

ДОРАНДАИ ОРДЕНИ ДУСТИИ ХАЛҚО

АКАДЕМИЯИ ИЛМҲОИ
ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН
МУАССИСАИ ДАВЛАТИИ
ИЛМИИ «МАРКАЗИ ТАҲКИҚОТИ
ТЕХНОЛОГИЯҲОИ ИННОВАТСИОНИ»



ОРДЕНА ДРУЖБА НАРОДОВ

АКАДЕМИЯ НАУК
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ «ЦЕНТР ИССЛЕДОВАНИЯ
ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

734063 ш. Душанбе, хиёбони Айни 299/3, тел: (992) 225-80-91. E-mail: innovation.an@mail.ru

№ 31001/123-75

« 3 » 10 . 18

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной
работе и образованию
Государственного научного
учреждения, «Центр исследований
инновационных технологий» при
Академии наук Республики
Таджикистан
кандидат технических наук



М.Т. Норова

«02» октября 2018 г.

О Ф И Ц И А Л Ь Н Ы Й О Т З Ы В

ведущей организации на диссертационную работу Рахимова Хуршеда Абдуллоевича на тему: «Твердые растворы на основе висмутидов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (технические науки)

Диссертация Рахимова Х.А. отвечает формуле специальности_02.00.04 - физическая химия (технические науки) – раздел химической науки об общих законах, определяющих строение веществ, направление и скорость химических превращений при различных внешних условиях; о количественных взаимодействиях между химическим составом, структурой вещества и его свойствами.

Область исследования:

п.1 -экспериментальное определение и расчет параметров строения молекул и пространственной структуры веществ, (изучение кристаллохимических свойства твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) - раздел диссертации 2.1); п.4 -теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия, (исследование тверды растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) - раздел диссертации 3.1);

п.5- изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений, (изучение электрофизических и магнитных свойств твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) – раздел диссертации 3.2 и 4.1); п.10 – связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции, (исследование диаграмм состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) – разделы диссертации 3.1.1-3.1.6.

Актуальность исследований.

Сплавы и соединения редкоземельных элементов с сурьмой и висмутом представляют интерес, как с теоретической, так и с практической точки зрения. Так, на основе антимонидов и висмутидов редкоземельных элементов (РЗЭ) возможно создание перспективных магнитных и полупроводниковых материалов. Кроме того, изучение изменения свойств сплавов и соединений с заполнением 4f – электронного уровня атомов РЗЭ создает основы для развития новых теоретических представлений. В связи с этим весьма актуальными являются вопросы разработки способов получения и всестороннего исследования физико-химических свойств сплавов и соединений на основе РЗЭ.

Степень разработанности темы.

На основе анализа литературных данных по висмутидам РЗЭ Рахимовым Х.А. установлено, что среди соединений и сплавов РЗЭ с висмутом более подробно изучены моновисмутиды РЗЭ. Висмутиды других составов изучены гораздо меньше. При этом в научной литературе нет сведений по твердым растворам систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), которые являются объектами исследования в диссертационной работе.

Целью работы явилось синтез твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), установление их физико-химической природы и получение материалов, проявляющие повышенные магнитные свойства, относительно висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа Рахимова Х.А. изложена на 125 страницах компьютерного набора, состоит из введения, четырех глав, выводов, библиографического списка, включающего 115 наименований и приложений. Диссертация содержит 43 рисунков, 20 таблиц и 24 страниц приложений.

Во введении диссертации приводится актуальность, цель и задачи исследования, положения, выносимые на защиту, новизна и практическая значимость работы, достоверность и обоснованность полученных результатов и апробация работы.

В первой главе диссертации приведен литературный обзор по диаграммам состояния систем РЗЭ - висмут, кристаллохимии висмутидов, методам синтеза сплавов и соединений, образующихся в системах РЗЭ - сурьма, РЗЭ - висмут, а также по их физическим и химическим свойствам.

Из обзора следует, что наиболее надежные данные получены для систем РЗЭ иттриевой подгруппы с висмутом, а системы $Ln - Bi$ ($Ln = La, Ce, Eu, Sm$) нуждаются в детальном исследовании. Типичными соединениями систем РЗЭ - висмут являются Ln_2Bi , Ln_5Bi_3 , Ln_4Bi_3 , $LnBi$ и $LnBi_2$, которые кристаллизуются в тетрагональной, гексагональной, кубической и ромбической сингонии соответственно. Как отмечалось выше, среди висмутидов разных составов наиболее полно исследованы лишь физико-химические свойства моновисмутидов.

Можно согласиться с мнением диссертанта в том, что причиной тому является слабая обоснованность методик синтеза висмутидов отличных от эквиатомного состава, приведенных в научной литературе.

Из изложенного в обзоре литературы материала следует, что диссертант имеет достаточно полное представление о природе всех известных висмутидов РЗЭ. Критический обзор литературы позволил ему сделать конкретные выводы по каждому из разделов первой главы и на их основе корректировать поставленные задачи исследования.

Вторая глава диссертации посвящена научно обоснованным методикам синтеза и методикам физико-химических исследованиям твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

Установление механизма образования твердых растворов систем указанных систем позволило диссертанту разработать два метода их получения. Сущность первого метода заключается в прямом взаимодействии компонентов - РЗЭ и висмута, а второго в применении в качестве исходных компонентов предварительно синтезированных висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu$). Преимущество второго метода заключается в том, что он, во-первых, позволяет надежно получать гомогенные образцы, во-вторых, сократить время синтеза. Кроме того, установлена возможность получения гомогенных образцов висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu$), используя в качестве компонентов, предварительно синтезированные моновисмутиды соответствующих РЗЭ. Оригинальность методов получения твердых растворов систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) подтверждена тремя малыми патентами Республики Таджикистан.

Следует также отметить, что в данной главе подробно описана установка по измерению электрофизических свойств, разработанная с участием диссертанта.

В третьей главе диссертационной работы приведены результаты исследования диаграмм состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и электрофизические свойства висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и некоторых твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$); $x= 0.5-4.5$) в диапазоне температур 298-773 К.

Диаграммы состояния изучены методами дифференциального термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов. Помимо этого, для уточнения строения диаграмм состояния дополнительно изучены концентрационные зависимости удельного электросопротивления, термо-э.д.с., пикнометрической плотности и микротвердости твердых растворов исследованных систем. Установлено, что все изученные диаграммы состояния однотипны и характеризуются образованием в них непрерывного ряда изоструктурных твердых растворов, кристаллизующихся в гексагональной сингонии типа Mn_5Si_3 и кубической сингонии типа анти- Th_3P_4 . Анализ факторов, определяющих образование твердых растворов, в диссертационной работе, проведен на основе современных кристаллохимических представлений. Согласно результатам электрофизических исследований, твердые растворы систем $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln=Pr, Nd$), $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln=Pr, Nd, Tb, Yb$) проявляют металлическую проводимость. При этом можно согласиться с мнением диссертанта в том, что относительно низкая электропроводность, твердых растворов объясняется вкладом магнитной составляющей общего удельного электросопротивления и ионной составляющей химической связи. Известно, что в парамагнитной области

магнитная составляющая общего удельного сопротивления имеет наибольшее значение.

В четвертой главе диссертационной работы представлены результаты исследования магнитных свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), а также твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5-4.5$)

Установлено, что указанные висмутиды и твердые растворы в диапазоне температур 298-773 К проявляют парамагнитные свойства. Температурная зависимость обратной величины молярной магнитной восприимчивости твердых растворов во всем исследованном интервале температур следует закону Кюри-Вейсса.

Выявлено, что парамагнитная температура Кюри твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) в диапазоне концентраций 10 мол. % Tb и 10-70 мол. % Dy, превышает значения парамагнитной температуры Кюри висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}$) и редкоземельных металлов – Tb, Dy. При этом значения парамагнитной температуры Кюри твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5-4.5$) во всем диапазоне концентраций выше, чем значения парамагнитной температура Кюри висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и парамагнитной Кюри самих РЗЭ - Ho, Er, Tm и Lu.

Относительно высокие значения парамагнитной температуры Кюри твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5-4.5$), с точки зрения Рахимова Х.А., обусловлены обменным взаимодействием ионов РЗЭ, входящих в их структуру. Диссертант для объяснения магнитных свойств висмутидов и твердых растворов умело воспользовался теорией Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ), согласно которой магнитный порядок в РЗЭ устанавливается под действием косвенного обменного взаимодействия 4f-электронов через электроны проводимости.

Таким образом, проведенные исследования указывают на получение диссертантом новых магнитных материалов - твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5-4.5$), с повышенными магнитными свойствами относительно висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$).

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем: разработаны научно-обоснованные методы синтеза висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5-4.5$); построены диаграммы состояния систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и установлены закономерности в их строении, проявляющие в образовании изоструктурного ряда твердых растворов замещения $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5-4.5$) и однотипности систем; определены эффективные магнитные моменты ионов РЗЭ, парамагнитные температуры Кюри, характер проводимости и оценен тип магнитного упорядочения висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5-4.5$); получены твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5-4.5$), обладающие повышенными магнитными свойствами.

Практическая значимость работы.

Висмутиды Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердые растворы и твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5-4.5$) можно предположить об их использовании взамен РЗЭ, например, в криогенной технике в устройствах, работающих при температурах жидкого азота и гелия для усиления в

них магнитного потока, а также как добавки в магнитные материалы для повышения магнитной индукции.

Поскольку висмутиды Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$) и твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$; $x = 0.5-4.5$) по электропроводности, занимают промежуточное положение между проводниками и полупроводниками, могут быть использованы в электронной технике для создания термоэлементов и резисторов.

Кроме того, материалы данной диссертационной работы могут использоваться и в учебном процессе при чтении лекций по физической, неорганической химии и материаловедению.

Все основные выводы базируются на обширном экспериментальном материале, научно обоснованы и соответствуют диссертационной работе.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 38 научных работ из них 6 в журналах, рекомендуемых ВАК РФ. Получено 3 малых патента Республики Таджикистан.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. При этом диссертационная работа Рахимова Х.А. не лишена некоторых недостатков.

1. Не ясно, по каким точкам – нагревания или охлаждения строили диаграммы состояния систем $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$)

2. Не указано контролировали ли окисление твердых растворов в процессе их получения.

3. Желательно было бы экспериментально определить и магнитную составляющую общего удельного электросопротивления.

4. Микроструктурный анализ твердых растворов проводили на плавленных образцах твердых растворов, а почему не на отожженных?

5. Чем объяснить, что твердые растворы $\text{Gd}_5\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$; $x = 0.5-4.5$) и редкоземельные металлы проявляют близкие электрофизические и магнитные свойства?

Однако указанные недостатки ни коим образом не умаляют основные достоинства диссертационной работы.

Рахимовым Х.А. выполнена значительная экспериментальная работа с применением современных физико-химических методов исследования, и поэтому, достоверность полученных результатов не вызывает сомнений. Результаты, полученные диссертантом, являются новыми, выводы сформулированы аргументировано. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают основное содержание диссертационной работы.

Заключение

Выполненная диссертационная работа «Твердые растворы на основе висмутидов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы» представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, на актуальную тему. Новые научные результаты, полученные диссертантом имеют существенное значение для науки и практики (технологии, производства). Выводы и рекомендации достаточно обоснованы. Диссертационная работа отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (обновленное от 28 августа 2017 г. №1024), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Рахимов Х.А. за

