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 Горячій Мирославі Миронівні на підставі прилюдного захисту дисертації “Вплив заміщення компонентів на кристалічну структуру та властивості сполук *RET*In та *RET*In_2 (*RE* = Y, Gd, Tb; *T* = Ni, Cu)” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія 9 вересня 2020 року, протокол № 3/3.

Горяча Мирослава Миронівна, 1993 року народження, громадянка України, освіта вища: закінчила Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України у 2015 році за спеціальністю “Хімія”.

У 2019 році закінчила аспірантуру Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Працює на посаді молодшого наукового співробітника кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України з листопада 2019 року до теперішнього часу.

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

Науковий керівник: Заремба Василь Іванович, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України;

Здобувачка має 19 опублікованих праць за темою дисертації, з них 0 праць написаних без співавторів, 0 монографій, 7 статей в наукових фахових виданнях України, 2 статті у закордонному виданні, що включене до міжнародної наукометричної бази, 0 авторських свідоцтв на винаходи, 0 патентів України, в тому числі:

1. **Горяча М.** Кристалічні структури фаз системи $GdCuIn_{1-x}Al_x$ / **М. Горяча**, Г. Ничипорук, Р. Пьоттген, В. Заремба // Праці НТШ. Хімічні науки – 2019. – Т. LVI. – С. 122–129.

2. **Horiacha M.** Gallium-indium ordering in REPt$_2$Ga$_3$In (RE = Y, Gd-Yb) phases with $NdRh_2Sn_4$ type structure / **M. Horiacha**, V. Zaremba, F. Stegemann, R. Pöttgen // Monatsh. Chem. – 2019. – Vol. 150. – P. 1409–1415.

3. **Горяча М.** Дослідження систем RNiIn$_{2-x}$Ga$_x$ (R = Y, Gd) / **М. Горяча**, Г. Ничипорук, І. Савчук, П. Демченко, В. Заремба // Вісник Львів. ун-ту. Серія хім. – 2019. – Вип. 60, Ч. 1 – С. 73–81.

Офіційні опоненти:

Доктор хімічних наук, професор, проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків Чернівецького національного університету ім. Ю. Федьковича **Фочук Петро Михайлович дав позитивний відгук із зауваженнями:**

1. Автором, на жаль, чітко не обґрунтовані критерії вибору p-елементів, які заміщають індій у вихідних сполуках RETIn та RETIn$_2$. Також не пояснений вибір платини при заміщенні нікелю у тетрарних сполуках складу RENi$_2$Ga$_3$In.

2. Не зовсім зрозумілий вибір систем RENiM_{4-x}In$_x$ (RE = Y, Gd, Tb; M = Al, Ga) для дослідження, адже вихідні сполуки складу RENiIn$_4$ не існують.

3. В огляді літератури описано потрійні системи з детальним переліком сполук, що в них існують. Зокрема, у табл. 1.1-1.6 наведені структурні характеристики усіх відомих тернарних сполук розглянутих потрійних систем, більшість з яких не стосуються теми дослідження. Можливо, ці дані варто було згрупувати у вигляді діаграм чи узагальнених таблиць, оскільки вони є в довідниковій літературі чи базах даних.

4. У Розділі 3, опис уточнення кристалічних структур переобтяжений цифровою інформацією, частина з якої (умови експерименту, уточнені теплові параметри атомів у анізотропному наближені, міжатомні віддалі) могла бути перенесена у розділ Додатки.

5. На графіках, які характеризують зміну параметрів елементарних комірок твердих розчинів (Рис. 3.2г,д; Рис. 3.6д,е; Рис. 3.8а; Рис. 3.18в)

простежуються відхилення від лінійності (максимуми чи мінімуми), які не мають пояснення в тексті роботи. Також варто було б показати межі існування твердих розчинів на основі сполук RENiM_{4-x}In$_x$ (RE = Y, Gd, Tb; M = Al, Ga) (Рис. 3.21).

6. На основі уточнення кристалічної структури тетрарних сполук RENi$_2$Ga$_3$In, REPt$_2$Ga$_3$In та RE_2Pt$_3$Ga$_4$In автор говорить про змінний їх склад і можливу область гомогенності. Проте в роботі немає жодних конкретних результатів досліджень, які б підтверджували ці припущення.

7. У роботі представлено цікаві результати помірів магнітних властивостей ряду сполук і їх аналіз. На мою думку варто було б розширити ці дослідження помірами електричних та транспортних властивостей.

8. У роботі практично відсутній аналіз міжатомних віддалей, хоча уточнення кристалічної структури (як методом порошку, так і монокристала) проведено для значної кількості сполук. Разом з топологічним аналізом, який до речі проведений досить фахово, це дозволило б зрозуміти особливості, як утворення, так і будови, синтезованих автором нових тернарних і тетрарних сполук.

Кандидат хімічних наук, науковий співробітник відділу водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України **Березовець Василь Васильович дав позитивний відгук із зауваженнями:**

1. Для синтезу монокристалів використовували режим спеціальної термічної обробки з подальшим відбором монокристалів. При цьому жодних коментарів щодо методу встановлення емпіричної формули нових сполук в дисертації не знайдеш. Наприклад, в сполуці GdNi$_2$Ga$_{2,89(1)}$In$_{1,11(1)}$ кількісний склад сполуки за результатами EDX аналізу: 16(2) ат. % Gd, 26(2) ат. % Ni, 36(2) ат. % Ga, 22(2) ат. % In суттєво відрізняється.

2. Недостатньо уваги, на мій погляд, приділено проблемі синтезу якісних монокристалів, незрозуміло за яким правилом вибирався той чи інший режим термічної обробки.

3. Помітна увага в роботі приділяється дослідженню неперервних рядів твердих розчинів. На рис. 3.1 зображено дифрактограми для деяких зразків досліджуваних систем, а на рис. 3.2 зміна параметрів елементарної комірки твердих розчинів. Як враховано відхилення складу твердого розчину, для прикладу $YCuIn_{1-x}Al_x$ при утворенні другої фази YCu_2In на зміну параметрів комірки.

На автореферат та дисертацію надійшло 11 відгуків:

1. Відгук за підписом завідувача відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, д.х.н., професора **Зінченка В.Ф.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Зміст роботи не зовсім відповідає назві роботи. Термін "заміщення", очевидно, передбачає часткову, а не повну або переважну заміну того чи іншого компонента у сполуці. Тому дещо дивним виглядає поява даних про такі сполуки, як $Dy_2Pt_3Ga_{4,14}In_{0,86}$, $REPt_2Ga_3In$ тощо, які містять Платину, яку навіть не позначено серед ключових слів.

2. Назви елементів українською і англійською мовами слід писати з великої літери.

2. Відгук за підписом завідувача кафедри неорганічної хімії ДВНЗ "Ужгородський національний університет", д.х.н., професора **Барчія І.Є.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. В авторефераті для полегшення сприйняття взаємодії та процесів фазоутворення в чотирикомпонентних системах RE–T–In–M бажано було навести розташування досліджених систем на графічному тетраедрі.

2. Не зовсім зрозуміло з таблиці 1 "Кристалографічні характеристики тетрарних сполук" (стор. 8): чи всі наведені кристалохімічні дані відносяться до окремих індивідуальних сполук, або є точковими складами твердих розчинів? Наприклад сполуки 1-2, 6-7, 23-24 відносяться до одного структурного типу, просторової групи, але різняться за значеннями параметрів комірки.

3. Відгук за підписом провідного наукового співробітника Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, д.х.н., старшого наукового співробітника **Буланової М.В.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Автор не зовсім вдало користується терміном «система». В області гетерогенних рівноваг, в якій, працює автор, систему прийнято називати за її компонентами. Наприклад, система RETIn-RETAl, система $RETIn_2$-$RETAl_2$. В першій утворюється неперервний ряд твердих розчинів, в другій – тверді розчини на основі компонентів з обмеженою розчинністю. Для випадку з необмеженою розчинністю із застосованим вибором «системи» та її записом $RETIn_{1-x}Al_x$ ще можна погодитися. У випадку ж обмеженої розчинності запис «системи» як $RETIn_{1-x}Ga_x$ некоректний.

2. Термін «взаємодія компонентів» є дуже широким. Варто було б конкретизувати, що мається на увазі.

3. Стор. 1. В кінці розділу «Актуальність теми» автор пише про квазіподвійні системи. Які власне системи маються на увазі? Які є докази того, що ці системи є квазіподвійними?

4. Відгук за підписом заслуженого діяча науки і техніки України, лауреата державної премії України з науки і техніки завідувача кафедри хімії на технологій Східноєвропейського національного університету ім. Лесі Українки, д.х.н., професора **Олексеюка І.Д.** та старшого лаборанта кафедри хімії на технологій, к.х.н **Смітюха О.В.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. У тексті автореферату не зрозуміло, з яких причин такі методи як електродугова плавка зразків, гомогенізуючий відпал та синтез монокристалів зазначені як методи дослідження. Це є класичні приклади методів синтезу речовин.

2. В тексті автореферату відсутнє обґрунтування вибору температури сплавів (600 °C).

3. На ст. 12 зазначається, що в системі $RENiIn_{1-x}Ge_x$ (RE = Gd, Tb) утворюються фази, що кристалізуються в структурному типі ZrNiAl, проте жодна згадка про них відсутня при описі кристалічної структури фаз. Чому?

4. В авторефераті присутня стилістична неузгодженість наукових понять, наприклад "рідкісноземельні метали та атоми індію" (ст. 14), а також зустрічаються поодинокі неточності при описі кристалічних структур, н-д "У структурі сполуки $Dy_2Pt_3Ga_4In$ вздовж напрямку X" (ст. 14), а насправді укладка неперервних колон пентагональних призм та октагонів зображена в напрямку Z.

5. На наш погляд варто було б уточнити тему дисертаційного дослідження, оскільки існуюча назва не зовсім певно відображає спектр виконаної роботи. Основний акцент дослідження – це вивчення впливу заміщення атомів In p-елементами періодичної системи елементів. Однак в темі ця проблематика висвітлюється досить розмито.

5. Відгук за підписом професора кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету "Львівська Політехніка", д.х.н., професора **Василечка Л.О.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

До автореферату дисертації можна зробити невелике термінологічне зауваження. Замість вислову на кшталт "сполука кристалізується в структурному типі…", краще писати, що сполука при даних умовах "має структуру типу…". Адже ця, на перший погляд, дрібна неточність, має принципове значення у тих випадках, коли тій чи іншій сполуці притаманні температурно-індуковані структурні фазові перетворення у твердому стані.

6. Відгук за підписом вченого секретаря та завідувача відділу хімії напівпровідників Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, д.х.н., професора **Томашика В.М.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

Дисертаційна робота виконана на досить високому науковому рівні, написана грамотно українською мовою, але чомусь замість терміну "вимірювання" автор всюди використовує термін "помір", а згідно словника сучасної української мови "помір – це численне вимирання внаслідок епідемії". Не прикрашає роботу і русизм "в якості", а також те, що місцями автор твердий розчин називає сполукою.

7. Відгук за підписом завідувача кафедри хімії фармацевтичного факультету Івано-Франківського національного медичного університету, д.х.н., доцента **Стецьківа А.О.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

1. На стор. 8 у таблиці 1 допущено невірне формулювання, адже уточнюють не сполуки, а кристалічні структури сполук; крім того для сполук 3 і 8 не вказана точність визначення параметра с.

8. Відгук за підписом декана хіміко-технологічного факультету , наукового керівника кафедри ТНР, В та ЗХТ Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" , заслуженого діяча науки і техніки України, д.т.н., професора **Астреліна І.М.,** доцента згаданої кафедри, к.х.н., **Донцової Т.А.** та асистента згаданої кафедри, к.т.н. **Нагірняк С.В.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Яка практична спрямованість створених тетрарних структур або обґрунтування їх створення для реального застосування?

2. Чи були винайдені значущі факти або положення для кристалографії або кристалохімії в цілому внаслідок дослідження та встановлення 53 тетрарних сполук (табл. 1, стор. 8-9)?

9. Відгук за підписом завідувача кафедри загальної хімії та полімерів Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова, заслуженого діяча науки і техніки України, д.х.н., професора **Сейфулліної І.Й.** та професора згаданої кафедри, д.х.н., професора **Марцинко О.Е.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

Чим можна пояснити зміну магнітних властивостей при заміні в сполуках $RENi_2Ga_3In$ лише однієї складової – рідкісноземельного металу Y на Dy та Ho (висновок 9)?

10. Відгук за підписом професора кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, д.х.н., професора **Неділька С.А.** та старшого наукового співробітника згаданої кафедри, к.х.н., **Дзязька О.Г.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

Висновки 6 і 7 (стор. 16) є однотиповими і їх можна було б об'єднати.

11. Відгук за підписом директора Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, д.х.н., чл.-кор. НАН України, професора **Пехня В.І.** та пров. інженера-технолога згаданого відділу, к.х.н., **Штоквиша О.О.**

Відгук позитивний без зауважень.

У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:

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

Яке би я побажання зробив: розвивати висновки 4 і 6. Я не дуже задоволений висновком 4, він такий трошечки, ми розуміємо про що йде мова, але Ви кажете, що основний вплив мають розмірні параметри *p*-елементів та структурні характеристики вихідних сполук. Елементи не мають розмірних параметрів, безумовно мова йде про розмір атома чи атомний розмірний фактор. І шостий висновок, коли мова йде про групи тригональних призм, Ви кажете два чи чотири. Знову ж таки, Ви маєте дуже цікаві об'єкти дослідження – двошарові структури. Ці двошарові структури, там немає таких елементів як дві призми вкупі, там ж є колони цих призм, нескінченний фрагмент і тут мова йде не про дворозмірні, двовимірні структури саме в цьому аспекті розвиток. Саме розвиток цих висновків бачу через дослідження електронної густини, квантово-хімічних розрахунків і саме тут можна продовжувати.

2. **Павлюк В.В.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

На мій погляд Вам треба би було глибше дослідити оті взаємодії між атомами в структурі, не тільки зупинитися на такому поверхневому огляду квантово-механічному, як там електронна густина, а так глибше, якісно оцінити – чисельно, для яких відстаней відповідають які енергії, яким відстаням відповідають які взаємодії, правда. Там з електронної структури можна все це знайти. Також мені здається, там, де в Вас були всякі такі дивні флуктуації, там треба було і більш якісно провести термічний аналіз, там Ви хоча би одержали теплоти тих переходів, це би також Вам доповнило: якщо мала теплота, то те

впорядкування є незначне, якщо тепловий вибух, ефект великий значить може там і структурні зміни суттєві.

3. **Гулай Л.Д.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

4. **Котур Б.Я.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Але, на мою думку, варто було також більше уваги звернути на аналіз цих результатів, зокрема всі сполуки містять чотири компоненти, при чому два компоненти: індій і алюміній, галій і індій вони належать до одної групи. Фактично це є ізоелектронна заміна. Дисертантка зробила висновок, що ці чотирикомпонентні зразки, які вона дослідила це є тетрарні сполуки. Однак, на мою думку, тут ще варто попрацювати, показавши, що це є тетрарні сполуки. Бо наприклад, ось в авторефераті є пронумеровані ніби тетрарні сполуки 20, 21. Там невелика різниця між алюмінієм і індієм, натомість у потрійній системі є тернарна сполука $YNiAl_4$, можливо ці сполуки не є тетрарні, бо цей же самий структурний тип сполуки тернарної. Щоб впевнено говорити, що це є тернарна сполука треба довести, що між тернарною і витипованою Вами тетрарною є двохфазна область. Або між оцими складами, які Ви приводите і нумеруєте окремі тетрарні сполуки 20, 21 в авторефераті теж би мала бути двохфазна область, тоді це є окремі тетрарні сполуки. Мені здається тут ще ватро трохи над тим задуматися і продовжити деякі дослідження для того щоб з’ясувати всі ось такі питання, які ще досі, на мою думку, до кінця не є з’ясовані.

5. **Завалій І.Ю.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

По зауваженнях я також приєднаюся до своїх колег, зокрема я згідний з Романом Євгеновичем, який відзначав перспективу використання кванотово-хімічних розрахунків, зокрема електронної структури. Ми знаємо, що сьогодні оці розрахунки дають можливість, наприклад, визначати енергію системи. Було би цікаво порахувати і подивитися дійсно ці кванотово-хімічні розрахунки, підтвердити там існування тих обмежених твердих розчинів так як це отримано в експерименті, можливо вони ще не достатньо є добрі, так. А розраховуючи

енергію системи, можна би було показати, що дійсно тут вигідне це утворення хімічної сполуки, чи можливо як кажуть це би пояснило, чому при певних обмежених твердих розчинах між ними немає хімічної сполуки. Це би дало можливість підійти на вищий рівень , так тому що це от правило, там різниці 15 % це вже таке дідівське правило, що його вже не дуже цікаво слухати, ось хотілося б послухати щось модерне, сучасне. І з Богданом Ярославовичем я також згідний, що там десь не звучить оця тетрарна сполука в межах твердого розчину, все таки тетрарна сполука, вона повинна мати оці області двохфазні між там твердим розчином і тетрарною сполукою і так дальше. Це звичайно треба аналізувати, а можливо десь додатково досліджувати.

6. **Миськів М.Г.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Мені здається, що все-таки, я би попробував уточнити g для того Ni1 і Ni2. Там Ni2 мав би десь 0,7, там де менше В чи то Ni1, я вже забув, а можливо там ще би сидів алюміній. Я не знаю чи є приклади раніше відомі, коли нікель з алюмінієм статистично сидять. От то варто було б зробити, то в принципі і без того робота є гарна, але то би було таке заспокоєння душі.

7. **Каличак Я.М.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Ота робота одночасно є стартом чи може бути стартом для окремих досліджень. Є декілька аномалій, чи може багато тих аномалій в тій роботі, які мають бути досліджені. Зокрема, дивіться 1-1-1 сполуки є ізоструктурними і між ними існує неперервний твердий розчин, правда? А от 1-1-2 те саме заміщення алюмінію і індію вже відбувається розрив. Тут можна, якщо вона робила з фізичної хімії, то треба термодинаміку рахувати чи щось інше, але це цікаво. Так само цікаво оте аномальне заміщення індію на алюміній, коли об’єм зменшується, коли збільшується кількість. Це явище, воно не сьогодні було зауважене, було раніше відомо, але задовільного його пояснення досі немає. Також є фрагмент для наступних досліджень.

При проведенні таємного голосування виявилося, що із 11 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь у голосуванні (з них 7 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

“За” – 11 членів ради.

“Проти” – немає.

Недійсних бюлетенів – немає.

ВИСНОВОК

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу Горячої Мирослави Миронівни на тему “Вплив заміщення компонентів на кристалічну структуру та властивості сполук *RET*In та *RET*In_2 (*RE* = Y, Gd, Tb; *T* = Ni, Cu)”, подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Горячої Мирослави Миронівни присвячена дослідженню особливостей взаємодії компонентів у квазіподвійних системах *RET*$In_{1-x}Al_x$ (*RE* = Y, Gd, Tb; *T* = Ni, Cu), *RET*$In_{1-x}Ga_x$ (*RE* = Y, Gd, Tb; *T* = Ni, Cu), *RE*$NiIn_{1-x}Ge_x$ (*RE* = Gd, Tb), *RE*$NiIn_{1-x}Sb_x$ (*RE* = Y, Gd, Tb), $GdCuIn_{1-x}Sb_x$, $YCuIn_{1-x}Si_x$, *RE*$NiIn_{2-x}Al_x$ (*RE* = Y, Gd, Tb), *RE*$NiIn_{2-x}Ga_x$ (*RE* = Y, Gd, Tb), $GdNiIn_{2-x}Sb_x$, *RE*Ni$M_{4-x}In_x$ (*RE* = Y, Gd, Tb; M = Al, Ga) з метою встановлення розчинності четвертого компонента у тернарних сполуках, дослідженню твердих розчинів, їхніх меж існування та структурних особливостей, дослідженню кристалічної структури нових сполук. Вивчення характеру взаємодії елементів у багатокомпонентних системах веде до пошуку матеріалів з якісно новими характеристиками.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до напрямів досліджень кафедри, науково-тематичних планів та держбюджетних тем: “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (№ державної реєстрації 0115U003257), “Нові інтерметаліди як основа енергоефективних матеріалів” (№ державної реєстрації 0117U007192),

“Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (№ державної реєстрації 0118U003609).

Основні наукові результати особисто отримані здобувачкою:

Вперше досліджено взаємодію компонентів у системах $RETIn_{1-x}M_x$ (RE = Y, Gd, Tb; T = Ni, Cu; M = Al, Ga), $RENiIn_{1-x}Ge_x$ (RE = Gd, Tb), $RENiIn_{1-x}Sb_x$ (RE = Y, Gd, Tb), $GdCuIn_{1-x}Sb_x$, $YCuIn_{1-x}Si_x$, $RENiIn_{2-x}M_x$ (RE = Y, Gd, Tb; M = Al, Ga), $GdNiIn_{2-x}Sb_x$, $RENiM_{4-x}In_x$ (RE = Y, Gd, Tb; M = Al, Ga) при 873 K. Встановлено існування шести неперервних рядів твердих розчинів заміщення із структурою типу ZrNiAl у системах $RETIn_{1-x}Al_x$ (RE = Y, Gd, Tb; T = Ni, Cu), та визначено кристалічну структуру 13 сполук: $YNiIn_{0,32(1)}Al_{0,68(1)}$, $GdCuIn_{0,29(1)}Al_{0,71(1)}$, YNiAl, GdNiAl, YCuAl, GdCuAl, $YNiIn_{0,77(1)}Al_{0,23(1)}$, $GdNiIn_{0,48(1)}Al_{0,52(1)}$, $TbNiIn_{0,29(1)}Al_{0,71(1)}$, $YCuIn_{0,63(1)}Al_{0,37(1)}$, $GdCuIn_{0,72(1)}Al_{0,28(1)}$, $TbCuIn_{0,42(1)}Al_{0,58(1)}$, $GdCu_{3,26(1)}Al_{1,74(1)}$. Для деяких зразків системи $YNiIn_{1-x}Al_x$ проведено вимірювання фізичних властивостей. У системах $RETIn_{1-x}Ga_x$ (RE = Y, Gd, Tb; T = Ni, Cu), $RENiIn_{1-x}Ge_x$ (RE = Gd, Tb) встановлено формування 16 обмежених твердих розчинів заміщення, досліджено кристалічну структуру сполук: $YNiIn_{0,63}Ga_{0,37}$, $YNi_{0,83(5)}Ga_{1,17(5)}$, $YCu_{0,66(9)}Ga_{1,34(9)}$, GdNiGa, TbNiGa, $GdNiIn_{0,83(2)}Ga_{0,17(2)}$, $TbNiIn_{0,83(1)}Ga_{0,17(1)}$, $YCuIn_{0,82(1)}Ga_{0,18(1)}$, $YNiIn_{0,15(2)}Ga_{0,85(2)}$, $TbNiIn_{0,12(2)}Ga_{0,88(2)}$, $YCu_{0,85(1)}Ga_{0,82(1)}In_{0,33(1)}$. Для деяких зразків системи $TbNiIn_{1-x}Ga_x$ проведено вимірювання фізичних властивостей. Встановлено обмежену розчинність індію та відсутність розчинності Sb (або Si) у вихідних сполуках у системах $RENiIn_{1-x}Sb_x$ (RE = Y, Gd, Tb), $GdCuIn_{1-x}Sb_x$, $YCuIn_{1-x}Si_x$.

Заміщення індію на алюміній у системах $RENiIn_{2-x}M_x$ (RE = Y, Gd, Tb; M = Al, Ga) веде до формування твердих розчинів незначної протяжності та утворення нових тетрарних фаз з невідомою структурою. Фази зі структурою типу $MgCuAl_2$ у системах $RENiIn_{2-x}Ga_x$ зазнають структурної трансформації, в результаті якої утворюються нові сполуки змінного складу зі структурою типу $PrNiIn_2$. Уточнено кристалічну структуру сполук $GdNiIn_{1,06(3)}Ga_{0,94(3)}$, $TbNiIn_{1,9}Ga_{0,1}$, $TbNiIn_{1,14}Ga_{0,86}$, $TbNiIn_{1,08(1)}Ga_{0,92(1)}$. У системі $GdNiIn_{2-x}Sb_x$ встановлено відсутність розчинності як стибію, так і індію у вихідних сполуках.

У системах $RENiM_{4-x}In_x$ (RE = Y, Gd, Tb; M = Al, Ga) утворюється шість обмежених твердих розчинів заміщення із структурою типу $YNiAl_4$.

Досліджено кристалічну структуру сполук: $YNiAl_{3,59(1)}In_{0,41(1)}$, $YNiAl_{3,86(1)}In_{0,14(1)}$, $GdNiAl_{3,80(1)}In_{0,20(1)}$, $TbNiAl_{3,63(1)}In_{0,37(1)}$, $TbNiGa_{3,17(1)}In_{0,83(1)}$.

Вперше встановлено існування та досліджено кристалічну структуру 22 тетрарних сполук таких складів: $RENi_2Ga_3In$ (*RE* = Y, Gd–Tm) (СТ $GdNi_2Ga_3In$, ПГ *Pnma*), $REPt_2Ga_3In$ (*RE* = Y, Gd–Yb) (СТ $NdRh_2Sn_4$, ПГ *Pnma*) та $RE_2Pt_3Ga_4In$ (*RE* = Y, Gd–Yb) (СТ $Y_2Rh_3Sn_5$, ПГ $Cmc2_1$). Кристалічну структуру 9 сполук: $GdNi_2Ga_{2,89(1)}In_{1,11(1)}$, $TbNi_2Ga_{3,03(1)}In_{0,97(1)}$, $HoNi_2Ga_{3,03(2)}In_{0,97(2)}$, $GdPt_2Ga_{2,95(2)}In_{1,05(2)}$, $TbPt_2Ga_{3,14(2)}In_{0,86(2)}$, $Gd_2Pt_3Ga_4In$, $Dy_2Pt_3Ga_{4,14(2)}In_{0,86(2)}$, $Tm_2Pt_3Ga_{4,21(3)}In_{0,79(3)}$, $Er_2Pt_3Ga_{4,17(3)}In_{0,83(3)}$ розшифровано методом монокристала, інші представники цих рядів ізоструктурних сполук досліджено методом порошку. Структури цих сполук характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів меншого розміру. Тригональні призми утворюють певні угрупування чи неперервні колони у цих структурах. Координаційні поліедри атомів меншого розміру, формують складніші угрупування – октагони. В свою чергу пентагональні призми навколо атомів РЗМ чи індію, утворюють неперервні колони, що чергуються із колонами октагонів вздовж різних кристалографічних напрямків. У результаті помірів магнітних властивостей визначено, що сполука YNi_2Ga_3In є парамагнетиком, а для сполук $RENi_2Ga_3In$ (*RE* = Dy, Ho), $GdPt_2Ga_3In$ і $RE_2Pt_3Ga_4In$ (*RE* = Gd, Tb) характерне антиферомагнітне впорядкування.

Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:

Достовірність результатів експериментальних досліджень ґрунтується на кваліфікованому використанні сучасного обладнання з наступним опрацюванням одержаних даних за допомогою сучасного комп’ютерного забезпечення, що гарантує їхню достовірність і надійність. Сформульовані у дисертації висновки є логічними та науково обґрунтованими. Їхня достовірність не викликає сумнівів. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 7 статтях у фахових наукових виданнях, з них 2 – у міжнародних виданнях, що входить до наукометричної бази даних Scopus, та тезах 12 доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях.

За результатами перевірки програмою UNICHECK фірми ТОВ “Антиплагіат” на наявність запозичень, використання ідей, наукових

результатів і матеріалів інших авторів без належного посилання на першоджерело не виявлено.

Теоретичне та практичне значення роботи та рекомендації щодо використання отриманих результатів:

Представлені результати роботи можна використати для прогнозування чи порівняння взаємодії компонентів у споріднених квазіподвійних системах, чи для пошуку нових тетрарних сполук. Дослідження фізичних властивостей окремих сплавів дозволяють зрозуміти якими властивостями можуть володіти сплави досліджених систем, що можна використати як для прогнозування, так і для порівняння фізичних властивостей для сполук споріднених систем. Отримані кристалографічні дані є важливими для неорганічної хімії та кристалохімії і деякі з них депоновані в Кембриджський центр кристалографічних даних (Англія).

За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом, сукупністю одержаних результатів та глибиною їхнього аналізу дисертаційна робота **Горячої Мирослави Миронівни "Вплив заміщення компонентів на кристалічну структуру та властивості сполук *RET*In та *RET*In$_2$ (*RE* = Y, Gd, Tb; *T* = Ni, Cu)"** є завершеним у межах поставлених завдань науковим дослідженням, містить особисто отримані здобувачкою науково обґрунтовані результати, які розв'язують завдання синтезу, вивчення взаємодії компонентів, встановлення фазових рівноваг та кристалічної структури сполук, що має важливе значення в галузі неорганічної хімії та кристалохімії.

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, № 943 від 20.11.2019, № 607 від 15.07.2020 року, а також вимогам Міністерства освіти і науки України до кандидатських дисертацій, а її

авторка, Горяча Мирослава Миронівна, 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. «____»_____ 2020 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)