

На правах рукописи



КАБГОВА ХАМДАМ БОБОМУРОДОВИЧ

**СИНТЕЗ, РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ, СВОЙСТВА
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ ФАЗ ЦИНТЛЯ**

02.00.01- неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Душанбе – 2019

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

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

Официальные оппоненты: **Умарова Татьяна Мухсиновна,**
доктор технических наук, доцент, начальник
учебно-методического отдела Филиала МГУ
им.В.И. Ломоносова в г. Душанбе

Муслимов Имомали Шоимардонович,
кандидат химических наук, заведующий
кафедрой «Металлургия» Таджикского
технического университета им. М.С.Осими

Ведущая организация: Таджикский национальный университет,
кафедра неорганической химии

Защита состоится **«21» августа 2019 г. в 12.00** часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан «_____» _____ 2019 года

**Учёный секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук**



С.Р. Усманова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время в мире, в основном, пользуются энергией, получаемой при переработке нефти, газа и углей. Поскольку запасы ископаемого топлива истощаются, то возникает вопрос о создании альтернативных источников энергии. Явление термоэлектричества заключается во взаимопревращении тепловой и электрической энергии и лежит в основе разработки материалов для производства энергии из тепла и для охлаждения под воздействием электрического тока. В этом аспекте весьма перспективными материалами являются различные соединения и их твердые растворы с редкоземельными элементами (РЗЭ).

Диссертационная работа посвящена решению актуальной задачи, поиска новых термоэлектрических материалов, получению и всестороннему исследованию свойств $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твёрдых растворов: $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln –Pr, Y, Gd, Dy; $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$, которые интересны еще как магнитные материалы, а также синтезу новых соединений состава YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 и $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$, которые представляют собой фазы Цинтля и являются перспективными термоэлектрическими материалами.

Цель работы. Определение оптимальных условий синтеза, роста монокристаллов и исследование свойств новых термоэлектрических материалов на основе фаз Цинтля систем $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln –Pr, Y, Gd, Dy; $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$, и YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 , $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$.

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

- Разработаны методы и определены оптимальные условия синтеза и роста монокристаллов твёрдых растворов, индивидуальных соединений, которые охарактеризованы рентгеноструктурным и микронзондовым методами.
- Найдены температуры плавления, определены коэффициенты термического расширения, рассчитаны температуры Дебая полученных материалов.

- Изучены процессы окисления полученных материалов кислородом воздуха, найдены кинетические параметры окисления в зависимости от времени.
- Методом калориметрии определены значения энтальпии растворения твёрдых растворов и индивидуальных соединений полученных материалов

Научная новизна:

- впервые получены твёрдые растворы типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln – Pr, Y, Gd, Dy; $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$, которые кристаллизуются в тетрагональной структуре и найдены их параметры решётки. Методом микрозонда установлено, что в кристаллическую структуру $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ входят только $x \approx 0.46-0.50$ РЗЭ и $x \approx 0.01-0.03$ Ni, что было подтверждено исследованием комплекса свойств;
- различными методами синтезированы соединения YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 и $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$;
- исследован процесс плавления синтезированных кристаллов, термическим методом. Показано, что все полученные материалы плавятся при высоких температурах;
- изучено термическое расширение, найдены коэффициенты термического расширения и температуры Дебая, полученных твёрдых многокомпонентных систем и индивидуальных соединений;
- определены величины истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации твёрдых растворов и индивидуальных соединений;
- методом калориметрии растворения исследован процесс растворения полученных материалов в смеси кислот, найдена теплота их растворения;
- полученные сведения расширяют общие понятия фаз Цинтля, которые являются связующим звеном между интерметаллидами и ионными соединениями.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Интерес к термоэлектрическим материалам нового поколения главным образом связан с их использованием для перевода отбросного тепла, например, в машинах, на космических станциях в электрическую, а также прямого преобразования теплового излучения солнца в электроэнергию.

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

Установленные данные по химическим и физическим свойствам являются справочными и войдут в банк термодинамических величин по материаловедению полупроводников. Результаты работы можно использовать в учебном процессе в курсе лекций по материаловедению полупроводников.

Основные положения, выносимые на защиту:

- условия синтеза и выращивания монокристаллов твёрдых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln- Pr, Y, Gd, Dy; $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$ и соединений состава YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 и $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$;

- результаты микронзондового и рентгеноструктурного анализа, определение типа кристаллической решётки, параметры решёток и их зависимость от состава;

- определение процесса плавления, термического расширения, расчет температур Дебая;

- результаты исследования процесса окисления полученных материалов, определение величин истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации;

- результаты энтальпии растворения полученных кристаллов.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных данных подтверждается использованием современных методов синтеза и методик анализа. Для характеристики

полученных материалов были использованы: рентгеноструктурный метод на аппарате TUR-M62 с гониометром HCG-3, Philips PW1830, микразондовый анализ на приборе JXA -8100 , JEOL, (Japan).

Основные положения диссертации доложены на: девятой международной теплофизической школе (6-11 октября 2014 г., Душанбе); Нумановских чтениях (2014 г., 2015 г., 2016 г., Душанбе); Smart Materials and Surfaces International conference (March 23-25 2016, Incheon, Korea); XIII international conference on crystals chemistry of intermetallic compounds (IMC-X) (25-29 September 2016, Lvov).

Публикации. Результаты работы отражены в 12 научных публикациях, из которых 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Вклад автора заключается в анализе научной литературы по теме диссертации, поиске и применении экспериментальных и расчетных методов при решении поставленных задач и достижения цели работы. В обработке, анализе, обобщении полученных результатов и в соавторстве, подготовке публикаций, формулировке, составлении основных положений и выводов диссертации.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, общих выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 134 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 126 рисунками и содержит 41 таблицу. Список литературы включает 149 наименований.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе приведены сведения о термоэлектрических материалах, их структурах и свойствах, о фазах Цинтля .

Во второй главе описаны методы и аппаратура для исследований полученных материалов .

В третьей главе описаны методы синтеза, роста монокристаллов, исследования полученных материалов. Приведены параметры кристаллических решеток, рентгеновская и экспериментальная плотности.

В четвертой главе приведены экспериментальные данные по термическим и термодинамическим свойствам твердых растворов и индивидуальных соединений

Рост монокристаллов

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

Состав шихты: 14-х Yb : x Ln : 6Mn ; 11Sb : 86 Sn,

14-х Yb : x Ni : 6Mn ; 11Sb : 86 Sn.

Процесс проводили в стеклографитовых тиглях. Элементы разделены на слои: сурьма – марганец - Ln(Ni) – иттербий – олово, сверху помещают немного кварцевой ваты, которая при центрифугировании играет роль фильтра. Тигель помещают в кварцевую ампулу, откачивают и запаивают. Откачанную кварцевую ампулу помещают в печь и нагревают со скоростью 200°/час до 500°С с выдержкой при этой температуре 6 часов. Затем со скоростью 200°/час поднимают температуру до 1000°С и выдерживают при этой температуре 6 часов. Охлаждение до 700°С ведут со скоростью 2°/час. При 700°С ампулу извлекают из печи и центрифугируют в течение 5 мин. Отделяют кристаллы в сухом ящике. Были получены монокристаллы твердых растворов. При исследовании свойств из образцов отбирали 10-15 кристаллов с типичным для этого образца размером и внешним видом.

Характеристика кристаллов и исследования их свойств.

Микронзондовый анализ проводили на кристаллах размером $\geq 1 \times 1 \text{ мм}^2$ на микроанализаторе Camera Jeol Superprobe JXA -8100 (JEOL, Japan). Образцы

для съёмки специально готовили: их помещали в закрепляющий наполнитель держателя и полировали специальным составом с целью получения плоско-параллельной геометрии, полированной и чистой поверхности образцов. 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 никель - для твёрдых растворов с никелем. Также был проведен анализ на олово с использованием в качестве стандарта его оксида SnO_2 . При съёмке необходимая интенсивность полезных сигналов достигалась временной выдержкой в 10 сек. Результаты микрозондового анализа твердых растворов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Составы основных и примесных фаз твёрдых растворов

Номинальный состав	Реальный состав основной фазы	Состав примесных фаз
$\text{Yb}_{13.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.95(6)}\text{Y}_{0.05(3)}\text{Mn}_{1.04(2)}\text{Sb}_{10.78(6)}$ $\text{Yb}_{13.85(7)}\text{Y}_{0.15(6)}\text{Mn}_{1.05(2)}\text{Sb}_{10.84(7)}$	YbMn_2Sb_2 Sn Sn
$\text{Yb}_{13.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.58(6)}\text{Y}_{0.42(7)}\text{Mn}_{1.04(2)}\text{Sb}_{10.83(3)}$ $\text{Yb}_{13.62(5)}\text{Y}_{0.38(7)}\text{Mn}_{1.05(2)}\text{Sb}_{11.10(5)}$	YbMn_2Sb_2 Sn Sn
$\text{Yb}_{13.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.63(11)}\text{Y}_{0.37(7)}\text{Mn}_{1.05(2)}\text{Sb}_{10.95(8)}$	YbMn_2Sb_2 Sn
$\text{Yb}_{13.3}\text{Y}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.61(3)}\text{Y}_{0.39(6)}\text{Mn}_{1.03(1)}\text{Sb}_{10.88(7)}$	$\text{Yb}_{0.40}\text{Y}_{0.60}\text{Sb}$ Sn
$\text{Yb}_{13.1}\text{Y}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.65(7)}\text{Y}_{0.35(8)}\text{Mn}_{1.05(1)}\text{Sb}_{11.02(3)}$	YbMn_2Sb_2 Sn
$\text{Yb}_{13.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.91(6)}\text{Pr}_{0.09(2)}\text{Mn}_{1.11(2)}\text{Sb}_{10.73(5)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
$\text{Yb}_{13.7}\text{Pr}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.81(3)}\text{Pr}_{0.19(2)}\text{Mn}_{1.10(1)}\text{Sb}_{10.69(4)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
$\text{Yb}_{13.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.75(5)}\text{Pr}_{0.28(2)}\text{Mn}_{1.09(1)}\text{Sb}_{10.68(4)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
$\text{Yb}_{13.3}\text{Pr}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.58(5)}\text{Pr}_{0.42(3)}\text{Mn}_{1.08(2)}\text{Sb}_{10.60(6)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.2}\text{Sb}_{2.1}$ Sn
$\text{Yb}_{13.1}\text{Pr}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.46(8)}\text{Pr}_{0.54(4)}\text{Mn}_{1.09(2)}\text{Sb}_{10.60(6)}$ $\text{Yb}_{13.45(5)}\text{Pr}_{0.55(3)}\text{Mn}_{1.07(2)}\text{Sb}_{10.69(4)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_2\text{Sb}_{2.1}$ $\text{YbSn}_{1.6}\text{O}_x$ Sn
$\text{Yb}_{13.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.88(4)}\text{Gd}_{0.17(2)}\text{Mn}_{1.13(2)}\text{Sb}_{11.00(4)}$	Sn
$\text{Yb}_{13.7}\text{Gd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.61(5)}\text{Gd}_{0.40(1)}\text{Mn}_{1.11(2)}\text{Sb}_{11.00(5)}$ $\text{Yb}_{13.57(6)}\text{Gd}_{0.40(1)}\text{Mn}_{1.11(1)}\text{Sb}_{11.00(5)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn $\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
$\text{Yb}_{13.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.50(5)}\text{Gd}_{0.49(2)}\text{Mn}_{1.11(2)}\text{Sb}_{11.00(6)}$ $\text{Yb}_{13.47(5)}\text{Gd}_{0.49(2)}\text{Mn}_{1.10(2)}\text{Sb}_{11.00(6)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn Sn
$\text{Yb}_{13.3}\text{Gd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.50(5)}\text{Gd}_{0.48(2)}\text{Mn}_{1.09(2)}\text{Sb}_{11.00(5)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$
$\text{Yb}_{13.1}\text{Gd}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.67(6)}\text{Gd}_{0.48(2)}\text{Mn}_{1.14(2)}\text{Sb}_{11.00(5)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$
$\text{Yb}_{13.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.86(5)}\text{Dy}_{0.14(2)}\text{Mn}_{1.12(2)}\text{Sb}_{10.84(2)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_2\text{Sb}_{2.1}$ Sn
$\text{Yb}_{13.7}\text{Dy}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.56(6)}\text{Dy}_{0.45(3)}\text{Mn}_{1.13(1)}\text{Sb}_{10.88(6)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn

$\text{Yb}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.55(4)}\text{Dy}_{0.46(2)}\text{Mn}_{1.12(1)}\text{Sb}_{10.93(4)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
$\text{Yb}_{13.3}\text{Dy}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.56(5)}\text{Dy}_{0.45(3)}\text{Mn}_{1.12(2)}\text{Sb}_{10.93(6)}$ $\text{Yb}_{13.55(4)}\text{Dy}_{0.45(2)}\text{Mn}_{1.14(2)}\text{Sb}_{10.96(3)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn $\text{Yb}_1\text{Mn}_{2.1}\text{Sb}_2$ Sn
$\text{Yb}_{13.1}\text{Dy}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	$\text{Yb}_{13.55(6)}\text{Dy}_{0.46(3)}\text{Mn}_{1.13(2)}\text{Sb}_{10.96(7)}$ $\text{Yb}_{13.57(8)}\text{Dy}_{0.45(2)}\text{Mn}_{1.12(2)}\text{Sb}_{10.90(7)}$	$\text{Yb}_1\text{Mn}_2\text{Sb}_{2.1}$ Sn Sn

Как видно из таблицы, основными примесями во всех случаях являются $\text{Yb}_1\text{Mn}_2\text{Sb}_{2.1}$ и металлическое олово, но общее количество примесей не превышает 1-2%.

Рентгеноструктурный анализ проводили на аппаратах TUR-M62 с гониометром HCG-3, Philips PW1830 (R=192 мм, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Параметры решёток 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 ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, двух координатный CCD).

Рентгенофазовый анализ твердых растворов показал, что все образцы однофазные и кристаллизуются в тетрагональную структуру типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$. Для примера на рисунках 1-3 приведено несколько дифрактограмм.

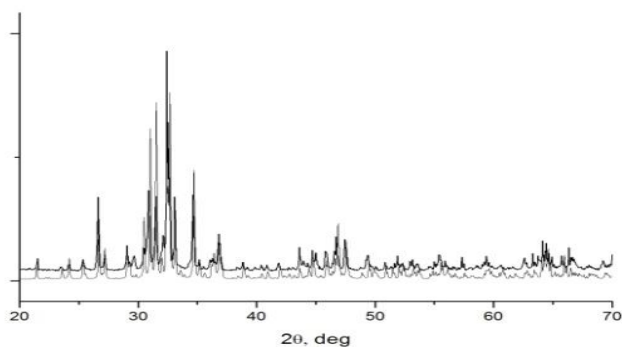


Рисунок 1. Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$.

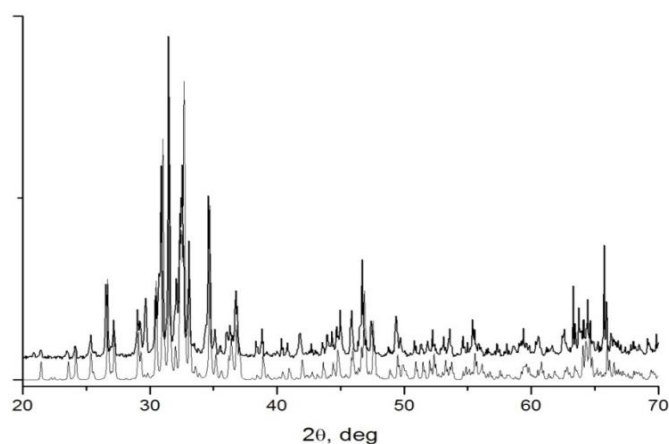


Рисунок 2 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$.

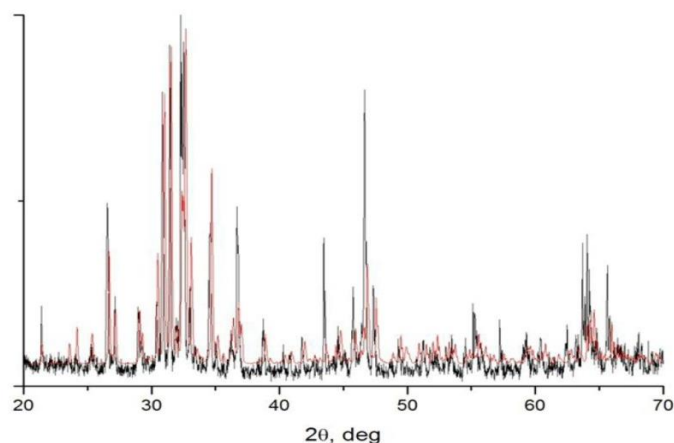


Рисунок 3 - Дифрактограмма $\text{Yb}_{13.7}\text{Pr}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$.

Составы образцов, значения параметров решётки, рентгеновские объёмы приведены в таблице 2.

Таблица 2. Структурные данные твёрдых растворов

Составы образцов	Параметры решёток, нм		V, нм ³
	a	c	
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	1.662(2)	2.201(4)	6.0797
$\text{Yb}_{13.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	1.6631	2.2026 (1)	6.0921
$\text{Yb}_{13.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	1.6625 (7)	2.2041 (1)	6.0919
$\text{Yb}_{13.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	1.6613 (3)	2.2006 (4)	6.073
$\text{Yb}_{13.3}\text{Y}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	1.6630 (5)	2.2030 (8)	6.0925
$\text{Yb}_{13.1}\text{Y}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	1.6626 (4)	1.6626 (7)	6.0934
$\text{Yb}_{13.9}\text{Pr}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	1.6641(8)	2.2031(11)	6.1009
$\text{Yb}_{13.7}\text{Pr}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	1.6648(8)	2.2035(11)	6.1071
$\text{Yb}_{13.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	1.6652(8)	2.2041(11)	6.1117
$\text{Yb}_{13.3}\text{Pr}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	1.6659(8)	2.2041(11)	6.1169
$\text{Yb}_{13.1}\text{Pr}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	1.6666(8)	2.2063(11)	6.1281
$\text{Yb}_{13.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	1.6618(8)	2.2000(11)	6.0755
$\text{Yb}_{13.7}\text{Gd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	1.6624(8)	2.2028(11)	6.0876
$\text{Yb}_{13.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	1.6638(8)	2.2055(11)	6.1053

$\text{Yb}_{13.3}\text{Gd}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	1.6639(8)	2.2056(11)	6.1063
$\text{Yb}_{13.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	1.6618 (8)	2.1999 (11)	6.075
$\text{Yb}_{13.7}\text{Dy}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	1.6619 (8)	2.2021 (11)	6.082
$\text{Yb}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	1.6622 (8)	2.2022 (11)	6.084
$\text{Yb}_{13.3}\text{Dy}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	1.6623 (8)	2.2013 (11)	6.099
$\text{Yb}_{13.1}\text{Dy}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	1.6635(8)	2.2042(11)	6.099
$\text{Yb}_{13.9}\text{Ni}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	1.6595(8)	2.1950(11)	6.044
$\text{Yb}_{13.7}\text{Ni}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	1.6616(6)	2.2021(9)	6.054
$\text{Yb}_{13.5}\text{Ni}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	1.6602 (5)	2.1973 (4)	6.056
$\text{Yb}_{13.3}\text{Ni}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	1.6611(4)	2.1999 (6)*	6.081
$\text{Yb}_{13.1}\text{Ni}_{0.9}\text{MnSb}_{11}$	1.6623(4)	2.2016	6.083

Определение термических характеристик

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

Измерения термического расширения проводили на спеченных цилиндрических образцах размерами: диаметр 3.5- 4 мм, длина 10-13 мм. Исследование проводили в температурном интервале 25-750°C на высокотемпературном индикаторном dilatометре. Термическое расширение, исследованное в широком интервале температур, с ростом температуры имеет прямолинейный характер (рис. 4).

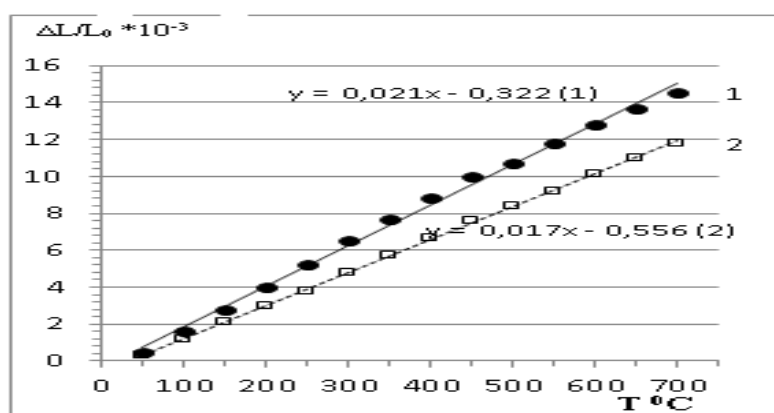


Рисунок 4 - Зависимость относительного удлинения ($\Delta L/L_0$) от температуры: 1 - $\text{Yb}_{13.9}\text{Y}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$; 2- $\text{Yb}_{13.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$

Функция $\Delta L/L_0$ прямолинейна для всех синтезированных веществ, что указывает на постоянство коэффициента термического расширения α 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 допинирующего РЗЭ.

Для получения информации о прочности химической связи были рассчитаны характеристические температуры Дебая с использованием коэффициентов термического расширения. Основные термические характеристики и температуры Дебая полученных твёрдых растворов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Коэффициенты термического расширения и температуры Дебая

Yb₁₄MnSb₁₁ и твёрдых растворов

Образцы	Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^{-6}$, град. ⁻¹	θ_D , К
Yb ₁₄ MnSb ₁₁	13	167
Yb _{13.9} Y _{0.1} MnSb ₁₁	20.0	135
Yb _{13.7} Y _{0.3} MnSb ₁₁	17.0	147
Yb _{13.5} Y _{0.5} MnSb ₁₁	20.2	135
Yb _{13.3} Y _{0.7} MnSb ₁₁	15.7	153
Yb _{13.1} Y _{0.9} MnSb ₁₁	15.6	154
Yb _{13.9} Pr _{0.1} MnSb ₁₁	16.8	147
Yb _{13.7} Pr _{0.3} MnSb ₁₁	17.7	143
Yb _{13.5} Pr _{0.5} MnSb ₁₁	15.5	153
Yb _{13.3} Pr _{0.7} MnSb ₁₁	18.0	142
Yb _{13.1} Pr _{0.9} MnSb ₁₁	18.1	142
Yb _{13.9} Gd _{0.1} MnSb ₁₁	15.79	152
Yb _{13.7} Gd _{0.3} MnSb ₁₁	21.14	131
Yb _{13.5} Gd _{0.5} MnSb ₁₁	24.61	122
Yb _{13.3} Gd _{0.7} MnSb ₁₁	23.70	124
Yb _{13.1} Gd _{0.9} MnSb ₁₁	19.41	137
Yb _{13.9} Dy _{0.1} MnSb ₁₁	21.8	129
Yb _{13.7} Dy _{0.3} MnSb ₁₁	17.4	144
Yb _{13.5} Dy _{0.5} MnSb ₁₁	16.0	150
Yb _{13.3} Dy _{0.7} MnSb ₁₁	20.0	135
Yb _{13.1} Dy _{0.9} MnSb ₁₁	22.0	127
Yb _{13.9} Ni _{0.1} MnSb ₁₁	16.0	178
Yb _{13.7} Ni _{0.3} MnSb ₁₁	18.5	166
Yb _{13.5} Ni _{0.5} MnSb ₁₁	20.0	160
Yb _{13.3} Ni _{0.7} MnSb ₁₁	14.8	187
Yb _{13.1} Ni _{0.9} MnSb ₁₁	15.9	181

Кинетика окисления полученных твердых растворов

Процесс окисления изучали методом термогравиметрии, основанного на непрерывном взвешивании образцов. Изменение массы фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовались тигли из оксида алюминия диаметром 18-20 мм., высотой 25-26 мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000-1200°C в окислительной среде до постоянного веса. Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 773, 873, 973К. 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 рассчитана энергия активации процесса окисления. В качестве примера на рисунке 5 приведены кинетические кривые окисления составов $Yb_{13.7}Pr_{0.3}MnSb_{11}$

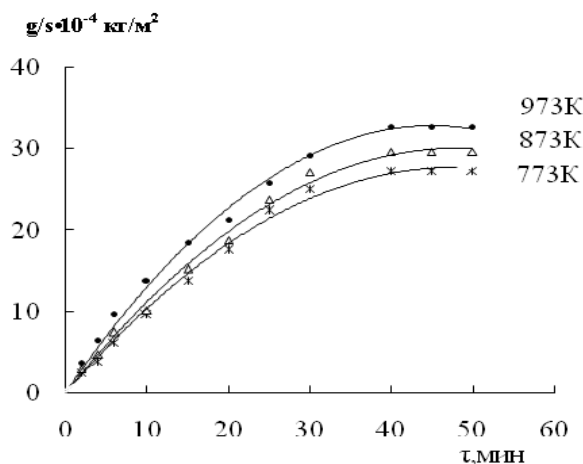


Рисунок 5 - Кинетические кривые процесса окисления твёрдого раствора $Yb_{13.7}Pr_{0.3}MnSb_{11}$.

Как видно из кинетических кривых окисления, с повышением температуры, независимо от состава твёрдого раствора наблюдается рост удельной массы образцов. Кривые характеризуются монотонным ростом окисления на начальном этапе с замедлением процесса к 25-35 мин., вследствие проявления защитной способности продуктов окисления и

приобретением постоянного значения в дальнейшем. В начале процесс окисления сопровождается процессами, протекающими на поверхности образца. По мере развития роста оксидной пленки доминирующей стадией становится диффузия реагентов, взаимодействующих через оксидную пленку. Параметры процесса окисления твёрдых растворов представлены в табл. 4.

Таблица 4. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления полученных твердых растворов

Состав	Температура окисления, К	Скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ кг/м ² ·сек	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
Yb ₁₄ Mn Sb ₁₁	773	3.78	88.19
	873	4.16	
	973	4.86	
Yb _{13.9} Y _{0.1} MnSb ₁₁	773	3.33	92.37
	873	4.34	
	973	5.63	
Yb _{13.7} Y _{0.3} MnSb ₁₁	773	2.76	95.63
	873	3.12	
	973	3.91	
Yb _{13.5} Y _{0.5} MnSb ₁₁	773	2.63	103.78
	873	3.96	
	973	4.16	
Yb _{13.3} Y _{0.7} MnSb ₁₁	773	2.32	124.98
	873	3.33	
	973	4.58	
Yb _{13.1} Y _{0.9} MnSb ₁₁	773	3.85	67.71
	873	4.72	
	973	5.86	
Yb _{13.9} Pr _{0.1} MnSb ₁₁	773	2.05	94.56
	873	2.22	
	973	2.47	
Yb _{13.7} Pr _{0.3} MnSb ₁₁	773	2.22	89.44
	873	2.38	
	973	2.75	
Yb _{13.5} Pr _{0.5} MnSb ₁₁	773	1.85	100.32
	873	1.96	
	973	2.19	
Yb _{13.3} Pr _{0.7} MnSb ₁₁	773	1.75	129.31
	873	1.94	
	973	2.13	
Yb _{13.1} Pr _{0.9} MnSb ₁₁	773	1.62	127.49
	873	1.88	
	973	2.08	

Yb _{13,9} Gd _{0,1} MnSb ₁₁	773	2.23	117.03
	873	2.51	
	973	3.14	
Yb _{13,7} Gd _{0,3} MnSb ₁₁	773	2.76	111.22
	873	2.97	
	973	3.61	
Yb _{13,5} Gd _{0,5} MnSb ₁₁	773	3.16	96.69
	873	3.34	
	973	3.91	
Yb _{13,3} Gd _{0,7} MnSb ₁₁	773	2.14	142.54
	873	2.70	
	973	3.34	
Yb _{13,1} Gd _{0,9} MnSb ₁₁	773	1.53	112.86
	873	2.09	
	973	2.83	
Yb _{13,9} Dy _{0,1} MnSb ₁₁	773	2.32	94.85
	873	2.73	
	973	3.27	
Yb _{13,7} Dy _{0,3} MnSb ₁₁	773	2.09	114.74
	873	2.52	
	973	3.11	
Yb _{13,5} Dy _{0,5} MnSb ₁₁	773	2.63	97.22
	873	3.70	
	973	3.60	
Yb _{13,3} Dy _{0,7} MnSb ₁₁	773	3.33	95.46
	873	3.60	
	973	4.45	

Энтальпия растворения твёрдых растворов Yb_{14-x}Ln_xMnSb₁₁, где Ln-Y, Pr, Gd и Dy

Наилучшим растворителем оказалась смесь концентрированных растворов соляной и азотной кислот 3:1 (HCl, C=35,4% масс; HNO₃, C=67% масс), при общем объёме 100 см³. Растворение образцов в течение 5-7 мин. происходило при температуре 313К. Результаты исследования по определению энтальпии растворения некоторых твёрдых растворов приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Энтальпия растворения твёрдых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$

Состав	Масса навески, г	Молярная масса сплава, г/моль	Теплота растворения, Дж	Энтальпия растворения, ΔH_{sol} , кДж/моль	Среднее значение, энтальпия раст. кДж/моль
$\text{Yb}_{13.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	0.0470	145.83	0.639	2.03	2.14 ± 0.3
	0.0750		0.999	1.98	
	0.1010		1.693	2.47	
$\text{Yb}_{13.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	0.0460	145.18	0.767	2.42	2.67 ± 0.2
	0.0750		1.502	2.91	
	0.1009		1.853	2.69	
$\text{Yb}_{13.3}\text{Y}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	0.0500	144.53	0.703	2.08	2.40 ± 0.3
	0.0750		1.310	2.52	
	0.1000		1.821	2.63	
$\text{Yb}_{13.9}\text{Gd}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	0.100	146.74	1.3433	1.977	1.762 ± 0.15
	0.200		2.6253	1.93	
	0.300		2.8162	1.381	
$\text{Yb}_{13.7}\text{Gd}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	0.100	146.6	1.2479	1.834	2.21 ± 0.15
	0.200		2.7549	2.022	
	0.300		5.1347	2.508	
$\text{Yb}_{13.5}\text{Gd}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	0.100	146.49	1.4109	2.433	2.433 ± 0.15
	0.200		3.1429	2.379	
	0.300		4.0737	2.397	
$\text{Yb}_{13.9}\text{Dy}_{0.1}\text{MnSb}_{11}$	0.050	146.75	1.5997	4.689	4.838
	0.075		2.3645	4.627	
	0.100		3.7385	5.198	
$\text{Yb}_{13.7}\text{Dy}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	0.050	146.67	4.1820	6.530	6.675
	0.0750		3.4827	6.811	
	0.100		4.5580	6.683	
$\text{Yb}_{13.5}\text{Dy}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	0.050	146.59	1.5464	4.534	5.075
	0.0750		2.5882	5.059	
	0.100		3.8405	5.629	
$\text{Yb}_{13.7}\text{Pr}_{0.3}\text{MnSb}_{11}$	0.080	146.43	1.3792	2.527	2.54 ± 0.2
	0.160		2.5656	2.349	
	0.240		4.4906	2.739	
$\text{Yb}_{13.5}\text{Pr}_{0.5}\text{MnSb}_{11}$	0.080	146.18	1.4139	2.273	2.64 ± 0.3
	0.160		2.8226	2.578	
	0.240		4.5547	2.774	
$\text{Yb}_{13.3}\text{Pr}_{0.7}\text{MnSb}_{11}$	0.080	145.93	1.1867	3.464	3.19 ± 0.3
	0.160		2.124	3.100	
	0.240		3.09	3.005	

Синтез и характеристика индивидуальных соединений фаз Цинтля
Соединения состава 1:2:2. При исследовании фазовой диаграммы Yb-Mn-Sb было обнаружено соединение YbMn_2Sb_2 , которое плавилось конгруэнтно

при 1540°C. Соединение YbMn_2Bi_2 плавится конгруэнтно при 1470°C. Исходя из этих данных, в установке «Кристалл» методом Бриджмена были выращены монокристаллы YbMn_2Sb_2 и YbMn_2Bi_2 . Эти соединения кристаллизуются в тетрагональной структуре. Параметры решёток приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Параметры решёток YbMn_2Sb_2 и YbMn_2Bi_2

Соединение	a, нм	c, нм
YbMn_2Sb_2	0.4530	0.7439
YbMn_2Bi_2	0.423	0.739

Соединения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$. Эти соединения получены флюкс-методом, с использованием в качестве высокотемпературного растворителя исходных галлия и индия, причем их количество увеличивалось $x=70$, $x=100$. Соединение $\text{Yb}_{11}\text{Ga}_x\text{Sb}_9$, $x=70$; $x=100$. Процесс синтеза проводили в стеклографитовых тиглях. Элементы разделены на слои: сурьма – галлий – иттербий и сверху помещают немного кварцевой ваты, которая при центрифугировании играет роль фильтра. Тигель помещают в кварцевую ампулу, откачивают и запаивают. Откачанную кварцевую ампулу помещают в печь и нагревают со скоростью 150°C/ч до 1000°C с выдержкой при этой температуре 24 часа. Охлаждение проводится со скоростью 5°C/ч до 600°C и центрифугируют. Соединение $\text{Yb}_{11}\text{In}_x\text{Sb}_9$; $x=70$, $x=100$. Условия предыдущие. Температурный режим: от 100°C до 1000°C температуру поднимали со скоростью 300°C/ч. При 1000°C выдерживали 20 часов и затем охлаждали со скоростью 3°C/ч до 600°C и центрифугировали. Эти соединения кристаллизуются в ромбической структуре. Найденные параметры решёток приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Параметры решёток $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$

Соединение	a, нм	b, нм	c, нм	V нм ³
$\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$	1.17709	1.23741	1.66699	2.42804
$\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$	1.18396	1.24736	1.67220	2.46954

Термическая стабильность индивидуальных соединений

Следует отметить, что индивидуальные соединения YbMn_2Sb_2 и YbMn_2Bi_2 плавятся конгруэнтно. Соединение YbMn_2Sb_2 плавится при - 1540-1560°C, а соединение YbMn_2Bi_2 при 1470-1480°C. Соединения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ плавятся инконгруэнтно Температуры плавления $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ 1725-1740°C и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ 1750-1770°C.

Термическое расширение индивидуальных соединений

Зависимость относительного удлинения от температуры соединения YbMn_2Sb_2 и $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ приведена на рисунке 6 и 7.

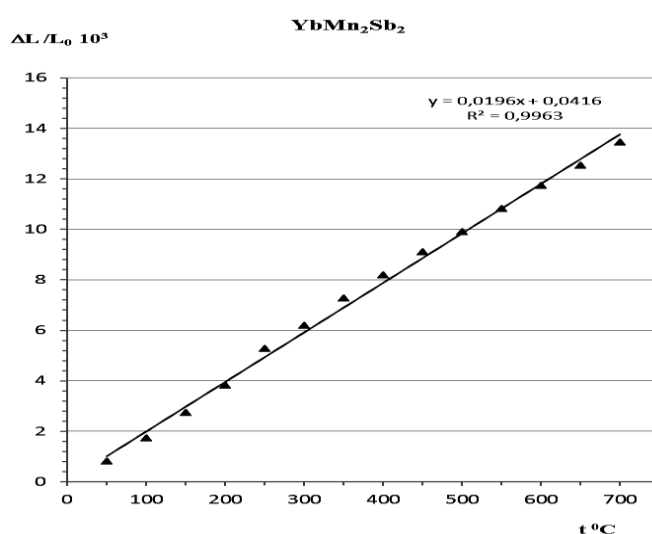


Рисунок 6 - Зависимость относительного удлинения ($\Delta L/L_0$) от температуры соединения YbMn_2Sb_2

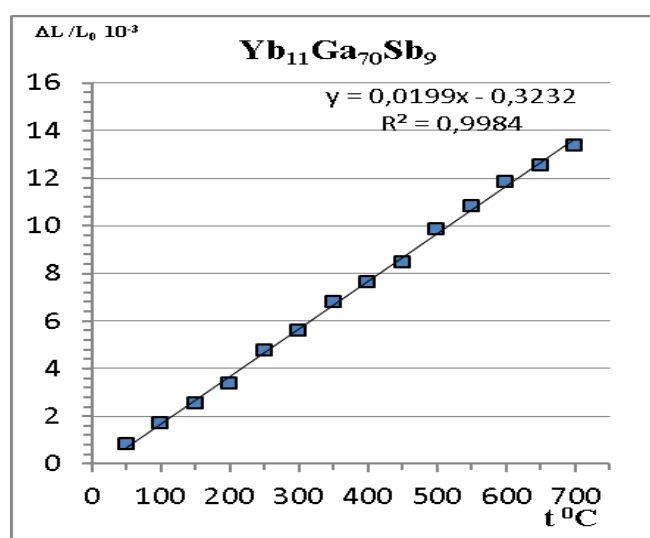


Рисунок 7 - Зависимость относительного удлинения ($\Delta L/L_0$) от температуры соединения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$

В таблице 8 приведены результаты определения коэффициента термического расширения и температуры Дебая индивидуальных соединений.

Таблица 8 - Коэффициент термического расширения и температура Дебая индивидуальных соединений

Состав	Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^{-6} \cdot \text{град.}^{-1}$	Температура Дебая, Θ_D , К
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	13	167
YbMn_2Sb_2	20.0	156
$\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$	23.7	125

Исследование кинетики окисления индивидуальных соединений

Исследование кинетики окисления проводили в атмосфере воздуха при температурах 773, 873 и 973К. В качестве примера на рисунке 8 приведены кинетические кривые окисления соединения YbMn_2Sb_2

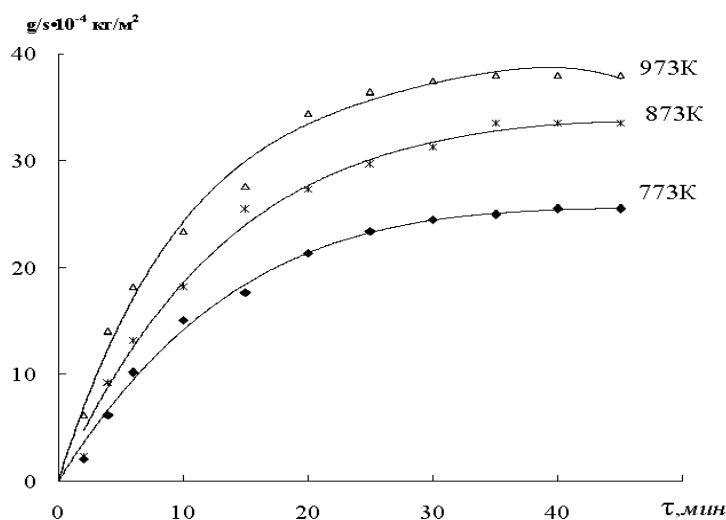


Рисунок 8 - Кинетические кривые окисления соединения YbMn_2Sb_2 .

Параметры процесса окисления индивидуальных соединений представлены в табл. 9.

Таблица 9- Кинетические и энергетические параметры процесса окисления индивидуальных соединений

Состав	Температура окисления, К	Скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$ кг/м ² ·сек	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
YbMn ₂ Sb ₂	773	1.94	113.11
	873	2.19	
	973	2.63	
YbMn ₂ Bi ₂	773	2.77	60.69
	873	3.08	
	973	3.41	
Yb ₁₁ GaSb ₉	773	2.30	76.49
	873	2.59	
	973	2.85	
Yb ₁₁ InSb ₉	773	2.13	106.59
	873	2.34	
	973	2.59	

Калориметрическое исследование индивидуальных соединений

Результаты исследования по определению энтальпии растворения индивидуальных соединений в таблице 10.

Таблица 10 -Энтальпия растворения индивидуальных соединений

Состав	Масса навески, г	Молярная масса, г/моль	Теплота растворения, Дж	Энтальпия растворения ΔH_{sol} , кДж/моль	Среднее значение энтальпии раст. кДж/моль
Yb ₁₄ MnSb ₁₁	0.1012	146.79	2.397	3.52	3.59
	0.2008		4.825	3.54	
	0.3011		7.573	3.70	
YbMn ₂ Sb ₂	0.100	105.28	1.1547	1.22	1.245
	0.200		2.5018	1.32	
	0.300		3.4321	1.20	
Yb ₁₁ InSb ₉	0.100	148.28	1.3471	1.99	1.9108
	0.200		2.5339	1.88	
	0.300		3.7528	1.86	
Yb ₁₁ GaSb ₉	0.100	146.32	1.5716	2.299	2.42
	0.200		3.3400	2.48	
	0.300		5.0679	2.47	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований был синтезирован монокристалл $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твёрдые растворы с редкоземельными металлами: иттрием, празеодимом, гадолинием, диспрозием, а также с переходным металлом - никелем. Кроме того, получены монокристаллы индивидуальных соединений: YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 , $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$. Антимонид $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, синтезированный в 1998 г., привлекает большое внимание, будучи перспективным высокотемпературным термоэлектриком. Допирование $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ионами Ln^{3+} может стать путём увеличения термической стабильности. Было определено, что химическим давлением можно увеличить коэффициент Зеебека, от которого зависит эффективность термоэлектрических материалов ($zT = S^2 T / \rho \chi$, где S - коэффициент Зеебека, ρ - электрическое удельное сопротивление и χ - теплопроводность). Соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ является фазой Цинтля, в нем формализм Цинтля сохраняется.

На соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11} = 14x\text{Yb}^{+2} + 1x [\text{MnSb}_4]^{9-} + 1\text{Sb}^{7-} + 4\text{Sb}^3$ по свойствам распространяется концепция «фононное стекло - электронный кристалл», оно сочетает низкую теплопроводность и хорошие электрические свойства. Кроме того, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ является качественным магнитным соединением. Были получены, используя флакс-метод, 15 новых твёрдых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, где Ln - Y, Pr, Gd, Dy и ($x=0.1-0.9$) и 5 твёрдых растворов с никелем типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$ ($x=0.1-0.9$). Для вновь синтезированных твёрдых растворов установлены параметры решётки и найдены кристаллические решётки. Полученные материалы имеют тетрагональные структуры типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$, кристаллизуются как $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и относятся к фазам Цинтля.

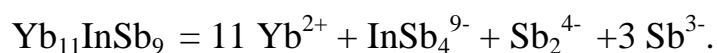
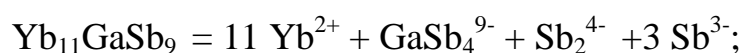
Установлено, что параметры решётки a и c при легировании РЗМ растут, причем на графике зависимости параметров решётки от состава у всех твёрдых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ есть точка изгиба в областях $x = 0.5-$

0.7. Для соединений типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$ параметры решётки **a** и **c** увеличиваются, но они практически мало меняются в зависимости от состава.

В последнее десятилетие выявлено, что тройные системы $\text{Yb}_{14}\text{MSb}_9$ ($M = \text{In, Ga, Al, Zn, Mn}$) достаточно богаты фазами разного состава, и серия новых соединений, таких как $\text{Yb}_9\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_9$, $\text{Yb}_9\text{Mn}_{4+x}\text{Sb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{14}\text{AlSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{11}\text{AlSb}_9$ стали объектами интенсивного изучения. Новые фазы, будучи аналогами соединений типа «14-1-11», также содержат изолированные и поли-образования анионов сурьмы, которые своим устройством создают соответствующую анионную и катионную субструктуру.

Соединения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ были получены флукс-методом, но с использованием в качестве высокотемпературного растворителя соответствующих металлов: галлий и индий, взятые в избытке.

Следуя концепции Цинтля и правилу зарядового баланса, формулу этих соединений можно расписать в виде его основных структурных фрагментов, как это показано ниже:



Соединения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ кристаллизуются в ромбической структуре. При определении параметров решетки соединений $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$, полученных разными путями, не было замечено изменения их значений, что предопределяет линейную природу этих фаз.

Полученные разными путями соединения YbMn_2Sb_2 и YbMn_2Bi_2 кристаллизацией из собственного расплава, или из стехиометрической смеси соответствующих компонентов кристаллизуются в тетрагональной структуре.

Изучены термические и термодинамические свойства твердых растворов и индивидуальных соединений. Все синтезированные вещества за

исключением YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 , плавятся инконгруэнтно. При легировании редкоземельными металлами и переходными металлами температура плавления растет.

Измерения температуры Дебая, коэффициента термического расширения и температуры плавления показали, что в твердых растворах типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ редкоземельные металлы замещают в кристаллической решетке: иттербий до состава $x=0.5-0.7$. Эти выводы подтверждают, что параметры решетки зависят от состава, а также на это указывают исследования энтальпии растворения и определение кинетики окисления твердых растворов. В синтезированных твердых растворах типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$ микрозондовый анализ показывает незначительное количество переходных металлов в кристаллической структуре $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, но изменения параметров решетки от состава и другие свойства показывают их значительное включение в решетку $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

ВЫВОДЫ

1. Получен монокристалл $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердые растворы типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ ($x=0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 0.9$), где Ln- Y, Pr, Gd, Dy и типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ni}_x\text{MnSb}_{11}$, ($x=0.1; 0.3; 0.5; 0.7$), синтезированные флакс-методом. В качестве растворителя использовалось металлическое олово. Обнаружено, что соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и твердые растворы, принадлежат к фазам Цинтля и их можно описать, используя формализм Цинтля.

2. Получены монокристаллы индивидуальных соединений $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$, $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ флакс-методом с использованием в качестве высокотемпературного растворителя галлия и индия. Показано, что эти соединения относятся к фазам Цинтля, благодаря их свойствам они попадают под определение концепции «фононное стекло - электронный кристалл» и, следовательно, являются высокотемпературными термоэлектрическими материалами.

3. Синтезированы соединения YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 разными путями: кристаллизацией из собственного расплава и из стехиометрической смеси соответствующих компонентов.

4. Используя рентгеноструктурный анализ установлено, что все полученные твердые растворы обладают тетрагональной структурой типа $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$, для которых определены параметры решётки.

5. Выявлено, что соединения $\text{Yb}_{11}\text{GaSb}_9$ и $\text{Yb}_{11}\text{InSb}_9$ кристаллизуются в ромбической структуре и плавятся конгруэнтно, а соединения YbMn_2Sb_2 , YbMn_2Bi_2 кристаллизуются в тетрагональной структуре и плавятся инконгруэнтно.

6. Определены свойства синтезированных материалов: коэффициенты термического расширения, температуры плавления, рассчитаны температуры Дебая и установлено, что твердые растворы плавятся инконгруэнтно, причем допирование увеличивает температуру плавления $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

7. Методом термогравиметрии показано, что окисление синтезированных соединений и твердых растворов подчиняется параболическим законам.

8. Методом калориметрии определена теплота растворения синтезированных материалов смесью кислот. Установлено, что при легировании $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ редкоземельными элементами рост величины энтальпии при растворении начинается с концентрации $x=0.1$ для всех случаев.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК РФ:

1. Абдусалямова, М. Н. Особенности окисления твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$ / М. Н. Абдусалямова, **Х. Б. Кабгов**, Ф. А. Махмудов, Б. Б. Эшов // Доклады АН РТ. – 2015. - Т.58. - №5. - С.408-413.

2. Абдусаллямова, М. Н. Синтез и исследование свойств соединения YbMn_2Sb_2 / М. Н. Абдусаллямова, **Х. Б. Кабгов**, Ф. А. Махмудов, // Доклады АН РТ. – 2015. - Т.58. - №10. - С.936-941.

3. Абдусаллямова, М. Н. Термические характеристики твёрдых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Pr}_x\text{MnSb}_{11}$ / М. Н. Абдусаллямова, **Х. Б. Кабгов**, Ф. А. Махмудов, М.А. Бадалова // Доклады АН РТ. – 2015. - Т.58. - №11. - С.1037-1042.

4. Абдусаллямова, М.Н. Физико-химические характеристики $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ допинированного иттрием / М. Н. Абдусаллямова, **Х.Б. Кабгов**, Ф.А. Махмудов// Доклады АН РТ – 2018. – Т.61. – №9-10.

Тезисы докладов конференции:

5. Абдусаллямова, М. Н. Рост кристаллов и исследование свойств Цинтля соединений / М.Н. Абдусаллямова, **Х.Б. Кабгов**, Р. Насиров // Проблемы современной координационной химии, ТНТ, Душанбе, - 2011, - С.19-21.

6. **Кабгов Х.Б.** Рост кристаллов и исследований свойств Цинтель соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ / **Х.Б. Кабгов**, М.Н. Абдусаллямова, S.M. Kauzlarich // Материалы: «Международная научно-практическая конференция», Душанбе, - 2013, - С.32-33.