

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Махмудова Фархода Абдухоликовича «Синтез, рост монокристаллов, свойства новых фаз Цинтля на основе антимонидов редкоземельных элементов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности: 02.00.01 – неорганическая химия.

Отзыв составлен на основании решения диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии имени В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан.

Представленная на оппонирование диссертационная работа изложена на 119 страницах компьютерного набора, состоит из введения, четырех глав и приложений. Список использованной литературы включает 165 библиографических наименований. Диссертация иллюстрирована 32 таблицами и 51 рисунком.

Рассмотрение диссертационной работы, автореферата и опубликованных работ по теме диссертации Махмудова Фархода Абдухоликовича позволяет установить следующее:

Актуальность темы диссертационного исследования.

Дальнейшее развитие современной радиотехники, электротехники, автоматики, приборостроения, энергетики в значительной степени зависит от решения одной из основных задач физики и химии полупроводников - получения новых полупроводниковых материалов, обладающих самыми разнообразными электрическими, оптическими, тепловыми, механическими, химическими свойствами. Особое место в полупроводниковом материаловедении занимают соединения и твердые растворы редкоземельных металлов, которые являются фазами Цинтля. Исследования посвящены актуальной теме современной химии полупроводников - получению и широкому исследованию свойств фазам Цинтля $Yb_{14}MnSb_{11}$ и его твердых растворов в системах $Yb_{14-x}Ln_xMnSb_{11}$, где Ln - Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu , а также в системах с теллуром типа $Yb_{14}MnSb_{11-x}Te_x$.

Степень обоснованности научных положений, выводов и практических рекомендаций. Обоснованность полученных оригинальных результатов Махмудова Фархода Абдухоликовича достаточно высока и обусловлена большим объемом использованного материала, анализом существующей по данному вопросу литературы, корректностью статистической обработки результатов, применением надежных и хорошо апробированных методик физико-химических и электрофизических исследований, личным участием в лабораторных исследованиях.

Выполненная экспериментально-теоретическая работа вносит важный вклад в теорию современной химии полупроводников, что в целом позволяет расширить общие понятия фаз Цинтля, являющиеся связующим звеном между интерметаллидами и ионными соединениями.

Полученные в диссертационной работе данные по физико-химическим и электрофизическим свойствам внесут свой вклад, пополнив банк термодинамических величин новыми данными по полупроводниковым материалам. Немаловажно, что результаты научных исследований Махмудова Фархода Абдухоликовича могут быть использованы при чтении курса по полупроводниковому материаловедению.

Работа имеет большой экспериментальный объем, представленные диссидентом выводы корректны и объективно отражают содержание работы.

Достоверность и новизна полученных результатов. Достоверность результатов работы Махмудова Ф.А. обусловлена и подтверждена использованием современных методов физико-химического исследования: исследование термического расширения соединений с помощью индикаторного дилатометра, высокотемпературный термический анализ, термогравиметрический метод для изучения кинетики окисления образцов, калориметрические исследования, рентгеноструктурный, микрозондовый анализ кристаллов. Благодаря перечисленным методам исследовано

термическое расширение соединений, определены температуры плавления синтезированных соединений, изучена кинетика окисления кристаллов, получены дифрактограммы монокристаллов, определен количественный состав кристаллов.

В диссертационной работе Махмудова Ф.А. имеются следующие научные результаты:

1. Определены оптимальные условия синтеза и роста монокристаллов твердых растворов, которые охарактеризованы рентгеноструктурным и микрозондовым методами.
2. Измерены температуры плавления, коэффициенты термического расширения и рассчитаны температуры Дебая полученных соединений.
3. Изучены процессы окисления твердых растворов кислородом воздуха. Найдена зависимость параметров окисления от состава твердых растворов.
4. Методом калориметрии определены значения энталпии растворения твердых растворов исследуемых систем.
5. Измерены электрические, магнитные, тепловые свойства соединений $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$.

Научная новизна работы Махмудова Ф.А. заключается в синтезе 32 твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ и пяти - типа $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$, кристаллизующихся в тетрагональной структуре, определении параметров решетки, рентгеновских плотностей; установлении и подтверждении (методом микрозондирования) вхождения в кристаллическую структуру $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ только $x \approx 0.46-0.50$ РЗЭ и теллура $x \approx 0.12-0.22$; в исследование процесса плавления синтезированных кристаллов; изучении термического расширения, нахождении коэффициентов термического расширения и температуры Дебая полученных твердых многокомпонентных систем; в определение величин истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ и

$\text{Yb}_{14}\text{Mn Sb}_{11-x}\text{Te}_x$; в исследовании процесса растворения полученных материалов в растворе соляной кислоты, определении теплот растворения; в определении электрических, магнитных, тепловых свойства $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$. Показано, что твердые растворы, также как соединение $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, относятся к фазам Цинтля и являются перспективными термоэлектрическими материалами; допирирование теллуром способствует увеличению коэффициента zT на $\approx 20\%$ по сравнению с исходным $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$.

Анализ содержания работы дает основание заключить, что диссертационная работа Махмудова Ф.А. выполнена на высоком научном уровне. Представленные в работе выводы обоснованы, в полном объеме отражают результаты проведенных исследований и являются логическим завершением полученного экспериментального материала.

Вклад автора. Непосредственное участие автора состоит в анализе литературных данных, в решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях, анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

Теоретическая и практическая значимость полученных автором результатов.

Диссертационная работа Махмудова Ф.А. имеет как теоретическую, так и практическую значимость. Полученные данные по физическим и химическим свойствам новых полупроводниковых материалов, занимающих центрально место в диссертационной работе Махмудова Ф.А. представляют собой новые справочные данные термодинамических величин. С теоретической точки зрения немаловажные результаты получены диссертантом в результате изучения кинетики окисления синтезированных соединений $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ (где $\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$).

Практическое применение представленных в работе синтезированных соединений типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ заключается в их использовании в установках для перевода тепловой энергии в электрическую и передачи этой энергии на большие расстояния. В работе указана возможность применения твердых растворов типа $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ в электрических генераторах на основании исследований, проводимых в лаборатории Jet Propulsion laboratory Калифорнийского университета.

Оценка содержания диссертации, её завершенность.

Достиоинства и недостатки в содержании и оформлении диссертации.

Содержание диссертации включает введение, четыре главы, заключение, основные выводы и список использованной литературы.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отражена ее научная и практическая значимость.

В первой главе приведены сведения о диаграммах состояния и термодинамических свойствах систем Ln-Sb , кристаллических структурах, свойствах антимонидов редкоземельных элементов, о фазах Цинтля и термоэлектрических материалах. В заключение главы сделаны выводы по обзору литературы, показано, что фазы Цинтля, которые являются перспективными термоэлектрическими материалами, практически не изучены и на этом сформулирована постановка задачи.

В второй главе приведена аппаратура, используемая автором при исследований физико-химических методов анализа, описаны методы синтеза и роста монокристаллов $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$.

В третьей главе приведен рентгеноструктурный анализ $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}; x = 0.1-0.9$) и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ ($x = 0.2-0.8$), рассчитаны параметры кристаллических решеток. Сделан микропарниковый анализ твердых растворов $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$ и определены реальные составы выращенных кристаллов. Найдены

рентгеновская и экспериментальная плотности; показаны результаты изучения термодинамической стабильности твердых растворов вышеуказанных соединений; представлены зависимости относительного удлинения от температуры, найдены коэффициенты термического расширения и температуры Дебая. Приведены результаты изучения кинетики окисления синтезированных соединений $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14-x}\text{Ln}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$, а также показаны результаты калориметрических исследований по подбору оптимальных условий эксперимента и определению теплоты растворения соединения $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ и его твердых растворов.

В четвертой главе приведены экспериментальные данные по электрофизическим, магнитным, тепловым свойствам монокристаллов $\text{Yb}_{14-x}\text{Tm}_x\text{MnSb}_{11}$ и $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11-x}\text{Te}_x$, проведенных в лаборатории Калифорнийского университета.

В целом, ознакомление с работой оставляет благоприятное впечатление, но вместе с тем, диссертация не лишена некоторых недостатков:

- во введении диссертационной работы (стр.6-7) необходимо более четко сформулировать практическую значимость работы;
- во второй главе описаны в большей степени аппаратура, желательно более подробно описать методики экспериментов;
- допущены стилистические ошибки по тексту (стр.15, 85, 88, 99), оставляет желать лучшего качество рисунка на стр.30;
- в главе 4 в заголовке пункта 4.3. «Теплоэлектрические свойства» не конкретизировано, к какому соединению относятся данные свойства;
- в приведенной литературе использованы старые источники (1956-1967 гг.), ссылки: 24, 26, 28, 31, 32, 33, 55 и 81.

Данные замечания не влияют на основные теоретические и практические результаты диссертационного исследования Махмудова Ф.А.

Таким образом, анализ содержания работы позволяет заключить, что диссертационная работы Махмудова Ф.А. является завершенным, логически построенным научным исследованием. Результаты работы доложены и обсуждены на многочисленных научных конференциях.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 23 научные работы, из которых 6 в журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации. В научных журналах США (2), в материалах научных конференций различного уровня.

Соответствие автореферата основному содержанию диссертации.

Автореферат Махмудова Ф.А. соответствует основному содержанию диссертационной работы.

Соответствие диссертации и автореферата требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней.

Диссертация и автореферат Махмудова Ф.А. соответствуют требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011, системе стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Структура и правила оформления. М.: Стандартинформ. – 2012.

Заключение. Диссертационная работа Махмудова Фархода Абдухоликовича «Синтез, рост монокристаллов, свойства новых фаз Цинтля на основе антимонидов редкоземельных элементов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей важное теоретическое и практическое значение. Показано, что сочетание концепции Цинтля с экспериментальными и теоретическими методами исследования может быть предложено в качестве методического подхода для выявления и описания взаимосвязи кристаллического и электронного строения и свойств соединений, содержащих связи между элементами главных подгрупп, а также для синтеза новых соединений. Синтезированные соединения проходят исследования как высокотемпературные термоэлектрические материалы. Диссертационная работа соответствует

пункту 10 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации за № 842 от 24 сентября 2013г.

Основные научные результаты диссертационной работы Махмудова Ф.А. опубликованы в рецензируемых научных изданиях, что соответствует требованиям п.11 «Положения о порядке присуждения ученых степеней».

В диссертационной работе фактов заимствования не выявлено, ссылки оформлены в соответствии с критериями, указанными в п.14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней».

Диссертационная работа Махмудова Фархода Абдухаликовича «Синтез, рост монокристаллов, свойства новых фаз Цинтля на основе антимонидов редкоземельных элементов» выполнена на высоком научном уровне и по актуальности, объему выполненных исследований, новизне и практической значимости соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации за № 842 от 24.09.2013г., а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия.

Официальный оппонент, д.т.н., доцент,
начальник учебно-методического отдела
Филиала МГУ имени М.В.Ломоносова
в г. Душанбе
734002 г.Душанбе. Бохтар 35/1
(+992 37) 227-31-48.
Эл.адрес: Umarova04@mail.ru

Умарова Т.М.

Подпись д.т.н., доцента Умаровой Т.М.
заверяю: начальник ОК и СР филиала МГУ
им.М.В.Ломоносова в г.Душанбе

Назарова Х.Т.

15 февраля 2016 года
(место печати)

