

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

экспертной комиссии диссертационного совета 6D.KOA-007 в составе д.х.н., профессора Мухидинова З.К., д.х.н., доцента Обидова З.Р., д.т.н., доцента Зариповой М.А. созданной решением диссертационного совета 6D.KOA-007, протокол № 22 от 11.01.2021г., по диссертации Назарзода Х.Х. на тему «Твердые растворы антимонидов и висмутидов редкоземельных элементов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01–Материаловедение (в электротехнике).

Рассмотрев и обсудив содержание диссертационной работы Назарзода Х.Х. на тему «Твердые растворы антимонидов и висмутидов редкоземельных элементов», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение (в электротехнике), комиссия диссертационного совета при Институте химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана представляет следующее заключение.

Диссертация на тему «Твердые растворы антимонидов и висмутидов редкоземельных элементов», соответствует паспорту специальности 05.02.01 – Материаловедение (в электротехнике) и может быть представлена к защите.

Тема диссертационной работы актуальна. В последнее время большое внимание исследователей привлекают редкоземельные элементы (РЗЭ) и соединения на их основе, которые находят широкое применение во многих областях техники. В связи с этим актуальными являются вопросы разработки способов получения и всестороннего изучения как химических, так и физических свойств соединений и сплавов редкоземельных элементов с другими элементами периодической системы Д.И. Менделеева.

В этом плане актуальными являются исследования сплавов и соединений РЗЭ с сурьмой и висмутом на основе, которых возможно создание новых перспективных магнитных материалов.

Согласно литературным источникам, среди соединений и сплавов РЗЭ с

сурьмой и висмутом, наиболее подробно изучены моноантимониды и моновисмутиды РЗЭ. При этом в научной литературе не встречаются сведения по диаграммам 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 физико-химическим свойствам сплавов, образующихся в них, а также сплавов и соединений системы $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$), которые являются объектами исследования в данной работе.

Целью работы 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 указанных систем, а также сплавов систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$); разработка материалов, проявляющих повышенные магнитные свойства, относительно антимонидов Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$), висмутидов Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$) и Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

В соответствии с поставленной целью решены следующие задачи:

- разработаны способы получения твердых растворов: $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$; $x = 0.4 \div 3.6$), $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$; ($x = 0.4 \div 3.6$), $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$; $x = 0.4 \div 3.6$), $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4 \div 3.6$, $y = 0.3 \div 2.7$), $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5 \div 4.5$; $y = 0.3 \div 2.7$), $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$), а также сплавов и соединений системы $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$);

- исследованы и построены диаграммы 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 $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), во всем диапазоне концентраций;

- исследованы электрофизические и магнитные свойства антимонидов Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$), висмутидов Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Yb$)

и Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$), а также твердых растворов вышеуказанных систем в диапазоне температур 298-773 К.

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

Научная новизна диссертационной работы:

Разработаны методы синтеза моноантимонидов LnSb ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb}$), антимонидов Ln_4Sb_3 ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb}$), моновисмутидов LnBi ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$), висмутидов Ln_4Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$), Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Nd, Tm, Lu}$) а также сплавов и соединений системы $\text{Ln} - \text{Bi}$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb}$); научно-обоснованные методы синтеза твердых растворов $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Yb}$; $x = 0.4 \div 3.6$), $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$; $x = 0.4 \div 3.6$), $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb}$; $x = 0.4 \div 3.6$), $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$; $x = 0.4 \div 3.6$, $y = 0.3 \div 2.7$), $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$; $x = 0.5 \div 4.5$; $y = 0.3 \div 2.7$), $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$; $x = 0.5 \div 4.5$), с воспроизводимыми свойствами, новизна которых отмечена пятью малыми патентами Республики Таджикистан.

По данным дифференциального термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов построены диаграммы состояния систем: $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Sb}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Yb}$), $\text{Tb}_4\text{Sb}_3 - \text{Dy}_4\text{Sb}_3$, $\text{Gd}_4\text{Bi}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb}$), $\text{Gd}_4\text{Sb}_3 - \text{Ln}_4\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$), $\text{Gd}_5\text{Sb}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$) и $\text{Gd}_5\text{Bi}_3 - \text{Ln}_5\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$), во всем диапазоне концентраций. Это позволило выявить закономерности в их строении, проявляющихся в образовании в них твердых растворов замещения $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Sb}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Dy, Yb}$; $x = 0.4 \div 3.6$), $\text{Tb}_{4-x}\text{Dy}_x\text{Sb}_3$; $\text{Gd}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb}$; $x = 0.4 \div 3.6$), $\text{Gd}_{4-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Tb, Yb}$; $x = 0.4 \div 3.6$, $y = 0.3 \div 2.7$), $\text{Gd}_{5-x}\text{Sb}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Bi}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$; $x = 0.5 \div 4.5$; $y = 0.3 \div 2.7$), $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu}$; $x = 0.5 \div 4.5$), изоструктурных с исходными компонентами - Ln_4Sb_3 ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb}$), Ln_4Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Yb}$), Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Nd, Tm, Lu}$) и кристаллизующихся в кубической сингонии типа $\text{anti-Th}_3\text{P}_4$, в гексагональной сингонии типа Mn_5Si_3 и ромбической сингонии типа

Y_5Bi_3 , в однотипности систем, а также определить пределы существования указанных твердых растворов.

Установлена корреляция концентрационных зависимостей электрофизических свойств (удельного электросопротивления и термо-э.д.с.) твердых растворов $Gd_{4-x}Ln_xSb_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Yb$; $x = 0.4 \div 3.6$), $Tb_{4-x}Dy_xSb_3$; $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$; $x = 0.4 \div 3.6$), $Gd_{4-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$; $x = 0.4 \div 3.6$, $y = 0.3 \div 2.7$), $Gd_{5-x}Sb_{3-y}Ln_xBi_y$ ($Ln = Pr, Nd$; $x = 0.5 \div 4.5$; $y = 0.3 \div 2.7$), $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5 \div 4.5$) с исследованными диаграммами состояния. Определено, что эти твердые растворы и сплавы системы $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$) проявляют металлическую проводимость. При этом относительно низкая их электропроводность объясняется вкладом магнитного удельного электросопротивления в общее удельное электросопротивление.

Исследованием магнитных свойств указанных твердых растворов, антимонидов Ln_4Sb_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Yb$), висмутидов Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb, Yb$), Ln_5Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Nd, Tm, Lu$) 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.

Практическая значимость работы:

-антимониды, висмутиды, твердые растворы, сплавы и соединения систем $Ln - Bi$ ($Ln = Pr, Nd, Gd, Tb$), по электрической проводимости, занимают промежуточное положение между проводниками и полупроводниками, поэтому

они могут представить интерес для электронной техники при создании термоэлементов и резисторов;

- для установления влияния f- и d - элементов на физико-химические свойства полупроводников типа $A^{III}B^V$ (AlSb, GaSb, InSb) определённый интерес представляет использование антимонидов, висмутидов и твердых растворов в качестве добавок в указанные соединения;

- 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;

- антимониды, висмутиды и твердые растворы можно использовать и как добавки в магнитные материалы для повышения магнитной индукции.

Данные по физико-химическим, электрофизическим, магнитным свойствам антимонидов, висмутидов, твердых растворов и диаграммам состояния являются справочным материалом. Этими данными 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.

Акты испытания и подтверждения к диссертационной работе прилагаются, где указывается, что твердые растворы $Gd_{5-x}Tb_xBi_3$, $Gd_{5-x}Dy_xBi_3$, ($x = 0.5 \div 4.5$) и $Gd_{4-x}Tb_xSb_3$ ($x = 0.4 \div 3.6$) являются перспективными магнитными материалами для практического использования их в криогенной технике.

Достоверность полученных в работе данных основана на результатах выполненных физико-химических исследований сплавов. Выводы по работе научно обоснованы и соответствуют содержанию диссертационной работы.

Материалы диссертации прошли достаточно широкую апробацию. По теме диссертации опубликовано 79 работ, в том числе 17 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан, получено 5 малых патента Республики Таджикистан.

Оригинальность содержания диссертации составляет 80,72% от общего объема текста; цитирование оформлено корректно; заимствованного материала, использованного в диссертации без ссылки на автора, либо источников заимствования не обнаружено, научных работ, выполненных соискателем ученой степени в соавторстве, без ссылок на соавторов, не выявлено.

В качестве **официальных оппонентов** комиссия диссертационного совета предлагает назначить следующих учёных:

- доктора химических наук, профессора Сафармамадзода Сафармамад Муборакшо, проректора по науке и инновациям Таджикского национального университета;

- доктора технических наук, доцента Саидзода Рахимджон Хамро, директора филиала Национального исследовательского технологического университета «МИС и С» в городе Душанбе;

- доктора технических наук, доцента Амонзода Илхом Темур, ректора Технологического университета Таджикистана.

В качестве **ведущей организации** рекомендуется кафедра «Материаловедения, металлургические машины и оборудования» Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими.

Председатель комиссии:

д.х.н., профессор



Мухидинов З.К.

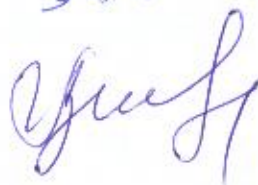
Члены комиссии:

д.х.н., доцент



Обидов З.Р.

д.т.н., доцент



Зарипова М.А.

