

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Назарзода Хайрулло Холиазара на тему: «Твердые растворы антимонидов и висмутидов редкоземельных элементов», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение (в электротехнике)

### Актуальность темы.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) образуют множество сплавов и соединений с другими элементами. Соединения РЗЭ обладают специфическими физическими свойствами, привлекшими к ним большое внимание исследователей. Это определяется особенностями электронной структуры атомов РЗЭ, а именно наличием постепенно заполняющейся при переходе от лантана к лютению глубоко расположенной  $4f$ -оболочки. Не большой эффективный радиус этой оболочки предотвращает заметное перекрытие  $4f$ -слоев даже ближайших ионов, и магнитный момент, связанный с ней, оказывается сильно локализованным. Поэтому магнитные свойства атомов РЗЭ сохраняются и в кристаллической решетке, что приводит к большому разнообразию как магнитных, так и других физико-химических свойств соединений и сплавов РЗЭ. Соединения и сплавы РЗЭ интересны как объекты для фундаментальных исследований, а также и в техническом аспекте. В этом плане исследование соединений и сплавов редкоземельных элементов с сурьмой и висмутом, в том числе магнитных материалов на их основе, является актуальной научной и практической задачей.

Целью диссертационной работы Назарзода Х.Х. явилось: построение диаграмм состояния систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ); выявление оптимальных условий синтеза твердых растворов,

$\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ), а также сплавов и соединений системы  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ), образующихся в этих системах и являющимися объектами исследования в данной диссертационной работе; разработка материалов, проявляющих повышенные магнитные свойства, относительно антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ) и  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ).

### **Структура диссертационной работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографического списка и приложения. Диссертация изложена на 310 страницах компьютерного набора, включает 146 рисунка, 42 таблиц, 271 цитируемых источников и 42 страниц приложений.

Диссидентом проведена значительная по объему экспериментальная работа, которая имеет как научную, так и практическую значимость.

**Научная новизна работы:** разработаны научно-обоснованные методы синтеза твердых растворов  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ),  $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ;  $x = 0.4 \div 3.6$ ,  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ;  $y = 0.3 \div 2.7$ ),  $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ;  $x = 0.5 \div 4.5$ ), новизна которых отмечена пятью малыми патентами Республики Таджикистан; разработаны методы синтеза моноантимонидов  $\text{LnSb}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), моновисмутидов  $\text{LnBi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) и  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ), а также сплавов и соединений системы  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ); построены диаграммы состояния систем  $\text{Gd}_3\text{Sb}_5 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ),  $\text{Tb}_3\text{Sb}_5 - \text{Dy}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$ ),  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ .

(Ln = Pr, Nd, Tb, Yb), Gd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> – Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd) и Gd<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> – Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), во всем диапазоне концентраций. Это позволило выявить закономерности в их строении, проявляющихся в их однотипности и образовании в них твердых растворов замещения Gd<sub>4-x</sub>Ln<sub>x</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb; x = 0.4–3.6), Tb<sub>4-x</sub>Dy<sub>x</sub>Sb<sub>3</sub>; Gd<sub>4-x</sub>Ln<sub>x</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb; x = 0.4–3.6), Gd<sub>4-x</sub>Sb<sub>3-y</sub>Ln<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb; x = 0.4–3.6, y = 0.3–2.7), Gd<sub>5-x</sub>Sb<sub>3-y</sub>Ln<sub>x</sub>Bi<sub>y</sub> (Ln = Pr, Nd; x = 0.5–4.5; y = 0.3–2.7), Gd<sub>5-x</sub>Ln<sub>x</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5–4.5), изоструктурных с исходными компонентами – Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb), Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb) и Ln<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Nd, Tm, Lu); установлена корреляция концентрационных зависимостей электрофизических свойств (удельного электросопротивления и термо-Э.Д.С.) указанных твердых растворов с исследованными диаграммами состояния. Определено, что эти твердые растворы и сплавы систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) проявляют металлическую проводимость. При этом относительно низкая их электропроводность объясняется вкладом магнитного удельного электросопротивления в общее удельное электросопротивление и ионным характером химической связи Ln – Sb и Ln – Bi; исследованием магнитных свойств указанных твердых растворов, антимонидов Ln<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb), висмутидов Ln<sub>4</sub>Bi<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Tb, Yb) и сплавов системы Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) выявлено, что им свойственна парамагнитная природа. Магнитный порядок как в РЗЭ, так и в антимонидах, висмутидах, твердых растворах и в сплавах систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) устанавливается под действием косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости, взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ); определены парамагнитные температуры Кюри антимонидов, висмутидов, твердых растворов и сплавов систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb), эффективные магнитные моменты ионов РЗЭ и оценен тип их магнитного упорядочения.

**Теоретическая значимость работы.** Теоретические аспекты данных по синтезу антимонидов, висмутидов, твердым растворам,

электрофизическими и магнитным их свойствам можно использовать для объяснения физико-химических свойств сплавов и соединений РЗЭ с сурьмой и висмутом разных составов.

**Практическая значимость работы заключается в следующем:**

- антимониды, висмутиды, твердые растворы, сплавы и соединения систем Ln – Bi (Ln = Pr, Nd, Gd, Tb) могут использоваться для создания термоэлементов и резисторов;
- в качестве добавок для установления влияния f- и d - элементов на физико-химические свойства полупроводников типа A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> (AlSb, GaSb, InSb);
- в качестве наконечников для магнитных сверхпроводящих соленоидов;
- в криогенной технике для повышения магнитного потока в устройствах, работающих не только при температурах жидкого азота, но и при гелиевых температурах;
- данными диссертации могут пользоваться аспиранты и научные сотрудники, в процессе выполнения научных работ. Кроме того, материалы данной диссертационной работы могут использоваться и в учебном процессе при чтении лекций по физической, неорганической химии, физико-химическому анализу и материаловедению.

Во введении приведены актуальность темы, степень разработанности темы, цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, степень апробации и достоверности результатов, публикации, а также вклад автора, структура и объем диссертации.

В первой главе - литературном обзоре, приведены и обсуждены известные диаграммы состояния систем РЗЭ – Sb, РЗЭ – Bi, кристаллохимия различных по составу антимонидов, висмутидов, а также их физические и химические свойства.

Из обзора научной литературы следует, что типичными соединениями, образующимися в системах РЗЭ – сурьма, РЗЭ – висмут, являются антимониды и висмутиды  $\text{Ln}_2\text{X}$ ,  $\text{Ln}_5\text{X}_3$ ,  $\text{Ln}_4\text{X}_3$ ,  $\text{LnX}$  и  $\text{LnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Sb}, \text{Bi}$ ),

которые кристаллизуются в тетрагональной, гексагональной, кубической и ромбической сингонии соответственно. Как справедливо отмечает диссертант, в направлении синтеза и исследований свойств антимонидов и висмутидов РЗЭ, в последние годы, наметилась тенденция к проведению работ по улучшению физических свойств антимонидов и висмутидов РЗЭ.

Во второй главе изложены результаты синтеза моноантимонидов  $\text{LnSb}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), моновисмутидов  $\text{LnBi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ), антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ),  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) и твердых растворов систем  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ),  $\text{Tb}_4\text{Sb}_3 - \text{Dy}_4\text{Sb}_3$ ,  $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$ ),  $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ),  $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ),  $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) и сплавов систем  $\text{Ln} - \text{Bi}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ).

Здесь следует отметить два основных результата: 1. Температура начала экзотермической реакции РЗЭ с сурьмой и висмутом не зависит от соотношения количеств исходных компонентов. 2. Реакция образования твердых растворов, как и других антимонидов и висмутидов проходит через стадию образования моноантимонидов и моновисмутида. В результате проведенных исследований по синтезу Назарзода Х.Х. удалось установить механизм реакции образования твердых растворов исследованных систем. Им оптимизирован режим синтеза твердых растворов как прямым взаимодействием компонентов, так и посредством предварительно синтезированных антимонидов  $\text{Ln}_4\text{Sb}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ), висмутидов  $\text{Ln}_4\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}$ ) и  $\text{Ln}_5\text{Bi}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ).

Изложены методики проведения физико-химических и физических исследований. При отработке методики синтеза твердых растворов и установлении их фазового состава, а также при построении диаграмм состояния применены дифференциальный термический, рентгенофазовый, микроструктурный анализ и определение плотности.

Исследование физических свойств включало измерение температурной зависимости удельного электросопротивления, термо-Э.Д.С., молярной магнитной восприимчивости и микротвердости твердых растворов.

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования диаграмм состояния систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) и сплавов систем  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ) и концентрационные зависимостей удельного электросопротивления, термо-Э.Д.С. микротвердости твердых растворов указанных систем.

Проведенные исследования позволили однозначно установить, что в указанных диаграммах состояния во всем диапазоне концентраций образуются твердые растворы замещения, плавящиеся, как и исходные компоненты, инконгруэнтно. Определено, что твердые растворы изоструктурны с исходными компонентами и кристаллизуются в кубической сингонии типа anti- $Th_3P_4$ , гексагональной типа  $Mn_5Si_3$  и ромбической типа  $Y_5Si_3$ . Выявлены общие закономерности в строении диаграмм состояния указанных систем, проявляющиеся в их однотипности и образовании изоструктурных твердых растворов.

Образованию в изученных системах твердых растворов в диссертационной работе объясняется с позиции существующей теории. Согласно которой, по мнению Назарзода Х.Х., образованию твердых растворов в изученных системах  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ) и  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), способствуют два фактора - размерный и структурный. Атомные радиусы РЗЭ относительно атомного радиуса иттербия разнятся не более, чем на 5.7 %, что способствует образованию твердых растворов. Структурный фактор также благоприятствует образованию твердых растворов, поскольку исходные компоненты и твердые растворы

изоструктурны. Влиянием электро-химического фактора на образование твердых растворов можно пренебречь по той причине, что РЗЭ, сурьма и висмут связаны в исходных компонентах.

Четвертая глава диссертации посвящена электрофизическим свойствам твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ),  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ), сплавов и соединений систем  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ).

Удельное электросопротивление и термо-э.д.с.(а) твердых растворов, антимонидов, висмутидов РЗЭ, сплавов и соединений системы  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ) исследовали как при комнатной температуре, так и в диапазоне температур 298-773 К.

Установлено, что по своим электрофизическим свойствам (удельному электросопротивлению и термо-э.д.с.) антимониды, висмутиды и твердые растворы могут быть отнесены к металлоподобным веществам. Об этом свидетельствуют значения удельного электросопротивления антимонидов, висмутидов и твердых растворов при 298 К и их линейное изменение в диапазоне температур 298-773 К.

Можно согласится, с точки зрения Назарзода Х.Х., в том, что относительно низкую электропроводность, проявляемую антимонидами, висмутидами и твердыми растворами, объясняется вкладом магнитной составляющей удельного электросопротивления в общее удельное электросопротивление и влиянием химической связи.

В пятой главе диссертации приведены результаты исследования магнитные свойства твердых растворов систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$ ,  $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb$ ),  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ),  $Gd_5Sb_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd$ ),  $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) и сплавов систем  $Ln - Bi$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$ ) в диапазоне температур 298-773 К. Установлено, что все антимониды, висмутиды, твердые растворы, а также сплавы системы  $Ln - Bi$  ( $Pr, Nd, Gd$ ,

Tb) парамагнитны, а величина обратной молярной магнитной восприимчивости от температуры и следуют закону Кюри-Вейсса. Исключение составляют сплавы системы Gd – Bi в диапазоне концентраций 10, 20, 30, 37.5, 42.86 ат. % Bi, которые при температурах 353, 393, 434, 453 и 498 К, соответственно, не подчиняются закону Кюри-Вейсса. Можно согласиться с мнению Назарзода Х.Х. в том, что при этих температурах сплавы указанного состава, возможно, испытывают магнитное упорядочение (ферри- или ферромагнитное), о чем свидетельствуют относительно высокие значения парамагнитной температуры Кюри сплавов системы Gd – Bi, диапазона концентраций 10-42.86 ат. % Bi.

Установлено, что парамагнитная температура Кюри ( $\Theta_p$ ) твердых растворов исследованных систем зачастую выше  $\Theta_p$  исходных компонентов и редкоземельных элементов. Например, парамагнитная температура Кюри твердых растворов  $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ; ( $x = 0.4 \div 3.6$ ) систем  $Gd_4Sb_3 - Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ) и  $Tb_4Sb_3 - Dy_4Sb_3$  во всем диапазоне концентраций больше, чем  $\Theta_p$   $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ), а также больше  $\Theta_p$ , неодима, тербия и диспрозия. При этом  $\Theta_p$  твердых растворов  $Gd_{4-x}Tb_xSb_3$  и  $Gd_{4-x}Dy_xSb_3$  в диапазоне концентраций 10 -50 мол. %  $Tb_4Sb_3$  и 10-40 мол. %  $Dy_4Sb_3$ , соответственно, больше, чем  $\Theta_p$   $Gd_4Sb_3$ .

Анализируя магнитные свойства, полученных антимонидов, висмутидов и твердых растворов Назарзода Х.Х. считает, что магнитный порядок в них, как и в редкоземельных элементах устанавливается под действием косвенного обменного взаимодействия через электроны проводимости, так называемым взаимодействием Рудермана-Киттеля-Касуи-Иосиды (РККИ) согласно которой, взаимодействие 4f-электронов осуществляется посредством поляризации s и p электронов проводимости, вызванного спином 4f-электрона. С этим выводом можно согласится.

Сравнение магнитных свойств висмутидов  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) твердых растворов  $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ;

$x = 0.5 \div 4.5$ ), с магнитными свойствами висмутидов и твердыми растворами других составов позволило Назарову Х.Х. сделать достаточно убедительное предположение о магнитоупорядочности указанных твердых растворов при низких температурах.

Таким образом, в диссертационной работе решена важная техническая задача. Впервые получены и исследованы новые магнитные материалы - твердые растворы  $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb; x = 0.4 \div 3.6$ ),  $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$ ,  $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb; x = 0.4 \div 3.6$ ),  $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_yBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb; x = 0.4 \div 3.6, y = 0.3 \div 2.7$ ),  $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$  ( $Ln = Pr, Nd; x = 0.5 \div 4.5; y = 0.3 \div 2.7$ ),  $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$  ( $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; x = 0.5 \div 4.5$ ), изоструктурных с исходными компонентами -  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ),  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) и  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Nd, Tm, Lu$ ), с повышенными магнитными свойствами, по сравнению с исходными компонентами – антимонидами  $Ln_4Sb_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$ ), висмутидами  $Ln_4Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$ ) и  $Ln_5Bi_3$  ( $Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Nd$ ).

Опубликованные статьи, автореферат и основные выводы полностью соответствуют содержанию диссертационной работе. Диссертация достаточно полно и четко иллюстрирована, но все же не лишена некоторых недостатков:

1. В диссертации в табл. 2.4 диссертации приведен фазовый состав продуктов взаимодействия РЭ с висмутом, определенный методом РФА. При этом нужно было привести широкодифрактометру, показывающую температурную зависимость фазового состава хотя бы одного какого-нибудь продукта взаимодействия РЭ с висмутом.
2. В разделе 2.2.5 диссертации не указано в какой среде проводили исследования электрофизических свойств висмутидов и твердых растворов.
3. Желательно было бы в диссертации привести в качестве примера нахождение экстраполированного значения параметра решетки твердого раствора конкретного химического состава.

4. В диссертации не указывается к каким магнитным материалам - магнитомягким или магнитожестким относятся твердые растворы.

5. Проявляют ли твердые растворы полупроводниковые свойства?

6. Из диссертации не ясно, почему докторант не проводил исследования магнитных свойств твердых растворов при низких температурах, например, при температуре жидкого азота и ниже.

Указанные недостатки ни коим образом не умаляют основные достоинства диссертационной работы Назарзода Х.Х. Им выполнена значительная с научно-квалификационной работой, с привлечением ряда независимых методов физико-химических исследований, соответствующая пунктам 1-4 паспорту специальности 05.02.01 – Материаловедение (в электротехнике).

Выполненная диссертационная работа «Твердые растворы систем «Твердые растворы антимонидов и висмутидов редкоземельных элементов», по объему, содержанию и значимости полученных результатов отвечает требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», ВАК при Президенте Республики Таджикистан, утвержденное Постановлением Правительства Республики Таджикистан от 26 ноября 2016 г., № 505, предъявляемым к докторским диссертациям, а Назарзода Хайрулло Холназар за разработку новых магнитных материалов заслуживает присуждения ему искомой ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение (в электротехнике).

**Официальный оппонент:**

доктор технических наук,  
доцент, и.о. профессора,  
директор ДФ НИТУ «МИСиС»



Сайдзода Рахимджон Хамро

Подпись Сайдзода Рахимджон Хамро  
заверяю:

Начальник отдела кадров

ДФ НИТУ «МИСиС»

адрес: 734042, г. Душанбе, пр. С. Айни, 14 А

тел.: (+99237)2222008

E-mail: df@misis.ru



Зарипова М.А.