

ВІДГУК

офіційного опонента Гумінілович Руслани Ростиславівни
на дисертаційну роботу *Заремби Назара Васильовича*
«Інтерметалічні фази у системах $RENiIn-RENiM$ ($RE = La, Ce; M = Al, Ga, Ge$)
та споріднених до них», подану на здобуття наукового ступеня кандидата
хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертаційна робота Заремби Н.В. присвячена важливій в галузі неорганічної хімії та кристалохімії меті – визначення особливостей взаємодії компонентів у системах $RENiIn-RENiM$ ($RE = La, Ce; M = Al, Ga, Ge$) при 873 К, встановлення меж розчинності четвертого компонента у вихідних сполуках, кристалічної структури фазових складових твердих розчинів, вивчення впливу заміщення компонентів на фізичні властивості твердих розчинів чи нових сполук.

Актуальність теми дисертаційної роботи. Дослідження в галузі неорганічної хімії та кристалохімії мають на меті пошук нових сполук та матеріалів з певними фізичними властивостями для практичного застосування. Знайдені сполуки дозволяють створювати нові або покращувати існуючі пристрої, підвищуючи їхні технологічні характеристики. Також не втрачають актуальності фундаментальні дослідження – встановлення фазових рівноваг у багатокомпонентних системах та кристалічної структури сполук, а систематизація відомостей про їхній хімічний склад та кристалічну будову дасть можливість прогнозувати фізичні властивості і створювати нові функціональні матеріали.

Дисертаційна робота Заремби Н.В. є частиною систематичних досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема наступних держбюджетних тем: “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 в Технічному університеті м. Мюнхена (Німеччина) під час наукового стажування в рамках дослідницької стипендії фонду DAAD.

Наукова новизна одержаних результатів: методами рентгенофазового, рентгеноструктурного і частково локального рентгеноспектрального аналізу вперше досліджено взаємодію компонентів у системах $RETiIn_{1-x}M_x$ ($RE = La, Ce; T = Ni, Cu; M = Al, Ga, Ge$) при 873 К. У системах $CeNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$) встановлено формування неперервних рядів твердих розчинів із структурою

типу $ZrNiAl$, взаємозаміщення In та $Al(Ga)$ підтверджено уточненням кристалічної структури 3 нових тетрарних сполук. Системи $LaNiIn_{1-x}M_x$ ($M = Al, Ga$), $RENiIn_{1-x}Ge_x$ та $RECuIn_{1-x}Ga_x$ ($RE = La, Ce$) характеризуються утворенням обмежених твердих розчинів заміщення із структурами вихідних сполук.

Досліджено розчинність германію у сполуках $REPtIn$ ($RE = La, Ce$), встановлено утворення обмежених твердих розчинів заміщення $REPt_{1-0,7}Ge_{0-0,3}In$, взаємозаміщення атомів платини на атоми германію підтверджено уточненням кристалічної структури сполуки $CePt_{0,87}Ge_{0,13}In$ та проаналізовано характер зміни параметрів елементарної комірки в межах твердих розчинів. Встановлено існування та досліджено кристалічну структуру 10 нових тернарних алюмінідів, 3 з яких: $i9-CeNi_{2,28}Al_{2,72}$, $EuPt_2Al_3$ і $EuIr_2Al_4$ є представниками нових структурних типів інтерметалічних сполук. Для сполуки $La_3Ni_4Al_2$ проведено кристалохімічний аналіз із застосуванням алгоритму Барнігаузена та встановлено взаємозв'язок з структурним типом AlB_2 . Сполука $o-PrNiAl$ (СТ $CePdAl$) є високотемпературною модифікацією сполуки $h-PrNiAl$ (СТ $ZrNiAl$), а інтерметаліди серії $RENi_{2+x}Al_{3-x}$ ($RE = Ce, Pr, Er, Yb$) належать до родини похідних структурного типу $CaCu_5$. Для сполук $i7-PrNi_{2,31}Al_{2,69}$ та $i9-PrNi_{2,09}Al_{2,91}$ характерний концентраційний поліморфізм.

Вперше синтезовано та досліджено кристалічну структуру сполуки еквіатомного складу $LaNiGe$ (СТ $LaPtSi$, ПГ $I4_1md$), впорядкованого варіанта структурного типу $\alpha-ThSi_2$. Встановлено взаємозаміщення ітербію та кальцію у системі $Yb_{1-x}Ca_xNiGe$ та досліджено кристалічну структуру сполук $Yb_{0,685}Ca_{0,315}NiGe$ (СТ $TiNiSi$) і $Ca_{0,98}Yb_{0,02}NiGe$ (СТ $MnAlGe$). Вивчено кристалічну структуру сполуки $Ca_{0,265}Yb_{0,735}Ni_3Ge_2$ (власний СТ, ПГ $P6/m$) та встановлено її структурну спорідненість з $ErNi_3Ge_2$ (власний СТ, ПГ $P-6$).

Тернарні індици $REIrIn$ ($RE = La, Pr, Nd$) та $SmPt_2In_2$ синтезовані вперше та доповнюють ряди ізоструктурних сполук із структурами типів $ZrNiAl$ та $CePt_2In_2$, відповідно, $YbIrIn$ є представником структурного типу $TiNiSi$. Взаємозаміщення ітербію та кальцію підтверджено уточненням структури сполуки $Ca_{0,785}Yb_{0,215}NiIn_2$ (СТ $MgCuAl_2$). Новий тетрарний інтерметалід $LaNiIn_{0,43}Ga_{0,57}$ (СТ $CeCoAl$, ПГ $C2/m$) синтезований у системі $LaNiIn_{1-x}Ga_x$ та проведений його структурний аналіз.

Досліджено магнітні та електротранспортні властивості сполук $SmPt_2In_2$, $LaNiGe$ та $LaNiIn_{0,5}Ga_{0,5}$. Квантово-механічні розрахунки електронної структури було проведено для сполук $La_3Ni_4Al_2$, $i9-PrNi_{2,09}Al_{2,91}$, $i7-PrNi_{2,31}Al_{2,69}$, $i3-ErNi_{2,23}Al_{2,77}$, $i3-YbNi_{2,31}Al_{2,69}$, $EuPt_2Al_3$, $EuIr_2Al_4$, $LaNiGe$, $SmPt_2In_2$, $LaIrIn$ та $YbIrIn$ і згідно цих результатів було проаналізовано хімічний зв'язок у них.

Практичне значення одержаних результатів. Експериментальні дані про характер взаємодії компонентів у досліджених системах, структури та

властивостей сполук, що утворюються в цих системах, розширюють знання про взаємодію елементів у багатокомпонентних системах та становлять основу для пошуку нових перспективних матеріалів. Одержані результати дають змогу прогнозувати взаємодію компонентів в інших, ще не вивчених системах за участю рідкісноземельних металів, *p*-елементів та індію. Результати дослідження кристалічних структур тернарних та тетрарних сполук можуть бути використані для ідентифікації фаз при дослідженні інших систем та розробці нових металічних матеріалів, частину отриманих кристалографічних результатів депоновано в Кембриджський центр кристалографічних даних (Англія).

Достовірність отриманих результатів забезпечується використанням у роботі сучасних методів синтезу (електродугова та високочастотна плавка зразків, гомогенізаційний відпал, а синтез монокристалів проводили з використанням режимів спеціальної термічної обробки у муфельних та індукційних печах) та фізико-хімічних методів аналізу (рентгенофазовий та мікроструктурний аналіз, локальний рентгеноспектральний аналіз; рентгеноструктурний аналіз методами порошку та монокристала, дослідження магнітних та електротранспортних властивостей, квантово-хімічні розрахунки електронної структури), а також адекватною обробкою отриманих даних.

Обґрунтованість наукових положень та висновків дисертації базується на достатньо великому об'ємі експериментальних даних, їх всебічному аналізі в рамках сучасних підходів та наукових положень.

Оцінка змісту дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 235 сторінок, у тому числі основний текст – 208 сторінок. Робота містить 101 рисунок, 83 таблиці та 3 додатки. Список використаних джерел нараховує 123 найменування.

У **вступі** обґрунтована *актуальність теми, сформульована мета і завдання дослідження*, зазначена *наукова новизна та практичне значення* одержаних результатів, а також зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних відомостей про потрібні системи $\{La, Ce\}$ – $\{Ni, Cu\}$ – $\{In, Al, Ga, Ge\}$. Узагальнено відомості про ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем та кристалічні структури сполук, що в них утворюються, а також проаналізовано фізичні властивості тернарних сполук складу RETM ($T = Ni, Cu; M = In, Al, Ga, Ge$).

У другому розділі описано експериментальні методи досліджень взаємодії компонентів у досліджених системах, кристалічної структури сполук, кількісного та якісного аналізу шліфів та монокристалів, магнітних властивостей, електроопору та питомої теплоємності, електронної структури деяких сполук а також методики синтезу дослідних зразків та монокристалів тернарних та тетрарних сполук.

У третьому розділі наведено результати експериментального дослідження методами рентгенофазового, рентгеноструктурного та EDX аналізів у системах $REIn_{1-x}M_x$ ($RE = La, Ce$; $T = Ni, Cu$; $M = Al, Ga, Ge$) та споріднених до них, встановлення та уточнення кристалічної структури сполук, вимірювання фізичних властивостей окремих фаз та розрахунків електронної структури ряду сполук.

У досліджуваних і споріднених до них системах встановлено існування 28 тернарних та тетрарних сполук, чотири з яких – $i9-CeNi_{2,28}Al_{2,72}$, $EuPt_2Al_3$, $EuIr_2Al_4$ та $Yb_{0,735}Ca_{0,265}Ni_3Ge_2$ є першими представниками нових структурних типів ІМС. Структурні дослідження всіх сполук, проведено методом монокристалу.

Описано дослідження магнітних та електротранспортних властивостей сполук $LaNiGe$, $SmPt_2In_2$ та $LaNiIn_{0,5}Ga_{0,5}$ та проведені квантово-механічні розрахунки електронної структури для сполук $La_3Ni_4Al_2$, $i9-PrNi_{2,09}Al_{2,91}$, $i7-PrNi_{2,31}Al_{2,69}$, $i3-ErNi_{2,23}Al_{2,77}$, $i3-YbNi_{2,31}Al_{2,69}$, $EuPt_2Al_3$, $EuIr_2Al_4$, $LaNiGe$, $SmPt_2In_2$, $LaIrIn$ та $YbIrIn$ з метою інтерпретації хімічного зв'язку у них.

У четвертому розділі подано обговорення одержаних результатів: проаналізовано особливості взаємодії компонентів у досліджених та споріднених системах, та показано кристалохімічні закономірності формування структур нових сполук.

Висновки роботи повністю відображають отримані результати проведених досліджень, котрі достатньо вичерпно висвітлені у 15 роботах, з них 5 статей (2 у міжнародних виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus та Web of Science) та тезах 10 доповідей на вітчизняних та міжнародних наукових конференціях.

Зміст автореферату у повній мірі відображає зміст дисертаційної роботи. У авторефераті відображені усі нові наукові положення та висвітлений основний масив отриманих експериментальних результатів.

Водночас до дисертаційної роботи Заремби Н.В. виникли певні зауваження:

1. Провівши детальний аналіз літературних відомостей, автор, на жаль, чітко не обгрунтував, чому саме La та Ce (як рідкісноземельні елементи) вибрані для дослідження?

2. При синтезі $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{Al}_2$ нагрів відбувався до температури 1350 К протягом 18 год та витримка 3 години за цієї температури, охолодження протягом 90 год до температури 980 К та витримка 60 годин при цій температурі, та подальше охолодження до кімнатної температури шляхом виключення муфельної печі; при синтезі $\text{Pr}_{16,7}\text{Ni}_{33,3}\text{Al}_{50}$ нагрів відбувався до температури 1423 К протягом 10 год та витримка 3 години за цієї температури, охолодження протягом 90 год до температури 978 К та витримка 60 годин при цій температурі, подальше охолодження до кімнатної температури впродовж 48 годин, а при синтезі $\text{EuNi}_{0,19}\text{Al}_{1,76}$ нагрів відбувався до температури 1473 К протягом 10 годин, витримка 12 годин за цієї температури, охолодження протягом 24 год до температури 873 К, відпал при цій температурі 96 год та охолодження до кімнатної температури впродовж 36 год. За яким правилом обирали той чи інший режим термічної обробки при синтезі методом монокристалу?

3. Автор вивчав температурну залежність питомого електричного опору для LaNiGe , SmPt_2In_2 , $\text{LaNiIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}$ в діапазоні температур 2-300 К. Чому вибрано саме цей інтервал?

4. Автор стверджує: «структурне дослідження титульної сполуки є частиною робіт по вивченню взаємодії компонентів у системі Ca-Yb-Ni-In». Що означає «титульної сполуки»? І про яку сполуку йде мова?

5. Для монокристалів з сплаву складу EuPtAl_2 було встановлено ромбічну сингонію, а монокристали з сплаву EuIrAl_2 належать до тетрагональної сингонії. Чим це пояснити?

6. В тексті дисертації немає посилання на Додаток А.

7. Практичну цінність наукових результатів бажано підтвердити відповідним авторським свідоцтвом або деклараційним патентом.

8. В тексті дисертації зустрічаються певні неточності та друкарські помилки (в переліку умовних позначень немає розшифрування ІМС (інтерметалічні сполуки), а скорочення зустрічається вже від анотації; на ст. 73 «окрелює» з структурними розрахунками та в табл. в табл.; на ст. 79 «охоложденн»; на ст. 81 «короштою»; на ст. 119 «тримано»; на ст. 144 «споукли»; на рис. 3.5.а наведені дифрактограми для 1 і 2 сполук ідентичні.

Вищезазначені зауваження не мають принципового характеру, не стосуються основних положень і не зменшують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи здобувача.

Загальний висновок по дисертаційній роботі. Вважаю, що дисертаційна робота Заремби Назара Васильовича «Інтерметалічні фази у системах RENiIn–RENiM (RE = La, Ce; M = Al, Ga, Ge) та споріднених до них» є **завершеною науковою працею**, відповідає спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія. За актуальністю, науковою новизною, теоретичним і практичним значенням, обґрунтованістю й достовірністю висновків, а також оформленням дисертація відповідає вимогам пунктів 9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі змінами, внесеними постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р., № 1159 від 30 грудня 2015 р. та № 567 від 27 липня 2016 р., № 943 від 20 листопада 2019 р. та № 607 від 15 липня 2020 р. щодо кандидатських дисертацій, а її автор **Заремба Назар Васильович** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук зі спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент,
доцент кафедри фізичної, аналітично та загальної хімії
Національного університету «Львівська політехніка»
кандидат хімічних наук, доцент



Р.Р. Гумінілович

Підпис доцента Гумінілович Р.Р. засвідчую.

Вчений секретар Національного університету
«Львівська політехніка», к.т.н., доц.



Р.Б. Брилинський