

## ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Горячої Мирослави Миронівни “**Вплив заміщення компонентів на кристалічну структуру та властивості сполук  $RETiIn$  та  $RETiIn_2$**

**( $RE = Y, Gd, Tb; T = Ni, Cu$ )”**,

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Проблема, вирішенню якої присвячена рецензована дисертація, безумовно є актуальною, оскільки перед наукою і технікою стоїть завдання пошуку та розробки для промислового використання матеріалів з необхідними фізичними, хімічними, механічними властивостями, а також оптимізації їхніх техніко-експлуатаційних характеристик. Дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем за участю рідкісноземельних металів є важливим у зв'язку з практичним використанням їх як модифікуючих добавок до різних металів і сплавів, а також пошуком металічних матеріалів із функціональними властивостями. Важливими компонентами матеріалів напівпровідникової, електронної, радіаційно-хімічної та інших галузей техніки є галій, індій, кремній та германій, а також сполуки на їхній основі. Комбінація згаданих *p*-елементів з рідкісноземельними металами приводить до утворення сполук, які характеризуються особливими властивостями, зокрема електричними та магнітними.

Дослідження багатокомпонентних металічних систем, а також встановлення кристалічної структури сполук, які в них утворюються, є основою для розробки нових функціональних матеріалів, оскільки властивості речовин знаходяться у безпосередній залежності від їхнього хімічного складу та кристалічної структури. Тому такі дослідження є актуальним науковим завданням як у практичному, так і теоретичному аспекті.

Про важливість і актуальність дисертаційної роботи Горячої М.М. свідчить, зокрема, і те, що роботу виконано у відповідності до плану науково-

дослідних робіт кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема, за такими держбюджетними темами: “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (№ державної реєстрації 0115U003257), “Нові інтерметаліди як основа енергоефективних матеріалів” (№ державної реєстрації 0117U007192), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (№ державної реєстрації 0118U003609). Частина експериментальних досліджень була проведена у Вестфальському університеті м. Мюнстера (Німеччина) під час наукового стажування в рамках стипендії фонду DAAD.

Автор поставила собі за мету встановити особливості взаємодії компонентів у квазіподвійних системах  $RE\text{In}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $RE = \text{Y, Gd, Tb}; T = \text{Ni, Cu}$ ),  $RE\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$  ( $RE = \text{Y, Gd, Tb}; T = \text{Ni, Cu}$ ),  $RENi\text{In}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $RE = \text{Gd, Tb}$ ),  $RENi\text{In}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $RE = \text{Y, Gd, Tb}$ ),  $\text{GdCuIn}_{1-x}\text{Sb}_x$ ,  $\text{YCuIn}_{1-x}\text{Si}_x$ ,  $RENi\text{In}_{2-x}\text{Al}_x$  ( $RE = \text{Y, Gd, Tb}$ ),  $RENi\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x$  ( $RE = \text{Y, Gd, Tb}$ ),  $\text{GdNiIn}_{2-x}\text{Sb}_x$ ,  $RENi\text{M}_{4-x}\text{In}_x$  ( $RE = \text{Y, Gd, Tb}; \text{M} = \text{Al, Ga}$ ) при 873 К, визначити кристалічну структуру сполук і встановити їхні кристалохімічні особливості. Для досягнення поставленої мети Горяча М.М. синтезувала сплави у зазначених системах, здійснила їхній рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналізи, визначила кристалічну структуру синтезованих сполук, а також *вивела* деякі кристалохімічні закономірності.

Як нові наукові результати можна відмітити встановлення існування та дослідження кристалічної структури 22 тетрарних сполук таких складів:  $RENi_2\text{Ga}_3\text{In}$  ( $RE = \text{Y, Gd-Tm}$ ) (СТ  $\text{GdNi}_2\text{Ga}_3\text{In}$ , ПГ  $Pnma$ ),  $RE\text{Pt}_2\text{Ga}_3\text{In}$  ( $RE = \text{Y, Gd-Yb}$ ) (СТ  $\text{NdRh}_2\text{Sn}_4$ , ПГ  $Pnma$ ) та  $RE_2\text{Pt}_3\text{Ga}_4\text{In}$  ( $RE = \text{Y, Gd-Yb}$ ) (СТ  $\text{Y}_2\text{Rh}_3\text{Sn}_5$ , ПГ  $Cmc2_1$ ). Кристалічну структуру 9 сполук:  $\text{GdNi}_2\text{Ga}_{2,89(1)}\text{In}_{1,11(1)}$ ,  $\text{TbNi}_2\text{Ga}_{3,03(1)}\text{In}_{0,97(1)}$ ,  $\text{HoNi}_2\text{Ga}_{3,03(2)}\text{In}_{0,97(2)}$ ,  $\text{GdPt}_2\text{Ga}_{2,95(2)}\text{In}_{1,05(2)}$ ,  $\text{TbPt}_2\text{Ga}_{3,14(2)}\text{In}_{0,86(2)}$ ,  $\text{Gd}_2\text{Pt}_3\text{Ga}_4\text{In}$ ,  $\text{Dy}_2\text{Pt}_3\text{Ga}_{4,14(2)}\text{In}_{0,86(2)}$ ,  $\text{Tm}_2\text{Pt}_3\text{Ga}_{4,21(3)}\text{In}_{0,79(3)}$ ,  $\text{Er}_2\text{Pt}_3\text{Ga}_{4,17(3)}\text{In}_{0,83(3)}$  розшифровано методом монокристала, інші представники цих рядів ізоструктурних сполук досліджено методом порошку. На основі експериментальних результатів Горяча М.М. встановила особливості взаємодії компонентів у досліджених

системах, провела порівняльний аналіз досліджених систем між собою, а також виявила особливості структури тетрарних сполук.

Як практичне значення одержаних результатів треба відмітити те, що представлені результати роботи можна використати для прогнозування чи порівняння взаємодії компонентів у споріднених квазіподвійних системах, чи для пошуку нових тетрарних сполук. Дослідження фізичних властивостей окремих сплавів дозволяють зрозуміти якими властивостями можуть володіти сплави досліджених систем, що можна використати як для прогнозування, так і для порівняння фізичних властивостей для сполук споріднених систем. Отримані кристалографічні дані є важливими для неорганічної хімії та кристалохімії і деякі з них депоновані в Кембриджський центр кристалографічних даних (Англія).

Дисертаційна робота Горячої М.М. “Вплив заміщення компонентів на кристалічну структуру та властивості сполук  $RETh$  та  $RETh_2$  ( $RE = Y, Gd, Tb$ ;  $T = Ni, Cu$ )” має традиційну структуру і складається із анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, який містить 164 найменування та 3 додатки. Матеріал викладено на 188 сторінках (основний текст – 117 сторінки), включаючи 62 рисунки та 60 таблиць.

У “**Вступі**” автор достатньо чітко обґрунтувала актуальність та сформулювала мету роботи, читачеві зрозуміла її актуальність, важливість, наукова новизна та відповідність поставлених завдань рівню кандидатської дисертації в галузі хімічних наук, зокрема неорганічної хімії.

**Перший розділ** – це аналітичний огляд літератури. Проведено аналіз 115 літературних першоджерел за темою дисертаційної роботи. Більша частина процитованих джерел – закордонні публікації у фахових англійських журналах. Огляд є достатньо структурованим і дає основні визначення, які використано у роботі, розглянуто літературні відомості про, потрібні системи, що обмежуються темою роботи, а також кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Розглянуто фізичні властивості деяких сполук цих систем.

Детальний аналіз літературних відомостей дозволив автору визначитись із завданнями досліджень.

**Другий розділ** дисертації присвячено опису експериментальних методів досліджень. Зразки для дослідження синтезували методом електродугової плавки в інертній (Ar) атмосфері, а монокристали – з використанням спеціальних температурних режимів. Рентгенівський фазовий аналіз був основним методом для встановлення фазових складових сплавів. Уточнення кристалічних структур сполук проводили рентгенівськими дифракційними методами порошку та монокристала. Параметри профілю та кристалічну структуру на основі порошкових масивів уточнювали методом найменших квадратів, використовуючи алгоритм розрахунку Рітвельда. Структурні уточнення на основі монокристальних масивів проводили з використанням пакету програм JANA2006. Визначення якісного та кількісного складу окремих фаз у полікристалічних зразках, а також монокристалів для структурних досліджень проводили методом локального енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу.

**Третій розділ** є найбільший по об'єму. В ньому наведено результати експериментальних досліджень, зокрема, результати рентгенівського фазового аналізу сплавів, локального енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу, наведено результати визначення кристалічної структури сполук, розрахунок електронної структури, а також фізичні властивості окремих сполук.

У системах  $RETi_{1-x}Al_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb$ ;  $T = Ni, Cu$ ) встановлено утворення неперервних рядів твердих розчинів, при заміщенні індію алюмінієм, зі структурою типу  $ZrNiAl$ , в межах твердих розчинів досліджено кристалічну структуру 13 сполук.

Системи  $RETi_{1-x}Ga_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb$ ;  $T = Ni, Cu$ ),  $RENiIn_{1-x}Ge_x$  ( $RE = Gd, Tb$ ) характеризуються обмеженою розчинністю четвертого компонента, встановлено формування 16 обмежених твердих розчинів, досліджено кристалічну структуру 11 сполук.

У системах  $RENiIn_{2-x}M_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb$ ;  $M = Al, Ga$ ) встановлено існування восьми обмежених твердих розчинів заміщення та структурну трансформацію фаз зі структурою типу  $MgCuAl_2$ . Уточнено кристалічну структуру 4 сполук.

Шість обмежених твердих розчинів заміщення із структурою типу  $YNiAl_4$  утворюється у системах  $RENiM_{4-x}In_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb$ ;  $M = Al, Ga$ ). Уточнено кристалічну структуру 5 сполук.

Встановлено існування 22 тетрамерних сполук складів  $RENi_2Ga_3In$  ( $RE = Y, Gd-Tm$ ) (СТ  $GdNi_2Ga_3In$ ),  $REPt_2Ga_3In$  ( $RE = Y, Gd-Yb$ ) ( $NdRh_2Sn_4$ ),  $RE_2Pt_3Ga_4In$  ( $RE = Y, Gd-Yb$ ) ( $Y_2Rh_3Sn_5$ ).

Представлено результати дослідження фізичних властивостей для сплавів систем  $YNiIn_{1-x}Al_x$ ,  $TbNiIn_{1-x}Ga_x$  та сполук  $RENi_2Ga_3In$  ( $RE = Y, Dy, Ho$ ),  $GdPt_2Ga_3In$  і  $RE_2Pt_3Ga_4In$  ( $RE = Gd, Tb$ ).

**Четвертий розділ** дисертаційної роботи Горячої М.М. присвячений обговоренню особливостей взаємодії компонентів у квазіподвійних системах  $RETiIn_{1-x}Al_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb$ ;  $T = Ni, Cu$ ),  $RETiIn_{1-x}Ga_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb$ ;  $T = Ni, Cu$ ),  $RENiIn_{1-x}Ge_x$  ( $RE = Gd, Tb$ ),  $RENiIn_{1-x}Sb_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb$ ),  $GdCuIn_{1-x}Sb_x$ ,  $YCuIn_{1-x}Si_x$ ,  $RENiIn_{2-x}Al_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb$ ),  $RENiIn_{2-x}Ga_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb$ ),  $GdNiIn_{2-x}Sb_x$ ,  $RENiM_{4-x}In_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb$ ;  $M = Al, Ga$ ) при 873 К та висвітлено кристалохімічні закономірності сполук у досліджених системах.

Показано, що кристалічна структура сполук, електронна будова зовнішнього енергетичного рівня та розмір  $p$ -елементів є визначальними для утворення твердих розчинів заміщення. Так при заміщенні індію алюмінієм утворюються неперервні ряди твердих розчинів зі структурою типу  $ZrNiAl$  у системах  $RETiIn_{1-x}Al_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb$ ;  $T = Ni, Cu$ ). А у системах  $RETiIn_{1-x}M_x$  ( $M = Ga, Ge$ ),  $RENiIn_{1-x}Sb_x$ ,  $GdCuIn_{1-x}Sb_x$ ,  $YCuIn_{1-x}Si_x$  на основі сполук еквіатомного складу формується 20 обмежених твердих розчинів із структурами типів вихідних сполук.

Заміщення індію на алюміній у системах  $RENiIn_{2-x}M_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb$ ;  $M = Al, Ga$ ) веде до формування твердих розчинів незначної протяжності та

призводить до утворення нових тетраарних фаз з невідомою структурою. Фази зі структурою типу  $MgCuAl_2$  у системах  $RENiIn_{2-x}Ga_x$  зазнають структурної трансформації, в результаті якої утворюються нові сполуки змінного складу зі структурою типу  $PrNiIn_2$ .

Встановлено, що можлива лише часткова розчинність індію у сполуках  $RENiM_4$  ( $M = Al, Ga$ ) зі структурою типу  $YNiAl_4$ .

Аналіз кристалічної структури тетраарних сполук показав, що вони є типовими двошаровими структурами і характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру (Ni і Pt). Тригональні призми утворюють певні угруповання чи неперервні колони у цих структурах. Координаційні поліедри атомів меншого розміру, формують складніші угруповання – октагони. В свою чергу пентагональні призми навколо атомів РЗМ чи індію, утворюють неперервні колони, що чергуються із колонами октагонів вздовж різних кристалографічних напрямків.

При всіх позитивних враженнях від роботи, до неї можна зробити деякі зауваження:

1. Автором, на жаль, чітко не обґрунтовані критерії вибору *p*-елементів, які заміщають індію у вихідних сполуках  $RETiIn$  та  $RETiIn_2$ . Також не пояснений вибір платини при заміщенні нікелю у тетраарних сполуках складу  $RENi_2Ga_3In$ .

2. Не зовсім зрозумілий вибір систем  $RENiM_{4-x}In_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb; M = Al, Ga$ ) для дослідження, адже вихідні сполуки складу  $RENiIn_4$  не існують.

3. В огляді літератури описано потрійні системи з детальним переліком сполук, що в них існують. Зокрема, у табл. 1.1-1.6 наведені структурні характеристики усіх відомих тернарних сполук розглянутих потрійних систем, більшість з яких не стосуються теми дослідження. Можливо, ці дані варто було згрупувати у вигляді діаграм чи узагальнених таблиць, оскільки вони є в довідниковій літературі чи базах даних.

4. У Розділі 3, опис уточнення кристалічних структур переобтяжений цифровою інформацією, частина з якої (умови експерименту, уточнені теплові

параметри атомів у анізотропному наближенні, міжатомні віддалі) могла бути перенесена у розділ Додатки.

5. На графіках, які характеризують зміну параметрів елементарних комірок твердих розчинів (Рис. 3.2г,д; Рис. 3.6д,е; Рис. 3.8а; Рис. 3.18в) простежуються відхилення від лінійності (максимуми чи мінімуми), які не мають пояснення в тексті роботи. Також варто було б показати межі існування твердих розчинів на основі сполук  $RENiM_{4-x}In_x$  ( $RE = Y, Gd, Tb; M = Al, Ga$ ) (Рис. 3.21).

6. На основі уточнення кристалічної структури тетрарних сполук  $RENi_2Ga_3In$ ,  $REPt_2Ga_3In$  та  $RE_2Pt_3Ga_4In$  автор говорить про змінний їх склад і можливу область гомогенності. Проте в роботі немає жодних конкретних результатів досліджень, які б підтверджували ці припущення.

7. У роботі представлено цікаві результати pomірів магнітних властивостей ряду сполук і їх аналіз. На мою думку варто було б розширити ці дослідження pomірами електричних та транспортних властивостей.

8. У роботі практично відсутній аналіз міжатомних віддалей, хоча уточнення кристалічної структури (як методом порошку, так і монокристала) проведено для значної кількості сполук. Разом з топологічним аналізом, який до речі проведений досить фахово, це дозволило б зрозуміти особливості, як утворення, так і будови, синтезованих автором нових тернарних і тетрарних сполук.

В цілому, оцінюючи дисертацію Горячої М.М., слід визнати, що вона є завершеним науковим дослідженням, достовірність наведених результатів визначається ретельністю виконання і використанням найсучасніших методів дослідження, а також глибоких теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення сумлінно обґрунтовано. Це ж можна сказати і про висновки дисертації. Зауваження, зроблені до роботи, не мають кваліфікаційного характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Сформульовані у дисертації наукові положення і висновки викладені в 7 статтях у наукових фахових вітчизняних та зарубіжних виданнях, 2 з яких – у

виданні, що індексується у наукометричній базі даних Scopus, тезах 12 доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях. Публікації і автореферат об'єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Підсумовуючи вищенаведене, вважаю, що дисертаційна робота Горячої Мирослави Миронівни “Вплив заміщення компонентів на кристалічну структуру та властивості сполук  $RETh$  та  $RETh_2$  ( $RE = Y, Gd, Tb; T = Ni, Cu$ )” за обсягом експериментальних результатів та теоретичних узагальнень повністю відповідає сучасному рівню розвитку хімічної науки та вимогам п. 9, 11, 12, 13 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою КМУ № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), що висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор Горяча Мирослава Миронівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент – проректор з наукової роботи  
та міжнародних зв'язків  
Чернівецького національного університету  
імені Юрія Федьковича,  
доктор хімічних наук, професор



П.М. Фочук