

ВІДГУК

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

Дисертаційна робота Крачан Т. М. присвячена дослідженню фазових рівноваг в системах $P3M-\{Cu, Ag, Zn\}-\{Al, Ga\}$, зокрема, для $Y-Cu-Al$ 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. P3M), а також $La-Ag-Ga$ при 570 К (в області 0–0,333 мол. част. La). Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану для досліджуваних систем. У досліджених системах виявлено 15 нових тернарних сполук, для яких вперше вивчено кристалічну структуру. Підтверджено існування 11 тернарних інтерметалідів, для яких уточнено структурні параметри. Для двох зразків вивчено магнітні властивості. Проведено порівняльний аналіз взаємодії компонентів у досліджених та споріднених системах.

Не дивлячись на широке застосування алюмінієвих та галієвих сплавів у сучасній техніці, їхня взаємодія з перехідними і рідкісноземельними металами ще не є достатньо вивченою. Є прогалини в систематичному дослідженні цих систем, тому вивчення діаграм стану, встановлення кристалічної структури нових бінарних і тернарних інтерметалідів і дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей є актуальною проблемою неорганічної хімії. Одержані експериментальні результати дають можливість узагальнити особливості взаємодії компонентів у системах $P3M-\{Cu, Ag, Zn\}-\{Al, Ga\}$ та, на прикладі побудованих ізотермічних перерізів досліджених систем і літературних даних разом з кристалічною структурою тернарних сполук в цих системах, прогнозувати взаємодію компонентів у ще не вивчених аналогічних системах. Результати досліджень можуть бути використані як довідковий матеріал для фахівців у галузі кристалохімії і матеріалознавства, металургії і хімічної

технології та як база даних для встановлення закономірностей утворення інтерметалічних сполук і пошуку нових матеріалів.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до науково-тематичних планів кафедри та у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України за шістьма держбюджетними темами, що також свідчить про актуальність теми дисертації.

Дисертація викладена на 208 сторінках, містить 76 таблиць, 64 рисунки. Список використаних літературних джерел нараховує 212 позицій. Структура дисертації відповідає вимогам МОН України до кандидатських дисертацій. Вона складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел та 4 додатків.

У *вступі* авторка розкриває актуальність роботи, зв'язок її з науковими програмами, визначає мету і завдання, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Тут же представлено особистий внесок здобувача та відомості про апробацію результатів, структуру і обсяг роботи.

В *першому розділі* розглянуто історіографію питання взаємодії компонентів у подвійних системах, які обмежують досліджувані потрійні, а також у споріднених потрійних системах $RE-T-\{Al, Ga\}$, де RE – рідкісноземельні метали, T – перехідні d -метали Ib та IIb групи (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg). Проведено ґрунтовний аналіз літературних даних. Вказано на спільні ознаки представлених систем та їхні особливості. Представлена інформація стосується проблематики дослідження та носить стислий і вичерпний характер. На основі проведеної пошукової роботи зроблено ґрунтовні висновки що лягли в основу вибору об'єктів та методів дослідження.

У *другому розділі* приведена методика експериментальної роботи. Для приготування зразків використовували компактні метали такої чистоти, масова частка основного компонента становила не менше 0,995. В залежності від складу шихти використовували різні методики отримання сплавів. Зразки з

міддю та сріблом одержували сплавлянням суміші вихідних металів в електродуговій печі. Зразки із цинком синтезували шляхом двократного спікання спресованих при високому тиску порошків вихідних компонентів у вакуумованих кварцових ампулах у муфельних печах з автоматичним регулюванням температури при 770 К продовж 800–1000 год. Гомогенізуючий відпал проводили з врахуванням особливостей компонентів та складу шихти. В повній мірі описано методики синтезу монокристалів, рентгенофазового аналізу, визначення кристалічної структури методом монокристалу та порошку, обчислення з визначення та уточнення кристалічної структури. Представлено також методики дослідження магнітних властивостей сполук і вимірювання питомої теплоємності окремих зразків.

Третій розділ присвячений результатам експериментального дослідження потрійних систем та структури сполук, які в них та споріднених системах утворюються. В результаті дослідження фазового складу 80 подвійних та потрійних зразків системи Y–Cu–Al, 70 зразків у системі Y–Ag–Al, 68 зразків системи Y–Ag–Ga, 40 сплавів у системі La–Ag–Ga та 40 зразків системи Ho–Zn–Al підтверджено існування 11 раніше відомих тернарних сполук, а також вперше синтезовано 15 нових алюмінідів та галідів, для яких визначено кристалічну структуру. Для вказаних систем побудовані ізотермічні перерізи їхніх діаграм стану, в досліджуваних областях визначили області існування тернарних фаз та протяжність твердих розчинів на основі бінарних сполук.

Четвертий розділ присвячений вивченню магнітних властивостей для сполук $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15,33}\text{Al}_{14,01}$ і $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16,2}\text{Al}_{13,26}$. Для них досліджено залежність намагніченості від температури в інтервал температур 1–300 К в магнітних полях з напруженістю до 6 Тл. Вперше встановлено, що сполуки $\text{Ho}_6\text{Ag}_{15,33}\text{Al}_{14,0}$ та $\text{Ho}_6\text{Ag}_{16,18}\text{Al}_{13,36}$ є парамагнетиками Кюрі-Вейса, які за низьких температур (30 К і нижче) впорядковуються антиферомагнітно.

П'ятий розділ присвячений обговоренню одержаних результатів. Авторкою проводиться аналіз характеру взаємодії компонентів в системах та їх порівняння із раніше вивченими аналогічними системами. Вказано на спільні

особливості діаграм фазових рівноваг досліджених систем та на їхні індивідуальні особливості. Вказано на особливості галідів та алюмінідів. Більшу спорідненість виявляють системи з Алюмінієм, у яких утворюються ряди ізоструктурних сполук з декількома РЗМ. Кристалічну структуру сполук розділено за координацією атомів меншого розміру, вказано на спорідненість структурних типів, до яких належать сполуки. Зокрема, досліджені сполуки належать до типів з високими координаційними числами усіх сортів атомів, а меншим за розмірами атомам, переважно, притаманна ікосаедрична координація.

В додатках розміщено: список опублікованих робіт за темою дисертації (А); дифрактограми деяких зразків (Б); міжатомні віддалі у структурах окремих сполук (В) та Результати рентгеноструктурного дослідження окремих сполук (Г).

Зроблені в роботі *висновки* стосуються усіх етапів роботи, є локанічними і відображають суть одержаних результатів.

Основні результати роботи опубліковані у 15 наукових публікаціях, із них у фахових вітчизняних та зарубіжних журналах 7 (4 з них у виданнях з імпакт-фактором). Вони пройшли достатню апробацію на наукових конференціях, в тому числі міжнародних. Дисертація викладена на 208 сторінках (включаючи додатки), містить 76 таблиць, 64 рисунки. Список використаних літературних джерел нараховує 212 назв. Зміст автореферату в повній мірі відображає основні положення дисертаційної роботи. Стиль написання відповідає вимогам наукового викладу, робота є фахово оформлена. Автореферат та публікації в достатній мірі відображають результати та основні положення дисертаційної роботи, оформлення дисертації відповідає затвердженим ДАК України вимогам.

Проте до роботи є кілька побажань і зауважень:

- 1) Коли мова йде про координаційне оточення атомів найменшого розміру варто було б вказувати про які атоми йдеться, бо 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} . У 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 (схоже, 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.

Загалом, зауваження та побажання не применшують позитивного враження від дисертаційної роботи та носять рекомендаційний характер. Представлена на відгук дисертація є завершеним науковим дослідженням, направленим на вирішення важливої проблеми в неорганічній хімії. Дисертація написана доступно та є добре візуалізована.

Дисертаційна робота **Крачан Т.М.** відповідає спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія. У публікаціях та в авторефераті здобувачки в достатній мірі відображені основні положення дисертації.

Таким чином, дисертація **Крачан Тетяни Михайлівни** «Фазові рівноваги і кристалічна структура сполук у системах $Y-\{Cu, Ag\}-Al$, $\{Y, La\}-Ag-Ga$ та споріднених» відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», а її авторка заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук, професор кафедри біологічної та загальної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнології ім. С.З. Гжицького

Підпис Федорчука А.О. засвідчує

Вчений секретар ЛНУВМ та БТ ім.

С.З. Гжицького



Федорчук А.О.

Конопленко Н.А.