

ВІДГУК

на дисертаційну роботу **Климентій Настасії Олегівни** “Системи {Sc,Ti,V}–Cu–Al: фазові рівноваги, кристалічні структури, механічні та електричні властивості”, що подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертаційна робота **Климентій Настасії Олегівни** присвячена встановленню фазових рівноваг у системах {Sc,Ti,V}–Cu–Al, визначенню кристалічної структури інтерметалічних сполук, що утворюються в цих системах, та вимірюванню мікротвердості і питомого опору нових інтерметалідів з метою виявлення особливостей утворення та кристалохімічних закономірностей фаз. Оскільки серед функціональних матеріалів провідне місце належить інтерметалічним сполукам, а до найбільш розповсюджених матеріалів, що володіють високою провідністю, входять алюміній, мідь та їхні сплави, то актуальність рецензованої дисертаційної роботи не викликає жодних сумнівів.

У **вступі** дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність тематики дослідження, сформульовано його мету і завдання, зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами, охарактеризовано новизну і практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** автором узагальнено літературні дані про діаграми стану подвійних систем, що обмежують досліджувані і споріднені з досліджуваними потрійні системи, та про кристалічні структури бінарних сполук, що утворюються в цих системах. Проаналізовано також діаграми стану споріднених потрійних систем R –Cu–Al ($R = \text{Sc, Y, La-Lu}$) і T –Cu–Al ($T = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta}$). Проведений аналіз літературних даних дав можливість зробити логічні висновки та обґрунтувати вибір теми дисертаційного дослідження.

Другий розділ присвячено опису методик експериментальних досліджень, що використовувались при виконанні дисертаційної роботи.

Отримані **Климентій Н.О.** експериментальні результати з дослідження фазових рівноваг в системах {Sc,Ti,V}–Cu–Al викладено в **третьому розділі**. Автором побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану цих потрійних систем у повному концентраційному

інтервалі, визначено межі розчинності третього компонента в бінарних сполуках, встановлено існування нових тернарних сполук та розшифрована кристалічна структура всіх фаз. Показано, що в системі Sc–Cu–Al при 800°C існує сім тернарних алюмінідів, шість з яких не мають області гомогенності, а також неперервний ряд твердих розчинів ScCu–ScAl. Інші бінарні сполуки не розчиняють третій компонент. В системі Ti–Cu–Al при 800°C існує чотири тернарні алюмініди, три з яких мають протяжні області гомогенності вздовж ізоконцентрат Ti. Заміщення атомів Cu на атоми Al супроводжується збільшенням параметрів елементарних комірок. Бінарні сполуки в цій системі також не розчиняють третій компонент. У системі V–Cu–Al при 800°C існують тверді розчини заміщення вздовж ізоконцентрат Al на основі чотирьох бінарних сполук. В межах твердих розчинів спостерігається зменшення об'ємів елементарних комірок при заміщенні атомів V на атоми Cu. Методом монокристалу та порошку визначено кристалічну структуру 11 тернарних алюмінідів, два з яких нові ($\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$ та $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$). Розшифровано новий структурний тип $\text{Sc}_6\text{Cu}_{24,1}\text{Al}_{11,9}$, який характеризується утворенням ікосаедричного кластеру, що складається зі з'єднаних між собою 16-вершинників з атомів Sc та центрований тетраедром з атомів Cu. Показано, що практично всі отримані сполуки характеризуються металічним типом електричної провідності, а мікротвердість тернарних сполук залежить від значення коефіцієнта заповнення простору і найбільшим значенням мікротвердості характеризується сполука $\text{TiCu}_{0,72}\text{Al}_{1,28}$, для якої цей коефіцієнт становить 84 %.

У **четвертому розділі** проведено обговорення результатів експериментальних досліджень, проаналізовано характер взаємодії компонентів і розглянуто кристалографічні особливості виявлених тернарних сполук, а також зроблено порівняння досліджених потрійних систем із спорідненими. Показано, що при переході Sc→Ti→V у системах Sc–Cu–Al, Ti–Cu–Al та V–Cu–Al при 800°C спостерігається зменшення кількості тернарних сполук, що пов'язано з природою відповідних *d*-елементів. Важливий вплив на характер взаємодії компонентів у системах має також розмірний фактор атомів. У випадку систем із скандієм та титаном утворюються тверді розчини заміщення вздовж ізоконцентрат Sc і Ti та статистичні суміші атомів Al та Cu (двох елементів з меншими атомними радіусами) у структурах тернарних фаз, тоді як у випадку системи з ванадієм тверді розчини утворюються вздовж

ізоконцентрат Al, а статистичні суміші атомів (V та Cu) також мають менші атомні радіуси. Автором детально розглянуто кристалохімічні закономірності сполуки $\text{Sc}_3\text{Cu}_{7,49}\text{Al}_{7,51}$ та утворення сполук еквіатомного складу в системах R–Cu та R–Al.

Одержані в дисертаційній роботі дані мають не лише чисто фундаментальне, але й **практичне значення**, оскільки кристалохімічні закономірності, виведені для інтерметалідів систем {Sc,Ti,V}–Cu–Al, дають змогу прогнозувати утворення сполук у системах, які містять інші *d*-елементи, Cu та Al. Результати вимірювання мікротвердості та питомого електроопору сплавів досліджених систем є передумовою для подальшого вивчення властивостей різноманітних металічних матеріалів, зокрема, сплавів на основі Sc та Ti. Результати роботи можуть бути використані для ідентифікації фаз при розробці матеріалів на основі *d*-металів або рідкісноземельних металів, Cu та Al. Кристалографічні та дифракційні характеристики двох сполук внесено в базу Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD, США), а однієї сполуки – в базу Pearson's Crystal Data (США, Швейцарія, Японія).

Узагальнюючи, можна сказати, що **Климентій Настасія Олегівна** виконала значну за обсягом наукову роботу, фактично позбавлену суттєвих недоліків. Але як і до кожної роботи такого типу, до неї можна зробити ряд зауважень, серед яких хотілося б відмітити наступні.

1. В назві дисертаційної роботи доцільно було написати не “механічні властивості сполук”, а “мікротвердість сполук”, оскільки інші механічні властивості отриманих автором сполук не досліджувалися.
2. На деяких термограмах зразків (рис. 3.12, 3.15, 3.16) практично немає термічних ефектів, тому навряд чи доцільно було наводити їх в дисертації. Не зовсім зрозуміло, чому ScCuAl плавиться при $938,9^\circ\text{C}$, а кристалізується при $947,5^\circ\text{C}$ (зазвичай буває навпаки, як це спостерігається в роботі для інших зразків). Крім того, навряд чи можна назвати хорошим узгодженням (с. 112) визначену автором температуру плавлення сполуки $\text{TiCu}_{0,72}\text{Al}_{1,28}$ ($1251,3^\circ\text{C}$) з літературними даними (1200°C)
3. В сучасній науковій літературі поліморфні модифікації сполук позначаються, як правило, літерами грецького алфавіту, а не так як їх позначає автор дисертації: TiCu_2 ht, Ti_2Cu_3 rt. Вже краще було позначити їх як HT- TiCu_2 та RT- Ti_2Cu_3 , а то не зразу зрозуміло, для чого стоять дві літери після назви сполуки.

4. В тексті дисертаційної роботи (сс. 3, 25, 69, 84, 104-110, 115-117, 122-127 та 143 – всього 63 рази) використовуються по дві круглі дужки підряд, останню з яких варто було замінити квадратною, ізотермічні перерізи в літературному огляді не дуже хорошої якості, а українською мовою необхідно писати “*диференційно-термічний*” а не “*диференціально-термічний*” аналіз.

Однак вказані зауваження не є суттєвими і не знижують високої наукової цінності дисертаційної роботи **Климентій Настасії Олегівни**. В цілому аналіз змісту дисертаційної роботи, її автореферату та друкованих робіт автора за темою дисертації показав високу достовірність викладених експериментальних даних і новизну теоретичного обґрунтування, що має фундаментальне значення для неорганічної хімії взагалі і кристалохімії інтерметалідів зокрема. Матеріали дисертаційної роботи широко апробовано та опубліковано в достатній кількості наукових статей. Варто підкреслити, що частина експериментальних досліджень виконана з використанням можливостей провідних наукових центрів Європи на сучасному обладнанні.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота “Системи {Sc,Ti,V}–Cu–Al: фазові рівноваги, кристалічні структури, механічні та електричні властивості” виконана в кращих традиціях львівської школи кристалохімії і відповідає всім вимогам, що ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор – **Климентій Настасія Олегівна** – заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Автореферат дисертації та опубліковані роботи повністю відображають основний зміст рецензованої роботи.

Офіційний опонент, докт. хім. наук, проф.,
вчений секретар Інституту фізики напівпровідників
та завідувач відділу

ім. В.С.Лашкарьова НАН України



В.М.Томашик