

ВІДГУК

Офіційного опонента на дисертаційну роботу Романів Івонни Михайлівни «Потрійні системи [Sm, Ho]- [Ni, Ag] – Sn : кристалічна, електронна структури і деякі фізичні властивості сполук», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01-неорганічна хімія

Завдання, вирішення якого присвячена дисертаційна робота надзвичайно актуальне і в науковому, і в практичному плані оскільки перед наукою і технікою стоїть завдання пошуку та розробки для промисловості нових матеріалів з унікальними хімічними, фізичними та технічними властивостями.

Про наукову актуальність та практичне значення дисертаційної роботи Івонни Михайлівни свідчить і той факт, що роботу виконано в рамках затверджених МОН України бюджетних тем кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Дослідженнями металічних систем, які включають станум, перехідні та рідкісноземельні метали виявлено утворення значної кількості інтерметалідів перспективних для електротехніки.

Основою встановлення фізико-хімічної взаємодії в таких системах є побудова діаграм фазових рівноваг.

Комплексний підхід – встановлення кристалічної структури, електронної будови, електричних та магнітних властивостей, розподіл електронної густини, чому присвячена робота, дає можливість встановити зв'язок між складом, структурою та властивостями речовин взагалі, в тому числі і систем, отриманих та досліджених в рамках дисертаційної роботи І.М. Романів

Слід відмітити, що в роботі чітко сформульовані мета та завдання, об'єкти та предмет досліджень. Для успішного виконання поставленої мети авторка правильно вибрала методи дослідження результати яких грамотно інтерпретовані, завдяки чому не виникає сумнівів у достовірності зроблених дисертантом висновків та узагальнень.

В основному роботу виконано на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Частина експериментальних досліджень виконано авторкою дисертаційної роботи в Інституті фізики Ягеллонського університету м. Краків, Польща та Інституту Нееля, Національний центр наукових досліджень м. Гренобль, Франція.

Отримані нові наукові результати :

Досліджено системи Sm – Ni – Sn, Ho – Ni – Sn, Sm – Ag – Sn, Ho – Ag – Sn у повних концентраційних інтервалах, встановлено фазові рівноваги, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану зазначених систем. При цьому встановлено утворення 29 тернарних фаз, для 7 визначено кристалічну

структуру. Встановлено області гомогенності твердих розчинів, синтезовано 22 нові сполуки. Для деяких з них встановлено температурні межі існування.

Вперше встановлено, що утворення сполук зі структурою Cu_3Au та твердих розчинів $\text{R Ag}_x\text{Sn}_{3-x}$ залежить від структури бінарних сполук R Sn_3 де R – рідкісноземельний метал.

Практичне значення:

Обумовлене можливістю прогнозувати взаємодію у споріднених системах за участю рідкісноземельних, d-металів та p-елементів. Отримані дані можуть стати основою для розробки нових функціональних матеріалів та використані для прогнозування оптимальних, технічноцінних характеристик нових матеріалів.

Дисертаційна робота Романів І.М. включає анотацію, вступ, 4 розділи, висновки, список використаних літературних джерел – 153 найменування та додатку. Викладена на 165 сторінках, включає 96 рисунків та 40 таблиць.

У вступі детально обґрунтовано актуальність тематики дослідження, сформульовано мету роботи, наукову новизну та практичну цінність, відповідність поставлених завдань вимогам до кандидатської дисертації в галузі неорганічної хімії.

У першому розділі авторка навела аналітичний огляд літератури близької до теми дисертаційної роботи. Проведено аналіз 110 першоджерел опублікованих в період 1964-2015 років, значна частина з яких іноземні, опубліковані англійською мовою.

Огляд достатньо ємний, дає основні визначення та положення використані авторкою. Проведено аналіз опублікованих даних про споріднені потрійні системи, відомості про їх кристалічні структури, електричні та магнітні властивості.

У другому розділі коротко описано фізико-хімічні методи дослідження використані авторкою при виконанні роботи – електродугова плавка, гомогенізуючий відпал, рентгенівський структурний та фазовий аналіз, скануюча електронна спектроскопія, локальний рентгено - спектральний аналіз, диференційно-термічний аналіз, скануюча калориметрія, дослідження магнітних властивостей методом Фарадея та розрахунки електронної структури.

Отримані автором експериментальні результати наведені в третьому розділі, який є найбільшим у дисертаційній роботі. Тут викладено результати рентгенівського фазового аналізу, локального рентгено - структурного аналізу окремих сплавів та інше. Подано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $[\text{Sm}, \text{Ho}] - [\text{Ni}, \text{Ag}] - \text{Sn}$ при відповідних температурних дослідженнях у повному концентраційному інтервалі.

Система $\text{Sm} - \text{Ni} - \text{Sn}$ для побудови ізотермічного перерізу діаграми стану виготовлено та досліджено 100 подвійних та потрійних зразків. У ході дослідження виявлено 5 нових тернарних станідів, підтверджено утворення 11 тернарних сполук.

Система Ho - Ni - Sn синтезовано та досліджено 71 подвійних та потрійних сплавів, підтверджено утворення 6 тернарних сполук та виявлено 2 нових станідів.

Система Sm - Ag - Sn синтезовано та досліджено 26 потрійних та 11 подвійних сплавів. Підтверджено існування двох сполук.

Встановлено кристалічні структури 5 нових станідів. Досліджені сполуки за винятком $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Sn}_2$ є парамагнетиками Кюрі-Вейса. $\text{Lu}_2\text{Ni}_2\text{Sn}_2$ парамагнетик Паулі. Парамагнетизм сполук підтверджено поміром магнітної сприйнятливості.

Для усіх досліджених станідів характерний металічний тип провідності.

У четвертому розділі обговорено результати експерименту та проаналізовано характер взаємодії компонентів і відмічено особливості електронної та кристалічної структури сполук.

Для тернарних станідів системи Sm - Ni - Sn встановлено структуру похідну структурного типу CaCu_5 . Структури сполук $\text{Sm}_{12}\text{Ni}_6\text{Sn}$ та $\text{Sm}_6\text{Ni}_2\text{Sn}$ характеризуються антипризматично-тетрагональною координацією атомів нікелю та ікосаедричною координацією атомів стануму.

Кристалохімічний аналіз структури сполук $\text{HoNi}_{2-x}\text{Sn}$ та $\text{ErNi}_{2-x}\text{Sn}$ свідчить, що їх структура похідна структури YPt_2In . Кристалічна структура в системах R - Ag - Sn де R - Gd, Er кубічна типу Cu_3Au .

Виконані магнітні дослідження станідів свідчать, що магнітні властивості залежать тільки від атомів рідкісноземельних елементів.

Дисертаційна робота Романів Іванни Михайлівни справляє позитивне враження, фактично позбавлена суттєвих недоліків. Зрозуміло, що як і до всіх робіт до неї можна зробити деякі несуттєві зауваження.

- 1) Авторка не досить чітко обґрунтувала вибір елементів для дослідження.
- 2) Не надано обґрунтування температури відпалу систем.
- 3) Українською мовою необхідно писати «диференційно-термічний», а не «диференціально-термічний» аналіз.
- 4) Авторці було б доцільно мати публікації не лише за 2013-2018 роки, а й хоча б за 2019 р. Крім того публікації в українських виданнях обмежені лише у Віснику Львівського національного університету.
- 5) Авторка неодноразово приймала участь у роботі наукових Конференцій, однак лише один раз у формі усної доповіді.
- 6) Нажаль зустрічаються невдалі висловлювання - «значна кількість сполук РЗМ володіє рекордними магнітними характеристиками» (ст.6 рукопису дисертації) та інш.
- 7) В роботі не акцентовано який із отриманих наукових результатів має найбільш практично-цінні властивості.
- 8) Практичну цінність наукових результатів бажано підтвердити відповідним авторським свідоцтвом або хоча б деклараційним патентом.

Наведені зауваження несуттєві і ні в якому разі не знижують високої наукової цінності дисертаційної роботи. Проведено Романів Іванною Михайлівною дослідження має фундаментальне значення для кристалохімії інтерметалідів та взагалі для неорганічної хімії. Матеріали роботи широко

апробовано та опубліковано у формі статей в журналах високо рейтингових наукових видань.

Вважаю, що дисертаційна робота «Потрійні системи [Sm, Ho]- [Ni, Ag] – Sn : кристалічна, електронна структури і деякі фізичні властивості сполук» за обсягом експериментальних результатів та теоретичних узагальнень повністю відповідає рівню розвитку хімічної науки, вимогам п.9,11,12,13 «порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою КМУ від 24.07.2013 року № 567 зі змінами до кандидатських дисертацій», а її авторка Романів Іванна Михайлівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент – член-кор. НАН України,
професор, доктор хімічних наук



В.І. Пехньо

Підпис В.І.Пехньо засвідчую
учений секретар ІЗНХ ім. В.І.Вернадського
НАН України, ст. н. сп.

Л.С.Лисюк