

М. Н. АБДУСАЛЯМОВА, М.А. БАДАЛОВА, Ф.А. МАХМУДОВ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $Yb_{14-x}Gd_xMnSb_{11}$

Институт химии им.В.И.Никитина АН РТ

Соединение $Yb_{14}MnSb_{11}$ и его твердые растворы относятся к фазам Цинтля и являются перспективными термоэлектрическими материалами [1-3]. Фазы Цинтля это соединения, в которых электроположительный катион отдает свои электроны более электроотрицательным компонентам, которые формируют изолированные анионы, полианионные комплексы, или анионные расширенные структуры, для того чтобы удовлетворять валентности. В данном структурном типе по данным магнитных и рентгеноэлектронных измерений иттербий и марганец находятся в степени окисления +2.

Структура состоит из четырнадцати Yb^{+2} -катионов, одного $[MnSb_4]^9-$ тетраэдра, одного линейного Sb^{7-} -полианиона и четырех Sb^{3-} анионов: $Yb_{14}MnSb_{11} = 14xYb^{+2} + 1x[MnSb_4]^9- + 1Sb^{7-} + 4Sb^{3-}$

Благодаря строению это соединение соединяет в себе хорошую электропроводимость и низкую теплопроводность, что является одним из условий применения термоэлектрических материалов [4]. Эффективность термоэлектрического устройства в основном определяется коэффициентом добротности: $zT = TS^2/\chi\rho$, где T- абсолютная температура, S- коэффициент Зеебека, χ - теплопроводность, ρ - электрическое сопротивление. Коэффициент Зеебека можно изменять давлением, в том числе химическим давлением, например лантаном [5]. Целью данной статьи является получение твердых растворов, допинированных гадолинием $Yb_{14}MnSb_{11}$.

Монокристаллы были получены флакс-методом, используя в качестве высокотемпературного растворителя - олово. Микронзондовые исследования проводили на

установке CameraJXA-8100 (фирмы JEOL, Japan), где анализатором служил спектрометр, работающий при напряжении 20 кэВ и токе 30 нА. Для каждого элемента имелся стандарт в виде YbPO_4 , GdPO_4 , SnO_2 , Sb , Mn -гранат. Состав основной фазы каждого образца определяли как среднее значение с соответствующей погрешностью, измеренное в 15-30 точках выбранных в разных направлениях.

Рентгеноструктурный анализ. Дифрактограммы записывались с растертыми в порошок 20-30 мг образца на дифрактометре Philips PW1830, с монохроматическим излучением $\text{CuK}\alpha$ в области углов $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$, с шагом сканирования 0.02° и временем выдержки 4 или 10 сек для улучшения записи спектров. Некоторые дифрактограммы приведены на рис.1 и 2.

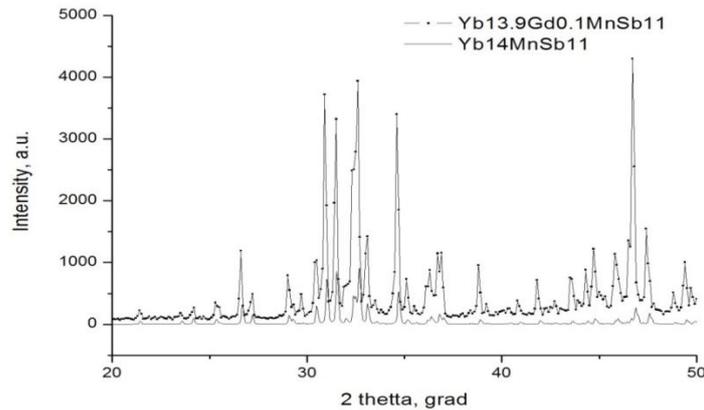


Рис. 1. Дифрактограмма $\text{Yb}_{13,9}\text{Gd}_{0,1}\text{MnSb}_{11}$

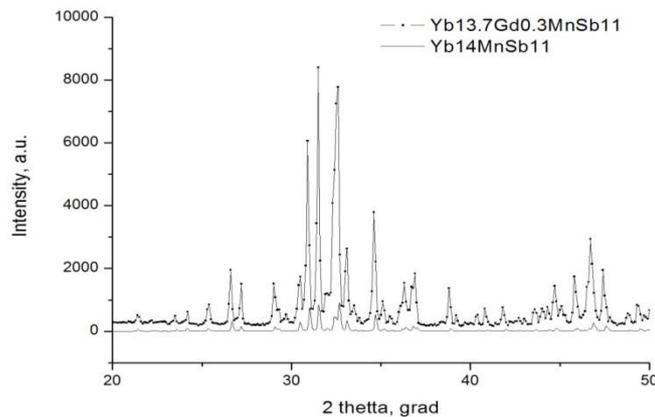


Рис.2. Дифрактограмма $\text{Yb}_{13,7}\text{Gd}_{0,3}\text{MnSb}_{11}$.

Полученные параметры решетки приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры решетки образцов $\text{Yb}_{14-x}\text{Gd}_x\text{MnSb}_{11}$

Gd, x	a, Å	c, Å	V, Å ³	Плотность, г/см ³	
				Экспер.	Рентген.
0,1	16,618(8)	22,000(11)	6075,47	8,30	8,38
0,3	16,624(8)	22,028(11)	6087,60	8,32	8,35
0,5	16,638(8)	22,055(11)	6105,33	8,36	8,30
0,7	16,639(8)	22,056(11)	6106,34	8,35	8,29
0,9*	16,636(8)	22,030(11)	6096,95	8,37	8,37

Термический анализ проводили с образцами весом 2-3 мг и измерения повторяли для надежности 3-5 раз с каждым образцом в установке с давлением инертного газа 7 атм. Экспериментальные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Температуры плавления $Yb_{14-x}Gd_xMnSb_{11}$

Образец	Температура плавления, T°С	Состояние замороженного расплава
№ 6 $Yb_{13,9}Gd_{0,1}MnSb_{11}$	1750-1780	Серый трещинно-образный
№ 7 $Yb_{13,7}Gd_{0,3}MnSb_{11}$	1720-1790	Серый однородный
№ 8 $Yb_{13,5}Gd_{0,5}MnSb_{11}$	1720-1757	Серый крупнозернистый
№ 9 $Yb_{13,3}Gd_{0,7}MnSb_{11}$	1757-1796	Серый однородный homogeneous
№ 10 $Yb_{13,1}Gd_{0,9}MnSb_{11}$	1780-1800	Такой же

Измерения термического расширения проводили на цилиндрических образцах диаметром 4мм, длиной 10-13мм в интервале 25-750°С на высокотемпературном dilatометре. Функция $\Delta L/L_0 - f(T)$ прямолинейна для всех материалов, что указывает на постоянство коэффициента термического расширения α в данной области температур. Коэффициенты термического расширения, приведенные в таблице 3, найдены по тангенсу угла наклона прямых. Как видно из таблицы, с заменой иттербия гадолинием происходит увеличение коэффициента термического расширения до состава $x=0,5$, затем α уменьшается.

Таблица 3

Коэффициенты термического расширения и температуры Дебая

Состав	Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^6, \text{град.}^{-1}$	Температура Дебая, Θ_D
$Yb_{13,9}Gd_{0,1}MnSb_{11}$	21.8	129
$Yb_{13,7}Gd_{0,3}MnSb_{11}$	17.4	144
$Yb_{13,5}Gd_{0,5}MnSb_{11}$	16.0	150
$Yb_{13,3}Gd_{0,7}MnSb_{11}$	20.0	135
$Yb_{13,1}Gd_{0,9}MnSb_{11}$	22.0	128

Температуру Дебая рассчитывали по формуле: $\Theta_D = \frac{19.37}{\sqrt{\bar{A}} V^{2/3} \alpha}$,

где \bar{A} - среднеквадратичный атомный вес; V- молекулярный объем; α - коэффициент термического расширения.

Результаты расчета, приведенные в таблице, показывают, что температура Дебая несколько снижается с заменой иттербия гадолинием до состава $x=0,5$.

Работа проведена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (МНТЦ), проект T-2067.

ЛИТЕРАТУРА

1. ChanJuia Y., Olmstead Marilyn M. and Kauzlarich Susan M. Structure and ferromagnetism of the rare earth Zintl compounds: $Yb_{14} MnSb_{11}$ and $Yb_{14} MnBi_{11}$ -Chem.Mater.1998, V10,P3583.
2. Fisher I.R., Wiener T.A., Bud'ko S.L., Canfield P.C., Chan J.Y., S.M.Kauzlarich. Thermodynamic and transport properties of single crystals $Yb_{14} MnSb_{11}$ -Phys. Rev. 1999, V B.59,P.13829,. Yu C., Zhu J., Yang S.H., Shen J.J.and Zhao X.B. Preparation and thermoelectric properties of polycrystalline nonstoichiometric $Yb_{14} MnSb_{11}$ -Phys. Status Solid RRL, 2010,V4,P212

3. А.В.Шевельков. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов-Успехи химии, 2008, т.77,№1,с.3
4. Sales B.C., Khalifah P., Enck T.P., Nagler E.J., Sykora R.E., Lin R., Mandrus D. Kondo lattice behavior in the ordered dilute magnetic semiconductor
5. $\text{Yb}_{14-x}\text{La}_x\text{MnSb}_{11}$ -Phys.Rev., 2005,VB72,P.205-207.