

РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ КАНДИДАТА НАУК

Спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів) прийняла рішення щодо присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук Крачан Тетяні Михайлівні на підставі прилюдного захисту дисертації “Фазові рівноваги і кристалічна структура сполук у системах Y–{Cu, Ag}–Al, {Y, La}–Ag–Ga та споріднених” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія 3 липня 2018 року, протокол № 13/3.

Крачан Тетяна Михайлівна, 1977 року народження, громадянка України, освіта вища: закінчила Львівський державний університет імені Івана Франка у 1999 році за спеціальністю «Хімія».

У 2004 році закінчила аспірантуру Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Працює асистентом кафедри агрохімії, хімічних і загально-біологічних дисциплін Подільського державного аграрно-технічного університету МОН України з вересня 2017 року до теперішнього часу.

Дисертація виконана у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: Стельмахович Богдан Мирославович, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України.

Здобувач має 15 опублікованих праць за темою дисертації, з них 0 праць написаних без співавторів, 0 монографій, 3 статті у наукових фахових виданнях України, 4 статті у закордонних виданнях, які включені до міжнародних наукометричних баз, 0 авторських свідоцтв на винаходи, 0 патентів України, в тому числі:

1. Krachan T. The Y-Ag-Ga system / T. Krachan, B. Stel'makhovych, Yu. Kuz'ma // J. Alloys Compd. – 2005. – Vol. 386. – P. 147–150.
2. Krachan T. Phase equilibria and crystal structure of the ternary compounds of the La-Ag-Ga system in the region up to 50.0 at.% of La / T. Krachan, B. Stel'makhovych // Chem. Met. Alloys. – 2010. – Vol. 3. – P. 24–28.

3. Stelmakhovych O. The Ho–Zn–Al system at 500°C / O. Stelmakhovych, T. Krachan, B. Stelmakhovych // Visn. Lviv University. Ser. Chem. – 2017. – Issue 58. – Pt.1. – P. 188–197.

Офіційні опоненти:

Доктор хімічних наук, професор, професор кафедри біологічної та загальної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького Федорчук Анатолій Олександрович **дав позитивний відгук із зауваженнями:**

1. Коли мова йде про координаційне оточення атомів найменшого розміру варто було б вказувати, які атоми маються на увазі, тут навіть в ізоструктурних сполуках атоми р та d-елементів займають однакові кристалографічні положення, але мають різні розміри. Мова йде про сполуки $Y_3Cu_{1,98}Al_{9,02}$, та $Y_3Ag_{2,55}Ga_{8,45}$ з структурою типу La_3Al_{11} . В сполук з структурою типу $BaAl_4$ також два типи поліедрів для малих атомів.
2. В дисертації в анотації та в summary в таблицях назви колонок не співпадають. Більш вдалим є в анотації. До об'єктів дослідження варто було б додати споріднені системи задекларовані в назві роботи.
3. У переліку умовних скорочень вказано, що М це - р-елемент, Т - перехідний метал та Х - статистична суміш атомів. Насправді у таблицях атоми меншого розміру позначено як Х, тобто задеклароване позначення ігнорується. (Таблиці 3.9; 3.14; 3.16; 3.22; 3.25; 3.27 ...)
4. Бракує аргументів щодо вибору температури відпалу сплавів. Температури дослідження для більшості систем відрізняються і це накладає певні обмеження при порівнянні характеру взаємодії компонентів у системах. Політермічні дослідження хоча б для деяких ізоструктурних сполук нівелювали б цю проблему.
5. Для частково впорядкованих сполук, як наприклад $YCu_{4,40}Al_{7,60}$ з структурою типу $ThMn_{12}$, $YCu_{6,62}Al_{4,38}$ з структурою типу $Tb(Cu_{0,58}Al_{0,42})_{11}$, $LaAg_{5,64}Ga_{5,36}$ з структурою типу $BaHg_{11}$, $Y_4Ag_{9,92}Al_{22,08}Ag_{0,16}$ з структурою типу $Yb_4(Cu_{0,26}Al_{0,74})_{33}$ та інших, варто було б пошукати варіант надструктурних типів чи розглядати їх як новий тип розташування атомів у просторі.

6. Стверджувати, що «Спільною особливістю всіх систем $RE-Cu-Al$ є те, що тернарні алюмініди утворюються в області до 0,333 мол. част. RE » (ст. 123) не зовсім коректно, адже, як видно з Таблиці 5.1 (ст. 124), не всі системи $RE-Cu-Al$ вивчені в повному концентраційному інтервалі.
7. Зустрічаються неточності. В анотації та в обговоренні (ст. 131) для $LaAg_{0,76}Ga_{3,24}$ найменший атом (напевно мали на увазі галій) має тетрагонально-антипризматичне оточення, а в розділі, де йдеться про структуру цієї ж сполуки, ці поліедри «тетрагональні антипризми з однією центрованою основою». Координаційні многогранники атомів X_2 , в структурі сполуки $YAg_{1,1}Ga_{1,9}$ - тригональні призми з трьома додатковими атомами навпроти бокових граней та одним проти бокового ребра, а не тригональні призми з додатковими атомами навпроти чотирикутних граней.

Кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» Сабов Мар'ян Юрійович **дав позитивний відгук із зауваженнями:**

1. У дисертаційній роботі зустрічаються певні неузгодженості та описки. У літературному огляді для системи $Ho-Zn$ приводиться фазова діаграма з сімома сполуками, із них чотири з конгруентним характером плавлення, а у тексті говориться про дві сполуки із конгруентним характером плавлення. Для позначення РЗМ використовуються три різних позначення: RE , РЗМ (наведені у переліку умовних позначень), R (відсутній у переліку). На деяких рисунках ізотермічних перерізів відсутні позначення ординат (рис.3.2, 3.6, 3.8, 3.13). У додатках в умовах рентгеноструктурних досліджень вказано дифрактометр $STOE$, а у методиках експериментальних досліджень - ні.
2. Незрозумілим є причина вибору фаз для дослідження магнітних властивостей. Бажано було аргументувати, чому фази $Ho_6Ag_{15,33}Al_{14,01}$ та $Ho_6Ag_{16,2}Al_{13,26}$ були вибрані для дослідження магнітних властивостей.
3. У дисертаційній роботі представлені дані щодо магнітних властивостей фаз Ho_6A $Ho_6Ag_{15,33}Al_{14,01}$ та $Ho_6Ag_{16,2}Al_{13,26}$. Незрозуміло, на підставі яких даних автор називає їх сполуками? Можливо, це тверді розчини на основі сполуки $HoAg_{2,5}Al_{2,5}$?

4. При обговоренні закономірностей взаємодії у досліджених та споріднених системах (розділ 5), окрім структурних особливостей, бажано було звернути увагу і на фізико-хімічний аспект фазоутворення у відповідних системах. А саме: кількість бінарних та тернарних фаз, їх термічна стабільність тощо.
5. Незрозуміло, що має на увазі дисертант у підрозділі 5.3 під валентним станом, адже аналізується залежність об'єму елементарної комірки від іонного радіусу. Можливо у даному випадку мова йде про заряд іону, чи ступінь окиснення елемента у сполуках.
6. Виникає питання щодо коректності використання іонних радіусів при поясненні властивостей (підрозділ 5.3) інтерметалідів, тим більше, що при розгляді закономірностей формування структур у досліджених системах дисертант використовувала атомні радіуси (підрозділ 5.1 та 5.2).

На автореферат та дисертацію надійшло 7 відгуків

1. Відгук за підписом провідного наукового співробітника Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, доктора хімічних наук, старшого наукового співробітника Бондара А.А. Відгук позитивний з такими зауваженнями:
 - ✓ *Читачеві автореферату не зрозуміло чи відображено у ньому зміст розділу 5 (чи їх всього чотири).*
 - ✓ *Магнітним властивостям і теплоємності сполуки $\text{HoAg}_{2,4+x-y}\text{Al}_{2,6-x+y}$ (склади $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15,33}\text{Al}_{14,01}$ і $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16,18}\text{Al}_{13,26}$) присвячено 2,5–3 стор. автореферату (див. стор. 12–13, 17–18). Тоді чому ж ця робота не включена у мету та завдання? Звертає на себе увагу, що результати для першого складу трактуються неузгоджено: стор. 13 – "сполуки $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15,33}\text{Al}_{14,01}$ та $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16,18}\text{Al}_{13,26}$ є парамагнетиками, які за низьких температур впорядковуються антиферомагнітно"; стор. 18 – "в межах однієї фази за різних складів ми виявили різне магнітне упорядкування для сполук складів $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15,33}\text{Al}_{14,01}$ та $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16,18}\text{Al}_{13,26}$ "; стор. 19 – "сполуки $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15,33}\text{Al}_{14,01}$ та $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16,18}\text{Al}_{13,26}$ є парамагнетиками Кюри-Вейса, які за низьких температур впорядковуються антиферомагнітно"; "в межах однієї фази виявлено різне магнітне упорядкування для сполук складів $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15,33}\text{Al}_{14,01}$ і $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16,18}\text{Al}_{13,26}$ ".*

2. Відзив за підписом завідувача кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії ДонНУ імені Василя Стуса доктора хімічних наук, професора Розанцева Г.М. Відгук позитивний з такими зауваженнями:

- ✓ *Втрати до 3 мас. % під час синтезу можуть відповідати зовсім іншій стехіометрії в нових сполуках, особливо якщо стехіометрія відповідає великим числам – таким, як числа в $LaAg_{5,64}Ga_{5,36}$; $YSi_{6,26}Al_{4,74}$ та ін.*
- ✓ *У висновку 5 системи відрізняються природою лантаніду та ітрію (лантану), а не розміром і будовою р-металів.*
- ✓ *У висновках та в тексті автореферату відсутні дані про валентний стан РЗМ, про який декларується на с. 13.*

3. Відзив за підписом декана хімічного факультету Східноєвропейського національного університету ім. Лесі Українки кандидата хімічних наук, Парасюка О.В. Відгук позитивний з таким зауваженням:

- ✓ *Не зовсім коректно побудовані фазові рівноваги у системі $Ho-Zn-Al$ при великому вмісті цинку, оскільки він плавиться при 693 К, що є нижчим, ніж температура відпалу сплавів системи (770 К). Замість пунктирних ліній, які відображають імовірні рівноваги, слід було відсікти цю частину таким чином, як це зроблено у випадку систем із Ga .*

4. Відзив за підписом професора Романа Гуменюка, професора кафедри експериментальної фізики Технічного Університету «Гірнична Академія», (м.Фрайбург, Німеччина). Відгук позитивний з такими зауваженнями:

- ✓ *Чи достовірні склади, наведені в таблиці 1? Які методи були використані для підтвердження складу сполук $YAg_{3,38}Al_{9,32}$ або $HoZn_{0,89}Al_{1,11}$?*
- ✓ *Автор повинен розрізняти такі фізичні величини як магнітна сприйнятливість та намагніченість. Адже, глава "Магнітні властивості сполук" починається з твердження про те, що "вивчена намагніченість", проте в наступному тексті викладені і обговорюються виключно результати магнітної сприйнятливості.*
- ✓ *Яка є ентропія антиферромагнітного впорядкування в $Ho_6Ag_{15,33}Al_{14,01}$? Беручи до уваги Рисунок 4b, відповідний пік виглядає замалим, що ставить питання про походження спостережуваної аномалії.*

5. Відзив за підписом кандидата хімічних наук Антонішин І.С., наукового співробітника Інституту Макса Планка хімічної фізики твердих речовин (м.Дрезден, Німеччина). Відгук позитивний з таким зауваженням:

- ✓ *Досліджувані дисертантом системи є досить складними з точки зору синтезу, а саме достатньо високого тиску пари окремих компонентів. Чи проводився додатково/вибірково контроль складу зразків іншими методами (наприклад металографія, хімічний аналіз і т.д.)?*
- ✓ *Чим можна пояснити обмежені області гомогенності для тернарних сполук із цинком порівняно із протяжними у випадку сполук із міддю та сріблом?*
- ✓ *Доцільним було б доповнення опису кристалографічних даних вперше синтезованих тернарних сполук графічним зображенням особливостей їхніх кристалічних структур.*

6. Відгук за підписом професора кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету “Львівська політехніка” доктора хімічних наук, професора Василечка Л.Й. і кандидата хімічних наук, наукового співробітника кафедри кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету “Львівська політехніка” Михалічко В.М. Відгук позитивний такими зауваженнями:

- ✓ *Потребує пояснення існування та природа сполуки складу $YCu_{5-x}Al_x$, адже, ніде, окрім рисунка ізотермічного перерізу діаграми стану системи $Y-Cu-Al$ (стор. 6 автореферату), про неї не згадується.*
- ✓ *На ізотермічних перерізах діаграм стану системи $La-Ag-Ga$ при 570 та 770 К зображено сполуку змінного складу зі структурою типу $BaAl_4$. В підписі до рисунка подано лише її точковий склад, хоча на стор. 7 вказано її область гомогенності. Не зрозуміло, для якої саме температури подано ці дані на стор.7, а також склад і параметри елементарної комірки цієї сполуки на стор. 9.*

7. Відгук за підписом завідувача кафедри хімії Національного лісотехнічного університету України кандидата хімічних наук, доцента Федина М.Ф. Відгук позитивний з такими побажаннями та зауваженнями:

- ✓ *Дисертант проводила дослідження майже всіх потрібних систем при різних температурах, що децю ускладнює їх порівняння, тому в авторефераті не вистачає мотивації такого вибору температур.*
- ✓ *На стор. 7 автореферату автор вказує про виявлення нової сполуки $Y_3Ag_{1,5}Al_{9,5}$ зі структурою типу La_3Al_{11} , хоча на стор. 6 склад цієї сполуки $Y_3Ag_{1,68}Al_{9,32}$.*

У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради

1. **Гладишевський Р.Є.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Зауваження: також викликає подив, що ви вимірювали магнітні властивості. Напевне, краще було провести вимірювання електричних властивостей.

2. **Лакиза С. М.**, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

3. **Завалій І.Ю.**, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Зауваження: мені особисто бракувало відчуття в доповіді дисертанта цього великого доробку, зробленого в цій ділянці попередниками. Системи з алюмінієм та галієм потужно досліджувались раніше. Я думаю, в дисертації це відображено, а в доповіді не вистачало тих посилів на структури, сполуки використані в роботі.

4. **Гулай Л.Д.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Зауваження: що стосується недоліків – то вони незначні, наприклад метод порошку, чи полікристала – потрібно вживати одне із цих понять.

5. **Котур Б.Я.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Зауваження: не зовсім логічним було досліджувати магнітні властивості, бо навряд чи можна було очікувати щось цікаве від сполуки з одним магнітним елементом – Гольмієм. Скоріше всього визначальним серед факторів взаємодії між компонентами у Ваших системах є розмірний фактор. Оскільки заміщається *d*-елемент I групи і *p*-елемент III групи, електронна будова тут не є визначальною. Можливо, транспортні властивості тут були б більш цікавими для вивчення.

б. **Каличак Я.М.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 12 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь у голосуванні (з них 6 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

«За» – 12 членів ради.

«Проти» – немає.

Недійсних бюлетенів – немає.

ВИСНОВОК

*спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу **Крачан Тетяни Михайлівни** на тему “Фазові рівноваги і кристалічна структура сполук у системах $Y\text{-}\{Cu, Ag\}\text{-Al}$, $\{Y, La\}\text{-Ag-Ga}$ та споріднених”, подану на здобуття наукового ступеня кандидата наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.*

Дисертаційна робота **Крачан Тетяни Михайлівни** присвячена встановленню особливостей взаємодії компонентів у системах $Y\text{-}\{Cu, Ag\}\text{-Al}$, $\{Y, La\}\text{-Ag-Ga}$ та споріднених із ними, синтезу та дослідженню структури і властивостей алюмінідів та галідів рідкісноземельних металів. Дослідження структур алюмінідів і галідів, які утворюються у згаданих вище системах, дає змогу глибше вивчити взаємозв'язки між окремими класами інтерметалічних сполук, закономірності в утворенні сполук певних складів у споріднених системах.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії відповідно до науково-тематичних планів кафедри і держбюджетних тем Львівського національного університету імені Івана Франка: “Синтез та визначення кристалічних та модульованих структур тернарних сполук перехідних та рідкісноземельних металів з р-елементами” (номер державної реєстрації 0100U001420 (2000-2002 р.)); “Синтез, структура і властивості боридів, алюмінідів, галідів, фосфідів та стибідів як основа для пошуку нових неорганічних матеріалів” (номер державної реєстрації

роботи 0103U001884 (2003-2005 р.)); “Синтез, структура та властивості тернарних сполук *p*-елементів III, V груп з перехідними і рідкісноземельними металами та їх гідридів”, номер державної реєстрації роботи 0107U002053 (2007-2008 р.)); “Нові багатокомпонентні сполуки *p*-елементів III, V груп з перехідними і рідкісноземельними металами: синтез, структура, властивості” (номер державної реєстрації 0109U002093 (2009-2011 р.)); “Фізико-хімічний аналіз систем рідкісноземельний метал – перехідний метал – *p*-елемент III, V груп: синтез, структура та властивості сполук” (номер державної реєстрації 0112U001278 (2012-2014 р.)); “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення (номер державної реєстрації 0118U003609 (2018-2020 р.)).

Основні наукові результати здобувач отримав особисто:

Вперше досліджено фазові рівноваги в потрійних системах: Y–Cu–Al при 820 К, Y–Ag–Al при 870 К, Y–Ag–Ga при 670 К, La–Ag–Ga та Ho–Zn–Al при 770 К (всі системи вивчено в області 0–0,50 мол. част. РЗМ), а також La–Ag–Ga при 570 К (в області 0–0,333 мол. част. La) і побудовано ізотермічні перерізи відповідних діаграм стану.

У досліджених системах вперше виявлено 15 нових тернарних сполук, для яких вивчено кристалічну структуру. Рентгеноструктурним методом полікристалу визначено координати атомів та спосіб їхнього розподілу у структурах 11 тернарних алюмінідів та галідів. Визначено граничні склади твердих розчинів на основі бінарних сполук та області гомогенності тернарних сполук.

Порівняння взаємодії компонентів і кристалічних структур сполук у системах Y–{Cu, Ag}–Al, {Y, La}–Ag–Ga, Ho–Zn–Al зі спорідненими системами за участю рідкісноземельних металів, Купруму, Цинку, Аргентуму, Алюмінію або Галію виявило значну подібність складів, областей існування та ізоструктурність низки тернарних сполук, що дає можливість спрогнозувати утворення сполук певних складів у споріднених системах.

Вперше досліджено магнітні властивості зразків $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15,32}\text{Al}_{14,01}$ та $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16,18}\text{Al}_{13,36}$ з області гомогенності фази із структурою типу $\text{DyAg}_{2,4}\text{Al}_{2,6}$, для якої встановлено антиферомагнітне впорядкування за низьких температур.

Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:

Достовірність експериментальних досліджень базується на кваліфікованому використанні фахового обладнання. Обробка даних проведена за допомогою сучасного комп'ютерного забезпечення, що гарантує їхню достовірність та надійність. Сформовані у дисертації висновки, зроблені на основі цих результатів, є логічними та науково обґрунтованими. Достовірність отриманих результатів не викликає сумнівів. Результати опубліковано у 7 фахових наукових журналах (4 у виданні з імпаکت-фактором), а також апробовано на 8 міжнародних та всеукраїнських конференціях.

Теоретичне та практичне значення роботи та рекомендації щодо використання: Одержані результати дають змогу проаналізувати взаємодію компонентів у системах $Y-\{Cu, Ag\}-Al$, $\{Y, La\}-Ag-Ga$ і порівняти з іншими системами за участю рідкісноземельних металів, перехідних металів, Алюмінію або Галію. Виявлені взаємозв'язки між структурами сполук дають змогу прогнозувати особливості взаємодії в інших, ще не вивчених системах, планомірно синтезувати нові інтерметаліди. Дані про структури та властивості сполук можуть бути використані як довідковий матеріал для фахівців у галузі кристалохімії, матеріалознавства і хімічної технології, а також бути основою для цілеспрямованого пошуку нових матеріалів із заданими властивостями. Дифракційні дані деяких тернарних сполук поповнили базу Міжнародного центру дифракційних даних ICDD.

За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом, сукупністю одержаних результатів та глибиною їхнього аналізу дисертаційна робота **Крачан Тетяни Михайлівни** на тему **“Фазові рівноваги і кристалічна структура сполук у системах $Y-\{Cu, Ag\}-Al$, $\{Y, La\}-Ag-Ga$ та споріднених”** є завершеним у межах поставлених завдань науковим дослідженням, містить особисто отримані здобувачем науково обґрунтовані результати, які розв'язують завдання синтезу, вивчення взаємодії компонентів, встановлення кристалічної структури сполук та вивчення їх властивостей, що має важливе значення для неорганічної хімії.

Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія та вимогам п. 9, 11, 12 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24

липня 2013 року №567 із змінами №656 від 19.08.2015, №1159 від 30.12.2015, №567 від 27.07.2016, а її автор, Крачан Тетяна Михайлівна, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Головуючий на засіданні
голова спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10,
д.х.н., професор

Каличак Я. М.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10
д.х.н., професор

Яремко З. М.

М.П. «___» _____ 2018 р.

Підписи проф. Каличака Я. М. та Яремка З. М. засвідчую
Вчений секретар
ЛНУ ім. Івана Франка, доцент

Грабовецька О. С.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № _____

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук рішенням атестаційної колегії МОН України від «___» _____ 20__ року.

Видано диплом _____
(серія, номер)

Начальник відділу _____
(прізвище, ініціали)