

*Абдусалямова М.Н., Бадалова М.А., Махмудов Ф.А.*  
**МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ НОВЫХ ФАЗ ЦИНТЛЯ**

*Институт химии им. В.И.Никитина Академии Наук Республики Таджикистан*  
*amaksuda@list.ru*  
*Таджикский Технический университет им.М.С.Осими*

Фазы Цинтля- соединения, образующиеся электроположительными элементами (щелочными и щелочно-земельными элементами) и элементами со связями ZintlI таких, как олово, сурьма, висмут, обладают уникальными свойствами и новыми научными концепциями о металлоподобных Цинтль фазах[1-3]. Европий и иттербий могут заменять щелочно-земельные элементы и придать им ряд специфических свойств.

На основе пниктидов иттербия и европия были получены соединения  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ,  $\text{Yb}_{14}\text{MnBi}_{11}$ ,  $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$ , которые относятся к фазам Цинтля и обладают уникальными свойствами. Эти соединения обладают высокими температурами плавления, их магнитные свойства меняются от парамагнетизма до ферромагнетизма, они являются высокотемпературными термоэлектрическими материалами[4].

Обычно эти соединения получают в виде монокристаллов[5], но в данной работе рассмотрены методы получения порошков и прессованных образцов.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.**

### **1.Синтез прекурсоров**

При изучении возможности синтеза интерметаллидов из смеси оксидов иттербия, висмута, марганца или смеси оксидов иттербия, сурьмы, марганца восстановлением гидридом лития предполагалось, что низкие температуры плавления образующихся висмута и сурьмы не позволят получить однородные продукты реакции. Поэтому в качестве предшественников смеси оксидов предварительно спекались с образованием тройных оксидов. Наилучшие результаты для смеси оксидов  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в соотношении 14:1:11 получены спеканием до  $950^\circ\text{C}$ .

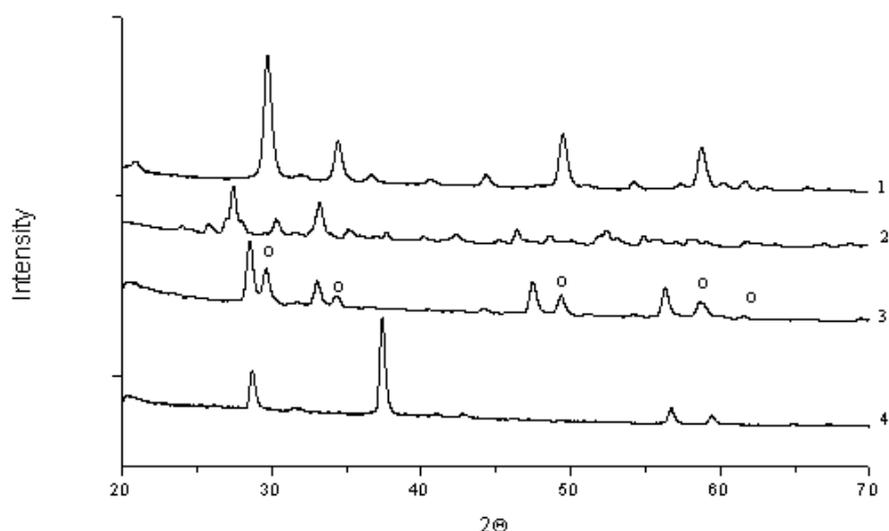


Рис.1. Результаты РФА для реакции взаимодействия LiH  $Yb_2O_3$ (1),  $Yb_2S_3$ (2),  $YbCl_3$ (3)

Результаты РФА показаны на рис. 1 в сравнении с исходными оксидами и показывают существование двух фаз основной кубической гранецентрированной типа NaCl с параметром решетки  $a = 5,419$  А и кубической объемноцентрированной на основе  $Yb_2O_3$  с параметром решетки  $a = 10,44$  А.

Для системы со  $Sb_2O_3$  результаты получены при спекании до  $600^0$  (рис. 2), показано образование кубической объемноцентрированной фазы типа  $Yb_2O_3$  с параметром решетки  $a = 10,437$  А.

По данным ДТА реакция взаимодействия приготовленного прекурсора  $Yb_{14}MnV_{11}O_{39.5}$  с гидридом лития характеризуется интенсивным экзоэффектом при  $460-470^0$  С и размытым в интервале  $530-630^0$ . В случае использования смеси оксидов взаимодействие с гидридом лития по данным ДТА характеризуется менее резкими эффектами в интервале  $350-550^0$  и  $550-650^0$  С

Экспериментально процесс восстановления прекурсора или смеси оксидов гидридом лития осуществляли в металлическом тигле, который устанавливали в кварцевую ампулу, ампула закрывалась пробкой с входом и выходом для инертного газа. После промывки инертным газом и удаления воздуха ампула помещалась в печь и нагревалась до требуемой температуры, затем охлаждалась в печи до  $300-400^0$  и окончательно охлаждалась до комнатной температуры вне печи.

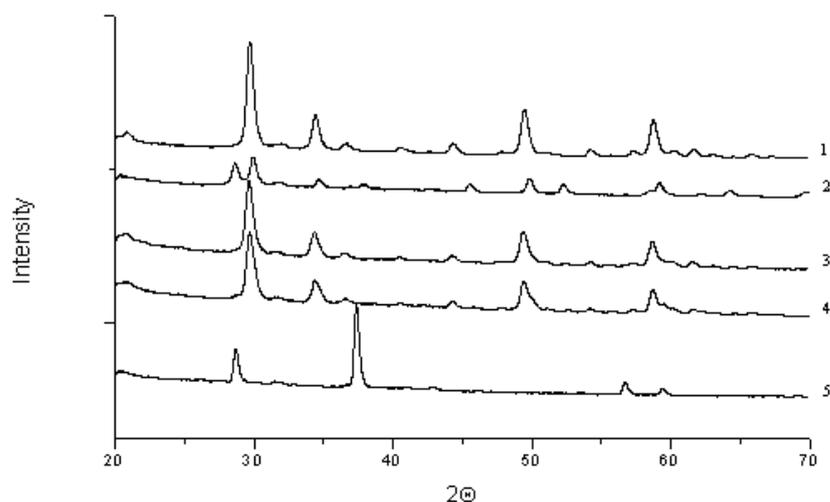


Рис. 2. РФА  $Yb_{14}MnSb_{11}O_x$  синтез прекурсора: 1 –  $Yb_2O_3$ , 2 –  $Sb_2O_5$ , 3 -  $Yb_{14}MnSb_{11}O_x - 520^0$ , 4 -  $Yb_{14}MnSb_{11}O_x - 600^0$ , 5 –  $MnO_2$

## Исследование реакций восстановления гидридом лития

Продукты взаимодействия извлекались из тигля, измельчались и анализировались РФА. Для ряда опытов измельченные продукты реакции подвергались отмывке холодной водой до нейтральной реакции от избытка гидрида лития и образующегося оксида лития, высушивались при комнатной температуре и также анализировались РФА.

На рис. 3 представлены результаты РФА ряда опытов выполненных при различных температурах проведения процесса взаимодействия прекурсора  $\text{Yb}_{14}\text{MnBi}_{11}\text{O}_{39.5}$  с гидридом лития.

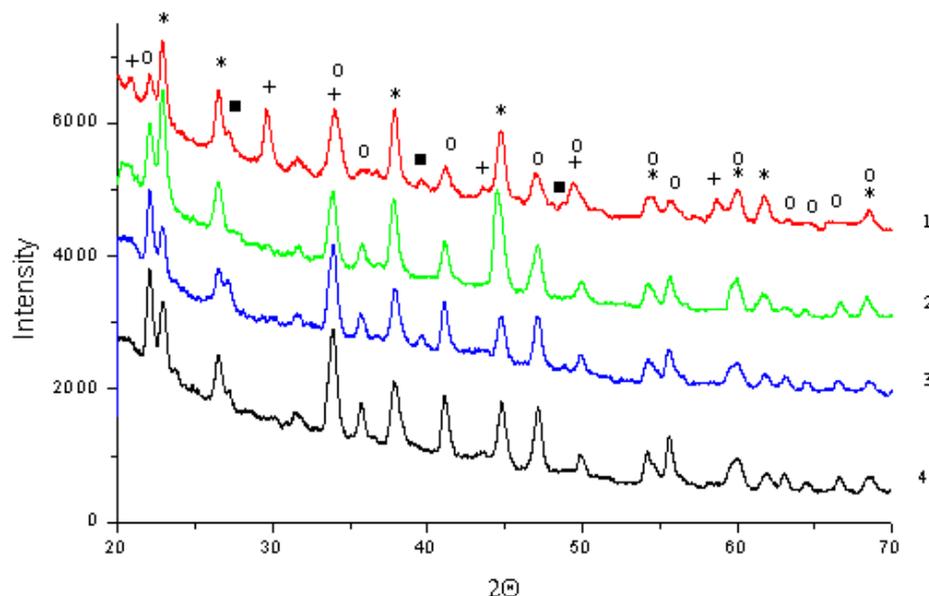


Рис. 3. Результаты РФА по взаимодействию прекурсора  $\text{Yb}_{14}\text{MnBi}_{11}\text{O}_{39.5}$  с  $\text{LiH}$ :  
 +  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ; \*  $\text{BiH}_x$  ? ; o Yb-содержащая фаза; □ Bi; 1 -  $450^\circ$ ; 2 -  $620^\circ$ ; 3 -  $700^\circ$ ; 4 -  $710^\circ$ .

Полученные порошки прессовали в таблетки и спекали в разных условиях. Таблетки помещались в кварцевые ампулы и прогревались при непрерывной откачке под вакуумом  $10^{-4} - 10^{-5}$  мм рт.ст. до начала появления на стенках ампулы следов возгонки висмута или сурьмы (порядка  $500-600^\circ$ ). Затем ампулы запаивали под вакуумом и отжигали до температуры  $1000^\circ\text{C}$ .

Результаты РФА для соединений самария приведены на рис.4

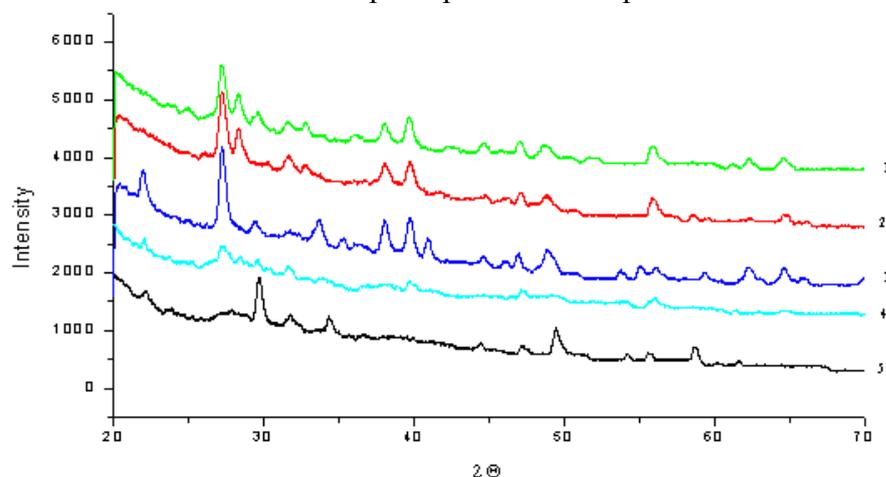


Рис.4. Результаты РФА  $(\text{Yb,Sm})_{14}\text{Mn}(\text{Bi,Sb})_{11}$  фаз.  
 1 -  $\text{Sm}_{14}\text{MnBi}_{11}$  из оксидов. 2.  $\text{Sm}_{14}\text{MnBi}_{11}$  из элементов  
 3.  $\text{Yb}_7\text{Sm}_7\text{MnBi}_{11}$  из оксидов 4.  $\text{Yb}_7\text{Sm}_7\text{MnBi}_{11}$  из  $\text{YbCl}_3$  + элементы  
 5.  $\text{Yb}_{14}\text{MnBi}_{4.4}\text{Sb}_{6.6}$  из  $\text{YbCl}_3$  + элементы

Разработанный метод позволяет получать термоэлектрические материалы, какими являются фазы Цинтля, используя в виде исходных материалов оксиды, гидриды и другие соединения, что экономически более выгодно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Julia Y. Chan, Marilyn M. Olmstead, and Susan M. Kauzlarich, David J. Webb. Structure and Ferromagnetism of the Rare-Earth Zintl Compounds:  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  and  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ . - Chem. Mater., 1998, 10, 3583-3588.
2. I.R. Fisher, T.A. Wiener, S.L. Bud ko, and P.C. Canfield. Thermodynamic and transport properties of single-crystal  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ . - Physical Review B v. 59, Number 21, 1 June 1999-1
3. R. Nesper. Structure and chemical bonding in Zintl phases containing Lithium.-Solid State Chem. 1999, v.20,p.1
4. Tanghong Yi, Peter Klavins,<sup>2</sup> M. N. Abdusalyamova,<sup>3</sup> F.A.Makhmudov<sup>3</sup> Susan M. Kauzlarich. Magnetic and transport properties of Te doped  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ».-Journal of Materials Chemistry , 2012,22,14378-14384
5. Yufei Hu, Chih-Wei Chen, Huibo Cao, F.Makhmudov, Jason H. Grebenlempfer, M. N.Abdusalyamova, Emilia Morosan, Susan M. Kauzlarich. Tuning Magnetism of  $[\text{MnSb}_4]^{9-}$  Cluster in  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  through Chemical Substitutions on Yb sites: the Appearance and Disappearance of Spin Reorientation. Journal of the American Chemical Society. 2016, v.138, Issue 38, p.12422-12431.

$$C_{P_2}^0 = C_{P_1}^0 \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2},$$