муқаррарсозии қонуниятҳои тағйирёбӣ, ҳамчунин моделикунонии математикии онҳо мебошанд.

**Усулҳои таҳқиқот ва асбобҳои истифодашуда.** Монокристаллҳои системаҳо бо усули флакс ҳосил карда шуданд. Ба сифати ҳалқунандаи баланд ҳарорати қалъагӣ истифода шуд. Таҳлили гармоии кристаллҳо дар дастгоҳи таҳлили баландҳарорати гармӣ бо суръати баланди гармкунӣ гузаронида шуд.

Раванди гармкунии намунаҳо бо сабти қачхатҳо ва бо тарзи визуалӣ мушоҳида карда шуда, бо қайди лаҳзаҳои тағйирёбии ҳолати сатҳ, равандҳои гудохташавӣ ва бухоршавии онҳо иҷро шудааст. Бо усули спектроскопияи эмиссионии ҳастай бо

плазмаи индуктиван алоқаманд миқдор ва таркиби конденсати буғ муайян карда шуд.

Ду усули таҳлили гармой барои ҳосил кардани далелҳо барои Т-х диаграммаҳо – сабт дар речаи ҳифзи муътадили таркиб то гудохташавии пурра, ё сабт то гудохташавии пурра бо назорати таркиби воқеии дар натиҷаи ин ҳарорат ташаккулёбанда истифода бурда шуданд.

Кинетикаи раванди оксидшавии объектҳо бо усули термогравиметрӣ, ки ба баркашии бефосилаи намунаҳо асос ёфтааст, омӯхта шуд.

Таҳқиқотҳои калориметрӣ дар калориметрияи таҷзия бо пардаи изотермикӣ гузаронида шуданд.

Таҳқиқоти раванди васеъшавии гармоии намунаҳои фишурда дар дилатометри нишондиҳандагӣ, ки кормандони Институти пӯлод ва хӯлаҳои Маскав коркард намудаанд, гузаронида шуд.

Таҳқиқотҳои рентгенсохтории монокристаллҳои намунаҳо дар дастгоҳи ДРОН-VM бо истифодаи нурҳои  $\text{CuK}\alpha$ , Ni-филтр, детектори барқзанӣ бо таъбири амплитудӣ гузаронида шуданд.

Таркиби миқдории кристаллҳои бо андозаи  $\geq 1 \times 1 \times 1$  мм<sup>2</sup> бо таҳлили микррозондӣ бо асбоби JXA -8100, JEOL (Japan) санҷида шуд.

Таҳлили системавии сифатҳои термохимиявии объектҳо бо усули нимэмпирикии Полуэкттов Н.С. ва усулҳои ҳисобкунӣ ва гуногунии муқоисавӣ гузаронида шуд. Моделикунонии математикии қонуниятҳои тағйирёбии сифатҳои термохимиявии хӯлаҳо бо усули таҳлили регрессионӣ гузаронида шуд.

**Саҳеҳияти натиҷаҳо** бо истифодаи усулҳои новобаста, муосири таҷрибавӣ, мувофиқати натиҷаҳои таҳлили химиявӣ ва дигар усулҳои таҳқиқот, ҳамчунин усулҳои ҳисобкунии термодинамикӣ таъмин карда шуда, натиҷаҳои таҳқиқотҳо дар конфронсҳои гуногун баррасӣ шуда, дар маҷаллаҳои тақрибӣ нашр гардиданд.

**Саҳми шахсии муаллиф** аз ҷамъоварии маълумотҳои адабиётӣ доир ба мавзӯи рисолаи илмӣ, омодакунӣ ва гузаронидани таҷрибаҳо, истифодабарии усулҳои ҳисобкунӣ, коркард, таҳлил ва пуррасозии натиҷаҳои ҳосилшудаи таҷрибавӣ ва ҳисобкунӣ, коркарди моделикунонии математикии қонуниятҳои муқарраршудаи тағйирёбии хусусиятҳои объектҳо ҳамчунин наشري онҳо иборат аст.

**Апробатсия.** Мазмуни асоси диссертатсия дар конфронсҳои илмии зерин баррасӣ гардидаанд:

*байналхалқӣ:* конфронси илмӣ-амалӣ бахшида ба 1150-солагии олим-энциклопедисти тоҷику форс Абу Бакр Муҳаммад ибни Закариёи Розӣ, Душанбе, Пажӯҳишгоҳи химияи АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон, 2015; Smart Materials and Surfaces International Conference & Exhibition, March 23-25, 2016, Incheon – Korea;

«Дурнамои истифодабарии маводҳои ба коррозия устувор дар саноати Ҷумҳурии Тоҷикистон», Душанбе, ПК АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон, 28 майи соли 2018;

*ҷумҳуриявӣ*: конф. проф.- устодони ҳайати ДАТ ба номи Ш. Шотемур, 29-30.04. 2014; «Проблемаҳои воқеии илми муосир» филиали ДПИЛ «МИСиС» дар Душанбе, 21-24.04. 2015; XII Хонишҳои Нуъмоновӣ бахшида ба 55-солагии аъзо-корр. АИ ҚТ Куканиева М.Д., ПК АИ ҚТ, 25.11.2015; конф., бахшида ба 10-солагии Донишкадаи кӯҳӣ-металлургии Тоҷикистон (ДКМТ), 25.02. 2016; Конф. ДТТ-60. Окт.- нояб. 2016. 2018; Хонишҳои Нуъмоновии XIII ва XIV, ПК АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон, Ноябрь, 2016, 2017; II-м конф. илмӣ-амалии «Илми тоҷик – омили пешбарандаи рушди ҷомеа», Душанбе, ДТТ, 26-27.04.2017; «Дурнамои истифодабарии маводҳои ба коррозия устувор дар саноати Ҷумҳурии Тоҷикистон», Душанбе, ПК АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон, 28 майи соли 2018.

**Интишорот.** Натиҷаҳои таҳқиқот дар 19 нашрияҳои илмӣ инъикос гардидаанд, ки аз онҳо 6 мақола дар маҷаллаҳои тавсиянамудаи КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва дар маводҳои конференсиҳои илмӣ сатҳи гуногун (13) нашр шудаанд.

**Соҳтор ва ҳаҷми диссертатсия.** Диссертатсия аз муқаддима, панҷ боб, хулоса, рӯйхати адабиётҳои истифодашударо, ки аз 152 номгӯй, 134 саҳифаи ҳуруфчинии компютерӣ, 76 расм, 23 ҷадвал ва иловаҳо иборат аст.

## МАЗМУНИ АСОСИИ ҚОР

Дар муқаддима аҳамиятнокии мавзӯи таҳқиқот, сатҳи иҷроиши он асоснок карда шудааст, мақсад ва вазифаҳои он мушаххас карда шудаанд. Навгониҳои илмӣ, аҳамияти назариявӣ ва амалӣ, ҳолатҳои асосии барои ҳимоя пешниҳодшаванда ошкор шуда, дараҷаи дурусти баҳогузорӣ, натиҷаҳои баррасии наشري маводи рисолаи илмӣ оварда шудаанд.

Дар **боби 1** таҳлили маълумотҳои адабиётӣ оиди диаграммаҳои ҳолатҳои системаҳои Ln-Sb (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu ва Yb) оварда шудааст. Миқдор ва таркиби интерметаллидҳои (ИМ) дар системаҳои ташаккулёбанда оварда шудаанд. Маълумотҳо дар бораи сохтори элек- тронии ҳастаҳо ва таъсири онҳо ба тавсифоти термо- ва кристаллохимиявии ИМ оварда шудааст. Хусусиятҳои соҳтор ва таркиби фазаи Зинтл дар системаҳои металли дучанда ва сечанда оварда шудаанд. Хусусиятҳои эҳтимолии термоэлектрикии маводҳо баррасӣ шудаанд. Хулоса доир ба шарҳҳои илмӣ ва вазифаҳои диссертатсияи мазкур пешниҳод шудаанд.

Дар **боби дуввум** маълумотҳо оиди усулҳои таҷрибавӣ ва ҳисобкунӣ сабт шудаанд. Монокристаллҳои  $Yb_{14}MnSb_{11}$  ва маҳлулҳои сахти системаи  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  (Ln - La, Nd ва Sm) бо усули флакс, бо истифодаи қалъагӣ, ҳамчун ҳалқунандаи баландҳарорат, ҳосил шуданд. Маълумотҳо оиди усули баландҳароратии таҳлили гармой, термогравиметрӣ, калориметрии таҷзия ва

дилатометрия – барои ченкунии васеъшавии ҳароратии намунаҳо оварда шудаанд. Шарҳи усулҳои РСА (ДРОН-VM) ва таҳлилқунандаи микронзондӣ (JXA -8100, JEOL, Japan) ва асосҳои усулҳои нимэмпирикӣ ва ҳисобкунии воқеияти таъсири термохимиявии лантанидҳо ва системаи металлӣ оварда шудаанд.

### **Ҳосил намудан, тавлид ва сохтори монокристаллҳои $Yb_{14}MnSb_{11}$ , маҳлули саҳти системаҳои $Yb_{14-x}Ln_xMn_6Sb_{11}Sn_{86}$ , (Ln – La, Nd ва Sm)**

Фазаи Зинтли  $Yb_{14}MnSb_{11}$  аз омехтаи муйяни Yb, Mn и Sb ҳосил карда шуд. Кӯраи сулфиду карбонии омехтадор дар ампулаи квартсӣ буда, дар хумдон, дар муҳити гази инертии аргон гарм карда шуд. Суръати гармшавии хумдон 10-20°C/дақиқа аст. Рафти термохимиявии раванди таъсири мутақобилаи чузъҳои система бо усули таҳлили дифференсиалӣ-термодинамикӣ (ТДТ) назорат карда шуд. Дар тамоми системаҳои омӯхташуда раванд дар ҳарорати 570°C бо экзо-самараи калон оғоз меёбад. Бо анҷоми эргосамар ҳарорат дар хумдон аз 650 то 1000°C баланд шуд. Пас аз таъхир дар муддати як соат ва хунук шудани хумдон то ҳарорати хонагӣ, хӯлаи ҳосилшуда таҳлил карда шуд. Монокристаллҳо бо усули флукс ҳосил шудаанд. Таркиби гудоза -  $Yb_{14-x}Ln_xMn_6Sb_{11}Sn_{86}$ , (Ln – La, Nd ва Sm). Рафти раванд бо усули ТДТ назорат карда шуд.

Барои ченкунии васеъшавии гармои намунаҳои фишурда бо роҳи саҳтсозии хока зери фишори баробар ба  $P=147 \cdot 10^5$  Па ва пухтани онҳо дар ҳарорати 0.7·Тпл. дар атмосфераи аргон гузаронида шуд. Барои ченкунии хосиятҳои термоэлектрикӣ саҳтсозии хокаҳо дар фишори гарми якмеҳвара бо ёрии дискҳои графитии зиччиашон баланд гузаронида шуд. Фишурдани намунаҳо дар ҳарорати аз 1000 то 1200°C ва фишори аз  $50 \cdot 10^5$  Па то  $150 \cdot 10^5$  Па гузаронида шуд.

Таркиби микдории монокристаллҳо бо таҳлилқунандаи микронзондӣ тамғаи JXA -8100, JEOL (Japan) муайян карда шуд. Таркиби фазаи асосии намуна ҳамчун воҳиди миёнаи ченкунӣ дар 15-30 нукта, ки дар қисматҳои гуногуни намуна интиҳоб шудаанд, муайян карда шуд. Таркиби фазаҳои омехта бо дақиқии камтар аз 5-7 нукта дар минтақаи давомнокии онҳо муайян карда шуд. Мундариҷаи умумии фазаҳои омехта, аз ҷумла ҳалқунанда – қалъагӣ, қариб як фоизро ташкил дод.

Дифрактограммаҳои намунаҳои ҳосилшудаи системаҳои таҳқиқотӣ дар муқоиса бо репери  $Yb_{14}MnSb_{11}$  (PDF: 89-783) санҷида шуданд ва танҳо қуллаҳои омехтаи қалъагӣ ошкор шуданд. Дифрактограммаҳои хокагӣ дар дифрактометри PhilipsPW1830 (речаи худкор дар q-2 геометрия, тобиши монохроматикӣ  $CuK_{\alpha}$ ,  $\alpha = 1.5418\text{Å}$ ) сабт шудаанд.

Нишонихандаҳои намуди тетрагоналии панҷара бо усули Ритвелд бо истифода аз барномаи PCW2.3 муайян карда шуда, дар ҷадвали 1 оварда шудаанд.



**Чадвали 1 -** Таркиби хӯлаҳо  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  ва фазаҳои ғаш, нишондиҳандаҳои панчара

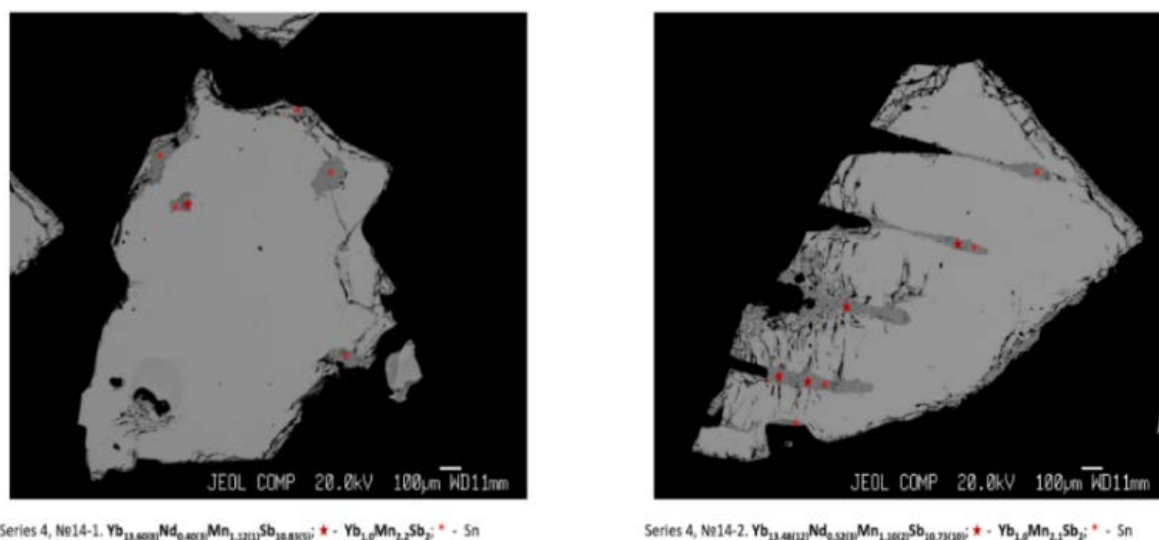
Ln	x	Таҷ-риба	Таркиби ҳосилшуда	Таркиби фазаи ғаш	Нишондиҳандаи панчара, Å
La	0.1	15	$Yb_{14.12}La_{0.06}Mn_{1.13}Sb_{11}$ $Yb_{14.17}La_{0.06}Mn_{1.12}Sb_{11}$	$Yb_{1.0}Mn_{2.1}Sb_{2.0}+Sn$	a=16.632; c=22.009
	0.3	17	$Yb_{14.07}La_{0.18}Mn_{1.14}Sb_{11}$ $Yb_{14.17}La_{0.13}Mn_{1.12}Sb_{11}$	$YbMn_{2.1}Sb_2, Sn$ $Yb_{14}La_{0.25}Mn_{0.25}Sn_{11}$	a=16.635; c=21.994 a=16.662;c=22.022
	0.5	15	$Yb_{12.97}La_{0.14}Sn_{1.52}Sb_{10}$ $Yb_{12.97}La_{0.15}Sn_{1.52}Sb_{10}$	Sn	
	0.7	16	$Yb_{13.99}La_{0.31}Mn_{1.13}Sb_{11}$ $Yb_{13.95}La_{0.39}Mn_{1.12}Sb_{11}$	Однофазный	
	0.9	15	$Yb_{13.75}La_{0.43}Mn_{1.12}Sb_{11}$ $Yb_{13.87}La_{0.39}Mn_{1.12}Sb_{11}$	$YbMn_2Sb_2, Sn$	a=16.656(8); c=22.008
Nd	0.1	19 16	$Yb_{13.92}Nd_{0.08}Mn_{1.11}Sb_{10.84}$ $Yb_{13.90}Nd_{0.10}Mn_{1.12}Sb_{10.82}$	$Yb_1Mn_{2.1}Sb_2, Sn$ $Yb_1Mn_{2.1}Sb_2, Sn$	a=16.627 c=22.008
	0.3	16 15	$Yb_{13.68}Nd_{0.32}Mn_{1.11}Sb_{10.82}$ $Yb_{13.73}Nd_{0.28}Mn_{1.10}Sb_{10.82}$	No $Yb_1Mn_{2.1}Sb_2, Sn$	a=16.630 c=22.012
	0.5	17 15	$Yb_{13.60}Nd_{0.38}Mn_{1.11}Sb_{10.84}$ $Yb_{13.68}Nd_{0.31}Mn_{1.10}Sb_{10.83}$	Sn $Yb_1Mn_{2.1}Sb_2, Sn$	a=16.647 c=22.038
	0.7	21 16	$Yb_{13.60}Nd_{0.40}Mn_{1.11}Sb_{10.83}$ $Yb_{13.48}Nd_{0.52}Mn_{1.10}Sb_{10.73}$	$Yb_1Mn_{2.2}Sb_2, Sn$ $Yb_1Mn_{2.2}Sb_{2.1}Sn$	a=16.646 c=22.037
	0.9	29	$Yb_{13.48}Nd_{0.52}Mn_{1.11}Sb_{10.79}$ $Yb_{13.49}Nd_{0.52}Mn_{1.10}Sb_{10.71}$	$Yb_1Nd_{0.03}Mn_2Sb_{2.1}Sn$ $Yb_1Mn_{2.2}Sb_{2.1}Sn$	a=16.656 c=22.045
	Sm	0.1	30	$Yb_{14.07}Sm_{0.01}Mn_{1.15}Sb_{11.0}$	$Yb_1Mn_{2.1}Sb_2 + Sn$
0.3		15	$Yb_{13.95}Sm_{0.04}Mn_{1.14}Sb_{11.00}$	$Yb_1Mn_{2.1}Sb_2 + Sn$	
0.5		26	$Yb_{14.07}Sm_{0.14}Mn_{1.16}Sb_{11.00}$	$Yb_1Mn_{2.2}Sb_2 + Sn$	
0.7		17	$Yb_{13.52}Sm_{0.54}Mn_{1.14}Sb_{11.00}$	-	
0.9		29	$Yb_{13.46}Sm_{0.53}Mn_{1.13}Sb_{11.00}$	$Yb_1Mn_{2.2}Sb_2MnSn_2, Sn$	

Дар алоқамандӣ бо мушкилии кор бо пайвастагиҳои самарӣ ду силсилаи кристаллҳо ҳосил карда шуданд. Таҳлили хӯлаҳои системаҳои  $Yb_{14-x}Sm_xMn_6Sb_{11}$  дар дастгоҳи Camera JXA-8100 (фирмаи JEOL, Japan) гузаронида шуд. Барои ҳар як унсур стандарт дар шакли  $YbPO_4$ ,  $SmPO_4$ ,  $GdPO_4$ ,  $SnO_2$ ,  $Sb$ ,  $Mn$ -гранат, ва  $Al$ -гранат O-145 мавҷуд буд. Натиҷаҳо дар чадвали 2 оварда шудаанд.

Микросохтори кристаллҳои бо неодим расми 1 нишон дода шудааст, ки дар он баъзе муҳтавои илова дар шакли ду акс нусхабардорӣ шудааст. Қойи хоси қойгиршавии онҳо кунҷҳои кристаллҳо ва пайвастшавиҳои дохилӣ мебошанд.

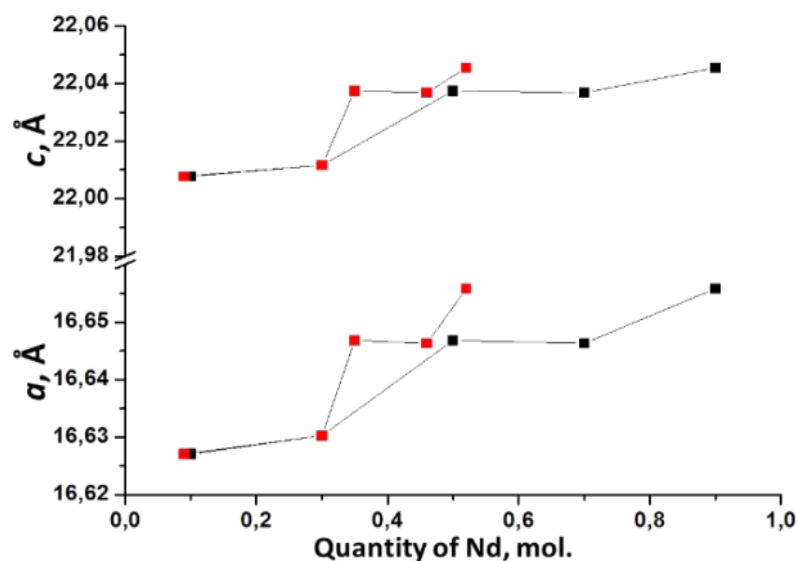
**Ҷадвали 2** – Нишондиҳандаҳои панҷараи кристаллии намунаҳои  $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{MnSb}_{11}$

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)



**Расми 1** - Намунаҳои маҳлулҳои саҳти  $\text{Yb}_{13.3}\text{Nd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$

Нишондиҳандаҳои панҷара барои сохтани вобастагҳои графיקии онҳо барои муайян кардани ҳадди таҷзияшавӣ, ки ба панҷараи иловаҳо ворид карда шудааст, истифода бурда шудаанд (расми 2).



**Расми 2** - Вобастагии параметрҳои панҷара аз таркиби ҳӯлаи  $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$ : таркиби додасуда – нуқтаҳои сиёҳ, воқеӣ – нуқтаҳои сурх.

**Таҳқиқоти хосиятҳои физикӣ-химиявии маҳлулҳои саҳти намуди  
Yb<sub>14-x</sub>Ln<sub>x</sub>Mn<sub>6</sub>Sb<sub>11</sub> (Ln-La, Nd ва Sm).**

**Омӯзиши устувориҳои ҳароратии маҳлулҳои саҳти Yb<sub>14-x</sub>Ln<sub>x</sub>MnSb<sub>11</sub>  
(Ln – La, Nd ва Sm)**

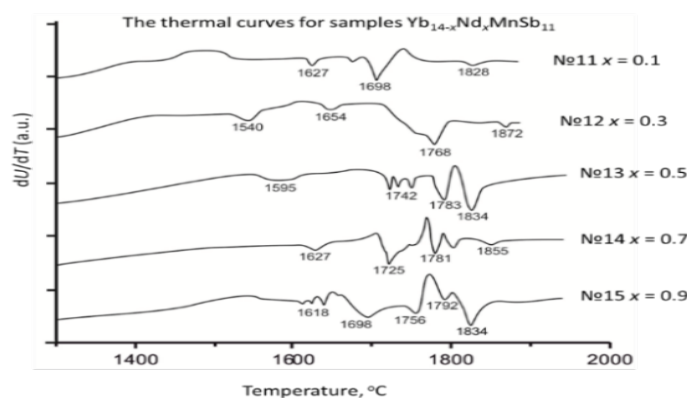
Таҳлили ҳароратии намунаҳо барои муайян намудани устувориҳои ҳароратии пайвастагиҳо ва ошкорсозии кардани фазаҳои ғаш аз рӯи нуқтаҳои гудозиш гузаронида шуд. Техникаи истифодашуда ба фазаҳои гетерогении намунаҳо ҳассосияти баланд дорад ва ҳам барои YbMn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> ва ҳам барои YbSb санҷида шудаанд.

Таҷриба дар ду речаи гуногун гузаронида шуд. Речаи якум гармкунии бефосила то ҳарорати баландтар аз нуқтаи гудозиши намуна бо суръати 3000°C/дақиқа зери фишори гелий дар 7 атм. амалӣ гардид. Бо ин шароитҳои квазимувозинати саҳт-буғ муҳайё карда шудааст. Гармкунии кӯтоҳ (~35 sec) ва фишори баланди гази тавозунӣ шароити системаи пӯшидаро ба вучуд оварданд. Речаи дуввум аз гармкунӣ то ҳарорати додашуда бо хунуксозии минбаъдӣ амалӣ гардид. Гармкунии зинагӣ имкон дод, ки маҳсулоти мобайнӣ таҳлил карда шавад ва рафтори ҳароратии намунаҳо тавсиф карда шавад.

Натиҷаҳои таҳқиқи устувориҳои ҳароратии хӯлаҳо дар чадвали 3 оварда шудаанд. Хосиятҳои ҳароратии намунаҳо аз хусусияти илова кам вобастаанд ва бо таҷзияшавӣ гудохта мешаванд. Хӯлаҳо намудҳои зерин доранд: №№1, 2, 4, 17, 18 хокистарранг, резадона ва якхела, №3 – хокистар ранг, ноҳамгун, №№5 - 15, 19, 20 хокистарранг, калондона, №16 - сафедтоб, қабати тунук, калондона. Тамоюли асосӣ дар баландшавии ҳарорат бо афзудани миқдори самарий мушоҳида мешавад.

**Чадвали 3** - Тавсифот ва ҳарорати гудозиши (Тгуд.,°C) намунаҳои Yb<sub>14-x</sub>Ln<sub>x</sub>MnSb<sub>11</sub>

№	X	Таркиб	Тгуд.,°C	№	X	Таркиб	Тгуд.,°C
11	0.1	Yb <sub>13.9</sub> La <sub>0.1</sub> MnSb <sub>11</sub>	1782	1	0.1	Yb <sub>13.9</sub> Sm <sub>0.2</sub> MnSb <sub>11</sub>	1626; 1677
12	0.3	Yb <sub>13.7</sub> La <sub>0.3</sub> MnSb <sub>11</sub>	1748	2	0.3	Yb <sub>13.7</sub> Sm <sub>0.3</sub> MnSb <sub>11</sub>	1610; 1670
13	0.5	Yb <sub>13.5</sub> La <sub>0.49</sub> MnSb <sub>11</sub>	1740	3	0.5	Yb <sub>13.5</sub> Sm <sub>0.5</sub> MnSb <sub>11</sub>	1670 - 1710
14	0.7	Yb <sub>13.3</sub> La <sub>0.7</sub> Mn <sub>1.1</sub> Sb <sub>11</sub>	1805	4	0.7	Yb <sub>13.3</sub> Sm <sub>0.7</sub> MnSb <sub>11</sub>	1720; 1780
15	0.9	Yb <sub>13.1</sub> La <sub>0.9</sub> Mn <sub>1.1</sub> Sb <sub>11</sub>	1820	Вторая серия			
5	0.1	Yb <sub>13.9</sub> Nd <sub>0.1</sub> MnSb <sub>11</sub>	1541; 1689	16	0.1	Yb <sub>13.9</sub> Sm <sub>0.1</sub> MnSb <sub>11</sub>	1669; 1752
6	0.32	Yb <sub>13.7</sub> Nd <sub>0.4</sub> MnSb <sub>11</sub>	1679; 1652	17	0.3	Yb <sub>13.7</sub> Sm <sub>0.3</sub> MnSb <sub>11</sub>	1660; 1752
7	0.38	Yb <sub>13.5</sub> Nd <sub>0.5</sub> MnSb <sub>11</sub>	1708; 1726 1686	18	0.5	Yb <sub>13.5</sub> Sm <sub>0.5</sub> MnSb <sub>11</sub>	1731 - 1774
8	0.52	Yb <sub>13.3</sub> Nd <sub>0.7</sub> MnSb <sub>11</sub>	1728; 1722	19	0.7	Yb <sub>13.3</sub> Sm <sub>0.7</sub> MnSb <sub>11</sub>	1670 - 1780
9	0.52	Yb <sub>13.1</sub> Nd <sub>0.8</sub> MnSb <sub>11</sub>	1697	20	0.9	Yb <sub>13.1</sub> Sm <sub>0.9</sub> MnSb <sub>11</sub>	1680 - 1795



**Расми 3** – Качхатҳои ҳароратӣ барои  $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$ .

Термограммаҳои  $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$  ҳамчун намуна дар расми 3 оварда шуданд. Ҳарорати  $1540^\circ\text{C}$ , ки қариб дар ҳамаи намунаҳо мушоҳида мешавад, ба гудохташавии фазаи  $\text{YbMn}_2\text{Sb}_2$  нисбат дода шудааст.

### Васеъшавии ҳароратии маҳлулҳои саҳти системаҳои $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$

Ченкунии васеъшавии ҳароратӣ дар намунаҳои силиндрӣ дар фосилаи  $25\text{-}750^\circ\text{C}$  гузаронида шуд. Ҳарорат бо суръати  $5\text{-}6^\circ/\text{дақиқа}$  баланд мешавад.

Функсияи васеъшавии нисбии намунаҳо вобаста аз ҳарорат ( $\Delta L/L_0 = f(T)$ ) хусусияти хаттӣ дорад. Муодилаи вобастагиро дар қадвали 4 оварда шудааст. Аз рӯи тангенс кунҷи хатҳои рост зарифи васеъшавии гармоии ( $\alpha$ ) ИМ муайян карда шудааст ва ҳарорати Дебай ( $\Theta_D$ ) чен карда шудаанд (қадвали 5).

Тавсифоти намунаҳо ҳангоме, ки таркиби  $x=0.5$  аст, тағйир меёбанд, ки шояд бо ҳадди ҳалшавии Ln дар онҳо алоқаманд бошад.

**Қадвали 4** - Муодилаи қонуниятҳои  $\Delta L/L_0 - f(T)$  барои намунаҳо

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

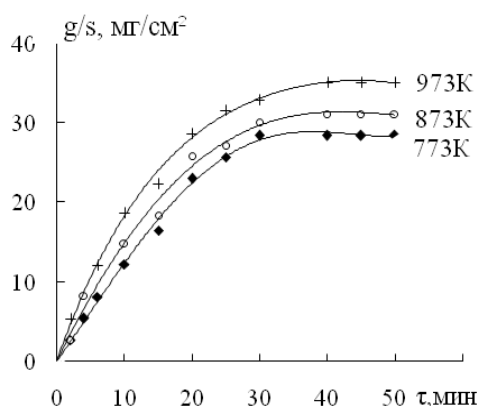
**Қадвали 5** – Зарифи васеъшавии гармой ва ҳарорати Дебай

Таркиб	$\alpha 10^6$ , дараҷ. $^{-1}$	$\Theta_D$	Таркиб	$\alpha 10^6$ , дараҷ. $^{-1}$	$\Theta_D$
$\text{Yb}_{13.9}\text{La}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	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			

## Кинетикаи раванди оксидшавии маҳлулҳои саҳти системаи $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ , ки $\text{Ln-La, Nd}$ ва $\text{Sm}$

Кинетикаи раванди оксидшавии ҳулаҳои системаҳои  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ , ки дар ин ҷо  $\text{Ln-La, Nd, Sm}$  ва  $x= 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9$  аст, аз рӯи усули термогравиметрӣ омӯхта шуд. Таҳқиқот дар атмосфераи ҳаво, дар ҳароратҳои 773, 873 и 973<sup>0</sup>С гузаронида шуд. Тасвирҳои таҷрибавии кинетикаи оксидшавии ҳулаҳо хосияти якхела доранд (расми 4). Оксидшавии қачхатта намуди параболикии бо суръати шиддатнок дар марҳилаи ибтидоӣ оксидшавиро нишон медиҳад.

Таҳқиқоти гузаронидашудаи раванди оксидшавии маҳлулҳои саҳти системаҳои  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn Sb}_{11}$  ( $\text{Ln-La, Nd}$  ва  $\text{Sm}$  и  $x= 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9$ ) нишон медиҳанд, ки бо баланд шудани ҳарорат баландшавии суръати оксидшавии намунаҳо мушоҳида мешавад.



**Расми 4** - Қачхатҳои кинетикӣ оксидшавии пайвастагиҳои  $\text{Yb}_{13.7}\text{Sm}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$

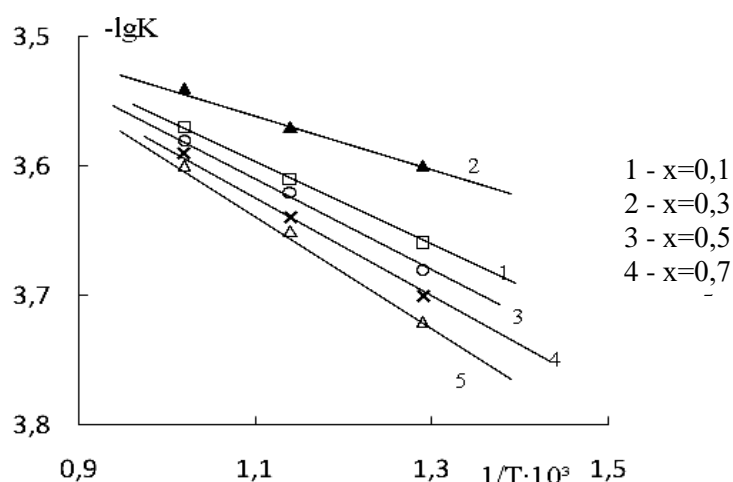
**Ҷадвали 6** - Нишондиҳандаҳои кинетикӣ ( $K$ ,  $\text{кг/м}^2 \cdot \text{сония}$ ) ва энергетикӣ ( $E_a$ ,  $\text{кҶ/мол}$ ) раванди оксидшавии ҳулаҳои  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ ; ( $T_1=773, T_2=873, T_3=973 \text{ K}$ )

Ln	x	K	Ea	Ln	x	K	Ea	Ln	x	K	Ea
$\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$	0.1	2.08	86.06	$\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$	0.1	2.68	112.02	$\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{MnSb}_{11}$	0.1	1.93	87.82
		2.41				2.11				2.13	
		2.62				2.63					
	0.3	2.04	109.09		0.3	2.92	95.304		0.3	1.76	93.63
		2.35				2.68				1.96	
		2.56				2.42				2.41	
	0.5	1.81	127.49		0.5	2.65	122.47		0.5	1.73	105.34
		2.24				2.34				1.91	
		2.46				2.18				2.27	
	0.7	1.67	158.98		0.7	2.54	134.17		0.7	1.66	131.67
		1.81				2.23				1.89	
		2.21				2.02				2.15	
0.9	1.39	163.85	0.9	1.89	148.39	0.9	1.58	145.88			
	1.67			2.19			1.78				
	2.08			2.47			2.06				

Дар асоси онҳо сифатҳои кинетикӣ ва энергетикӣ пайвастиҳои омӯхташуда ҳисоб карда шуданд, ки дар ҷадвали 6 оварда шудаанд.

Суръати ҳақиқии оксидшавии ( $K$ ,  $\text{кг/м}^2 \cdot \text{сек}$ ) маҳлулҳои сахт (хӯла) аз рӯи координатаи нисбии ба қачхатҳо гузаронидашуда бо формулаи:  $K = g/s \cdot \Delta t$  ҳисоб карда шудааст. Энергияи эҳтимолии фаъолсозии ( $E_a$ ,  $\text{кҶ/мол}$ ) оксидшавӣ, аз рӯи тангенс кунчи майлони рост вобастагии мустақими  $\lg K - 1/T$  ҳисоб карда шудааст. Тасвири хатҳои рост дар расми 5 оварда шудаанд.

Далелҳои таҷрибавии кинетикӣ ва термодинамикӣ раванди оксидшавии маҳлулҳои сахт нишон доданд, ки бо баланд шудани миқдори илова дар маҳлулҳои сахт (ҷадвали 6) зиёдшавии энергияи фаъолсозӣ ва камшавии суръати оксидшавии намунаҳо мушоҳида мешавад.



**Расми 5** - Вобастагии  $\lg K$  аз  $1/T$  барои хӯлаи  $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$

### Энталпияи таҷзияи таркиби $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ва маҳлулҳои сахти системаҳои $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ , дар ин ҷо $\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}$ ва $\text{Sm}$

Натиҷаҳои таҳқиқотҳои калориметрӣ оиди муайян намудани энталпияи таҷзияи пайвастиҳои  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  ва маҳлулҳои сахти системаҳои  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ , ки  $\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}$  ва  $\text{Sm}$ , дар ҷадвали 7 оварда шудаанд.

Энталпияи таҷзияи маҳлулҳои сахти  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  (ҷадвали 7) нисбат ба  $\text{YbMnSb}_{11}$  камтар аст. Дар сурате, ки таркиб  $x=0.5$  бошад, дуршавӣ аз қонунияти умумии тағйирёбии ҳосияти додашуда дар ҳамаи системаҳои омӯхташуда ба мушоҳида мерасад.

### Қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои ҳароратӣ, термодинамикӣ лантанидҳо, интерметаллидҳои системаҳои $\text{Ln} - \text{Sb}$ ва моделикунонии математикии онҳо

Таҳлили маълумотҳои адабиётӣ дар бораи тавсифоти ҳарорати гудохташавӣ, энталпияи гудохташавӣ ва ҳосилшавии ИМ-ҳои дар системаҳои дучандаи  $\text{Ln} - \text{Sb}$  ташаккулёбанда нишон медиҳанд, ки ин маълумотҳо кофӣ нестанд ва маълумотҳои мавҷуда баҳамдигар ба таври назаррас фарқ мекунад.

**Ҷадвали 7 - Энталпияи таҷзияи хӯлаҳо**

Таркиби хӯла	$Z$	Вазни молярӣ, г/мол-ат.	$\Delta H_{Sol}$ , кҶ/мол миёна	Таркиби хӯла	$Z$	Вазни молярӣ, г/мол-ат.	$\Delta H_{Sol}$ , кҶ/мол миёна
$Yb_{14}MnSb_{11}$	4	146.8	$3.59 \pm 0.1$	$Yb_{13.5}Nd_{0.5}MnSb_{11}$	3	146.1	$2.71 \pm 0.2$
$Yb_{13.9}La_{0.1}MnSb_{11}$	3	146.7	$2.57 \pm 0.1$	$Yb_{13.3}Nd_{0.7}MnSb_{11}$	3	146.0	$2.28 \pm 0.2$
$Yb_{13.7}La_{0.3}MnSb_{11}$	3	146.2	$2.22 \pm 0.2$	$Yb_{13.1}Nd_{0.9}MnSb_{11}$	3	145.8	$1.92 \pm 0.3$
$Yb_{13.5}La_{0.5}MnSb_{11}$	3	146.1	$2.16 \pm 0.2$	$Yb_{13.9}Sm_{0.1}MnSb_{11}$	3	146.7	$2.50 \pm 0.1$
$Yb_{13.3}La_{0.7}MnSb_{11}$	3	145.9	$2.41 \pm 0.2$	$Yb_{13.7}Sm_{0.3}MnSb_{11}$	3	146.5	$2.59 \pm 0.2$
$Yb_{13.1}La_{0.9}MnSb_{11}$	3	145.6	$1.88 \pm 0.3$	$Yb_{13.5}Sm_{0.5}MnSb_{11}$	3	146.4	$2.40 \pm 0.2$
$Yb_{13.9}Nd_{0.1}MnSb_{11}$	3	146.7	$1.45 \pm 0.1$	$Yb_{13.3}Sm_{0.7}MnSb_{11}$	3	146.2	$2.55 \pm 0.2$
$Yb_{13.7}Nd_{0.3}MnSb_{11}$	3	146.5	$1.83 \pm 0.1$	$Yb_{13.1}Sm_{0.9}MnSb_{11}$	3	146.1	$2.48 \pm 0.3$

**Тавсифоти ҳароратии лантанидҳо**

Ҳангоми муайян кардани хосиятҳои ҳароратии ИМ тавсифоти лантанидҳо – ҳарорати гудохташавӣ, ҷӯшиш, энталпияи гудохташавӣ ва энталпияи бухоршавӣ зарур мебошанд. Таҳлили маълумотҳои адабиётӣ нишон медиҳанд, ки ин бузургҳо барои баъзе лантанидҳо ба таври назаррас фарқ мекунад ё тамоман вучуд надоранд. Барои ҳамин мо таҳлили системавии далелҳо, таъсиротҳои ҳароратӣ (ҷадвали 8) ва термодинамикии (ҷадвали 9) онҳоро аниқ ва ё муайян намудем.

**Ҷадвали 8 - Ҳарорати гудохташавӣ ( $T_{гуд.}$ ) ва ҷӯшиши ( $T_{ҷш.}$ ) лантанидҳо**

Ln	Зергурухи серий				Ln	Зергурухи иттрий			
	$T_{гуд.}, K$		$T_{ҷш.}, K$			$T_{гуд.}, K$		$T_{ҷш.}, K$	
	<sup>1</sup> Адаб.	<sup>1</sup> P -1	<sup>1</sup> Адаб.	<sup>2</sup> P -1		<sup>1</sup> Адаб.	<sup>2</sup> P -1	<sup>1</sup> Адаб.	<sup>2</sup> P -1
La	1193	<sup>3</sup> 1193	3727	<sup>3</sup> 3728	Gd	1585	<sup>3</sup> 1585	3506	<sup>3</sup> 3549
	1191		3737			1586		3546	
Ce	1076	<sup>3</sup> 1077	3554	3562	Tb	1628	1630	3316	3212
	1071		1198			3696		3501	
Pr	1207	1207	3488	3436	Dy	1678	1682	2609	2995
	1205		3791			2842			
Nd	1296	1248	3401	3359	Ho	1735	1721	2843	2889
	1293		3349			2971			
Pm	1352	1301	3004	3334	Er	1771	1773	2788	2895
	1302		3271			3140			
Sm	1439	1385	2730	3355	Tm	1818	1830	2003	3011
	1347		2026			2222			
Eu	1344	<sup>3</sup> 1098	2065	3184	Yb	1096	<sup>3</sup> 1094	1468	<sup>3</sup> 1481
	1096		2050			1467			
Lu	1098	<sup>3</sup> 1098	1871	<sup>3</sup> 1841	Lu	1925	<sup>3</sup> 1928	3588	<sup>3</sup> 3588
	1841		1936			3675			

Эзоҳ: <sup>1</sup>Адаб. – Ифодаи адабиётӣ, <sup>2</sup>P-1 – Усули Н.С. Полуэктов; <sup>3</sup> - Бо усули ҳисобкунӣ тағйир дода шудаанд.

Маълумотҳои адабиётӣ ва ҳисобкардашудаи (P-1) хосиятҳои ҳароратии лантанидҳо (ҷадвали 8 ва 9) аз ҷониби мо, дар маҷмӯъ, байни ҳам мувофиқат мекунад, ки аз дурустии интихоби усули нимэмпирикӣ ва натиҷаҳои ҳосилшуда шаҳодат медиҳад. Фарқияти бузургиҳо барои лантанидҳо - Pm, Sm, Er и Tm шояд бо сатҳи тозагии металлҳо ва шароити гузаронидани таҷрибаҳо алоқаманд бошад.

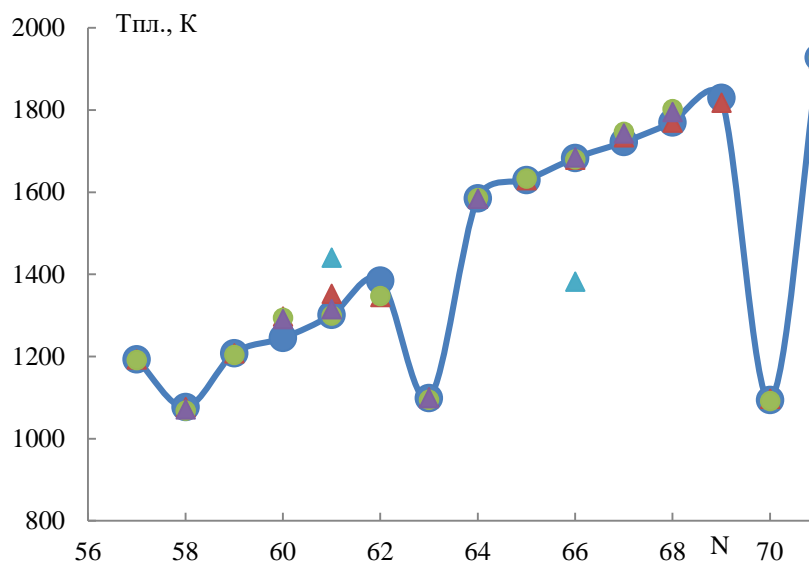
**Ҷадвали 9** - Таъсифоти термодинамикии лантанидҳо ( $\Delta H$ , кҶ/мол): ( $S^0$ ,  $C_p$ , Ҷ/моль\*К); (а) – адабиёт, (б) – ҳисоб (P-1)

Лантанидҳои зергурӯҳи серий									
Ln		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	
$\Delta H_{исп-Т}$	a	412.5	334.0	281.8	252.1	244.7	259.6	152.3	
	б	419.7	338.8	280.9	250.2	244.8	264.8	167.0	
$\Delta H_{пл.}$	a	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	
$\Delta H$	a	6.20	5.23	6.90	7.15	8.79	8.62	9.20	
	б	6.19	5.46	6.89	7.14	7.62	8.62	9.21	
$C_p$	a	6.20	5.38	6.91	7.20	7.75	8.56	9.21	
	б	11.30	9.21	10.05	10.89	12.56	11.10	10.47	
$S^0$	a	11.30	9.17	10.03	10.03	10.62	11.83	10.25	
	б	27.11	26.94	27.20	27.45	-	29.54	27.66	
$S^0$	a	27.11	26.94	27.44	27.49	27.55	27.39	26.94	
	б	56.9	72.0	73.2	71.5	72.4	69.6	77.83	
$S^0$	a	56.9	66.66	72.83	76.71	78.31	77.63	67.82	
	б	56.9	66.66	72.83	76.71	78.31	77.63	67.82	
Лантанидҳои зергурӯҳи иттрий									
Ln		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\Delta H_{исп-Т}$	б	397.5	355.9	329.7	317.3	319.2	334.2	161.1	408.1
	a	360.7	295.4	254.4	224.5	232.8	254.4	135.2	356.1
$\Delta H_{пл.}$	a	382.0	305.9	257.1	234.8	238.2	268.3	153.2	408.1
	б	397.5	388.7	290.4	300.8	317.1	232.2	152.1	427.6
$\Delta H$	a	10.04	10.79	10.88	12.18	19.92	16.86	7.66	18.83
	б	10.0	10.79	11.06	17.0	19.0	16.86	7.66	22.0
$C_p$	a	10.04	10.79	11.11	11.89	13.15	14.87	7.66	18.83
	б	15.49	16.33	17.17	17.17	17.17	18.42	9.21	19.26
$S^0$	a	15.49	16.36	16.74	17.19	17.73	18.35	9.31	19.26
	б	37.03	28.91	27.70	27.15	28.12	27.03	26.74	26.86
$S^0$	a	27.00	27.53	27.89	28.07	28.05	27.84	26.74	26.86
	б	68.1	73.2	75.6	75.3	73.2	74.0	59.9	51.0
$S^0$	a	68.1	71.68	73.54	74.97	76.0	76.62	68.42	75.31
	б	68.1	71.68	73.54	74.97	76.0	76.62	68.42	75.31



## Моделикунонии математикии қонуниятҳои тағйирёбии таъсиротҳои ҳароратӣ ва термодинамикии лантанидҳо

Маълумот оиди хосиятҳои лантанидҳо имкон дод, ки қонуниятҳои тағйирёбии онҳо вобаста аз хусусияти лантанидҳо (расми 6) муқаррар карда шавад. Бо баланд шудани рақами тартибии лантанидҳо бузургиро низ афзуда, хосияти душвори зухуроти «тетрад-эффект» доранд. Қонуниятҳои қачхатта хусусиятҳои тағйирёбии сохтори электрони лантанидҳоро инъикос мекунанд ва ба зергурӯҳҳои серий ва иттрий тақсим мешаванд. Барои ҳастаҳои La, Gd ва Lu, ки сохтори электрони наздик доранд –  $6s^25d^14f^0$ ,  $6s^25d^14f^7$ ,  $6s^25d^14f^{14}$ , мутаносибан, қонуниятҳои хосияти хаттӣ доранд. Дар хосиятҳои ҳастаҳои дигар лантанидҳо таъсири мутақобилаи спин-орбиталӣ бартарӣ доранд. Ҳастаҳои Eu ва Yb аз қонунияти умумӣ ба сабаби пуркунии қисмӣ ( $6s^24f^7$ ) ва пурраи ( $6s^24f^{14}$ ) 4f-орбиталҳои онон бо электронҳо берун меафтанд, мутаносибан.



**Расми 6** - Графики вобастагии ҳарорати гудозиш аз рақами тартибии (N) лантанидҳо: Δ-адабиёт; •- ҳисоб.

**Ҷадвали 10** - Муодилаи қонунияти тағйирёбии таъсиротҳои термохимиявии лантанидҳо аз рақами тартибии онҳо

Ln	Функсия	Намуди муодила	R <sup>2*</sup>	
Ln	T <sub>гуд.</sub> , К	(а)	$y = -7x^3 + 1262x^2 - 75750x + 2E+06$	0.8969
		(б)	$y = 49.078x - 1559.9$	0.9982
Ln	T <sub>ҷуш.</sub> , К	(а)	$y = 24.214x^2 - 2955.4x + 93510$	0.9999
		(б)	$y = 56.361x^2 - 7602.4x + 259246$	1.0000
Ln	ΔH <sup>0</sup> <sub>298,гуд.</sub>	(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	ΔH <sup>0</sup> <sub>T,бух.</sub>	(а)	$y = 4.7714x^2 - 582.09x + 18108$	0.9998
		(б)	$y = 7.0543x^2 - 950.77x + 32352$	0.9999

Эзоҳ: Ln- лантанидҳо (а) – серий; (б) – иттрий; R<sup>2</sup> – дараҷаи дурустӣ; x – рақами тартибии металл; y – хусусияти Ln.

Моделикунони математики қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термохимиявии лантанидҳо бо барномаи стандартии Microsoft Excel гузаронида шуд. Коркарди натиҷаҳои математикӣ барои зергурӯҳҳои серий ва иттрии лантанидҳо алоҳида гузаронида шуд. Муодилаҳои онҳо дар ҷадвали 10 оварда шудаанд. Ҳангоми ҳисобкунӣ аҳамияти хусусиятҳои термохимиявӣ барои ИМ европий ва иттербий ба инобат гирифта нашуданд.

### Муайянкунӣ ва/ё аниқкунии таъсиротҳои ҳароратӣ ва термодинамикии интерметаллидҳои системаҳои Ln- Sb

Бузургиҳои адабиётӣ ва муайяншудаи ҳарорати гудозиши ИМ системаҳои Ln – Sb бо усули нимэмпирикӣ дар ҷадвали 11 қайд шудаанд.

**Ҷадвали 11** - Ҳарорати гудохташавии ИМ системаҳои Ln - Sb:  
а – адабиёт; б – ҳисоб (P -1)

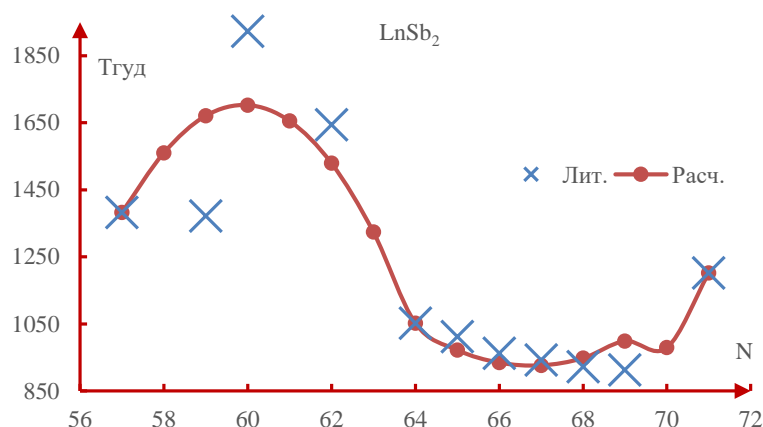
Ln	LnSb <sub>2</sub>		LnSb		Ln <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>		Ln <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>		Ln <sub>2</sub> Sb	
	(a)	P-1	(a)	P-1	(a)	P-1	(a)	P-1	(a)	P-1
La	1382	1382	1812 1785 2354	2353*	2063	2063	-	1983*	1698 1643	1698
Ce	-	1560	2531 2095	2384	1784	2078	-	1979	-	1754
Pr	1372	1671	2442	2403	2109	2089	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

Таъсиротҳои термохимиявии набудаи (ҳарорати гудохташавӣ ва энталпияи гудохташавӣ) ИМ-и лантан (La)\*, гадолиний (Gd)\* ва лютетсий (Lu)\* - ро мо бо усули ҳисобкунии муқоисавии Карапетянс М.Х. ва фарқиятҳои Киреев В.А. муайян

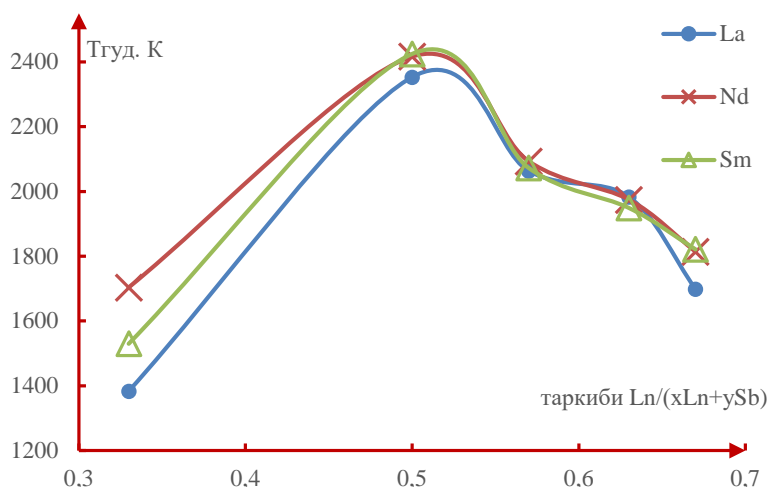
намудем. Ин қиматҳо базисӣ барои гузаронидани таҳлили системавии таъсиротҳои ИМ – и системаҳои Ln -Sb қатори лантанидҳо бо усули нимэмпирикӣ (P-1) мебошанд. Аз рӯи ҳарорати гудохташавӣ энталпияи гудохташавии ИМ – и системаҳо бо истифодаи муодилаи Баянова А.П. (P-2) муайян ва/ё аниқ карда шуданд. Энталпияи гудохташавии ИМ ҳамчунин бо усули нимэмпирикии Н.С. Полуэктов (p-1) ҳисоб карда шудааст.

### Таҳлили системавӣ ва моделикунонии математикии қонуниятҳои тағйирёбии ҳарорати гудохташавии ИМ – и системаи Ln - Sb

Маълумотҳои ҳосилшуда дар бораи  $T_{гуд}$  ИМ – и системаи Ln-Sb (ҷадвали 11) имкон доданд, ки таҳлили системавии маълумотҳо гузаронида шавад, қонуният ва модели математикии (ҷадвали 12) тағйирёбии таъсироти додашудаи ИМ вобаста аз хусусияти лантанидҳо (расми 7) ва аз таркиби онҳо (расми 8) муқаррар карда шаванд.



Расми 7 - Графикҳои вобастагии  $T_{гуд}$  ИМ таркиби  $LnSb_2$  аз хусусияти Ln (N):  
 $\times$  - адабиёт;  $\bullet$  - ҳисобкунӣ.



Расми 8 - Графикҳои қонуниятҳои тағйирёбии  $T_{гуд}$  ИМ – и системаи Ln – Sb вобаста аз таркиби онҳо.

**Чадвали 12** - Муодилаи вобастагии тағйироти ҳарорати гудохташавии (y) ИМ – и системаҳои Ln - Sb аз рақами тартибии (x) лантанидҳо

ИМ		Намуди муодила $y=f(x)$		ИМ		Намуди муодила $y=f(x)$	
Ln <sub>2</sub> Sb	а	$-7.1053x^2 + 869.76x - 24792$		LnSb	а	$-3.536x^2 + 434.74x - 10938$	
	б	$-0.6272x^2 + 88.759x - 1340.1$			б	$3.4381x^2 - 457x + 17570$	
Ln <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>	а	$-1.7294x^2 + 199.61x - 3777.9$		LnSb <sub>2</sub>	а	$15.883x^2 - 2122.5x + 71830$	
	б	$-4.5333x^2 + 602x - 18048$			б	$-38.395x^2 + 4599.1x - 136024$	
Ln <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	а	$-3.8501x^2 + 460.35x - 11669$					
	б	$-5.1429x^2 + 688.57x - 20981$					

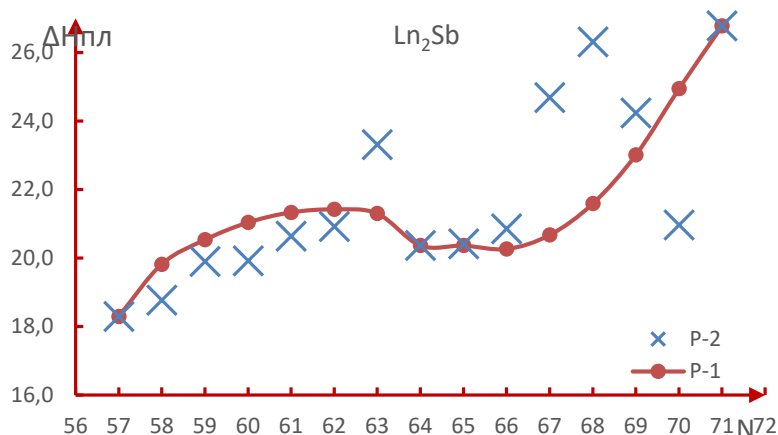
Эзоҳ: (а) – серий; (б) – иттрий;  $R^2 = (0.98-1.0)$ .

**Таҳлили системавӣ ва моделикунонии математикии қонуниятҳои тағйирёбии энталпияи гудохташавии ИМ – и системаҳои Ln - Sb**

Бузургҳои ( $\Delta H_{\text{гуд.,т.,кЧ/мол-ҳастаҳо}}$ ) ИМ (чадвали 13) имкон доданд, ки қонуниятҳои тағйирёбии онҳо вобаста аз хусусияти Ln (расми 9), аз таркиби ИМ (расми 10) ва моделикунонии математикии онҳо (чадвали 14) муқаррар карда шаванд.

**Чадвали 13** - Қимати энталпияи гудохташавии ИМ системаҳои Ln-Sb

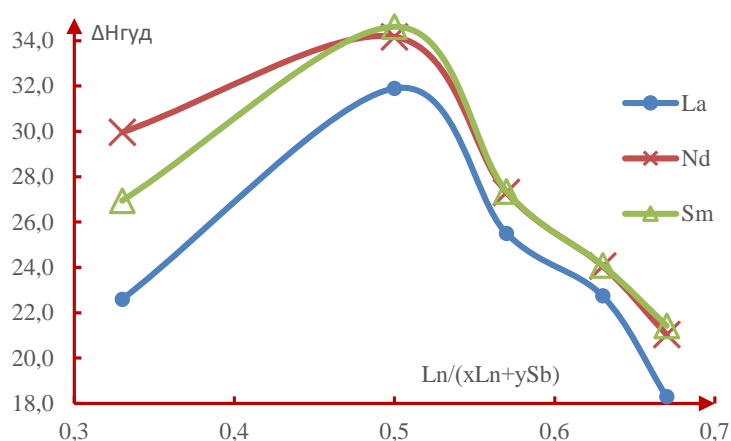
Ln	LnSb <sub>2</sub>		LnSb		Ln <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>		Ln <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>		Ln <sub>2</sub> Sb	
	P-2 Б	P-1 П	P-2 Б	P-1 П	P-2 Б	P-1 П	P-2 Б	P-1 П	P-2 Б	P-1 П
La	23.61	23.61	32.80	32.70	25.69	26.69	23.74	23.74	19.29	19.29
Ce	25.38	26.62	33.27	34.28	25.55	27.56	23.56	24.57	19.77	20.82
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



**Расми 9** - Графикаи қонунияти тағйирёбии энталпияи гудохташавии ИМ  $\text{Ln}_2\text{Sb}$  вобаста аз хусусияти лантанидҳо (N): × - ҳисоби 2; • - ҳисоби 1.

**Ҷадвали 14** - Муодилаи вобастагии тағйирёбии энталпияи гудохташавии ИМ – и системаҳои Ln - Sb аз рақами тартибии лантанидҳо

ИМ	Намуди муодила $y=f(x)$	ИМ	Намуди муодила $y=f(x)$
$\text{Ln}_2\text{Sb}$	a = $-0.1584x^2 + 19.44x - 575.05$	$\text{LnSb}$	a = $-0.1221x^2 + 15.034x - 428.3$
	б = $0.2018x^2 - 26.348x + 880.035$		б = $0.259x^2 - 33.981x + 1147.8$
$\text{Ln}_5\text{Sb}_3$	a = $-0.0944x^2 + 11.485x - 325.05$	$\text{LnSb}_2$	a = $-0.7929x^2 + 95.223x - 2829.1$
	б = $0.1031x^2 - 13.204x + 446.2$		б = $0.4512x^2 - 60.258x + 2026.2$
$\text{Ln}_4\text{Sb}_3$	a = $-0.1251x^2 + 15.228x - 436.1$		
	б = $0.0882x^2 - 11.164x + 379.53$		



**Расми 14** - Графикаи қонуниятҳои тағйирёбии  $\Delta H_{\text{гуд}}$  ИМ системаҳои Ln - Sb вобаста аз таркиби онҳо

Аз расмҳои 8-10 ва чадвалҳои мувофиқ бармеояд, ки дар қатори интерметаллидҳои ҳосилшаванда, ки таркиби зерин доранд  $\text{LnSb}_2 \rightarrow \text{LnSb} \rightarrow \text{Ln}_4\text{Sb}_3 \rightarrow \text{Ln}_5\text{Sb}_3 \rightarrow \text{Ln}_2\text{Sb}$  бо зиёд шудани миқдори лантанид дар таркиби ИМ таъсиротҳои онҳо ҳарорат ва энталпияи ғудохташавӣ бо таври кулӣ зиёд мешаванд. ИМ эквипотенциалӣ дорои устувории ҳароратӣ ва термодинамикӣ мебошад. Ҳангоми аз 50%-и вазнӣ зиёд шудани миқдори лантанид дар ИМ бузургии таъсироти онҳо кам мешаванд. Дар фосилаи аз 57.14 %-и вазнӣ то 62.50 %-и вазнӣ лантанидҳо дар таркиби ИМ (барои таркибашон  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3 \rightarrow \text{Ln}_5\text{Sb}_3$ ) пастшавии бузургиҳои таъсиротӣ суст мешаванд. Таъсири лантанидҳо ба қонуниятҳои тағйирёбии хосиятҳои ИМ хусусан бараъло мушоҳида мешавад, яъне ҳангоми кам будани миқдори он дар таркиби интерметаллидҳо.

## ХУЛОСАҲО

1. Шароити оптималии ҳосил кардан ва тавлиди монокристалли  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  ва маҳлулҳои саҳти он намуди  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $x=0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9$  ва  $\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}$  ва  $\text{Sm}$ ) бо усули флукс муайян карда шуданд. Маҳлулҳои саҳт ва ҳампайвастагии  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  ба фазаи Зинтл тааллуқ доранд ва барои тавсифи онҳо метавон формализми Зинтлро истифода бурд.
2. Ҳамаи маҳлулҳои саҳти синтезшудаи системаҳои  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}$  ва  $\text{Sm}$ ) соҳтори тетрагоналии намуди  $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$  доранд. Бо тағйирёбии нишондиҳандаҳои панҷараҳои кристаллӣ муайян карда шуд, ки лантанидҳо ба соҳтори кристаллии  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  бештар бо доштани илова дар фосилаи  $x=0.44-0.5$  дохил мешаванд, яъне бо иваз намудани иттербий.
3. Таъсиротҳои муҳими функционалии хӯлаҳои системаҳои  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}$  ва  $\text{Sm}$ ) муайян карда шуданд. Ҳамаи кристаллҳои ҳосилшуда бо таъзияшавӣ ғудохта мешаванд. Ҳарорати ғудохташавии маҳлулҳои саҳт аз хусусияти илова кам вобастагӣ доранд, бо афзудани миқдор илова ба таври симбатӣ баланд шуда, дар  $x \approx 0.5$  шикаста мешаванд. Аз рӯи зарби васеъшавии гармии намунаҳо қимати ҳарорати Дебайи онҳо ҳисоб карда шуд.
4. Кинетикаи раванди оксидшавии маҳлулҳои саҳти системаҳои  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}$  ва  $\text{Sm}$ ) ба қонуни параболикӣ тобеъ мебошанд. Афзоиши энергияи фаъолшавӣ ва камшавии суръати оксидшавии намунаҳо бо афзудани миқдори илова дар маҳлулҳо мушоҳида мешаванд.
5. Муқаррар шуд, ки энталпияи ҳалшавии  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  нисбат ба  $\text{YbMnSb}_{11}$  камтар аст. Ҳангоми  $x=0.5$  будан, дуршавӣ аз қонуниятҳои умумии тағйирёбии таъсироти додашуда мушоҳида мешавад.
6. Маълумоти пурра оиди таъсиротҳои ҳароратӣ ва термодинамикии лантанидҳо, интерметаллидҳои системаҳои  $\text{Ln}-\text{Sb}$  имконият дод, ки қонуниятҳои тағйирёбии онҳо вобаста аз хусусияти лантанидҳо ва таркиби интерметаллидҳо мураккаб ва

- бо зухуроти “тетрад эффект” мегузаранд. Таъсири хусусияти лантанидҳо ба хосияти интерметаллидҳо ҳангоми миқдори ками онҳо махсусан мушоҳида мегардад. Интерметаллидҳои таркибашон экваторӣ устувории зиёд доранд.
7. Моделҳои математикии тартибдошудаи қонуниятҳои тағйирёбии таъсиротҳои термохимиявӣ ба интиҳоби илман асосноки шароитҳо ва эҷоди хӯлаҳои саҳти бо лантанидҳо воядоршуда бо хосиятҳои “пешакӣ” додашуда ва “барномарезишуда” имкон медиҳанд.

## **РҶҶҲАТИ ИНТИШОРОТ ДОИР БА МАВЗҶИ РИСОЛАИ ИЛМӢ**

*Мақолаҳои, ки дар маҷаллаҳои тавсиянамудаи ҚОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон нашр шудаанд:*

1. Махмудов, Ф.А. Термические характеристики интерметаллидов систем сурьма – лантаноиды и сурьма – марганец – лантаноиды / Ф.А. Махмудов, **М.А. Бадалова**, М.Н. Абдусалёмова, Р.А. Джалилов, А. Бадалов // Известия АН Республики Таджикистан, отд. физ., мат, хим., геол. и техн. наук. - 2014. - №2 (155). - С. 54-57.
2. Абдусалёмова, М.Н. Синтез и исследование свойств соединения  $YbMn_2Sb_2$  / М.Н. Абдусалёмова, Х.Б. Кабгов, Ф.А. Махмудов, **М.А. Бадалова** // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. - Т.58. - №10. - С. 936-939.
3. Абдусалёмова, М.Н. Термические характеристики твёрдых растворов  $Yb_{14-x}Pr_xMnSb_{11}$  / М.Н. Абдусалёмова, 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. Абдусалёмова, 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. Абдусалёмова, С.Т. Рустамов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2016. - Т. 59. -№11-12. - С. 514-518.
6. Абдусалёмова, М.Н. Исследование некоторых физико-химических свойств твёрдых растворов типа  $Yb_{14-x}Nd_xMnSb_{11}$  / М.Н. Абдусалёмова, Х.Б. Кабгов, Ф.А. Махмудов, **М.А. Бадалова** // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2017. - Т. 60. - №7-8. - С. 342-348.

*Мақолаҳои дар маводҳои конференсиҳо нашршуда:*

7. **Бадалова, М.А.** Температура и энтальпия плавления интерметаллидов систем сурьма – лантаноиды состава  $Sb_3Ln_4$  / М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалёмова, Ш.Т. Умедов, М. Чаманова // Сборник материалов международной научно-практической конференции, посвященной 1150 летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. Институт химии АН РТ. – Душанбе. - 2015. - С. 113-114.
8. **Бадалова, М.А.** Энтальпия образования интерметаллидов системы сурьма-лантаноиды / М.А. Бадалова, М. Чаманова, Ф.А. Махмудов, М.Н. Абдусалёмова

- // Сборник тезисов, докладов научной конференции. «Актуальные проблемы современной науки». - Филиал НИТУ в г. Душанбе «МИСиС». – 2015. - С. 36-37.
9. **Бадалова, М.А.** Закономерности в изменениях температуры плавления и энтальпии образования интерметаллидов состава  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  (Ln – лантаноиды) / М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалымова, М. Чаманова, А. Бадалов // Сборник материалов XII Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан», посвященной 55-летию член-корреспондента АН РТ Куканиева М.Д.. Институт химии АН Республики Таджикистан. - Душанбе. - 2015. - С. 136-139.
  10. **Бадалова, М.А.** Системный анализ температуры и энтальпии плавления интерметаллидов систем сурьма - лантаноиды составов  $\text{SbLn}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Ln}$  / М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалымова, М. Чаманова, Э.С. Додхоев, А. Бадалов // Сборник материалов XII Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан», посвященной 55-летию член-корреспондента АН РТ Куканиева М.Д.. Институт химии АН Республики Таджикистан. – Душанбе. - 2015. - С. 150-152.
  11. Abdusalyamova, M.N. Some thermal properties of  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  and its solid solutions with samarium  $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{MnSb}_{11}$  type / M.N. Abdusalyamova, Susan M. Kauzlarich, **М.А. Badalova** // SMS KOREA 2016 - Smart Materials and Surfaces International Conference & Exhibition.
  12. **Бадалова, М.А.** Термодинамические характеристики интерметаллидов эквимольного состава  $\text{LnSb}$  (Ln – лантаноиды) / М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалымова., Э.С. Додхоев, А. Бадалов // Материалы республиканской научно-практической конференции, посвященной 10-летию ГМИТ, Чкаловск. - 2016. - С. 15, 16.
  13. **Бадалова, М.А.** Закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов систем сурьма – лантаноиды / М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалымова, С.А. Гадоев, С.Т. Рустамов // Материалы VIII-й международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования», посвященной 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан и 60-летию ТГУ им. акад. М.С. Осими. - 2016. – С. 120-123.
  14. **Бадалова, М.А.** Системный анализ термохимических характеристик интерметаллидов систем лантаноиды – сурьма / М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалымова, Ш.Т. Умедов // Сборник материалов. XIII Нумановские чтения. Достижения химической науки за 25 лет государственной независимой РТ и 70-летию Института химии АН РТ. Душанбе. - 2016. - С. 176-180.
  15. Абдусалымова, М.Н. Синтез, рост монокристаллов и новых фаз Цинтля на основе антимоидов редкоземельных металлов / М.Н. Абдусалымова, С.М. Каузларич, **М.А. Бадалова** // Сборник материалов XIII Нумановские чтения. Достижения химической



- науки за 25 лет государственной независимости РТ и 70-летию Института химии АН РТ. Душанбе. - 2016. - С. 60-63.
16. Абдусаллямова, М.Н. Синтез и исследование термических свойств  $Yb_{14-x}Gd_xMnSb_{11}$  / М.Н. Абдусаллямова, Ф.А. Махмудов, **М.А. Бадалова** // Сборник материалов XIII Нумановские чтения. Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости РТ и 70-летию Института химии АН РТ. Душанбе. - 2016. – С. 57-60.
17. **Бадалова, М.А.** Моделирование закономерности изменения термодинамических свойств интерметаллидов систем сурьма-лантаноиды/ М.А. Бадалова, А.Д. Ибрагимов, М.С. Исломов, Б.С. Аминов, Ш.Т. Умедов // Материалы II научной конференции студентов, и аспирантов «Таджикская наука – ведущий фактор развития общества». - Ч.2. - 2017. – С. 219-222.
18. Абдусаллямова, М.Н. Закономерности в изменениях температуры и энтальпии плавления интерметаллических соединений систем сурьма-лантаноиды/ М.Н. Абдусаллямова, Ш.Т. Умедов, Тсюан Тсзинчжи, **М.А. Бадалова** // Сборник материалов XIV Нумановские чтения. Вклад молодых ученых в развитие химической науки посвященные «Году молодежи». – Душанбе. - 2017. – С. 98-101.
19. Абдусаллямова, М.Н. Методы синтеза порошков новых фаз Цинтля / М.Н. Абдусаллямова, Ф.А. Махмудов, **М.А. Бадалова** // Сборник материалов международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан». - Душанбе. – 2018 - С. 59-62.

## АННОТАТСИЯ

ба диссертатсияи Бадалова Мамлакат Абдулхайровна  
«Ҳосил кардан, хосиятҳои физикӣ-химиявии интерметаллидҳои  
системаҳои Ln - Sb, Yb<sub>14-x</sub>Ln<sub>x</sub>MnSb<sub>11</sub> (Ln – La, Nd ва Sm) ва  
моделикунони қонуниятҳои тағйирёбии онҳо», барои дарёфти дараҷаи  
илмии номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси  
**05.02.01 - маводшиносӣ (дар электротехника)**

*Диссертатсия* ба таҳияи усулҳои оптималии дарёфти маводи нави термоэлектрикии фазаи Зинтли системаҳои Yb<sub>14</sub>MnSb<sub>11</sub> ва маҳлули саҳти онҳо Yb<sub>14-x</sub>Ln<sub>x</sub> MnSb<sub>11</sub> (Ln - La, Nd ва Sm; x = 0.1-0.9) бахшида шудааст. Монокристаллҳои бо усули флакс тавлидшуда сохтори тетрагоналӣ доранд. Нишондиҳандаҳои панҷараҳои кристаллӣ, ки аз таркибашон вобастаанд бо усули микрондӣ муайян шудаанд. Дар x = 0.5, илова ба панҷараи кристаллии хӯлаҳо ворид мешавад. Раванди гудозиши ҳамаи 20 намуди хӯлаҳо бо таҷзия гузашта, вобаста аз ҳарорати гудозиш, зареби аз гармӣ васеъшавӣ ва ҳарорати Дебайи муайян карда шудаанд.

Дар асоси қачхатҳои кинетикии раванди оксидшавии хӯлаҳо, ки бо усули термогравиметрӣ муайян шудаанд, бо меъёри зиёдкунии миқдори иловаҳо дар маҳлулҳои саҳт, зиёдшавии энергияи ғаёл ва камшавии суръати оксидшавии намунаҳои хӯлаҳо мушоҳида мешаванд.

Бо усули калориметрӣ гармии ҳалшавии намунаҳо муайян шудаанд, ки ҳангоми x=0,5 ба қонунияти умумии тағйирёбии онҳо вобаста аз миқдори илова риоя намекунад

Бо усулҳои полуэмпирикӣ ва ҳисобкунӣ хосиятҳои термохимиявӣ – ҳарорати гудозиш ва ҷӯшиш, энталпияи гудозиш ва бухоршавии лантанидҳо, ки баъдтар барои муайян кардани хусусиятҳои шабеҳи интерметаллидҳои системаи лантанидҳо – сурма истифода шуданд, муайян ва ё аниқ карда шуданд. Қонунҳои тағйирёбии онҳо вобаста ба хусусияти табиӣ лантанидҳо бо зухуроти «тетрад-эффekt» муайян карда шуданд. Хусусиятҳои қонуният барои лантанидҳои зергурӯҳҳои серий ва иттрий гуногунанд. Ба хосиятҳои умумии риоя накардани европий ва иттербия аз сохтори электронӣ вобастагӣ дорад. Моделҳои математикии ин қонуниятҳо аз рӯи зергурӯҳҳои лантанидҳо тартиб дода шуданд. Интерметаллидҳои таркибашон LnSb ба ҳарорат ва термодинамикӣ устуворанд.

Дар асоси маълумотҳои ҳосилшуда имконият пайдо шуд, ки таъсиротҳои ҳарорат ва термодинамикии интерметаллидҳои системаҳои лантаноидҳо – сурма, қонуниятҳои тағйирёбии онҳо вобаста аз хусусияти лантанидҳо ва таркиби онҳо муайян карда шаванд. Инчунин модели математикии ин қонуниятҳо тартиб дода шуданд.

**Калимаҳои калидӣ:** лантанидҳо, сурма, хӯлаҳои фазаи Зинтл, таъсиротҳои термоэлектрикӣ ва термохимиявӣ, оксидшавӣ, хусусият ва таркиби интерметаллид, модели математикӣ.

## АННОТАЦИЯ

к диссертации Бадаловой Мамлакат Абдулхайровны  
«Получение, физико-химические свойства интерметаллидов систем  
 $\text{Ln} - \text{Sb}$ ,  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $\text{Ln} - \text{La}$ ,  $\text{Nd}$  и  $\text{Sm}$ ) и моделирование  
закономерности их изменения», представленной на соискание учёной степени  
кандидата технических наук по специальности  
05.02.01 - материаловедение (в электротехнике)

*Диссертационная работа* посвящена разработке оптимальных способов получения новых термоэлектрических материалов фаз Цинтля систем  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и его твердых растворов  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ , где  $\text{Ln} - \text{La}$ ,  $\text{Nd}$  и  $\text{Sm}$ ;  $x=0,1-0,9$ . Выращенные флакс-методом монокристаллы имеют тетрагональную структуру. Параметры решетки зависят от состава, который установлен микрондовым методом. При  $x=0,5$  добавка входит в кристаллическую решётку монокристалла. Процесс плавления всех 20 сплавов протекает с разложением, определены их температуры плавления, коэффициенты термического расширения и температуры Дебая.

По кинетическим кривым процесса окисления сплавов, полученным методом термогравиметрии установлено, что по мере повышения содержания допанта в твёрдых растворах наблюдается рост энергии активации и уменьшение скорости окисления образцов сплавов.

Энтальпия растворения полученных объектов определена методом калориметрии. Установлено, что при  $x=0,5$  наблюдается отклонение от общей закономерности изменения энтальпии растворения сплавов в зависимости от содержания добавки.

Полуэмпирическими и расчётными методами определены и/или уточнены характеристики – температура плавления и кипения, энтальпия плавления и испарения лантанидов, которые впоследствии использованы для определения аналогичных характеристик интерметаллидов систем лантаниды - сурьма. Закономерность их изменения в зависимости от природы лантанидов протекают с проявлением «тетрад-эффект». Характер закономерностей, в основном, разный в цериевой и иттриевой подгруппах лантанидов. Отклонение свойств европия и иттербия от закономерностей обусловлено электронным строением. Составлены математические модели закономерностей по подгруппам лантанидов. Термически и термодинамически устойчивым интерметаллидом является состав  $\text{LnSb}$ .

Полученные сведения позволили определить термические и термодинамические характеристики интерметаллидов систем лантаниды – сурьма, установить особенности закономерностей их изменения в зависимости от природы лантанидов и их состава, а также составить их математические модели.

**Ключевые слова:** лантаниды, сурьма, сплавы фаз Цинтля, термоэлектрические и термохимические характеристики, окисления, природа и состав интерметаллидов, математические модели.

## ANNOTATION

**on the dissertation of Badalova Mamlakat Abdulkhayrovna  
"Production, physicochemical properties of intermetallic compounds of  
Ln - Sb,  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  (Ln - La, Nd and Sm) systems and modeling  
of their change regularity" submitted to the competition of  
scientist's degree of candidate of technical sciences in the specialty  
05.02.01 - materials science (in electrical engineering)**

The dissertation is initiated to the development of optimal methods for obtaining new thermoelectric materials of the Zintl phases of the  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  systems and its  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  solid solutions, where Ln is La, Nd and Sm;  $x = 0.1-0.9$ . The single-crystals have a tetragonal structure and lattice parameters depend on the composition. In case when  $x = 0.5$ , the additive enters to the crystal lattice. The melting process of all obtained 20 alloys proceeds with decomposition; melting points, thermal expansion coefficients and Debye temperatures of them are determined.

Process of oxidation of alloys with increasing content of dopant in solid solutions is observed an increase in the activation energy and decrease in the rate of oxidation of samples.

It was established that at  $x = 0.5$ , a deviation from the general regularity of the change in the enthalpy of dissolution of the alloys from the content of the dopant is observed. Thermochemical characteristics, such as melting and boiling points, enthalpy of melting and evaporation of lanthanides, which were subsequently used to determine similar characteristics of the intermetallides of the lanthanides-antimony systems, were determined and/or refined by semi-empirical and calculation methods. The regularities of their change depending on the nature of the lanthanides with the manifestation of the "tetrad-effect" are established. The nature of the regularities is mainly different in the cerium and yttrium subgroups of the lanthanides. The deviation of the properties of europium and ytterbium from the general laws is due to their electronic structure. Mathematical models of regularities for lanthanide subgroups have been compiled. The thermally and thermodynamically stable intermetallides is the LnSb composition.

To determine the thermal and thermodynamic characteristics of lanthanide intermetallic compounds –antimony, to establish peculiarities of patterns of their change depending on the nature of lanthanides as well as their composition, and also to compose their mathematical models.

**Keywords:** lanthanides, antimony, alloys of Zintl phases, thermoelectric and thermochemical characteristics, oxidation, nature and composition of intermetallic compounds, mathematical models.