

ВІДГУК

на дисертаційну роботу **Романів Івannya Михайлівни «Потрійні системи {Sm, Ho} - {Ni, Ag} - Sn: кристалічна, електронна структури і деякі фізичні властивості сполук»**, представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертаційна робота Романів І.М. присвячена дослідженню фазових рівноваг у системах Sm-Ni-Sn, Ho-Ni-Sn, Sm-Ag-Sn та Ho-Ag-Sn, кристалічної та електронної структури, електричних та магнітних властивостей сполук. Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану зазначених систем при 673, 773 та 873 К. Встановлено утворення у цих системах 29 тернарних фаз, для семи із яких вперше вивчено кристалічну структуру. Для окремих сполук було встановлено температурні межі існування та проведено розрахунок електронної структури. Електричні та магнітні властивості вивчено для усіх нових та ряду раніше відомих станідів.

Не дивлячись на широке застосування сплавів та сполук на основі стануму у сучасній техніці, та систематичному дослідженню цих матеріалів різними науковими школами світу, залишаються прогалини по вивченню окремих систем та встановленню взаємозв'язків між складом, структурою та властивостями тернарних фаз. У зв'язку із цим, вивчення фазових рівноваг у системах типу рідкісноземельний метал – перехідний метал – станум, встановлення структури нових сполук та дослідження фізичних властивостей останніх залишається актуальним.

Про актуальність дисертаційної роботи Романів І.М. свідчить також те, що вона виконувалась в рамках трьох держбюджетних тем: “Синтез, кристалічна структура, властивості нових сполук і фазові рівноваги в металічних системах” (№ державної реєстрації 0112U001279), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (№ державної реєстрації 0115U003257) та “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (№ державної реєстрації 0118U003609).

Дисертаційна робота складається з анотації українською, російською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і двох додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 166 сторінок, у тому числі основний текст – 127 сторінок. Робота містить 92 рисунки та 40 таблиць. Список використаних джерел нараховує 153 найменування. Основний зміст роботи висвітлений у 8 статтях, опублікованих у фахових виданнях, та тезах 10 доповідей на наукових конференціях.

У *вступі* обґрунтовано актуальність та тематику дослідження, сформульовано його мету і завдання. Зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Приведено перелік методів дослідження. Охарактеризовано новизну та практичне значення одержаних результатів.

У *першому розділі* узагальнено та проаналізовано літературні відомості про подвійні системи, що обмежують досліджувані потрійні $\{Sm, Ho\}$ - $\{Ni, Ag\}$ -Sn, а також кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Здійснено аналіз літературних відомостей про споріднені потрійні системи R - $\{Ni, Ag\}$ -Sn (R —рідкісноземельний елемент). Узагальнено відомості про кристалічні структури сполук, що утворюються в цих системах. Розглянуто електричні та магнітні властивості окремих сполук систем R - $\{Ni, Ag\}$ -Sn.

У *другому розділі* описано використані методи експериментальних досліджень. Зразки виготовляли сплавленням шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону з подальшим гомогенізуючим відпалом при 673-873 К. Порошкові рентгенограми отримано на дифрактометрах ДРОН-2.0М (проміння Fe $K\alpha$) та STOE Stadi P (проміння Cu $K\alpha_1$). Теоретичні розрахунки, індексування дифрактограм та візуалізацію кристалічних структур проводилися з використанням програм PowderCell, WinCSD, Fullprof Suite та VESTA. Температурні залежності диференціальної термо-е.р.с. α (коефіцієнта Зеебека) вимірювались потенціометричним методом. Температурні дослідження питомого електроопору та магнітної сприйнятливості зразків проводились з використанням кріостатної системи Advanced Research Systems та магнетометра Quantum Design MPMS-5 SQUID. Диференціальний термічний аналіз проведено на термоаналізаторі LINSEIS STA PT 1600, а диференціальну скануючу калориметрію – на NETZSCH STA449C Jupiter.

У *третьому розділі* наведено результати рентгенівського фазового аналізу сплавів, локального рентгеноспектрального аналізу, диференціального термічного аналізу та диференціальної скануючої калориметрії окремих сплавів, подано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\{Sm, Ho\}$ - $\{Ni, Ag\}$ -Sn при відповідних температурах дослідження у повному концентраційному інтервалі. Наведено результати визначення кристалічної та електронної структури сполук, а також електричні і магнітні властивості сполук окремих ізоструктурних рядів.

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та рентгено-спектрального аналізів побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Sm-Ni-Sn (при 773 К), Ho-Ni-Sn (при 673 та 873 К), Sm-Ag-Sn (при 873 К) та Ho-Ag-Sn (при 673 та 873 К). Встановлено утворення у цих системах 29 тернарних фаз. Визначено кристалічну структуру для 7 нових тернарних фаз і уточнено параметри кристалічної структури для трьох

відомих сполук. Встановлено області гомогенності твердих розчинів заміщення та включення.

Проведено розрахунок електронної структури в рамках теорії функціонала густини для сполук R_2Ni_2Sn ($R = Ho, Er$), $Y_3Ni_8Sn_4$ та $Sm_3Ag_4Sn_4$, згідно якого підтверджено металічний тип провідності, а також те, що ці сполуки є полярними інтерметалідами.

Було проведено дослідження фізичних властивостей для п'яти рядів ізоструктурних сполук: R_2Ni_2Sn ($R = Ho, Er, Tm, Lu$), $RNi_{2-x}Sn$ ($R = Ho, Er, Tm, Yb$), $R_3Ni_8Sn_4$ ($R = Y, Nd, Sm, Gd$ і Tb), $RAgSn_2$ ($R = Y, Tb, Dy, Ho, Er$) та $R_3Ag_4Sn_4$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho$). Згідно результатів всі досліджувані сполуки з магнітними атомами РЗМ вище температури 80 К є парамагнетиками Кюрі-Вейса, а з Lu та Y – парамагнетиками Паулі. Розрахунки розподілу густини електронних станів сполук R_2Ni_2Sn ($R = Ho, Er$), $Y_3Ni_8Sn_4$, $RAgSn_2$ ($R = Y, Tb, Dy, Ho, Er$) та $Ho_3Ag_4Sn_4$ свідчать про металічний тип провідності та металічний тип зв'язку.

У **четвертому розділі** проведено обговорення результатів експерименту, проаналізовано характер взаємодії компонентів у досліджених системах та висвітлено особливості кристалічної та електронної структури сполук. Проаналізовано поведінку фізичних властивостей сполук систем $R-\{Ni, Ag\}-Sn$.

Проаналізовано вплив природи f і d -елемента в системах $\{Sm, Ho\}-\{Ni, Ag\}-Sn$ на характер фазових рівноваг, кількість утворюваних сполук і їхній хімічний зв'язок. Показано, що кількість, стехіометрія та структура сполук визначаються заповненням електронами енергетичних рівнів. Системи за участю Ni характеризуються більш складним характером взаємодії компонентів та більшою кількістю сполук, ніж системи за участю Ag.

Проведено кристалохімічний аналіз тернарних станідів, зокрема, показано особливості структури ряду сполук, а саме, $SmNi_3Sn_2$, $SmNi_5Sn$, $SmNi_{4,84}Sn_{1,16}$, $Sm_{12}Ni_6Sn$, Sm_6Ni_2Sn , R_2Ni_2Sn ($R = Ho, Er$), $RNi_{2-x}Sn$ ($R = Ho, Er$), $RAgSn_2$ ($R = Gd-Er$) та $Sm_3Ag_4Sn_4$. Показано особливості утворення твердого розчину $SmAg_xSn_{3-x}$.

Виконані дослідження станідів R_2Ni_2Sn , $RNi_{2-x}Sn$, $R_3Ni_8Sn_4$, $RAgSn_2$ засвідчують, що магнітні властивості досліджених сполук визначаються тільки атомами рідкісноземельних елементів, що підтверджується значеннями розрахованих магнітних ефективних моментів для сполук з магнітними РЗМ і парамагнетизмом Паулі сполук з Y і Lu.

Температурні залежності питомого електроопору та диференціальної термо-е.р.с. сполук складу $R_3Ni_8Sn_4$, $RAgSn_2$, $R_3Ag_4Sn_4$ вказують на металічний тип провідності. Розрахунки розподілу густини електронних станів сполук R_2Ni_2Sn ($R=Ho, Er$), $Y_3Ni_8Sn_4$ та $RAgSn_2$ ($R=Y, Tb, Dy, Ho, Er$) вказують на розміщення рівня Фермі в зоні неперервних енергій, що

підтверджує металічний тип провідності, а основний внесок в провідність належить атомам перехідних металів Ni і Ag.

Висновки повністю відображають отримані результати проведених досліджень. Зміст автореферату повністю відповідає змісту дисертаційної роботи. У авторефераті висвітлені усі нові наукові положення та відображений основний масив отриманих автором експериментальних результатів.

В цілому дисертаційна робота Романів І.М. справляє позитивне враження, вона виконана на високому науковому рівні, містить достатній об'єм експериментальних досліджень, результати викладені в ній є аргументованими. Проте до роботи є декілька рекомендацій та зауважень.

1. У деяких частинах роботи варто було б конкретизувати певні факти. Наприклад, якщо у «Вступі» згадується про надпровідність конкретних сполук, то слід вказати температуру переходу їх у надпровідний стан. Розшифруйте поняття «рекордні магнітні характеристики»? Що автор розуміє під «сумісністю різних металів» (розділ 4.1.)?

2. Згідно літературних джерел бінарні сполуки RNi_2 можуть належати до двох структурних типів $MgCu_2$ та $TmNi_2$, однак остання структура не згадується в літературному огляді. Чому бінарні RSn_3 сполуки із орторомбічною структурою $GdSn_{2.75}$ не записуються як R_4Sn_{11} , і розглядаються (в результатах експерименту та обговорені) як поліморфні модифікації RSn_3 із кубічною структурою $AuCu_3$?

3. В «Методиці експерименту» у розділі 2.6 відсутня назва обладнання.

4. Таблиці 3.1, 3.4, 3.7, 3.10 варто було б перемістити в додаток. Якщо дослідження хімічного складу проводилися не тільки для цілих сплавів, але й для окремих його складових – фаз, то варто про це згадати. Також краще б сприймалися відповідні фотографії мікроструктур (в основному тексті та додатках), якщо їх збільшити і цифрами позначити, які області відповідаються тим чи іншим фазам / сполукам.

5. Параметри твердих розчинів варто було візуалізувати із табл. 3.2, 3.5, 3.8, 3.9, 3.12 у відповідні рисунки – графіки.

6. Для сплаву $Sm_{33.3}Ag_{66.7}$ ($=SmAg_2$) варто було б привести дифрактограму та мікроструктуру шліфу, хоча б в додатку. Чи існує бінарна сполука $SmAg_2$ за інших температур?

7. На температурних залежностях термо-е.р.с. відповідних сполук (рис. 3.35, 3.40, 3.57, 3.58) можна виділити кілька зон (підйоми, спади, горби і т.д.), які недостатньо пояснені в основному тексті. Що можете про це сказати?

8. Рівняння Блоха–Грюнайзена–Мотта слід привести в «Методиці експерименту» та повністю розшифрувати відповідні коефіцієнти.

9. Було б добре у розділі 4 «Обговорення результатів» порівняти характер взаємодії компонентів досліджених систем із спорідненими, що містять плумбум.

10. У розділі 4.2.7 зустрічається вираз «полярний інтерметалід» для $\text{Sm}_3\text{Ag}_4\text{Sn}_4$. Чи часто зустрічається цей вираз в літературі? Як часто серед станідів зустрічаються структури, в яких переважає іонно-ковалентна взаємодія?

Загалом, зроблені зауваження та побажання не зменшують наукової цінності представленої роботи та носять рекомендаційний характер.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота «**Потрійні системи {Sm, Ho}-{Ni, Ag}-Sn: кристалічна, електронна структури і деякі фізичні властивості сполук**» відповідає усім вимогам порядку присудження наукових ступенів, які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор - **Романів Іванна Михайлівна** – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Фізико-механічного інституту
ім. Г.В. Карпенка НАН України

Ю.В. Вербовицький

Підпис Вербовицького Ю.В. засвідчую
Учений секретар інституту



В.В. Корній