

ОТЗЫВ

официального оппонента 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)

Актуальность темы.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) образуют множество сплавов и соединений с другими элементами. Соединения РЗЭ обладают специфическими физическими свойствами, привлечшими к ним большое внимание исследователей. Это определяется особенностями электронной структуры атомов РЗЭ, а именно наличием постепенно заполняющейся при переходе от лантана к лютецию глубоко расположенной 4f –оболочки. Небольшой 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 висмутом, в том числе магнитных материалов на их основе, является актуальной научной и практической задачей.

Целью диссертационной работы Рахимова Х.А. 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 диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, библиографического списка и приложения. Диссертация изложена на 125 страницах компьютерного набора, включает 43 рисунка, 20 таблиц, 115 цитируемых источников и 24 страниц приложений.

В первой главе - литературном обзоре, приведены и обсуждены известные диаграммы состояния систем РЗЭ – Bi и $Gd_4Bi_3 - Ln_4Bi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$), твердые растворы и кристаллохимия различных по составу висмутидов, а также их физические и химические свойства.

Из обзора научной литературы следует, что типичными соединениями, образующимися в системах РЗЭ – висмут, являются висмутиды Ln_2Bi , Ln_3Bi_3 , Ln_4Bi_3 , $LnBi$ и $LnBi_2$ (Ln - ион РЗЭ), которые кристаллизуются в тетра-

гональной, гексагональной, кубической и ромбической сингонии соответственно. Как справедливо отмечает диссертант, в направлении синтеза и исследований свойств висмутидов РЗЭ, в последние годы наметилась тенденция к проведению работ по улучшению физических свойств висмутидов РЗЭ. Так, например, получены и исследованы твердые растворы и $Gd_{4-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Pr, Nd, Tb$; $x = 0.4-3.6$), проявляющие повышенные магнитные свойства по отношению к исходным компонентам – Ln_4Bi_3 ($Ln = Pr, Nd, Tb$).

Во второй главе изложены результаты синтеза моновисмутидов, висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$) и твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$). Изложены методики проведения физико-химических и физических исследований. При отработке методики синтеза твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$) 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. Здесь следует отметить два основных результата: 1. Температура начала экзотермической реакции РЗЭ с висмутом не зависит от соотношения количеств исходных компонентов. 2. Реакция образования твердых растворов, как и других висмутидов проходит через стадию образования моновисмутида - $LnBi$. В результате проведенных исследований по синтезу Рахимову Х.А. удалось установить механизм реакции образования твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$). Им оптимизирован режим синтеза твердых растворов как прямым взаимодействием компонентов, так и посредством предварительно синтезированных висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$).

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования диаграмм состояния систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$), концентрационных зависимостей удельного электросопротивления, термо-э.д.с и микротвердости твердых растворов $Gd_{5-x}Ln_xBi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$; $x = 0.5-4.5$), образующихся в этих системах, а также температурные зависимости удельного электросопротивления, термо-э.д.с. висмутидов Ln_5Bi_3 ($Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) и некоторых твердых растворов в интервале температур 298-773 К.

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 ромбической сингонии типа Y_5Bi_3 . Выявлены общие закономерности в строении диаграмм состояния указанных

систем, проявляющиеся в их однотипности и образовании твердых растворов.

Установлено, что по своим электрофизическим свойствам (удельному электросопротивлению и термо-э.д.с.) висмутиды Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5 \div 4.5$) могут быть отнесены к металлоподобным веществам. При этом четко показана корреляция концентрационных зависимостей электрофизических свойств твердых растворов с изученными диаграммами состояния.

Следует отметить, что в диссертационной работе анализ факторов, влияющих на образование твердых растворов, проведен на основе современных кристаллохимических представлений.

Результаты исследования магнитных свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5 \div 4.5$) представлены в четвертой главе диссертации.

Молярную магнитную восприимчивость висмутидов и твердых растворов исследовали в диапазоне температур 298-773 К. Установлено, что во всем диапазоне концентраций молярная магнитная восприимчивость указанных выше висмутидов и твердых растворов следует закону Кюри-Вейсса, характерного для парамагнитных веществ.

Необходимо отметить, что для объяснения магнитных свойств твердых растворов диссертант умело использовал теорию Рудермана-Киттеля-Кассуи-Йосиды, согласно которой, взаимодействие $4f$ -электронов осуществляется посредством поляризации s и p электронов проводимости, вызванного спином $4f$ -электрона.

Сравнение магнитных свойств висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5 \div 4.5$), с магнитными свойствами висмутидов и твердыми растворами других составов позволило диссертанту 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 $\text{Gd}_{4-x}\text{Bi}_{3-y}\text{Ln}_x\text{Sb}_y$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Yb}$) с повышенными магнитными свойствами, по сравнению с исходными компонентами - висмутидами Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$).

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

Научная новизна диссертационной работы заключается в разработке научно-обоснованных методов синтеза висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5 \div 4.5$); исследовании диаграмм 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 установлении закономерности в их строении, которая проявляется в образовании изоструктурного ряда твердых растворов замещения $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$);

$x = 0.5 \div 4.5$) и однотипности систем; определении эффективных магнитных моменты ионов РЗЭ, парамагнитных температур Кюри, характер проводимости и оценке типа 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 $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$); $x = 0.5 \div 4.5$); получении твердые растворы $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5 \div 4.5$), обладающих повышенными магнитными свойствами.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем: разработанные методики синтеза висмутидов Ln_5Bi_3 ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) и твердых растворов $\text{Gd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Bi}_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$; $x = 0.5 \div 4.5$) могут использоваться при синтезе висмутидов и твердых растворов других РЗЭ и составов; висмутиды и твердые растворы могут найти применение в криогенной и электронной технике; данные по указанным висмутидам и твердым растворам является справочным материалом и могут использоваться в учебном процессе.

Достоверность и апробация, полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью и использованием в работе независимых методов физико-химического анализа.

Диссертационная работа докладывалась на 16 международных и республиканских конференциях.

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

Вклад автора заключался в определении путей решения поставленных задач, обработке экспериментальных данных, формулировке основных положений и выводов диссертационной работы

Опубликованные статьи, автореферат и основные выводы полностью соответствуют содержанию диссертационной работе. Диссертационная работа написана хорошим грамотным языком, достаточно полно и четко иллюстрирована, но все же не лишена некоторых недостатков:

1. В диссертации в табл. 2.1 диссертации приведен фазовый состав продуктов взаимодействия РЗЭ с висмутом, определенный методом РФА. При этом нужно было привести штрихдифрактограмму, показывающую температурную зависимость фазового состава хотя бы одного какого-нибудь продукта взаимодействия РЗЭ 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. Из диссертации не ясно, почему диссертант 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 Рахимова Х.А. Им выполнена значительная с научно-квалификационная работа, с привлечением ряда независимых методов физико-химических исследований, соответствующая пунктам 1, 5, 10 паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия.

Выполненная диссертационная работа «Твердые растворы систем $Gd_5Bi_3 - Ln_5Bi_3$ ($Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$)» по объему, содержанию и значимости полученных результатов отвечает требованиям пунктов 9-14 «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 Рахимов Хуршед Абдуллоевич за разработку новых магнитных материалов заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия (технические науки).

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории Центра исследования и
использования возобновляемых
источников энергии (ЦИ и ИВИЭ)
при Физико-техническом
институте им. С.У. Умарова АН
Республики Таджикистан

Сафаров А.Г.

адрес: 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. С. Айни, 299/1,
Физико-технический институт им. С.У. Умарова
тел.: 985-16-51-64
E-mail: amirsho71@mail.ru

Подлинность подписи Сафарова А.Г.
заверяю:

Начальник отдела кадров

ФТИ им. С.У. Умарова АН РТ.



Мубекова Г.

05 октября 2018 г.