

ВІДГУК

на дисертаційну роботу Крачан Тетяни Михайлівни
«Фазові рівноваги і кристалічна структура сполук у системах $Y-\{Cu, Ag\}-Al$,
 $\{Y, La\}-Ag-Ga$ та споріднених»,
поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук
за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Сплави на основі алюмінію та галію мають важливе практичне значення як конструкційні та функціональні матеріали. Особливу увагу сьогодні приділяють вивченню систем за участю рідкісноземельних металів, адже додавання *f*-елементу до інтерметаліду у багатьох випадках покращує його функціональні характеристики, а встановлення меж областей гомогенності сприяє створенню нових матеріалів з необхідними, часто передбачуваними властивостями. Незважаючи на те, що останні роки системи $PЗМ-\{Cu, Ag\}-\{Al, Ga\}$ та $PЗМ-Zn-Al$ активно досліджувались, дані щодо них часто носять фрагментарний характер. Зокрема, дані щодо систем $Y-\{Cu, Ag\}-Al$ стосуються збагаченої алюмінієм області, а $\{Y, La\}-\{Cu, Ag\}-Ga$ та $Ho-Zn-Al$ – окремих тернарних фаз, певних структурних типів. У зв'язку із цим, вивчення фазових рівноваг у названих системах з метою встановлення закономірностей взаємодії в них та їх порівняльна характеристика із спорідненими системами є актуальним.

Про актуальність дисертаційної роботи Крачан Т.М. свідчить також те, що вона виконувалась в рамках низки держбюджетних тем: «Синтез та визначення кристалічних та модульованих структур тернарних сполук перехідних та рідкісноземельних металів з *p*-елементами» (номер державної реєстрації 0100U001420); «Синтез, структура і властивості боридів, алюмінідів, галідів, фосфідів та стибідів як основа для пошуку нових неорганічних матеріалів» (номер державної реєстрації 0103U001884); «Синтез, структура та властивості тернарних сполук *p*-елементів III, V груп з перехідними і рідкісноземельними металами та їх гідридів», (номер державної реєстрації 0107U002053); «Нові багатокомпонентні сполуки *p*-елементів III, V груп з перехідними і рідкісноземельними металами: синтез, структура, властивості» (номер державної реєстрації 0109U002093); «Фізико-хімічний аналіз систем рідкісноземельний метал–перехідний метал–*p*-елемент III, V груп: синтез, структура та властивості сполук» (номер державної реєстрації 0112U001278); «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (номер державної реєстрації 0118U003609).

Дисертаційна робота Крачан Т.М. викладена на 208 сторінках, містить 76 таблиць, 64 рисунки. Список використаних літературних джерел нараховує 212

назв. Вона складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел та 3 додатків.

У *вступі* висвітлено обґрунтування та актуальність теми, визначено мету і завдання дослідження, також висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі наведено літературні дані про фазові рівноваги у подвійних, потрійних системах та кристалічні структури бінарних та тернарних сполук. За результатами аналізу літературних відомостей зроблено змістовні висновки та узагальнення.

У другому розділі описано методики синтезу та експериментальних досліджень. Синтези здійснювали в електродуговій печі за методиками, що враховували фізико-хімічні властивості вихідних компонентів. Синтез монокристалів здійснювали шляхом довготривалого відпалу шихти в корундових тиглях поміщених у вакуумовані кварцові ампули. Фазовий аналіз рівноваги у системах вивчали за дебаєграмами (камери РКД-57, Cr K випромінювання) та дифрактограмами (порошковий дифрактометр ДРОН-3М, Cu K $_{\alpha}$ випромінювання). Попередні дослідження монокристалів проводили фотографічними методами: Лауе, обертання (камера РКВ-86, Mo K, Cu K випромінювання). Масиви експериментальних інтенсивностей відбить одержано на автоматичному дифрактометрі ДАРЧ-1 (Mo K $_{\alpha}$ випромінювання). Масиви експериментальних інтенсивностей відбить від полікристалічних зразків отримували на дифрактометрах ДРОН-3М (Cu K $_{\alpha}$ випромінювання) та STOE STADI P (Cu K $_{\alpha 1}$ випромінювання). Уточнення параметрів елементарних комірок, координат атомів, їхніх параметрів зміщення і коефіцієнтів заповнення кристалографічних позицій виконували з використанням програм CSD, WinCSD. Поміри магнітної сприйнятливості та питомої теплоємності проводили на установці Quantum Design PPMS; VSM опція (Карловий Університет, м. Прага, Чеська Республіка) в інтервалі температур 1,8–300 К та за напруженості магнітного поля до 6 Тл.

У третьому розділі представлено результати досліджень фазових рівноваг у потрійних системах: Y–Cu–Al за 820 К, Y–Ag–Al за 870 К, Y–Ag–Ga за 670 К, La–Ag–Ga за 570 та 770 К, Ho–Zn–Al за 770 К. За результатами експериментальних досліджень побудовано відповідні ізотермічні перерізи їхніх діаграм стану, визначено граничні склади твердих розчинів на основі бінарних сполук та межі областей гомогенності тернарних інтерметалідів, вивчено кристалічні структури нових тернарних сполук.

Четвертий розділ містить результати дослідження магнітних властивостей та теплоємності фаз Ho $_6$ Ag $_{15.33}$ Al $_{14.01}$ та Ho $_6$ Ag $_{16.2}$ Al $_{13.26}$, в температурному

інтервалі 1.8-300 К. Для обох виявлено антиферомагнітне впорядкування за температур нижче 30 К.

У п'ятому розділі обговорено отримані результати та зроблено порівняльний аналіз взаємодії у досліджених та у споріднених системах, також розглянуто особливості кристалічної структури тернарних сполук. Роботу завершують логічно обґрунтовані висновки, які повністю відображають основні аспекти дисертаційної роботи.

Наукова новизна отриманих результатів підтверджена експериментальними даними, одержаними в ході виконання роботи. Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем: 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 (усі системи вивчено в області до 0,50 мол. част. РЗМ), а також La–Ag–Ga при 570 К (в області до 0,333 мол. част. La). У досліджених системах виявлено існування 15 нових тернарних сполук, для яких вперше вивчено кристалічну структуру. Визначено координати атомів та спосіб їхнього розподілу у структурах 11 відомих тернарних алюмінідів та галідів, а також граничні склади твердих розчинів на основі бінарних та області гомогенності тернарних сполук. Проведене порівняння взаємодії компонентів і кристалічних структур сполук у системах Y–{Cu, Ag}–Al, {Y, La}–Ag–Ga, Ho–Zn–Al зі спорідненими системами виявило значну подібність складів, областей існування та ізоструктурність низки тернарних сполук, що дає змогу спрогнозувати утворення сполук певних складів у споріднених системах. Вперше вивчено магнітні властивості фаз $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15.33}\text{Al}_{14.01}$ та $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16.2}\text{Al}_{13.26}$ для яких виявлено магнітне впорядкування за низьких температур.

Практичне значення одержаних результатів обумовлено тим, що за результатами дослідження проаналізовано взаємодію компонентів у системах Y–{Cu, Ag}–Al, {Y, La}–Ag–Ga і проведено їх порівняння із спорідненими системами. Встановлені взаємозв'язки між кристалічними структурами сполук дають змогу спрогнозувати особливості взаємодії в не досліджених системах, планомірно синтезувати нові інтерметаліди. Дані про структури та властивості сполук можуть бути довідниковим матеріалом для фахівців у галузі кристалохімії, матеріалознавства і хімічної технології, а також основою для цілеспрямованого пошуку нових матеріалів. Дифракційні дані деяких тернарних сполук поповнили базу Міжнародного центру дифракційних даних ICDD.

Слід відзначити також обґрунтованість отриманих даних, що обумовлено використанням сучасних методик дослідження. Теоретичні висновки, зроблені на основі цих результатів, є логічними та науково обґрунтованими, відповідають сучасним теоретичним уявленням в галузі неорганічної хімії.

Матеріали дисертації представлено у 15 публікаціях, з яких 7 статей у фахових виданнях (4 входять до наукометричної бази Scopus) та 8 тез доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях. Публікації та автореферат в достатній мірі відображають результати та основні положення дисертаційної роботи.

Однак, до дисертаційної роботи Крачан Т.М. є деякі зауваження:

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 $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15.33}\text{Al}_{14.01}$ та $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16.2}\text{Al}_{13.26}$ були вибрані для дослідження магнітних властивостей.

3. У дисертаційній роботі представлені дані щодо магнітних властивостей фаз $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15.33}\text{Al}_{14.01}$ та $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16.2}\text{Al}_{13.26}$. Незрозуміло на підставі яких даних автор називає їх сполуками? Можливо, це тверді розчини на основі сполуки $\text{HoAg}_{2.5}\text{Al}_{2.5}$?

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).

Вказані зауваження ні в якій мірі не зменшують наукової цінності представленої дисертаційної роботи. 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 науковим дослідженням** в області неорганічної хімії, відповідає спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія. За обсягом експериментального дослідження, науковою новизною, рівнем інтерпретації отриманих результатів та обґрунтованістю можливості їх практичного використання дисертація Крачан Т.М. відповідає вимогам нормативних актів щодо кандидатських дисертацій, зокрема Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

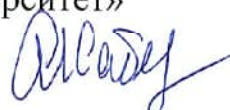
20.06.2018 року

Офіційний опонент

доцент кафедри неорганічної хімії

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

кандидат хімічних наук, доцент



М.Ю.Сабов

Підпис офіційного опонента доцента Сабова М.Ю. засвідчую:

Вчений секретар

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»



О.О.Мельник