

На правах рукописи



**МАХМУДОВ ФАРХОД АБДУХОЛИКОВИЧ**

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

02.00.01- Неорганическая химии

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Душанбе – 2015

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

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

**Официальные оппоненты:** **Умарова Татьяна Мухсиновна,**  
доктор технических наук, начальник  
Учебно-методического отдела филиала МГУ  
в городе Душанбе

**Муслимов Имомали Шоимардонович,**  
кандидат химических наук, заведующий  
кафедрой цветных металлов Таджикского  
Технического университета им. М.С.Осими

**Ведущая организация:** Таджикский национальный университет,  
кафедра неорганической химии

Защита состоится «\_\_»\_\_\_\_2016 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании  
диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии  
им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063,  
г.Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru)

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

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_2016 г.

**Ученый секретарь**  
**диссертационного совета,**  
**доктор химических наук, профессор**  **Абулхаев В.Д.**

## Общая характеристика работы

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

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

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

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

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

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

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

### **Поставленная цель достигнута решением следующих задач:**

1. Разработан метод и определены оптимальные условия синтеза и роста монокристаллов твердых растворов, которые охарактеризованы рентгеноструктурным и микронзондовым методами.

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

### ***Научная новизна***

1. Впервые получены 32 твердых растворов типа  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  и 5 типа  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ , которые кристаллизуются в тетрагональной структуре, найдены параметры решетки, рентгеновские и экспериментальные плотности. Методом микронзондирования установлено, что в кристаллическую структуру  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  входит только  $x \approx 0.46-0.50$  РЗЭ и теллура  $x \approx 0.12-0.22$ , что было подтверждено исследованием комплекса свойств.

2. Исследован процесс плавления синтезированных кристаллов; термическим методом показано, что все полученные материалы плавятся при высоких температурах.

3. Изучено термическое расширение, найдены коэффициенты термического расширения и температуры Дебая полученных твердых многокомпонентных систем.

4. Определены величины истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и твердых растворов  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$  и  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ .

5. Методом калориметрии растворения исследован процесс растворения полученных материалов в растворе соляной кислоты, найдены теплоты растворения.

6. Измерены электрические, магнитные, тепловые свойства  $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$  и  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ . Исследованные свойства показали, что твердые растворы, также как соединение  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ , относятся к фазам Цинтля и являются перспективными термоэлектрическими материалами. Допинирование теллуrom способствует увеличению коэффициента  $zT$  на  $\approx 20\%$  по сравнению с исходным  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ .

7. Полученные сведения расширяют общие понятия фаз Цинтля, которые являются связующим звеном между интерметаллидами и ионными соединениями.

### ***Практическая значимость работы:***

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

Проводятся исследования в лаборатории Jet Propulsion laboratory для применения их в электрических генераторах. (Калифорнийский университет, Дэвис, США).

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

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

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

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

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

**Во введении** изложены актуальность данной работы, ее цель и научная новизна, практическая значимость, раскрыта структура диссертации.

**В первой главе** приведены сведения о диаграммах состояния, кристаллических структурах, свойствах антимонидов редкоземельных элементов, о фазах Цинтля и термоэлектрических материалах.

**Во второй главе** описаны методы синтеза, роста монокристаллов исследованных материалов, аппаратура исследований.

**В третьей главе** полученные кристаллы были охарактеризованы рентгеноструктурным и микронзондовым методами. Приведены параметры кристаллических решеток, рентгеновская и экспериментальная плотности. Проведено исследование термодинамических, термических свойств  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ,  $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ ,  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ , изучена кинетика окисления синтезированных веществ.

**В четвертой главе** приведены экспериментальные данные по электрическим, магнитным, тепловым свойствам монокристаллов  $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$  и  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ , проведенных в лаборатории Калифорнийского университета.

## 2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### 2.1. Синтез и рост монокристаллов

#### 2.1.1. Исследование процесса взаимодействия элементов при синтезе

Для синтеза и получения кристаллов были использованы бидистилляты РЗЭ, сурьма, теллур – полупроводниковой чистоты, и марганец марки Aldrich (99.99%)

Были найдены условия синтеза методом порошковой металлургии соединений и твердых растворов. Изучен процесс взаимодействия элементов при получении соединений и твердых растворов в системах Yb-Mn-Sb, Yb-РЗЭ-Mn-Sb методом ДТА.

Для этого смесь элементов помещали в тигель из стеклоуглерода, который помещали в кварцевую ампулу, закрывали пробкой с входом и выходом для инертного газа (использовали аргон марки в.ч.). После продувки аргоном кварцевую ампулу устанавливали в печь и включали нагрев; скорость потока аргона контролировалась на выходе инертного газа через барботёр по пузырькам, устанавливался минимальный расход аргона. Скорость нагрева обычно порядка 10-20°C/мин. По результатам ДТА начало взаимодействия смеси начинается с 570°C и сопровождается сильным экзоэффектом.

#### 2.1.2. Рост кристаллов

Монокристаллы были получены методом раствор-расплав или флакс методом, используя в качестве растворителя - олово.

Состав шихты:



Процесс проводили в стеклографитовых тиглях. Элементы разделены на слои: сурьма – марганец – РЗЭ – иттербий - олово и сверху кладут

немного кварцевой ваты, которая при центрифугировании играет роль фильтра. Тигель помещают в кварцевую ампулу, откачивают, заполняют аргоном и запаивают. Запаиваемую кварцевую ампулу помещают в печь и нагревают до 1000°C с выдержкой при этой температуре в течение 6 час. Охлаждение до 700°C ведут со скоростью 2°/час. При 700°C ампулу вынимают из печи и центрифугируют в течение 5мин. Отделяют кристаллы в сухом ящике. Были получены монокристаллы твердых растворов  $Yb_{14}MnSb_{11}$  с Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu типа  $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$  и с теллуrom типа  $Yb_{14}MnSb_{11-x}Te_x$ . При исследовании свойств из образцов отбирали 10-15 кристаллов с типичным для этого образца размером и внешним видом. Для этих кристаллов методом микробюретки определяли плотность с высокой точностью, после чего их разделяли на порции и определяли в каждой порции состав микронзондирования, либо проводили рентгеноструктурные исследования.

### 2.1.3. Получение компактных образцов

Для измерения термического расширения компактные образцы получали прессованием порошков кристаллов под давлением  $147 \cdot 10^5$  Па и спеканием при температуре 0.7 Тпл. образцов в атмосфере аргона. Для измерения термоэлектрических свойств уплотнение полученного порошка было выполнено под аргоном в одноосевом горячем прессе при помощи графитовых дисков с высокой плотностью при температуре между 1000 и 1200°C и при давлении между 50 и  $150 \cdot 10^5$  Па. Плотность (из массы и объема образца) прессованных образцов составляла 95% от теоретической плотности.

## 2.2. Методы характеристики кристаллов и исследования их свойств

**Рентгеноструктурные** исследования монокристаллов образцов проведены на аппаратах TUR-M62 с гониометром HCG-3, Philips PW1830 (R=192 мм,  $CuK\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

Параметры решеток также определяли на монокристаллических образцах, размерами до 0.3 мм, получаемых в виде хорошо ограненного скола больших по размеру кристаллов. Здесь использовали монокристаллический дифрактометр Bruker X8APEX ( $MoK\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD).

**Микронзондовый** анализ. Количественный состав кристаллов с размером  $\geq 1 \times 1 \times 1$  мм<sup>2</sup> выполнен микронзондовым анализом на микроанализаторе Camera Jeol Superprobe JXA -8100( JEOL (Japan). Образцы для съемки специально готовили: их помещали в закрепляющий наполнитель держателя и полировали специальным составом с целью получения плоско-параллельной геометрии образцов, полированную и чистую поверхность. В качестве стандартов сравнения были использованы для Mn - Mn-гранат (GRAN-25), для Yb и PЗЭ это были фосфаты  $LnPO_4$ , для Sb - соединение  $CuSbS_2$ , металлический теллур - для теллура. На олово также проведен анализ, используя в качестве стандарта его оксид  $SnO_2$ . При съемке

необходимая интенсивность полезных сигналов достигалась временной выдержкой в 10 сек.

Измерения термического расширения проводили на цилиндрических образцах диаметром 4 мм, длиной 10-13 мм в интервале 25-750°C на высокотемпературном дилатометре.

Кинетика окисления исследовалась с использованием метода непрерывного взвешивания образцов.

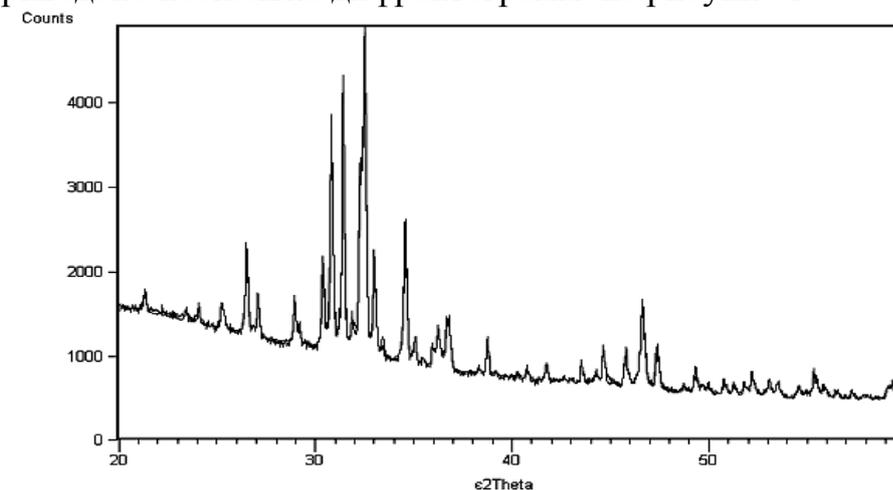
Калориметрические исследования проводили в герметичном калориметре раствора.

Определение температур плавления проводили на установке под давлением гелия.

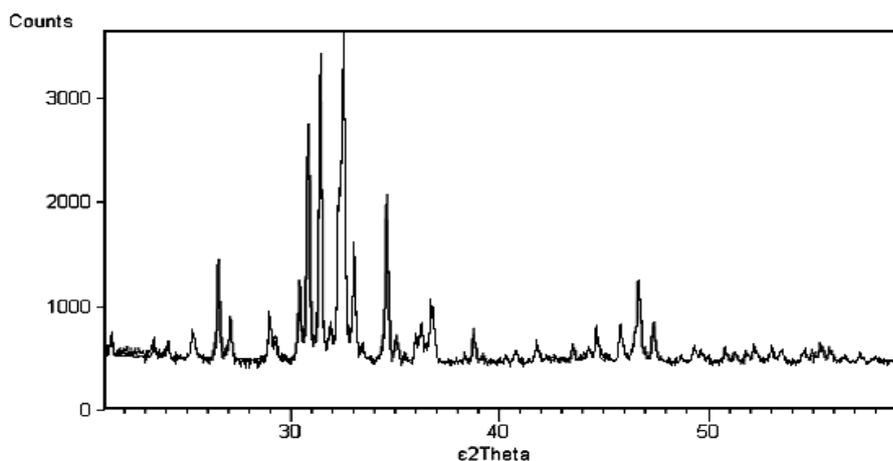
Физические свойства. Электропроводность, теплопроводность, термо-эдс, магнитные свойства для  $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$  и  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$  были исследованы в Калифорнийском университете.

### 2.2.1. Рентгенофазовый анализ полученных образцов

Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы однофазные. Для примера приведено несколько дифрактограмм на рисунке 1.



а



б

Рисунок 1- Дифрактограммы образцов  $\text{Yb}_{13,3}\text{Tm}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$  (а) и  $\text{Yb}_{13,7}\text{Tm}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$  (б).

Микрозондовый анализ показал наличие небольшого количества олова и некоторых других фаз, но общее количество примесей составляет около 1%.

Для примера (табл. 1) приведены составы для твердых растворов с тулием, на которых исследовали электрические и магнитные свойства.

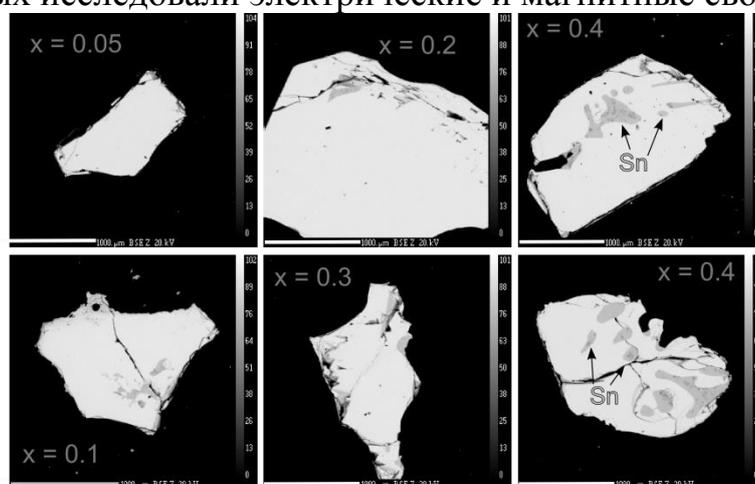


Рисунок 2- Микропробный анализ твердых растворов  $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $x=0.05-0.4$ ).

Таблица 1

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

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

Составы образцов, значения параметров решетки, плотности рентгеновская и экспериментальная приведены в таблице 2.

При получении твердых растворов типа  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$  был проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов. Данные РФА показали, что все образцы с теллуrom содержат одну кристаллическую фазу, изоструктурную с  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ . Вид дифрактограмм образцов одинаковый, и дифрактограмма образца  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.6}\text{Te}_{0.4}$  представлен на рисунке 3.

Таблица 2

## Значения параметров и плотности полученных веществ

Составы образцов	Параметры решеток, нм		Плотность, кг/м <sup>3</sup> ·10 <sup>-3</sup>	
	а	с	эксперимен.	рентгенов.
Yb <sub>14</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.662(2)	2.201(4)	8.28	8.29
Yb <sub>13.9</sub> Tb <sub>0.1</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6618(4)	2.2008(1)	8.26	8.29
Yb <sub>13.7</sub> Tb <sub>0.3</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6623(7)	2.2022(1)	8.25	8.25
Yb <sub>13.5</sub> Tb <sub>0.5</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6635(3)	2.2042(4)	8.27	8.32
Yb <sub>13.3</sub> Tb <sub>0.7</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6625(5)	2.2027(8)	8.31	8.23
Yb <sub>13.1</sub> Tb <sub>0.9</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6639(4)	2.2054(7)	8.35	8.10
Yb <sub>13.9</sub> Dy <sub>0.1</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6618(8)	2.1999(1)	8.30	8.38
Yb <sub>13.7</sub> Dy <sub>0.3</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6619(8)	2.2021(1)	8.32	8.35
Yb <sub>13.5</sub> Dy <sub>0.5</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6622(8)	2.2022(1)	8.36	8.30
Yb <sub>13.3</sub> Dy <sub>0.7</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6623(8)	1.6623(1)	8.35	8.29
Yb <sub>13.1</sub> Dy <sub>0.9</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6635(8)	2.2042(1)	8.37	8.37
Yb <sub>13.9</sub> Ho <sub>0.1</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.66228(4)	2.2015 (1)	8.30	8.32
Yb <sub>13.7</sub> Ho <sub>0.3</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.66204(4)	2.20251(8)	8.29	8.32
Yb <sub>13.5</sub> Ho <sub>0.5</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.66249(4)	2.20337(9)	8.25	8.31
Yb <sub>13.3</sub> Ho <sub>0.7</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.66303(7)	2.2034(1)	8.28	8.30
Yb <sub>13.1</sub> Ho <sub>0.9</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.66263(7)	2.2037(2)	8.31	8.30
Yb <sub>13.9</sub> Er <sub>0.1</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6636(8)	2.2039(11)	-	-
Yb <sub>13.7</sub> Er <sub>0.3</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6632(8)	2.2040(11)	-	-
Yb <sub>13.5</sub> Er <sub>0.5</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6636(8)	2.2053(11)	-	-
Yb <sub>13.3</sub> Er <sub>0.7</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6640(8)	2.2025(11)	-	-
Yb <sub>13.7</sub> Tm <sub>0.3</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.664(9) 16.6161(3) *	2.2041(8) 22.0093(5)*	8.34	8.316
Yb <sub>13.6</sub> Tm <sub>0.4</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.65881(6)*	2.19452*	-	8.393*
Yb <sub>13.5</sub> Tm <sub>0.5</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6616(6) 1.66141(4)*	2.2021(9) 2.20144(6)*	8.28	8.296
Yb <sub>13.3</sub> Tm <sub>0.7</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.663(5) 1.66138(3)*	2.203(4) 2.20166(4)*	-	-
Yb <sub>13.1</sub> Tm <sub>0.9</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.66113(4)*	2.20146(6)*	-	-
Yb <sub>13.9</sub> Lu <sub>0.1</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6610(10)	2.1992(10)	8.28	8.35
Yb <sub>13.7</sub> Lu <sub>0.3</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6606(10)	2.2004(10)	8.30	8.35
Yb <sub>13.5</sub> Lu <sub>0.5</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6604(10)	2.2004(10)	8.29	8.36
Yb <sub>13.3</sub> Lu <sub>0.7</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6601(10)	2.2012(10)	8.30	8.36
Yb <sub>13.1</sub> Lu <sub>0.9</sub> MnSb <sub>11</sub>	1.6597(10)	2.2007(10)	8.33	8.36

\* данные, полученные в Калифорнийском университете.

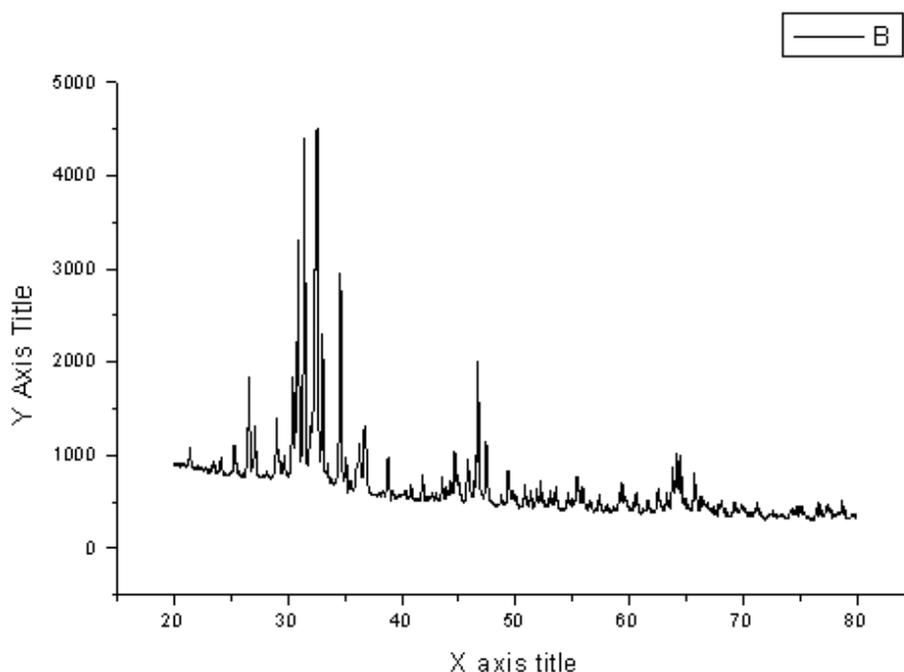


Рисунок 3- Дифрактограмма  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.6}\text{Te}_{0.4}$ .  
Полученные значения параметров решетки и плотности приведены в таблице 3.

Таблица 3

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

Состав образцов	Параметры решеток, нм		Плотность, $\text{кг/м}^3 \cdot 10^{-3}$	
	a	c	экспер.	рентген.
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.8}\text{Te}_{0.2}$	16.614(7)	21.995(9)	8.32	8.284
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.6}\text{Te}_{0.4}$	16.616(7)	21.993(9)	8.28	8.304
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.4}\text{Te}_{0.6}$	16.618(7)	21.999(9)	8.23	8.284
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.2}\text{Te}_{0.8}$	16.619(7)	22.008(9)	8.21	8.28

Микронзондовый анализ показал, что теллур замещает сурьму в кристаллической решетке  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  незначительно.

Микронзондовый анализ таблеток после горячего прессования показали средние формулы:  $\text{Yb}_{13.72}\text{Mn}_{1.08}\text{Sb}_{11.13}\text{Te}_{0.07}$  для состава  $x=0.2$ ;  $\text{Yb}_{13.76}\text{Mn}_{1.11}\text{Sb}_{10.96}\text{Te}_{0.16}$  для состава  $x=0.4$  и  $\text{Yb}_{13.76}\text{Mn}_{1.10}\text{Sb}_{10.95}\text{Te}_{0.19}$  для состава  $x=0.8$ . На этих таблетках, которые были получены из порошков кристаллов, полученных в Институте химии, в США, были измерены все электрические, магнитные и тепловые свойства исследуемых образцов.

### 2.2.2. Определение термических характеристик

Термический анализ  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и твердых растворов показал, что все синтезированные материалы плавятся при высоких температурах. При допинировании РЗЭ температуры плавления всех твердых растворов увеличиваются по сравнению с исходным соединением до определенного состава  $X \approx 0.5$

Термическое расширение, исследованное в широком интервале температур, с ростом температуры имеет прямолинейный характер (рис. 4).

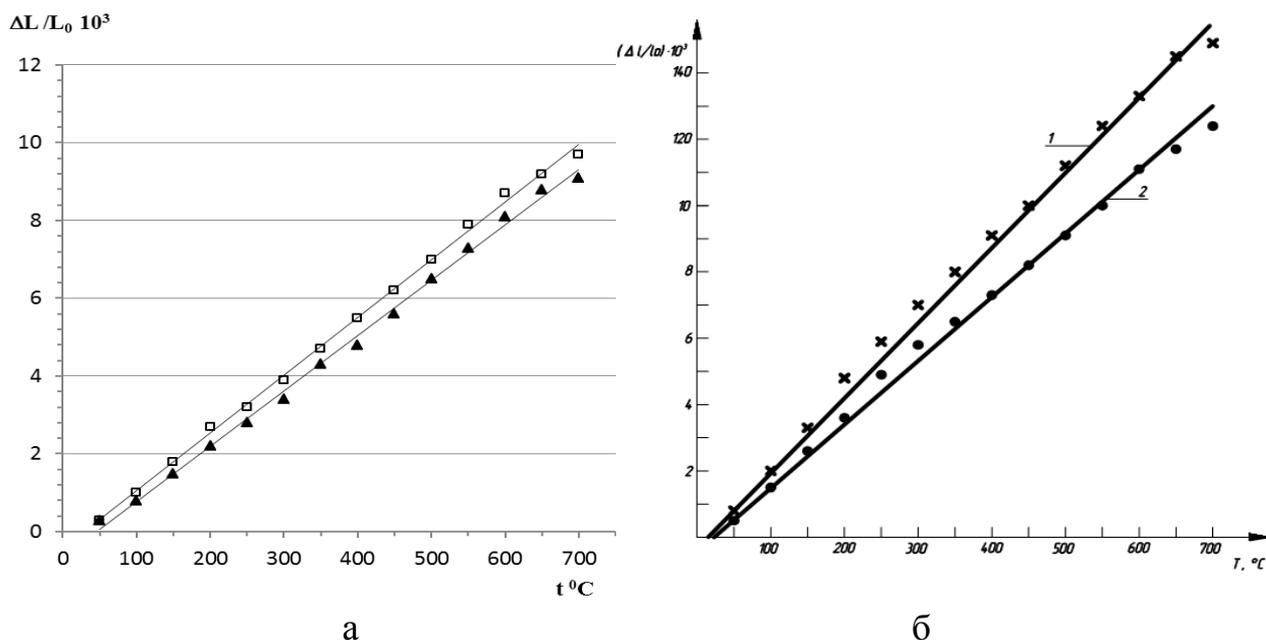


Рисунок 4- Зависимость относительного удлинения от температуры:  
 (а) 1 –  $\text{Yb}_{13.5}\text{Tm}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$ ; 2 -  $\text{Yb}_{13.3}\text{Tm}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$ ; 3 -  $\text{Yb}_{13.5}\text{Tm}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$ .  
 (б) 1-  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.6}\text{Te}_{0.4}$ ; 2.- $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.4}\text{Te}_{0.6}$ .

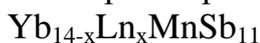
Функция  $\Delta L/L_0$  - прямолинейна для всех синтезированных веществ, что указывает на постоянство коэффициента термического расширения  $\alpha$  в данной области температур.

Коэффициенты термического расширения (КТР), найденные по тангенсу угла наклона, с некоторым разбросом имеют скачок при составах  $x=0.45-0.6$  в зависимости от доминирующего РЗЭ. При доминировании РЗЭ и теллуrom коэффициент термического расширения увеличивается за исключением твердых растворов с тербием.

Для получения информации о прочности химической связи и используя коэффициенты термического расширения были рассчитаны характеристические температуры Дебая. Основные термические и упруго-динамические характеристики приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

Коэффициенты термического расширения и температуры Дебая



Вещества	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	$\theta_D, \text{K}$
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	13	167
$\text{Yb}_{13.9}\text{Ho}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	16.9	146
$\text{Yb}_{13.7}\text{Ho}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	17.6	143
$\text{Yb}_{13.5}\text{Ho}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	20.8	131
$\text{Yb}_{13.3}\text{Ho}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	17.1	145
$\text{Yb}_{13.1}\text{Ho}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	19.2	136
$\text{Yb}_{13.9}\text{Lu}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	17.3	145
$\text{Yb}_{13.7}\text{Lu}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	16.0	150
$\text{Yb}_{13.5}\text{Lu}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	22	128
$\text{Yb}_{13.3}\text{Lu}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	15	155
$\text{Yb}_{13.1}\text{Lu}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	17.6	146

Таблица 5

Коэффициенты термического расширения и температуры Дебая

Состав образцов	Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^6, \text{град.}^{-1}$	Температура Дебая, $\theta_D, \text{K}$
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	13	167
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.8}\text{Te}_{0.2}$	15	156
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.6}\text{Te}_{0.4}$	19.9	134
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.4}\text{Te}_{0.6}$	23.7	122
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.2}\text{Te}_{0.8}$	23.7	121
$\text{Yb}_{13.9}\text{Tb}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	12.8	168
$\text{Yb}_{13.5}\text{Tb}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	11.3	179
$\text{Yb}_{13.3}\text{Tb}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	15.0	156
$\text{Yb}_{13.1}\text{Tb}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	16.7	148
$\text{Yb}_{13.7}\text{Tm}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	15	156
$\text{Yb}_{13.5}\text{Tm}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	15	155.6
$\text{Yb}_{13.3}\text{Tm}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	14	161

### 2.2.3 Исследование кинетики окисления

Во всех образцах с ростом температуры скорость окисления возрастает. Кривые окисления имеют параболический вид с интенсивной скоростью окисления в начальный период. На рисунке 5 приведены кинетические кривые окисления  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и твердых растворов  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ .

По кинетическим кривым, построенным по изменению массы образца в зависимости от времени, были рассчитаны скорости окисления при каждой температуре. По прямой зависимости  $\lg K - 1/T$  была определена кажущаяся энергия активации.

Соединение  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  характеризуется максимальным значением скорости окисления при замещении части иттербия Dy, Er, Tm, Lu скорость окисления уменьшается, а замещение иттербия тербием и гольмием

увеличивает скорость окисления. Кинетические кривые окисления исследованных твердых растворов показывают, что при высоких температурах (873-973 К) окисление протекает в течение первых 10-15 мин. по линейному закону, затем наблюдается резкое торможение процесса и отмечается максимальное приращение веса. При 773 К кривые окисления характеризуются плавным приращением веса и к 25-35 мин процесс прекращается.

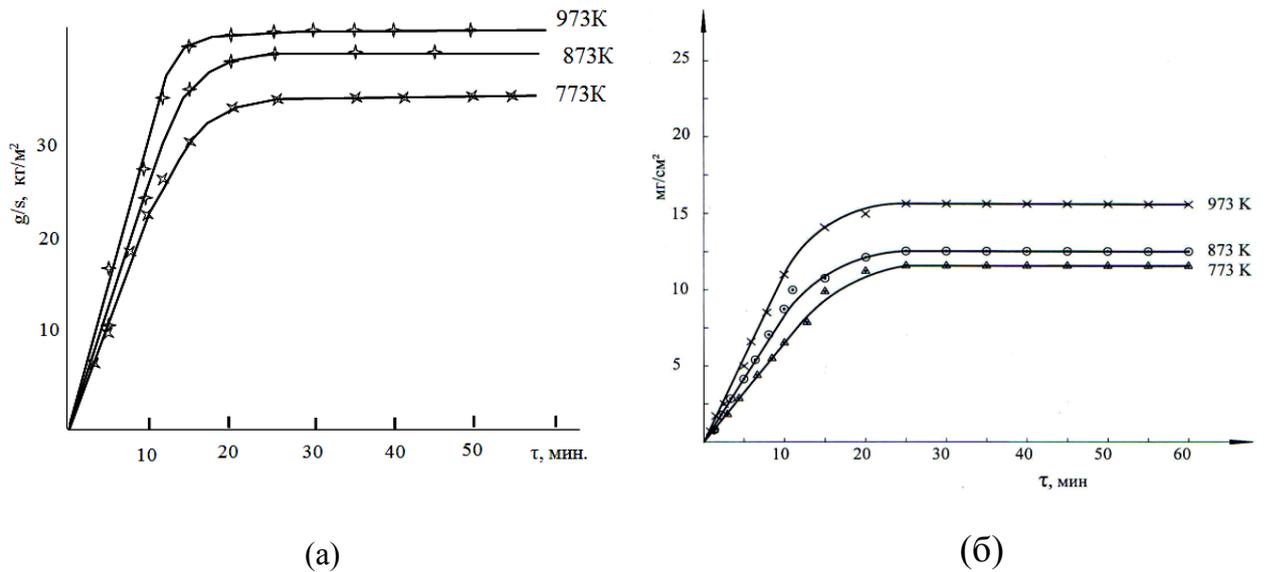


Рисунок 5- Кинетические кривые окисления: (а)  $Yb_{14}MnSb_{11}$  и (б)  $Yb_{14}MnSb_{10.6}Te_{0.4}$ .

Эта закономерность подтверждается и зависимостью  $\lg K$  от  $1/T$  и изохорами окисления всех составов. При составах  $X=0.5-0.6$  почти все твердые растворы претерпевают изломы в соответствующих характеристиках (табл. 6, 7).

Таблица 6

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления  $Yb_{14}MnSb_{11}$  и твердых растворов  $Yb_{14-x}Tm_xMnSb_{11}$

Соединения	Температура окисления, К	Скорость окисления, $K^{10^{-4}}$ $Кг/м^2 \cdot сек$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
$Yb_{14}MnSb_{11}$	773	3.78	88.19
	873	4.16	
	973	4.86	
$Yb_{13.7}Tm_{0.3}MnSb_{11}$	773	1.54	117.45
	873	2.01	
	973	2.83	
$Yb_{13.5}Tm_{0.5}MnSb_{11}$	773	1.57	99.48
	873	1.96	
$Yb_{13.3}Tm_{0.7}MnSb_{11}$	773	1.79	157.5
	873	2.17	
	973	3.33	

Таблица 7

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления



Состав сплавов	Температура окисления, К	Скорость окисления, $\text{К} \cdot 10^{-4}$ , $\text{Кг/м}^2 \cdot \text{сек}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
$\text{Yb}_{13,9}\text{Lu}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	773	1.67	127.49
	873	2.36	
	973	3.75	
$\text{Yb}_{13,7}\text{Lu}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	773	1.98	103.2
	873	2.89	
	973	3.73	
$\text{Yb}_{13,5}\text{Lu}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	773	2.27	91.24
	873	3.54	
	973	4.04	
$\text{Yb}_{13,3}\text{Lu}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	773	2.71	76.49
	873	3.36	
	973	4.58	
$\text{Yb}_{13,1}\text{Lu}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	773	2.28	86.94
	873	2.91	
	973	3.47	

#### 2.2.4. Калориметрическое определение энтальпий растворения и образования $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и твердых растворов

Было проведено калориметрическое исследование синтезированных веществ с целью определения энтальпии растворения. Процесс растворения был проведен в водных растворах азотной и соляной кислот, в 0.5М растворе  $\text{Br}_2$ .

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

Условия и результаты исследования по определению энтальпии растворения соединения  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и некоторых твердых растворов приведены в таблицах 8-11.

Таблица 8

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

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

Таблица 9

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

Состав образца	Масса образца, г	Молярная масса, г/моль	Теплота растворения образца, Дж	Энтальпия растворения ( $\Delta H_{\text{Sol}}$ ), кДж/моль	Среднее значение, кДж/моль
$\text{Yb}_{13,9}\text{Lu}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	0.0501	148.805	1.821	Эксперимент 5.35 5.25 5.25	$5.28 \pm 0.07$
	0.0750		2.684		
	0.1000		3.578		
$\text{Yb}_{13,7}\text{Lu}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$	0.0500	146.81	1.502		
	0.0750		2.364	4.63	
	0.1000		3.003	4.41	
$\text{Yb}_{13,5}\text{Lu}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$	0.0500	146.84	1.310	3.85	$3.66 \pm 0.19$
	0.0750		1.853	3.63	
	0.1000		2.396	3.52	
$\text{Yb}_{13,3}\text{Lu}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	0.0500	146.85	1.390	3.89	$4.09 \pm 0.3$
	0.0750		2.269	4.44	
	0.1000		2.716	3.99	
$\text{Yb}_{13,1}\text{Lu}_{0,9}\text{MnSb}_{11}$	0.0500	146.87	1.629	4.79	$4.57 \pm 0.3$
	0.0750		2.141	4.19	
	0.1000		3.227	4.74	

Таблица 10

## Условия и энтальпия растворения твердых растворов систем

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

Состав образца	Масса образца, г	Молярная масса, г/моль	Теплота растворения образца, Дж	Энтальпия растворения, кДж/моль)	Среднее значение, кДж/моль
$\text{Yb}_{13,9}\text{Tm}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$	0.1000	146.78	2.908	Эксперимент 4.27 3.89 3.99	$4.05 \pm 0.2$
	0.2000		5.304		
	0.3000		8.148		
	$\text{Yb}_{13,7}\text{Tm}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$		0.1000		
0.2000		4.793	3.52		
0.3000		6.209	3.23		
$\text{Yb}_{13,5}\text{Tm}_{0,5}\text{MnSb}_{11}$		0.0500	146.72	1.084	3.42
	0.0750	1.988		3.88	
	0.1000	2.097		3.25	
	$\text{Yb}_{13,3}\text{Tm}_{0,7}\text{MnSb}_{11}$	0.0500		146.69	1.374
0.0750		2.320	4.61		
0.1000		2.876	4.22		

Таблица 11

Условия и энтальпия растворения системы  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{1-x}\text{Te}_x$ 

Состав образца	Масса образца, г	Молярная масса, г/моль	Теплота растворения образца, Дж.	Энтальпия растворения, кДж./моль	Среднее значение кДж/моль
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.8}\text{Te}_{0.2}$	0.0050	146.85	2.556	7.5066	7.2780
	0.0075		3.675	7.1953	
	0.0100		4.857	7.1320	
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.6}\text{Te}_{0.4}$	0.0050	146.89	3.0033	8.8228	8.628
	0.0075		4.3456	8.5108	
	0.0100		5.8155	8.5421	
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{10.4}\text{Te}_{0.6}$	0.0050	146.93	2.1728	6.3850	6.5673
	0.0075		3.3230	6.5098	
	0.0100		4.6330	6.8072	
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{1-x}\text{Te}_x$	0.0050	146.98	2.3004	6.758.0	6.8862
	0.0075		3.4505	6.762.2	
	0.0100		4.8568	7.138.5	

При допинировании  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  редкоземельными элементами, начиная с концентрации  $x=0.1$  наблюдается заметное повышение величины энтальпии растворения твердых растворов во всех случаях, при составе  $x=0.5$  обнаружено изменение в закономерности изменения энтальпии растворения, что подтверждает полученные изломы в других свойствах примерно при этом составе.

Таким образом, данные рентгеноструктурного и микрозондового методов о вхождении допинирующего редкоземельного элемента в кристаллическую решетку  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  до состава  $X=0.45-0.5$  подтвердили все исследованные свойства.

Для дальнейшего использования новых фаз Цинтля были исследованы электрофизические, магнитные, тепловые свойства для систем  $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$  и  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ . Измерения проводили в Химическом Департаменте Калифорнийского университета, Дэвис, США.

### 2.2.5 Электрофизические свойства

Электросопротивление для кристаллов, с частичной заменой иттербия тулием, было измерено для составов от  $x=0.05-0.7$ . На рисунке 6 приведены данные для составов 0.05-0.4. Как видно из рисунка, все образцы имеют металлическую проводимость, причем при температуре перехода образцов с парамагнитного на ферромагнитное упорядочение наблюдается резкий скачок.

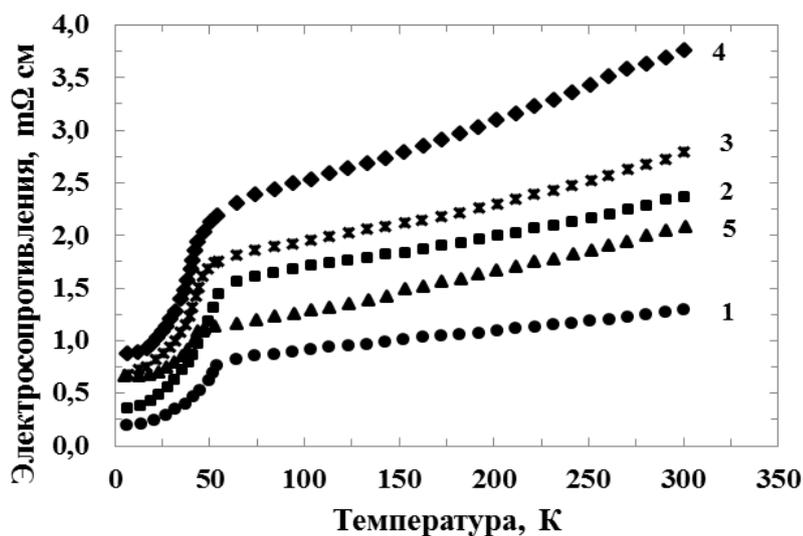


Рисунок 6- Зависимость электросопротивления  $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$  от температуры (1- $x=0.05$ ; 2-  $x=0.1$ ; 3- $x=0.2$ ; 4- $x=0.3$ ; 5- $x=0.4$ ).

Сопротивление увеличивается при увеличении содержания тулия, максимальное сопротивление при  $x=0.3$  и при 300 К. Образец  $x=0.4$  демонстрирует более низкое сопротивление, чем другие составы. С целью дальнейшего исследования электросопротивления были измерены еще на двух кристаллах этого состава, которые подтвердили полученные данные.

Электрическое сопротивление для образцов немного увеличивается по сравнению с  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ .

Электрофизические свойства для  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$  твердых растворов были измерены в широком температурном интервале (рис. 7).

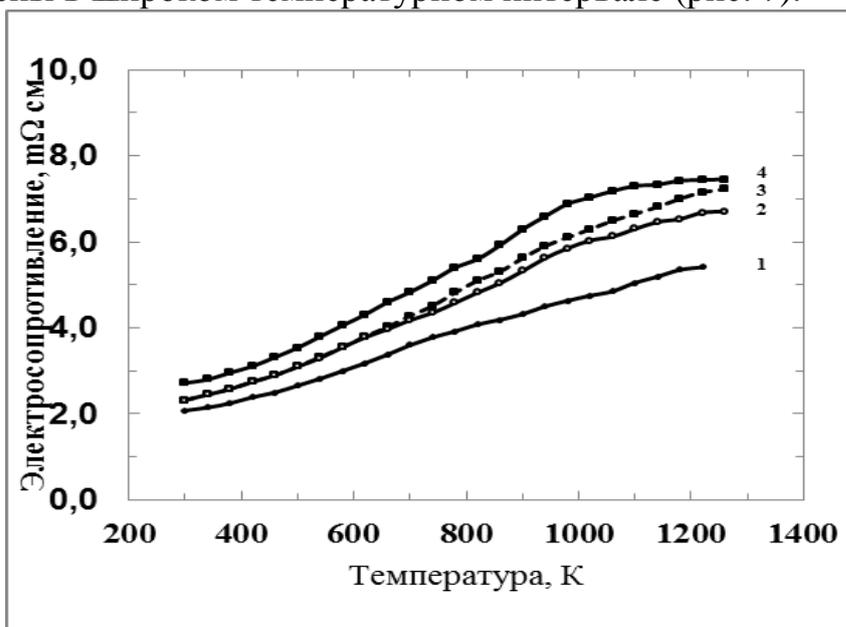


Рисунок 7- Зависимость электросопротивления для кристаллов  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$  от температуры выше 300 К (1 -  $x=0$ ; 2 -  $x=0.07$ ; 3 -  $x=0.16$ ; 4 -  $x=0.19$ ).

Изменение коэффициента Зеебека следует по тому же принципу, что и электрическое сопротивление. Три Te - допинированных образца  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.07, 0.16, 0.19$ ) демонстрируют максимальное значение коэффициента Зеебека при приблизительно 1200 К, что является более низким, чем  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  при 1275 К.

### 2.2.6. Магнитные свойства

Для образцов с содержанием тулия  $0 \leq x \leq 0.50$  были измерены магнитные свойства в широком интервале концентраций и температур (рисунок 8).

Температурная зависимость молярной восприимчивости для монокристаллов  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$  ( $x=0.06: 0.14$ ) приведена на рисунке 9.

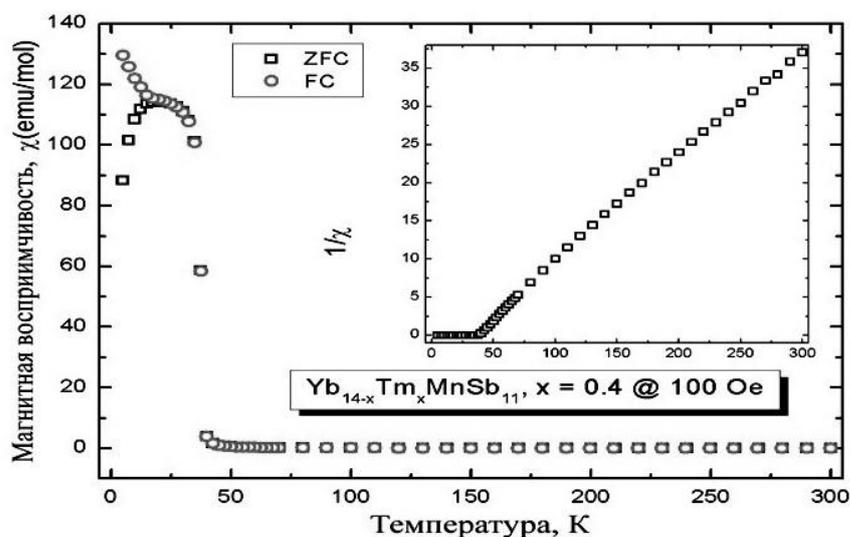


Рисунок 8- Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для  $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$  ( $x=0.4$ ).

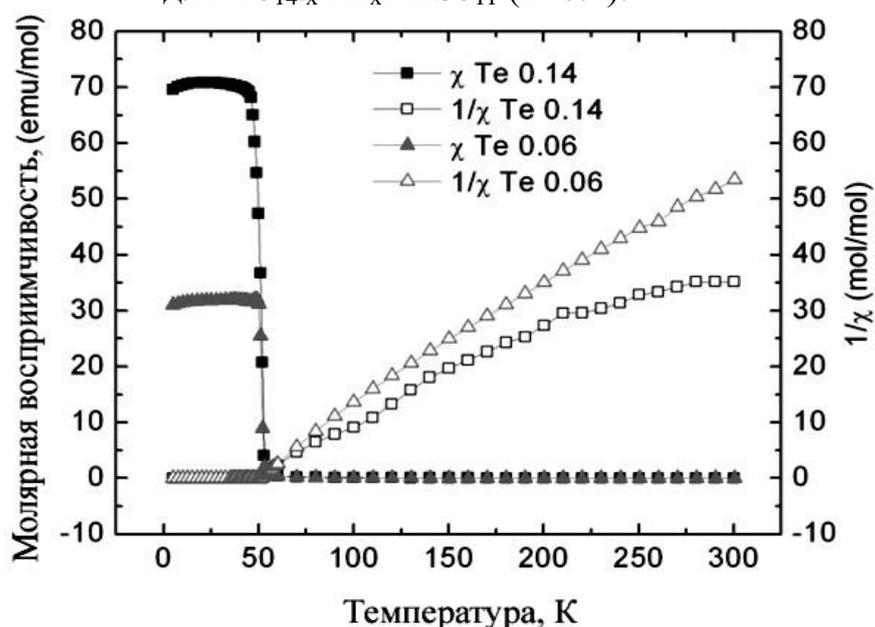


Рисунок 9- Зависимость молярной восприимчивости  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$  от температуры.

### 2.2.7. Теплоэлектрические свойства

Эффективность термоэлектрических материалов, которые способствуют преобразованию тепловой энергии в электрическую, может быть представлена формулой:  $zT = S^2T/\rho\kappa$ , где  $S$  - коэффициент Зеебека,  $\rho$  - электрическое сопротивление и  $\kappa$  - теплопроводность. Все эти три параметра взаимосвязаны, и поэтому была измерена теплопроводность твердых растворов (рис. 10).

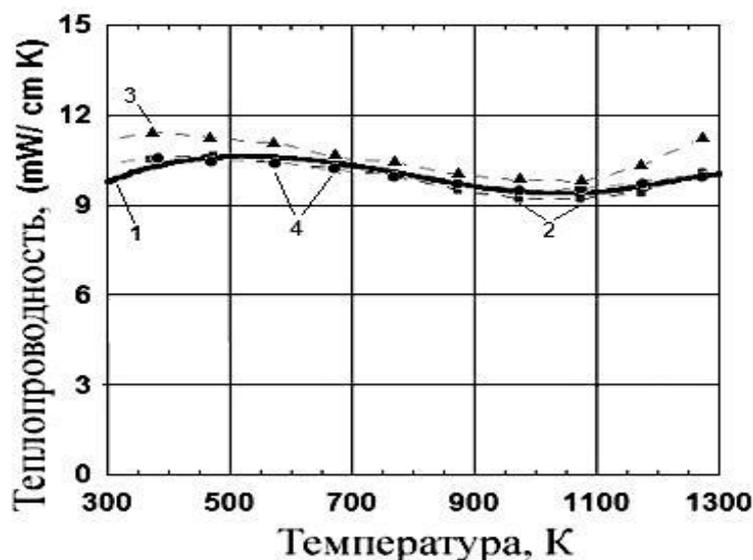


Рисунок 10- Зависимость теплопроводности  $Yb_{14-x}Tm_xMnSb_{11}$  от температуры (1- $x=0$ ; 2- $x=0.3$ ; 3-  $x=0.5$ ; 4- $x=0.7$ ).

Теплопроводность твердых растворов с тулием близка к теплопроводности  $Yb_{14}MnSb_{11}$ .

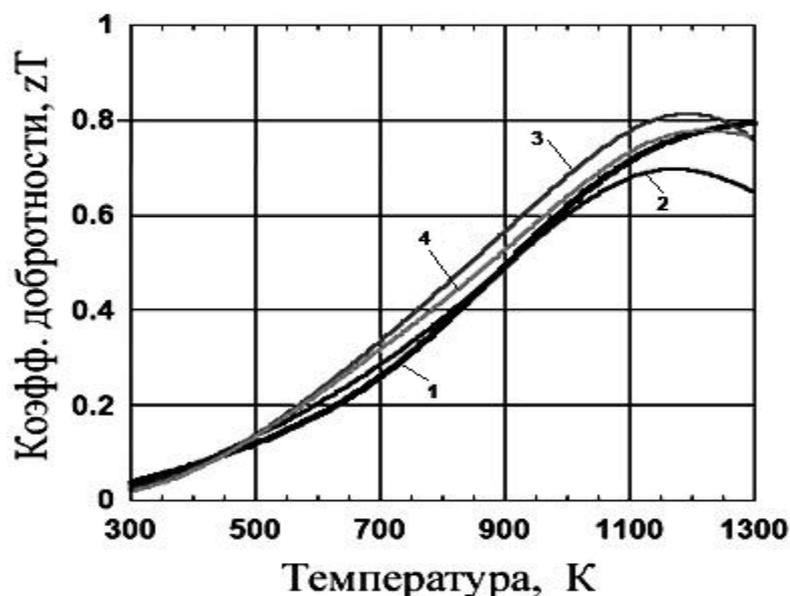


Рисунок 11- Зависимость коэффициента добротности  $zT$   $Yb_{14-x}Tm_xMnSb_{11}$  от температуры (1- $x=0$ ; 2- $x=0.3$ ; 3-  $x=0.5$ ; 4- $x=0.7$ ).

Зависимость общей теплопроводности,  $\kappa_T$  твердых растворов  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$  ( $x=0; 0.07; 0.16; 0.19$ ) от температуры приведена на рисунке 12. На рисунке 13 приведена температурная зависимость коэффициента добротности твердых растворов  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ . Как видно из рисунка, все составы с теллуrom показали увеличения показали  $zT$ .

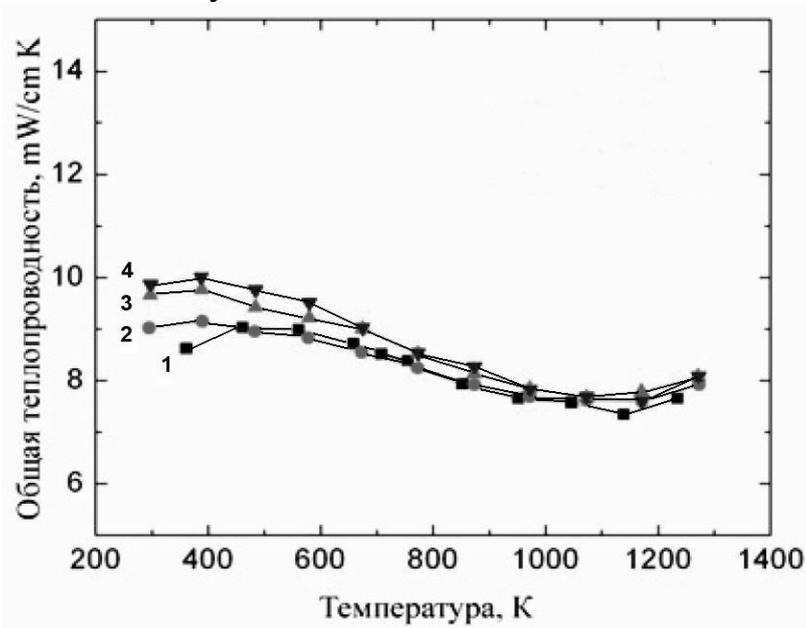


Рисунок 12- Зависимость общей теплопроводности  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$  от температуры (1- $x=0$ ; 2- $x=0.07$ ; 3-  $x=0.16$ ; 4- $x=0.19$ ).

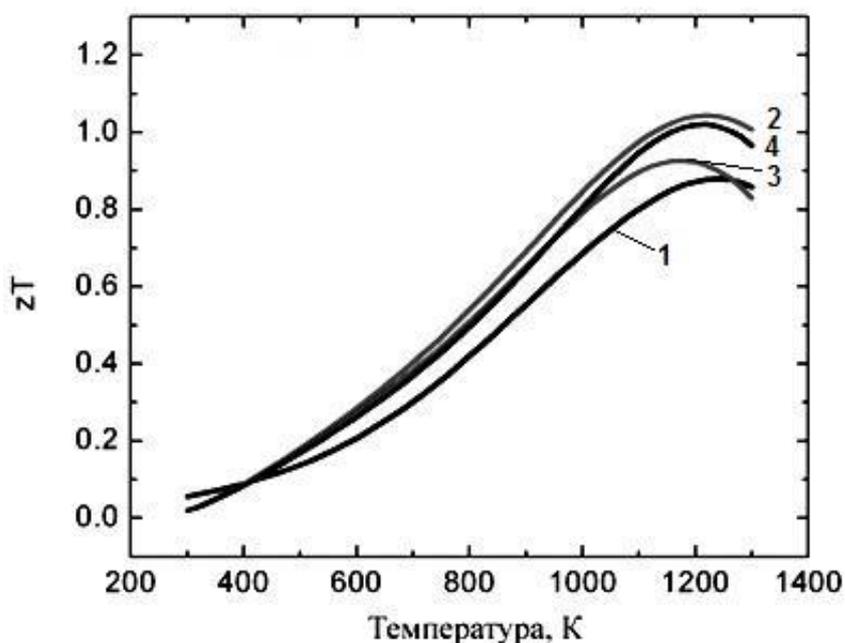


Рисунок 13- Зависимость  $zT$   $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$  от температуры (1- $x=0$ ; 2- $x=0.07$ ; 3-  $x=0.16$ ; 4- $x=0.19$ ).

Повышение  $zT$  составляет приблизительно на 20% от  $zT$  для  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$

## ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

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

7. На основании полученных данных найдено, что  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  допинированные РЗЭ и теллуром твердые растворы являются перспективными термоэлектрическими материалами, причем допирование теллуром увеличило коэффициент добротности термоэлектрического материала на  $\approx 20\%$  по сравнению  $zT \text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ .

### Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Абдусалямова, М.Н. Изучение кинетики окисления  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и его твердых растворов  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ , / М.Н. Абдусалямова, **Ф.А. Махмудов**, Х.Кабгов, Б.Б.Эшов// ДАН РТ.- 2011. -Т.54.- №6. -С.481-484.
2. Абдусалямова, М.Н. Некоторые физико-химические свойства  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и его твердых растворов с теллуром типа  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$  /

- М.Н.Абдусалымова, Х.Кабгов, **Ф.А.Махмудов**// ДАН РТ.- 2011. -Т.54. - №11. -С.922-925.
3. Абдусалымова, М.Н. Некоторые физико-химические свойства  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  и его твёрдых растворов с тербием типа  $\text{Yb}_{14-x}\text{Tb}_x\text{MnSb}_{11}$ / М.Н. Абдусалымова, **Ф.А.Махмудов**, Х.Б.Кабгов // ДАН РТ.- 2012.- Т.55.- №12. -С.989-992.
  4. Абдусалымова, М.Н. Закономерности в изменениях температуры плавления интерметаллидов систем лантаноиды – сурьма/ М.Н. Абдусалымова, **Ф.А.Махмудов**, А.Бадалов// Вестник ТГУ.- 2012. - №3 (19). - С.26-30.
  5. Абдусалымова, М.Н. Термодинамика процесса растворения сплавов системы антимонид – лантаноиды/ М.Н.Абдусалымова, **Ф.А.Махмудов**, А.Бадалов // Вестник ТГУ.- 2012.- №3 (19). - С.151-153.
  6. Бадалов, А. Термические характеристики интерметаллидов систем сурьма-лантаноиды и сурьма-марганец-лантаноиды/А.Бадалов, М.А. Бадалова, М.Н.Абдусалымова, **Ф.А.Махмудов** // Известия Академии наук Республики Таджикистаню- 2014. - №2(155).-С.54-57.
  7. Uvarov, Catherine A. The effect of Tm substitution on the thermoelectric performance of  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / А. Uvarov Catherine, М.Аbdusalymova, **Ф.А.Махмудов**, Susan M. Kauzlarich//Science of Advance Materials.- 2011.-V.3 .-P.652-658.
  8. Yi, Tanghong. Magnetic and transport properties of Te doped  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ »/ Tanghong Yi, М. N. Abdusalymova,**Ф.А.Махмудов**, Susan M. Kauzlarich// Journal of Materials Chemistry.- 2012. –V.22.- P.14378-14384.
  9. Абдусалымова, М.Н. Теплота растворения твердых растворов  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$  / М.Н. Абдусалымова, А. Бадалов. **Ф.А.Махмудов** // Материалы Девятой Международной теплофизической школы.- Душанбе.-2014.-С.321-324.
  10. Абдусалымова, М.Н. Термическое расширение твердых растворов  $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$  / М.Н.Абдусалымова, **Ф.А.Махмудов**, С.А.Гадоев // Материалы Девятой Международной теплофизической школы.- Душанбе.-2014 -С.226-230.
  11. Абдусалымова, М.Н. Some thermal properties of solid-solutions Zintl phase/ Абдусалымова М.Н., Васильева И.Г., **Махмудов Ф.А.**// Материалы 19 Международной Теплофизической конференции.- Пекин.-2010.- С.44-48.
  12. **Махмудов, Ф.А.** Structure and Magnetic properties of  $\text{Yb}_{14-x}\text{Tb}_x\text{MnSb}_{11}$ / Махмудов Ф.А., Абдусалымова М.Н.,Каузлярич Сьюзан М.// Материалы 26 Международной конференции по редкоземельным элементам (РЗЭ)- Нью-Мексика,США.- 2011.- С.112.
  13. Абдусалымова, М.Н. Thermal stability of compounds  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  and their solid solutions/ Абдусалымова М.Н., **Махмудов Ф.А.**, Каузлярич

Сюзан М.// Материалы 19 Европейской Международной конференции по теплофизическим свойствам.- Салоники, Греция.- 2011.- С.87.

- 14.** Абдусалямова, М.Н. Kinetics of oxidation of  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  and their solid solutions with ytterbium/ Абдусалямова М.Н., Махмудов Ф.А, Эшов Б.Б.// Материалы Международной конференции по химической термодинамике.- Рио-Джанейро, Бразилия.- 2012. -С.109.

Разрешено в печать 11.12.2015. Подписано в печать  
14.12.2015. Формат 60x84 1 /16. Бумага офсетная.  
Гарнитура литературная. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 73

---

Отпечатано в типографии ООО «Андалеб-Р».  
734036, г. Душанбе, ул. Р. Набиева 218.  
E-mail: andaleb.r@mail.ru