

УДК: 546.65:669.018



**БАДАЛОВА Мамлакат Абдулхайровна**

**ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ  
 $\text{Ln} - \text{Sb}$ ,  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $\text{Ln} - \text{La}$ ,  $\text{Nd}$  и  $\text{Sm}$ )  
И МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
ИХ ИЗМЕНЕНИЯ**

05.02.01 – материаловедение (в электротехнике)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

**Душанбе – 2019**

Работа выполнена в лаборатории геохимии и аналитической химии Института химии имени В. И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан

**Научный руководитель:** доктор химических наук, заслуженный деятель науки и техники Республики Таджикистан  
**Абдусалямова Махсуда Негматуллаевна**

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук, доцент кафедры «Газотеплоснабжение, вентиляция и теплоэнергетика» Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими  
**Зарипова Мохира Абдусаломовна**

кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Физико-технического института им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан  
**Сафаров Амиршо Гоибович**

**Ведущая организация:** кафедра «Общетехнические дисциплины и машиноведение» Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни.

Защита состоится 24 апреля 2019 года в 9<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 6D.КОА-007 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни 299/2.

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

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан [www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

**Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук, доцент**



**Обидов З.Р.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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.

**Цель и задачи 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  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  (Ln-La, Nd и Sm), определение состава и их 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 получения и выращивания кристаллов сплавов 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  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ ;
- термохимические характеристики лантанидов и интерметаллидов 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), которые кристаллизуются в тетрагональной структуре, определены параметры решетки. Установлено, что в кристаллическую структуру  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  входит только  $x \approx 0.4 - 0.50$  допанта.
2. Особенности процесса плавления кристаллов систем  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  и температуры 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 термохимические 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. Полученные сведения расширяют понятия 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, криогенным бескомпрессорным охлаждением. В лаборатории Jet Propulsion laboratory проводятся исследования полученных материалов для применения их в электрических генераторах (Калифорнийский университет, Дэвис, США).

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

Математические модели закономерности изменения термохимических характеристик сплавов создают основу по разработке системы получения материалов с заданными, «запрограммированными» свойствами.

**Степень разработанности работы.** Большой вклад в получение, изучение строения и свойств фаз Цинтля внесли учёные E. Zintl, A. Borseese, 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. Коуама, Г.А. Бандуркин, Е.Ф. Джурицкий, И.В. Тананаев, А.В. Шевельков и др.

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 сплав  $Yb_{14}MnSb_{11}$  и сплавы систем  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  ( $Ln - La, Nd$  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 флаксом - методом. В качестве высокотемпературного растворителя использовано олово. Термический анализ кристаллов проведен на установке высокотемпературного термического анализа с высокой скоростью нагрева.

Процесс записи кривых нагревания сопровождается визуальным наблюдением за поведением образца, с фиксацией моментов поверхностного изменения состояния, процессов его плавления и испарения. Методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой определено количество и состав конденсат пара.

Две методики термического анализа использованы для получения данных Т-х диаграмм - съемка в режиме сохранения стабильности состава до полного плавления, либо съемка до полного плавления с контролем реального состава, образующегося по достижению этой температуры.

Кинетика процесса окисления объектов изучена методом термогравиметрии, который основывается на непрерывном взвешивании образцов.

Калориметрические исследования проведены в калориметре растворения с изотермической оболочкой.

Исследование процесса термического расширения компактных образцов проведено на индикаторном dilatометре, разработанном сотрудниками Московского института стали и сплавов (МИСиС).

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

Количественный состав кристаллов размером  $\geq 1 \times 1 \times 1$  мм<sup>2</sup> выполнен микрозондовым анализом на приборе JXA -8100, JEOL (Japan).

Системный анализ термохимических характеристик объектов проведён полуэмпирическим методом Полуэктова Н.С. 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 работы широко обсуждены на различных конференциях и опубликованы в рецензируемых журналах.

**Личный вклад автора** состоит в сборе литературных сведений по теме диссертации, подготовке и проведении экспериментов, применении расчётных методов, обработке, анализе и обобщении полученных экспериментальных и расчётных результатов, разработке математической модели установленных закономерностей изменения характеристик объектов, а также их публикации.

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

*международных:* науч.-прак. конф., посвящ. 1150 летию персидско-тадж. учёного-энциклопедиста Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази, Душанбе, Институт химии АН РТ, 2015; Smart Materials and Surfaces International Conference & Exhibition, March 23- 25, 2016, Incheon – Korea; «Перспективы использования материалов устойчивым 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 Нумановское чтение, посвящ. 55-летию чл.-корр. АН РТ Куканиева М.Д., ИХ АН Республики Таджикистан, 25 .11.2015; конф., посвящ. 10-лет. 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.-пр. конфр. «Таджикская наука – ведущий фактор развития общества», Душанбе, ТТУ, 26-27

04.2017; «Перспективы использования материалов устойчивым 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 диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы, включающего 152 наименования, изложена на 134 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 76 рисунками, 23 таблицами и приложениями.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, степень её разработанности, сформулированы цели и задачи работы. Раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; выносимые на защиту основные положения; проведена оценка степени достоверности, приведены результаты апробации и публикации материалов.

**В главе 1** проведен анализ литературных сведений по диаграммам состояний систем Ln-Sb, где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Yb. Указаны число и состав образующихся в системах ИМ. Приведены сведения об электронном строении атомов и их влиянии на термо - и кристаллохимические характеристики ИМ. Указаны особенности строения и состава фаз Цинтля в двойных и тройных металлических системах. Рассмотрены особенности термоэлектрического явления и материалов. Сделано заключение по обзору и представлены задачи настоящей диссертационной работы.

**Во второй главе** приведены сведения о применённых в работе экспериментальных и расчётных методах. Монокристаллы  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и сплавы систем  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  (Ln - La, Nd и Sm) получены флукс - методом, используя металлическое олово как высокотемпературный растворитель. Приведены сведения о методе термического анализа, термогравиметрии, калориметрии растворения и дилатометрии – для измерения термического расширения образцов. Описаны методы РСА (ДРОН-VM) и микронзондового анализатора (JXA -8100, JEOL, Japan) и основы полуэмпирических и расчётных методов определения характеристик лантанидов и металлических систем.

**Получение, выращивание и состав монокристаллов  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ , его твёрдых растворов систем  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}\text{Sn}_{86}$ , (Ln – La, Nd и Sm)**

Фаза Цинтля  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  получена из определённой смеси Yb, Mn и Sb. Сероуглеродная тигель, заправленной смесью, помещенная в кварцевой ампуле, нагрета в инертной среде. Скорость нагрева печи составляла порядка 10-20°C/мин.

Термохимический ход процесса взаимодействия компонентов системы контролирован методом дифференциально-термическим анализом (ДТА). Во всех изученных системах процесс начинается при 570°C с большим экзоэффектом. По завершении экзоэффекта температура в печи повышалась свыше 650 и до 1000°C. После выдержки в течение одного часа и охлаждения печи до комнатной температуры, полученный сплав был анализирован.

Монокристаллы получены флакс-методом. Высокотемпературным растворителем было олово. Состав шихты  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}\text{Sn}_{86}$ , (Ln–La, Nd и Sm). Ход процесса контролирован методом ДТА.

Для измерения термического расширения компактные образцы получены уплотнением порошка под давлением, равным  $P=147 \cdot 10^5$  Па и спеканием его при температуре  $0.7 \cdot T_{пл}$  образцов в атмосфере аргона. Для измерения термоэлектрических свойств уплотнение порошков произведено в одноосевом горячем прессе при помощи графитовых дисков с высокой плотностью. Прессование образцов производилось при температурах между 1000 и 1200°C и давлениях между  $50 \cdot 10^5$  Па и  $150 \cdot 10^5$  Па.

**Таблице 1** - Состав сплавов  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  и примесных фаз, параметры решетки

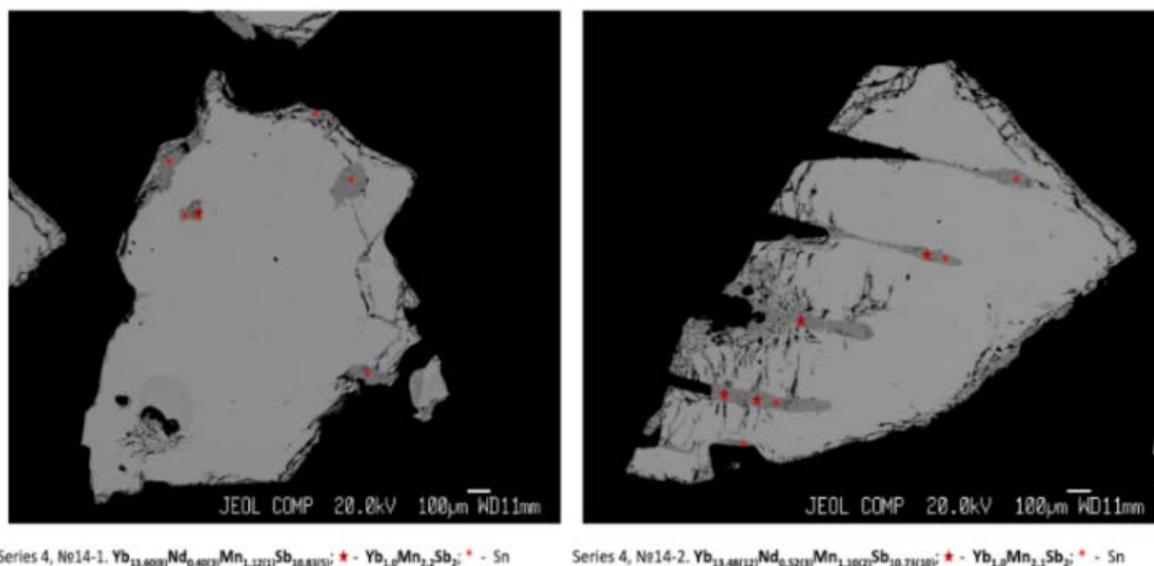
Ln	x	Опыты	полученный состав	Состав примесных фаз	Параметры решетки, Å
La	0.1	15	$\text{Yb}_{14.12}\text{La}_{0.06}\text{Mn}_{1.13}\text{Sb}_{11}$ $\text{Yb}_{14.17}\text{La}_{0.06}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{11}$	$\text{Yb}_{1.0}\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_{2.0} + \text{Sn}$	$a=16.632$ ; $c=22.009$
	0.3	17	$\text{Yb}_{14.07}\text{La}_{0.18}\text{Mn}_{1.14}\text{Sb}_{11}$ $\text{Yb}_{14.17}\text{La}_{0.13}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{11}$	$\text{YbMn}_{2.1}\text{Sb}_2$ , Sn $\text{Yb}_{14}\text{La}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Sn}_{11}$	$a=16.635$ ; $c=21.994$ $a=16.661$ ; $c=22.022$
	0.5	15	$\text{Yb}_{12.97}\text{La}_{0.14}\text{Sn}_{1.52}\text{Sb}_{10}$ $\text{Yb}_{12.97}\text{La}_{0.15}\text{Sn}_{1.52}\text{Sb}_{10}$	Sn	
	0.7	16	$\text{Yb}_{13.99}\text{La}_{0.31}\text{Mn}_{1.13}\text{Sb}_{11}$ $\text{Yb}_{13.95}\text{La}_{0.39}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{11}$	Однофазный	
	0.9	15	$\text{Yb}_{13.75}\text{La}_{0.43}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{11}$ $\text{Yb}_{13.87}\text{La}_{0.39}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{11}$	$\text{YbMn}_2\text{Sb}_2$ , Sn	$a=16.656(8)$ ; $c=22.008$
Nd	0.1	19	$\text{Yb}_{13.92}\text{Nd}_{0.08}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.84}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ , Sn	$a=16.627$
		16	$\text{Yb}_{13.90}\text{Nd}_{0.10}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{10.82}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ , Sn	$c=22.008$
	0.3	16	$\text{Yb}_{13.68}\text{Nd}_{0.32}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.82}$	No	$a=16.630$
		15	$\text{Yb}_{13.73}\text{Nd}_{0.28}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{10.82}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ , Sn	$c=22.012$
	0.5	17	$\text{Yb}_{13.60}\text{Nd}_{0.38}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.84}$	Sn	$a=16.647$
		15	$\text{Yb}_{13.68}\text{Nd}_{0.31}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{10.83}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ , Sn	$c=22.038$
0.7	21	$\text{Yb}_{13.60}\text{Nd}_{0.40}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.83}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.2}\text{Sb}_2$ , Sn	$a=16.646$	
	16	$\text{Yb}_{13.48}\text{Nd}_{0.52}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{10.73}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.2}\text{Sb}_{2.1}\text{Sn}$	$c=22.037$	
0.9	29	$\text{Yb}_{13.48}\text{Nd}_{0.52}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.79}$	$\text{Yb}_1\text{Nd}_{0.03}\text{Mn}_2\text{Sb}_{2.1}\text{Sn}$	$a=16.656$	
		$\text{Yb}_{13.49}\text{Nd}_{0.52}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{10.71}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.2}\text{Sb}_{2.1}\text{Sn}$	$c=22.045$	
Sm	0.1	30	$\text{Yb}_{14.07}\text{Sm}_{0.01}\text{Mn}_{1.15}\text{Sb}_{11.0}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2 + \text{Sn}$	
	0.3	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	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	17	$\text{Yb}_{13.52}\text{Sm}_{0.54}\text{Mn}_{1.14}\text{Sb}_{11.00}$	-	
	0.9	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	

Состав монокристаллов установлен микронзондовым анализатором марки JXA-8100, JEOL (Japan). Состав основной фазы образца определён как среднее значение измерений в 15-30 точках, а примесных фаз определён из 5-7 точек. Общее содержание примесных фаз, включая растворитель – олово, составляло около одного процента.

Дифрактограммы образцов были аттестованы сравнением с репером  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  (PDF: 89-783), и только примесные пики олова были обнаружены. Дифрактограммы были записаны на дифрактометре Philips PW1830 (автоматический режим в  $\theta$ -2 геометрии, монохроматическая радиация  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\alpha = 1.5418\text{\AA}$ ). На их основе рассчитаны параметры тетраонального типа решетки образцов методом Ритвельда с использованием программы PCW2.3. Результаты опытов приведены в таблице 1.

**Таблица 2** - Параметры решетки образцов  $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{MnSb}_{11}$

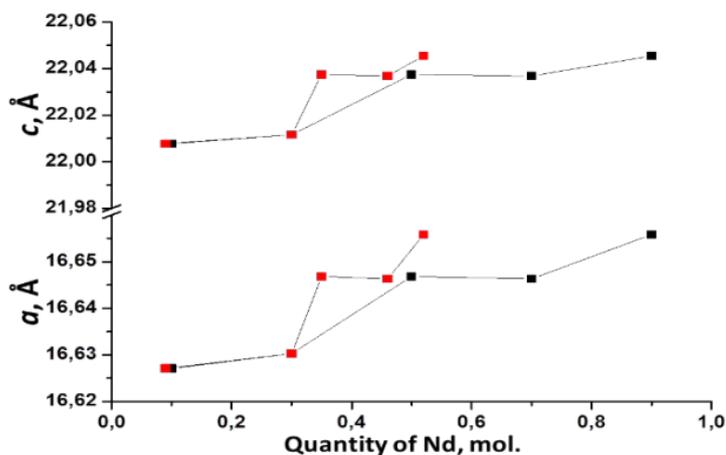
1 серия, x	a, Å	c, Å	2 серия, x	a, Å	c, Å
0 model	16.578(4)	21.897(8)	0	16.578	21.897
0.1	16.616(8)	21.970(11)	0.1	16.624(8)	22.003(11)
0.3	16.641(8)	22.013(11)	0.3	16.629(8)	22.007(11)
0.5*	16.630(8)	22.016(11)	0.5	16.629(8)	22.007(11)
0.7	16.651(8)	22.048(11)	0.7	16.636(8)	22.037(11)
0.9	16.652(8)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



**Рисунок 1** - Образцы твердых растворов  $\text{Yb}_{13.3}\text{Nd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$

В связи со сложностью работы с соединениями самария были получены две серии кристаллов. Анализ сплавов систем  $\text{Yb}_{14-x}\text{Sm}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$  реализован на установке Camera JXA-8100 (JEOL, Japan). Для каждого элемента имелся стандарт в виде  $\text{YbPO}_4$ ,  $\text{SmPO}_4$ ,  $\text{GdPO}_4$ ,  $\text{SnO}_2$ , Sb, Mn-гранат и Al-гранат O-145. Результаты приведены в таблице 2.

Кристаллы, допированные Nd (рисунок 1), где содержание допанта продублировано в виде двух фотографий. Типичным местом их расположения примеси были края кристаллов и внутренние включения.



**Рисунок 2** - Зависимость параметров решетки от состава сплава  $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{Mn}_6\text{Sb}_{11}$ : точки черные - расчёт, красные – реальный.

Параметры решетки использованы для построения графических зависимостей их от номинального и реального составов образцов для определения предела растворимости, введенных в решетку допантов (рисунок 2).

### 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).

#### Изучение термической устойчивости твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (Ln – La, Nd и Sm)

Термический анализ образцов проведён для определения термической стабильности соединений и обнаружения примесных фаз по точкам плавления. Используемая техника была способна выполнить эти функции в силу высокой чувствительности к фазовой гетерогенности образцов, опробованная как для  $\text{YbMn}_2\text{Sb}_2$ , так и для  $\text{YbSb}$ .

Эксперимент выполнялся двумя разными режимами. Первый режим включает непрерывный нагрев до температуры выше точки плавления образца со скоростью  $3000^\circ\text{C}/\text{мин}$  под давлением гелия в 7 атм. Этим созданы квазиравновесные условия твердое - пар внутри открытого тигля. Короткий нагрев (~35 sec) и высокое давление балансного газа создавали условия закрытой системы. Второй режим включал нагрев до заданной температуры со следующим охлаждением. Каждый нагрев произведён с новым образцом. Ступенчатый нагрев позволял анализировать промежуточные продукты и характеризовать термическое поведение образцов. Результаты исследования термической устойчивости сплавов систем  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ , где Ln – La, Nd и Sm приведены в таблице 3. Термические

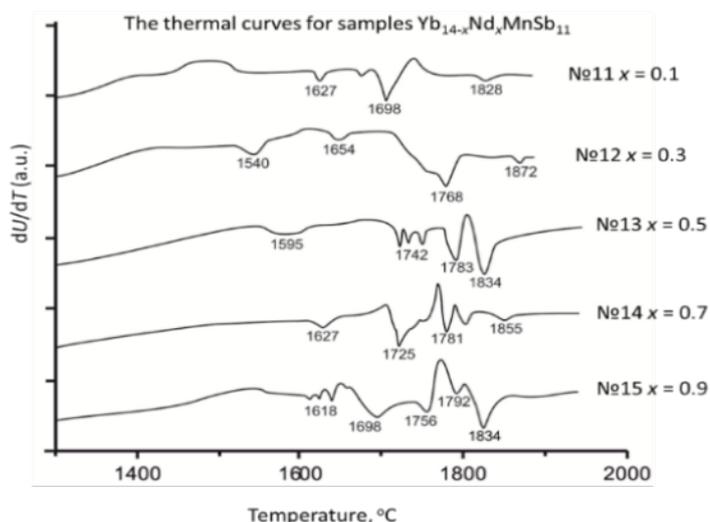
свойства образцов меняются незначительно от природы допанта. Все ИМ плавятся с разложением.

**Таблица 3** - Характер и температуры плавления (Тпл.,°С) образцов  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$

№	X	Состав	Тпл.,°С	№	X	Состав	Тпл.,°С
11	0.1	$Yb_{13.9}La_{0.1}MnSb_{11}$	1782	1	0.1	$Yb_{13.9}Sm_{0.2}MnSb_{11}$	1626; 1677
12	0.3	$Yb_{13.7}La_{0.3}MnSb_{11}$	1748	2	0.3	$Yb_{13.7}Sm_{0.3}MnSb_{11}$	1610; 1670
13	0.5	$Yb_{13.5}La_{0.49}MnSb_{11}$	1740	3	0.5	$Yb_{13.5}Sm_{0.5}MnSb_{11}$	1670 - 1710
14	0.7	$Yb_{13.3}La_{0.7}Mn_{1.1}Sb_{11}$	1805	4	0.7	$Yb_{13.3}Sm_{0.7}MnSb_{11}$	1720; 1780
15	0.9	$Yb_{13.1}La_{0.9}Mn_{1.1}Sb_{11}$	1820	Вторая серия			
5	0.1	$Yb_{13.9}Nd_{0.1}MnSb_{11}$	1541; 1689	16	0.1	$Yb_{13.9}Sm_{0.1}MnSb_{11}$	1669; 1752
6	0.32	$Yb_{13.7}Nd_{0.4}MnSb_{11}$	1679; 1652	17	0.3	$Yb_{13.7}Sm_{0.3}MnSb_{11}$	1660; 1752
7	0.38	$Yb_{13.5}Nd_{0.5}MnSb_{11}$	1708; 1726 1686	18	0.5	$Yb_{13.5}Sm_{0.5}MnSb_{11}$	1731 - 1774
8	0.52	$Yb_{13.3}Nd_{0.7}MnSb_{11}$	1728; 1722	19	0.7	$Yb_{13.3}Sm_{0.7}MnSb_{11}$	1670 - 1780
9	0.52	$Yb_{13.1}Nd_{0.8}MnSb_{11}$	1697	20	0.9	$Yb_{13.1}Sm_{0.9}MnSb_{11}$	1680 - 1795

Сплавы имеют следующие виды: №№ 1, 2, 4, 17, 18 серые, мелкозернистые и однородные, №3 -серый, неоднородный, №№5-15, 19, 20 серые, крупнозернистые, №16 - белистый, поверхностный налёт и крупнозернистый. Основная тенденция отражает повышение температуры плавления с ростом содержания самария.

Как пример, на рисунке 3 приведены термограммы  $Yb_{14-x}Nd_xMnSb_{11}$ . Температура 1540°С, наблюдаемая почти для всех образцов, отнесена к плавлению фазы  $YbMn_2Sb_2$ . Этот эффект частичного плавления нельзя было отнести на счет инконгруэнтного плавления основной фазы.



**Рисунок 3** -Термические кривые для  $Yb_{14-x}Nd_xMnSb_{11}$

### Термическое расширение твердых растворов систем $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$ .

Измерение термического расширения сплавов проведено на цилиндрических образцах в интервале 25-750°C. Температура повышается со скоростью 5-6°/мин.

**Таблица 4** - Уравнения закономерности  $\Delta L/L_0$ -  $f(T)$  образцов

Состав образца	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

Функция относительного расширения всех образцов в зависимости от температуры ( $\Delta L/L_0 = f(T)$ ) имеет прямолинейный характер. Уравнения зависимостей приведены в таблице 4. По тангенсу угла прямых линий определены коэффициенты термического расширения ( $\alpha$ ) ИМ и рассчитана температура Дебая ( $\Theta_D$ ) (таблица 5).

**Таблица 5** - Коэффициент термического расширения и температура Дебая

Состав	$\alpha \cdot 10^6$ , град. <sup>-1</sup>	$\Theta_D$	Состав	$\alpha \cdot 10^6$ , град. <sup>-1</sup>	$\Theta_D$
$Yb_{13.9}La_{0.1}MnSb_{11}$	11	182	$Yb_{13.3}Nd_{0.7}MnSb_{11}$	20.2	134.7
$Yb_{13.7}La_{0.3}MnSb_{11}$	11.8	176	$Yb_{13.1}Nd_{0.9}MnSb_{11}$	20.8	132.9
$Yb_{13.5}La_{0.5}MnSb_{11}$	13.1	167	$Yb_{13.9}Sm_{0.1}MnSb_{11}$	20.0	134.8
$Yb_{13.3}La_{0.7}MnSb_{11}$	15.5	153	$Yb_{13.7}Sm_{0.3}MnSb_{11}$	23.3	125
$Yb_{13.1}La_{0.9}MnSb_{11}$	16.5	149	$Yb_{13.5}Sm_{0.5}MnSb_{11}$	20.0	135
$Yb_{13.9}Nd_{0.1}MnSb_{11}$	23.5	143.6	$Yb_{13.3}Sm_{0.7}MnSb_{11}$	22.6	127
$Yb_{13.7}Nd_{0.3}MnSb_{11}$	22.7	126.8	$Yb_{13.1}Sm_{0.9}MnSb_{11}$	23.8	124
$Yb_{13.5}Nd_{0.5}MnSb_{11}$	17.2	145.8			

Характеристики образцов (таблица 5) претерпевают изменения при составе  $x=0.5$ , что, возможно, связано с пределом растворимости Ln в них.

### Кинетика процесса окисления твердых растворов систем $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$ , где Ln-La, Nd и Sm

Кинетика процесса окисления сплавов систем  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$ , где Ln-La, Nd, Sm и  $x = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9$ , изучена методом термогравиметрии. Исследование проведено в атмосфере воздуха при температурах 773, 873 и 973°C.

Экспериментальные графики кинетики окисления сплавов имеют идентичный характер (рисунок 4). Кривые окисления сплавов (рисунок 4) имеют параболический вид с интенсивной скоростью окисления в начальный период, охватывающий около 30 минут для всех систем. Проведённые исследования процесса окисления твердых растворов систем  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  (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.

На их основе были рассчитаны кинетические и энергетические характеристики изученных соединений, которые приведены в таблице 6.

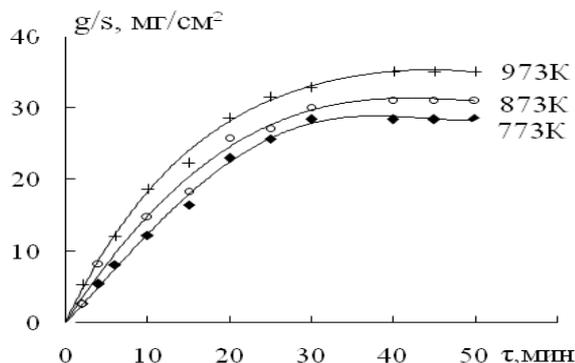


Рисунок 4 - Кинетические кривые окисления соединений  $Yb_{13.7}Sm_{0.3}MnSb_{11}$ .

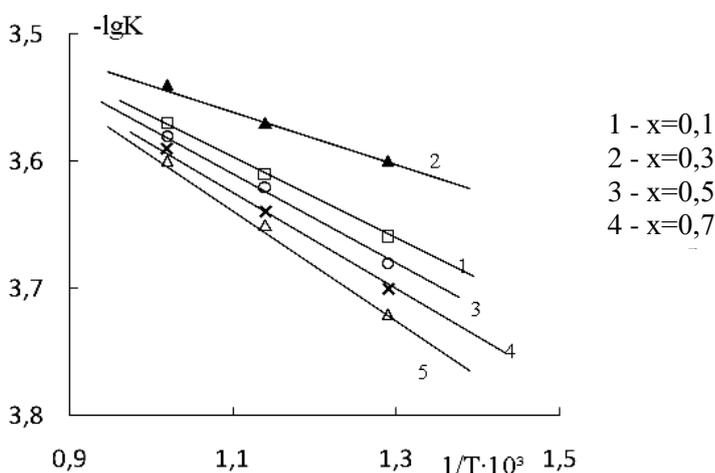


Рисунок 5 - Зависимость  $lgK$  от  $1/T$  для сплава  $Yb_{14-x}Nd_xMnSb_{11}$

Таблица 6 - Кинетические ( $K$ ,  $кг/м^2 \cdot сек$ ) и энергетические параметры ( $E_a$ ,  $кДж/моль$ ) процесса окисления сплавов  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$ ; ( $T_1=773$ ,  $T_2=873$ ,  $T_3=973$  K)

Ln	x	K	Ea	Ln	x	K	Ea	Ln	x	K	Ea
$Yb_{14-x}La_xMnSb_{11}$	0.1	2.08	86.06	$Yb_{14-x}Nd_xMnSb_{11}$	0.1	2.68	112.02	$Yb_{14-x}Sm_xMnSb_{11}$	0.1	1.93	87.82
		2.41				2.41				2.13	
		2.62				2.11				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				

Истинная скорость окисления ( $K$ ,  $\text{кг/м}^2 \cdot \text{сек}$ ) веществ вычислена по касательной, проведенной от начала координат к кривым, и рассчитана по формуле:  $K = g/s \cdot \Delta t$ . Кажущаяся энергия активации ( $E_a$ ,  $\text{кДж/моль}$ ) окисления вычислена по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg K - 1/T$ . Графики прямых линий приведены на рисунке 5.

Экспериментальные кинетические и термодинамические данные процесса окисления твёрдых растворов показывают, что с повышением содержания допанта в твёрдых растворах (таблица 6) наблюдается рост энергии активации и уменьшение скорости окисления образцов.

### **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**

Результаты калориметрических исследований по определению энтальпии растворения соединения  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и твердых растворов систем  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ , где Ln-La, Nd и Sm, приведены в таблице 7.

**Таблица 7** - Энтальпия растворения сплавов

Состав сплава	Опыты	Моляр. масса, г/моль-ат.	$\Delta H_{\text{Sol}}$ , кДж/моль среднее	Состав Сплава	Опыты	Моляр. масса, г/моль-ат.	$\Delta H_{\text{Sol}}$ , кДж/моль среднее
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	4	146.8	$3.59 \pm 0.1$	$\text{Yb}_{13.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	3	146.1	$2.71 \pm 0.2$
$\text{Yb}_{13.9}\text{La}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	3	146.7	$2.57 \pm 0.1$	$\text{Yb}_{13.3}\text{Nd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	3	146.0	$2.28 \pm 0.2$
$\text{Yb}_{13.7}\text{La}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	3	146.2	$2.22 \pm 0.2$	$\text{Yb}_{13.1}\text{Nd}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	3	145.8	$1.92 \pm 0.3$
$\text{Yb}_{13.5}\text{La}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	3	146.1	$2.16 \pm 0.2$	$\text{Yb}_{13.9}\text{Sm}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	3	146.7	$2.50 \pm 0.1$
$\text{Yb}_{13.3}\text{La}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	3	145.9	$2.41 \pm 0.2$	$\text{Yb}_{13.7}\text{Sm}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	3	146.5	$2.59 \pm 0.2$
$\text{Yb}_{13.1}\text{La}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	3	145.6	$1.88 \pm 0.3$	$\text{Yb}_{13.5}\text{Sm}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	3	146.4	$2.40 \pm 0.2$
$\text{Yb}_{13.9}\text{Nd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	3	146.7	$1.45 \pm 0.1$	$\text{Yb}_{13.3}\text{Sm}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	3	146.2	$2.55 \pm 0.2$
$\text{Yb}_{13.7}\text{Nd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	3	146.5	$1.83 \pm 0.1$	$\text{Yb}_{13.1}\text{Sm}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	3	146.1	$2.48 \pm 0.3$

Энтальпия растворения твердых растворов  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  (таблица 7) меньше, чем у  $\text{YbMnSb}_{11}$ . При составе  $x=0.5$  наблюдается отклонение от общей закономерности изменения данной характеристики во всех изученных системах.

### **Закономерности изменения термических, термодинамических характеристик лантанидов, интерметаллидов систем Ln – Sb и их математическое моделирование**

Анализ литературных сведений, посвященных характеристикам – температуре плавления, энтальпии плавления, образованию ИМ, образующихся в двойных системах Ln – Sb, показывает о недостаточности этих сведений и заметное отличие, имеющееся между ними.

## Термические характеристики лантанидов

При определении термических свойств ИМ нужны характеристики лантанидов – температура плавления, кипения, энтальпия плавления и энтальпия испарения. Анализ литературных сведений показывает, что эти величины для некоторых лантанидов заметно отличаются или вовсе отсутствуют. Поэтому нами проведен системный анализ, имеющихся сведений, уточнены и/или определены термические (таблица 8) и термодинамические (таблица 9) характеристика всего ряда лантанидов.

Литературные и рассчитанные (Р-1) нами сведения свойств лантанидов (таблицы 8 и 9) в целом хорошо согласуются между собой, что свидетельствует о правомочности выбранного полуэмпирического метода расчета и достоверности полученных результатов. Расхождение величин для лантанидов - Pm, Sm, Er и Tm, возможно, связано со степенью чистоты металлов и условиями проведения опытов.

**Таблица 8** - Температуры плавления ( $T_{пл.}$ ) и кипения ( $T_{кип.}$ ) лантанидов

Ln	Цериевая подгруппа				Ln	Иттриевая подгруппа			
	$T_{пл.}, K$		$T_{кип.}, K$			$T_{пл.}, K$		$T_{кип.}, K$	
	<sup>1</sup> Лит.	<sup>2</sup> Р-1	<sup>1</sup> Лит.	<sup>2</sup> Р-1		<sup>1</sup> Лит.	<sup>2</sup> Р-1	<sup>1</sup> Лит.	<sup>2</sup> Р-1
La	1193 1191	<sup>3</sup> 1193	3727 3737	<sup>3</sup> 3728	Gd	1585 1586	<sup>3</sup> 1585	3506 3546	<sup>3</sup> 3549
Ce	1076 1071	<sup>3</sup> 1077 1198	3554 3696	3562	Td	1628 1634	1630	3316 3501	3212
Pr	1207 1205	1207	3488 3791	3436	Dy	1678 1680	1682	2609 2842	2995
Nd	1296 1293 1290	1248	3401 3349	3359	Ho	1735 1746 1744	1721	2843 2971 2990	2889
Pm	1352 1302 1439	1301	3004 3271 2730	3334	Er	1771 1804 1796	1773	2788 3140	2895
Sm	1347 1344	1385	2026 2065 2050	3355	Tm	1818	1830	2003 2222 2004	3011
Eu	1096 1098	<sup>3</sup> 1098	1871 1841	<sup>3</sup> 1841	Yb	1096 1093	<sup>3</sup> 1094	1468 1467	<sup>3</sup> 1481
					Lu	1925 1936	<sup>3</sup> 1928	3588 3675	<sup>3</sup> 3588

Примечания: <sup>1</sup>Лит. – литературные значения; <sup>2</sup>Р-1 – метод Н.С. Полуэктова; <sup>3</sup> - изменены методом расчёта;

**Таблица 9** - Термодинамические характеристики лантанидов ( $\Delta H$ , кДж/моль): ( $S^0$ , Дж/моль\*К); (а) – литература, (б) – расчёт (P-1)

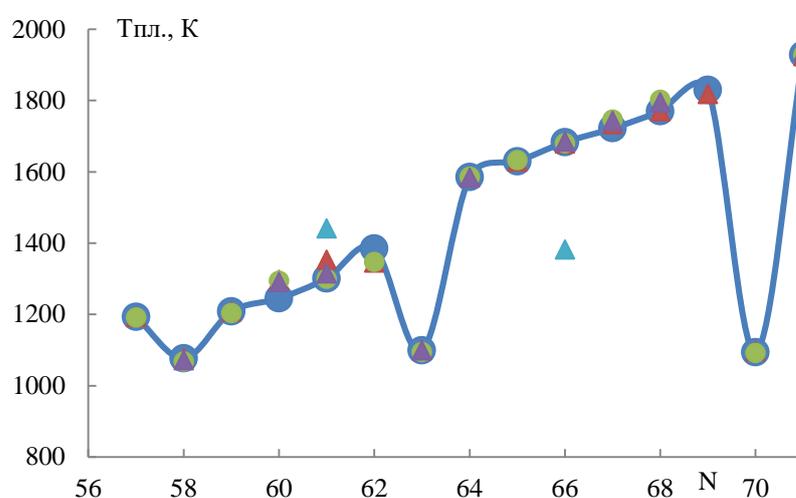
Лантаниды цериевой подгруппы									
Ln		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	
$\Delta H_{исп-г}$	a	412.5	334.0	281.8	252.1	244.7	259.6	152.3	
	б	419.7	338.8	280.9	250.2	244.8	264.8	167.0	
$\Delta H_{пл.}$	a	431.0	422.6	355.6	327.6	(348)	206.7	175.3	
	б	431.0	396.7	373.3	359.6	354.5	359.0	190.3	
$\Delta H$	a	6.20	5.23	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	
Лантаниды иттриевой подгруппы									
Ln		Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\Delta H_{исп-г}$	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
$\Delta H_{пл.}$	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
$\Delta H$	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
$C_p$	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

### Математическое моделирование закономерности изменения термических и термодинамических характеристик лантанидов

Полученные сведения о свойствах лантанидов позволили установить закономерности их изменения в зависимости от природы лантанидов (рисунок б). С повышением порядкового номера лантанидов симбатно возрастают их величины и носят сложный характер с проявлением «тетрад-эффект»-а. Кривые закономерности отражают особенности изменения электронного строения

лантанидов и делятся 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, закономерность имеет линейный характер. В свойствах атомов других лантанидов доминирует спин – орбитальное взаимодействие. Атомы Eu и Yb явно выпадают из общей закономерности из-за частичного ( $6s^24f^7$ ) и полного ( $6s^24f^{14}$ ) заполнения их 4f–орбиталей электронами, соответственно.

Математическое моделирование закономерности изменения термодимических характеристик лантанидов проведено по стандартной программе Microsoft Excel. Математическая обработка данных проведена отдельно для цериевой и иттриевой подгрупп лантанидов. Их уравнения приведены в таблице 10. При расчётах не учтены значения термодимических характеристик для ИМ европия и иттербия.



**Рисунок 6** - График зависимости температуры плавления от порядкового номера (N) лантанидов:  $\Delta$ -литература;  $\bullet$ - расчет.

**Таблица 10** - Уравнения закономерности изменения термодимических характеристик лантанидов от их порядкового номера

Ln	Функция	Вид уравнений	R <sup>2*</sup>
Ln	T <sub>пл., К</sub>	(а) $y = -7x^3 + 1262x^2 - 75750x + 2E+06$	0.8969
		(б) $y = 49.078x - 1559.9$	0.9982
Ln	T <sub>кип., К</sub>	(а) $y = 24.214x^2 - 2955.4x + 93510$	0.9999
		(б) $y = 56.361x^2 - 7602.4x + 259246$	1.0000
Ln	$\Delta H^0_{298, пл.}$	(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	$\Delta H^0_{T, исп.}$	(а) $y = 4.7714x^2 - 582.09x + 18108$	0.9998
		(б) $y = 7.0543x^2 - 950.77x + 32352$	0.9999

Пояснение к таблице 10: Ln- лантаниды (а) – цериевой; (б) – иттриевой подгруппы;  $R^2$  – степень достоверности; x – порядковый номер металла; y – характеристика Ln.

### Определение и/или уточнение термических и термодинамических характеристик интерметаллидов систем Ln- Sb

Литературные и определённые нами величины температуры плавления ИМ систем Ln – Sb по полуэмпирическому методу приведены в таблице 11.

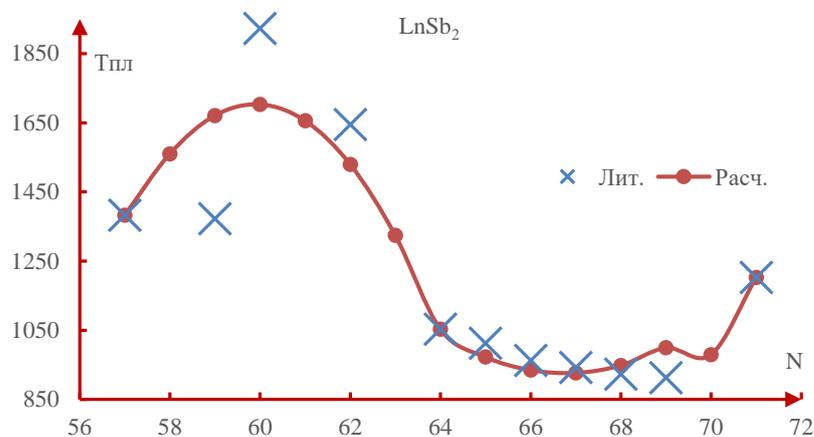
Отсутствующие термодинамические характеристики (температура плавления и энтальпия плавления) ИМ La\*, Gd\* и Lu\* определены нами методами сравнительного расчёта Карапетьянца М.Х. и разностей Киреева В.А.. Данные являются базисными для проведения системного анализа искомой характеристики ИМ систем Ln -Sb всего ряда лантанидов полуэмпирическим методом (P-1). По температуре плавления определены и/или уточнены энтальпии плавления ИМ систем, с использованием формулы Баянова А.П (P-2). Энтальпия плавления ИМ рассчитана также по полуэмпирическому методу Н.С. Полуэктова (расчёт-1).

**Таблица 11** - Температура плавления ИМ систем: а – литература; б – расчёт (P -1)

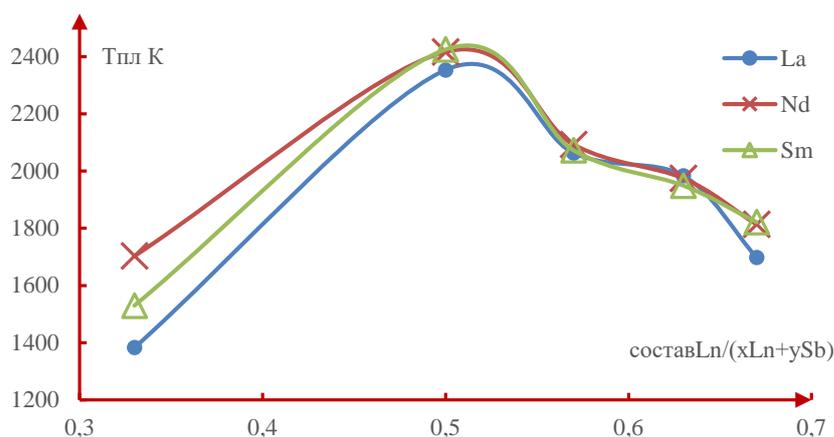
Ln	LnSb <sub>2</sub>		LnSb		Ln <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>		Ln <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>		Ln <sub>2</sub> Sb	
	(а)	P-1	(а)	P-1	(а)	P-1	(а)	P-1	(а)	P-1
La	1382	1382	1812 1785 2354	2353*	2063	2063	-	1983*	1698 1643	1698
Ce	-	1560	2531 2095	2384	1784	2078	-	1979	-	1754
Pr	1372	1671	2442	2403	2109	2089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

## Системный анализ и математическое моделирование закономерности изменения температуры плавления ИМ систем Ln - Sb

Полученные данные о  $T_{пл}$  ИМ систем Ln-Sb (таблица 11) позволили провести системный анализ сведений, установить закономерность и математическую модель (таблица 12) изменения данной характеристики ИМ в зависимости от природы лантанидов (рисунок 7) и от их состава (рисунок 8).



**Рисунок 7** - График зависимости  $T_{пл}$  ИМ состава  $LnSb_2$  от природы (N) Ln:  
× - литература; • - расчет



**Рисунок 8** - График закономерности изменения  $T_{пл}$  ИМ систем Ln - Sb в зависимости от их состава

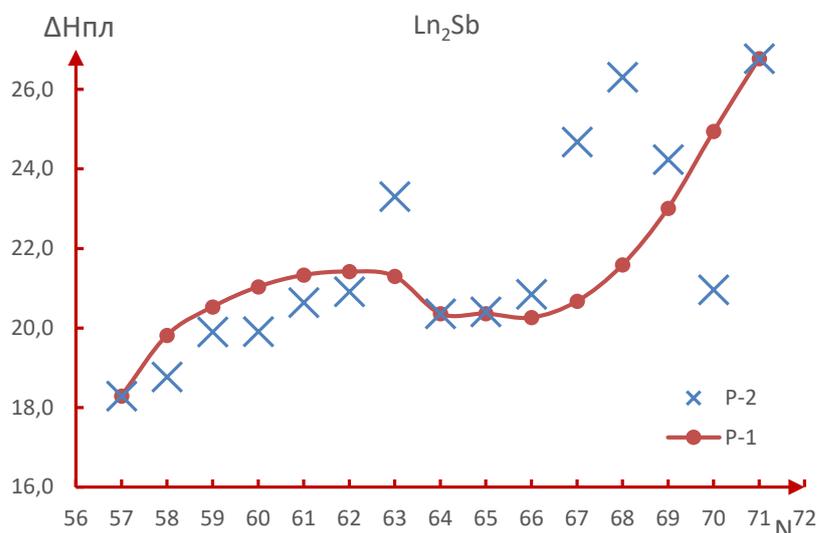
**Таблица 12** - Уравнения зависимости изменения температуры плавления (y) ИМ систем Ln - Sb от порядкового номера (x) лантанидов

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

Примечание: (a) – цериевой; (б) – иттриевой подгруппы;  $R^2 = (0.98-1.0)$ .

## Системный анализ и математическое моделирование закономерности изменения энтальпии плавления ИМ систем Ln - Sb

Величины энтальпии плавления ( $\Delta H_{пл.,T}$ , кДж/моль-атомов) ИМ (таблица 13) позволили установить закономерности их изменения в зависимости от природы Ln (рисунок 9) от состава ИМ (рисунок 10) и их математического моделирования (таблица 14).



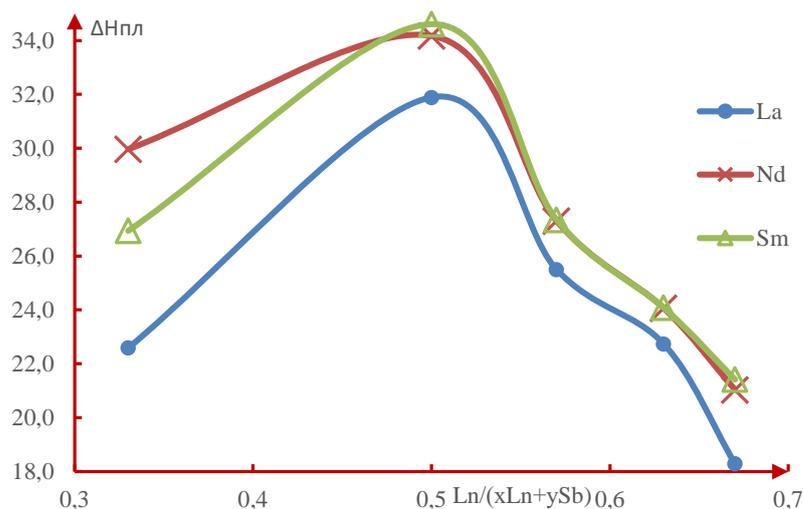
**Рисунок 9** - График закономерности изменения энтальпии плавления ИМ  $Ln_2Sb$  в зависимости от природы лантанидов (N): × - расчёт 2; • - расчет 1.

**Таблица 13** - Значения энтальпии плавления ( $\Delta H_{пл.}$ ) ИМ систем Ln-Sb

Ln	$LnSb_2$		$LnSb$		$Ln_4Sb_3$		$Ln_5Sb_3$		$Ln_2Sb$	
	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

**Таблица 14** - Уравнения зависимости изменения энтальпии плавления ( $y$ ) ИМ систем Ln - Sb от порядкового номера лантанидов ( $x$ )

ИМ	Вид уравнения $y=f(x)$	ИМ	Вид уравнения $y=f(x)$
Ln <sub>2</sub> Sb	a = $-0.1584x^2 + 19.44x - 575.05$	LnSb	a = $-0.1221x^2 + 15.034x - 428.3$
	$\bar{b}$ = $0.2018x^2 - 26.348x + 880.035$		$\bar{b}$ = $0.259x^2 - 33.981x + 1147.8$
Ln <sub>5</sub> Sb <sub>3</sub>	a = $-0.0944x^2 + 11.485x - 325.05$	LnSb <sub>2</sub>	a = $-0.7929x^2 + 95.223x - 2829.1$
	$\bar{b}$ = $0.1031x^2 - 13.204x + 446.2$		$\bar{b}$ = $0.4512x^2 - 60.258x + 2026.2$
Ln <sub>4</sub> Sb <sub>3</sub>	a = $-0.1251x^2 + 15.228x - 436.1$		
	$\bar{b}$ = $0.0882x^2 - 11.164x + 379.53$		



**Рисунок 10** - График закономерности изменения  $\Delta H_{пл}$  ИМ систем Ln - Sb в зависимости от их состава

Из рисунков 8-10 и соответствующих таблиц видно, что в ряду образующихся интерметаллидов составов  $LnSb_2 \rightarrow LnSb \rightarrow Ln_4Sb_3 \rightarrow Ln_5Sb_3 \rightarrow Ln_2Sb$  с увеличением содержания лантанида в составе ИМ от 33.33 % до 50.00 % масс. (для составов  $LnSb_2 \rightarrow LnSb$ ) наблюдается резкое повышение их характеристик - температуры и энтальпии плавления. Максимальную термическую и термодинамическую устойчивость имеют ИМ эквимолярного состава. При более 50.00 % масс. содержания лантанидов в ИМ наблюдается понижение значения их характеристик. В интервале 57.14 до 62.50 % масс. лантанидов (для составов  $Ln_4Sb_3 \rightarrow Ln_5Sb_3$ ) наблюдается замедление темпа понижения значения характеристик ИМ. Влияние природы лантанидов на закономерности изменения свойств ИМ наиболее ярко проявляется при малых их концентрациях (для состава  $LnSb_2$ )

## ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия получения и выращивания монокристалла  $Yb_{14}MnSb_{11}$  и его твердых растворов типа  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  ( $x=0.1; 0.3; 0.5; 0.7, 0.9$  и Ln – La, Nd и Sm) флаксометодом. Твердые растворы, как 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  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}$  и  $\text{Sm}$ ) 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  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}$  и  $\text{Sm}$ ). 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  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Nd}$  и  $\text{Sm}$ ) 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  $\text{YbMnSb}_{11}$ . 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  $\text{Ln-Sb}$  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 существенное влияние на свойства интерметаллидов систем  $\text{Ln-Sb}$  при их малых концентрациях. Термически и термодинамически наиболее устойчивыми являются интерметаллиды эквимолярного состава  $\text{Ln-Sb}$ .
  7. Составленные математические модели закономерности изменения термохимических характеристик объектов позволяют научно обоснованному подбору условий и созданию твердых сплавов, допированных лантанидами с заданными, «запрограммированными» свойствами.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан:*

1. Махмудов, Ф.А. Термические характеристики интерметаллидов систем сурьма – лантаноиды и сурьма – марганец – лантаноиды /Ф.А. Махмудов, М.А. Бадалова,

- М.Н. Абдусалямова, Р.А. Джалилов, А. Бадалов // Известия АН Республики Таджикистан, сер. физ., мат, хим., геол. и техн. наук. - 2014. - №2(155). - С.54-57.
2. Абдусалямова, М.Н. Синтез и исследование свойств соединения  $\text{YbMn}_2\text{Sb}_2$ / М.Н. Абдусалямова, Х.Б. Кабгов, Ф.А. Махмудов, **М.А. Бадалова** // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2015. - Т.58. - №10. - С.936-939.
  3. Абдусалямова, М.Н. Термические характеристики твёрдых растворов  $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$ / М.Н. Абдусалямова, 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  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  (Ln – лантаноиды)/ М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалямова, А. Бадалов//Вестник ТГУ. - 2015. - 4(32). - С. 39-42.
  5. **Бадалова, М.А.** Термохимические характеристики интерметаллидов состава  $\text{Ln}_5\text{Sb}_3$ (Ln-лантаноиды)/ М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалямова, Рустамов С.Т.// Доклады АН Республики Таджикистан. - 2016. - Т.59. -№11-12. - С. 514-518.
  6. Абдусалямова, М.Н. Исследование некоторых физико-химических свойств твёрдых растворов типа  $\text{Yb}_{14-x}\text{Nd}_x\text{MnSb}_{11}$ / М.Н. Абдусалямова, Х.Б. Кабгов, Ф.А. Махмудов, **М.А. Бадалова**// Доклады АН Республики Таджикистан. - 2017. - Т.60. - №7-8. - С. 342-348.

*Статьи в материалах научных конференций:*

7. **Бадалова, М.А.** Температура и энтальпия плавления интерметаллидов систем сурьма – лантаноиды состава  $\text{Sb}_3\text{Ln}_4$ /. М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалямова, Умедов Ш.Т., М.Чаманова //Сборник материалы международной научно-практической конференции, посвященной 1150 летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. - Душанбе, Институт химии АН РТ. - 2015. - С. 113-114.
8. **Бадалова, М.А.** Энтальпия образования интерметаллидов системы сурьма-лантаноиды/ М.А. Бадалова, М. Чаманова, Ф.А. Махмудов, М.Н. Абдусалямова// Сборник тезисов докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки». - Филиал НИТУ «МИСиС» в г. Душанбе. - 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. Абдусалямова, М. Чаманова, А. Бадалов//Сборник материалов Х11 Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан», посвященной 55-летию член-корреспондента АН РТ Куканиева М.Д. - Душанбе, Институт химии АН Республики Таджикистан. - 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. Абдусалямова, М. Чаманова, Э.С. Додхоев, А. Бадалов // Сборник

- материалов XI1 Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Таджикистан», посвященной 55-летию член-корреспондента АН РТ Куканиева М.Д. - Душанбе, Институт химии АН Республики Таджикистан. - 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. Бадалова** //SMS KOREA 2016 - Smart Materials and Surfaces International Conference & Exhibition.
  12. **Бадалова, М.А.** Термодинамические характеристики интерметаллидов эквимольного состава  $\text{LnSb}$  (Ln – лантаноиды)/ Бадалова М.А., Абдусалымова М.Н., Додхоев Э.С., Бадалов А.//Материалы республиканской научно-практ. 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 ТТУ им. ак. М.С. Осими. -2016. – С.120-123.
  14. **Бадалова, М.А.** Системный анализ термодинамических характеристик интерметаллидов систем лантаноиды – сурьма/ М.А. Бадалова, М.Н. Абдусалымова, Ш.Т. Умедов// Сборник материалов XIII Нумановские чтения. Достижения химической науки, 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан и 70-летия Института химии АН Республики Таджикистан, Душанбе. - 2016. - С. 176-180.
  15. Абдусалымова, М.Н. Синтез, рост монокристаллов и новых фаз Цинтля на основе антимолидов редкоземельных металлов/ М.Н. Абдусалымова, С.М. Каузларич, **М.А. Бадалова**// Сб. матер. 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. Абдусалымова, М.Н. Синтез и исследование термических свойств  $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$ / М.Н. Абдусалымова, Ф.А. Махмудов, **М.А. Бадалова**// Сб. матер. XIII Нумановские чтения. Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости РТ и 70-летия 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, магистрантов 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 М.А.**//Сборник материалов международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов устойчивых к коррозии в промышленности Республики Таджикистан». - Душанбе. - 2018. - С. 59-62.

## ШАРҲИ МУХТАСАР

ба диссертатсияи Бадалова Мамлакат Абдулхайровна

«Ҳосил кардан, хосиятҳои физикӣ-химиявии интерметаллидҳои системаҳои  $\text{Ln} - \text{Sb}$ ,  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $\text{Ln} - \text{La}$ ,  $\text{Nd}$  ва  $\text{Sm}$ ) ва моделикунонии қонуниятҳои тағйирёбии онҳо», ки барои дарёфти дараҷаи илмии номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси 05.02.01 - маводшиносӣ (дар электротехника)

*Диссертатсия* ба таҳияи усулҳои оптималии дарёфти маводҳои нави термоэлектрикии фазаи Зинтли системаҳои  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  ва маҳлули саҳти онҳо  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $\text{Ln} - \text{La}$ ,  $\text{Nd}$  ва  $\text{Sm}$ ;  $x = 0.1-0.9$ ) баҳшида шудааст. Монокристаллҳои бо усули флакс рӯёнидашуда сохтори тетра-гоналӣ доранд. Параметри панҷараҳо, ки аз таркибашон вобастаанд бо усули микронзондӣ муайян шудаанд. Дар  $x = 0.5$  иловаҳо ба панҷараи кристаллии хӯлаҳо ворид мешаванд. Раванди гудозиши ҳамаи 20 намуди хӯлаҳо бо таҷзия гузашта, ҳарорати гудозиш, зарби аз гармӣ васеъшавӣ ва температураи Дебайи онҳо муайян карда шудаанд.

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

Бо усули калориметрия гармии ҳалшавии намунаҳо муайян шудаанд, ки ҳангоми  $x=0,5$  ба қонунияти умумии тағйирёбии онҳо вобаста аз миқдори допант рия 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. Қонунияти тағйирёбии онҳо вобаста ба хусусияти табиӣ лантанидҳо бо зухуроти «тетрад-эффект» муайян карда шуданд. Хусусиятҳои қонуният барои лантанидҳо зергурӯҳҳои серий ва иттрий гуногунанд. Ба хосиятҳои умумии рия накардани европий ва иттербия аз сохтори электронӣ вобастагӣ дорад. Моделҳои математикии ин қонуниятҳо аз рӯи зергурӯҳҳои лантанидҳо тартиб дода шуданд. Интерметаллҳои таркибашон  $\text{LnSb}$  термикӣ ва термодинамикӣ устувортаринанд.

Дар асоси маълумотҳои ҳосилшуда имконият пайдо шуд, ки тавсироти термикӣ ва термодинамикӣ интерметаллидҳои системаҳои лантанидҳо – сурма, қонуниятҳои тағйирёбии онҳо вобаста аз табиати ланта-нидҳо ва таркиб аниқ карда шаванд. Инчунин модели математикии ин қонуниятҳо тартиб дода шуданд.

**Калимаҳои калидӣ:** лантанидҳо, сурма, хӯлаҳои фазаи Зинтл, тавсиротҳои термоэлектрикӣ ва термохимиявӣ, оксидшавӣ, қонуниятҳо, табиат ва таркиби интерметаллид, модели математикӣ.

## АННОТАЦИЯ

на диссертацию 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 микронзондовым методом. При  $x=0,5$  допант 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.

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 допанта.

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»-а. 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 от их состава, а также составить их математические модели.

**Ключевые слова:** лантаниды, сурьма, сплавы фаз Цинтля, термоэлектрические и термохимические характеристики, окисления, закономерности, 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 *thesis* 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 dopant 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 lanthanide-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, regularities, nature and composition of intermetallic compounds, mathematical models.