

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Домінюк Наталії Ігорівни**

**«Синтез, структура та властивості твердих розчинів *p*-елементів**

**III–V груп на основі сполук  $R_2T_2\text{In}$  ( $R = \text{La, Ce}$ ;  $T = \text{Ni, Cu}$ )**

**та споріднених до них»**,

представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Пошук нових матеріалів для сучасної техніки а також покращення технологічних характеристик уже існуючих матеріалів ґрунтується на вивченні взаємодії компонентів у складних системах, встановленні кристалічної структури та фізичних властивостей сполук, що в них утворюються. До таких систем належать чотирикомпонентні системи, що досліджувалися у даній роботі. Серед тернарних індивідів  $R_xT_y\text{In}_z$  ( $R$  – рідкісноземельний метал;  $T$  – перехідний метал) можна виділити сполуки складів  $R\text{TIn}$ ,  $R_2T_2\text{In}$ ,  $R\text{TIn}_2$  та  $R\text{TIn}_5$ , які активно вивчали останні роки з огляду на їхні фізичні властивості. З недавнього часу увага дослідників прикута до твердих розчинів заміщення  $R_{2-x}R^I_xM_2\text{In}$  та  $R_2T_{2-x}T^I_x\text{In}$ . Утворення твердих розчинів дозволяє модифікувати магнітні та електричні властивості інтерметалідів. Цікавим є дослідження заміщення індію іншим *p*-елементом III–V груп періодичної системи у тернарних сполуках  $R_2T_2\text{In}$  та споріднених, з метою встановлення характеру взаємодії компонентів на таких квазіподвійних перерізах, структурних характеристик фазових складових та фізичних властивостей. Тому тема дисертаційної роботи Домінюк Наталії Ігорівни, що присвячена вивченню взаємодії компонентів у чотирикомпонентних системах, дослідженню меж та структурних особливостей твердих розчинів, структур нових тернарних і тетрарних сполук, є, безперечно, актуальною.

Дисертантка поставила собі за мету дослідити розчинність *p*-елементів III–V груп у сполуках  $R_2T_2\text{In}$  ( $R = \text{La, Ce}$ ;  $T = \text{Ni, Cu}$ ), вплив заміни *d*-елемента *p*-елементом (Ni і Cu на Ge) на їхні структурні характеристики, встановити

характер взаємодії та тип розчинності шляхом визначення меж розчинності четвертого компонента у сполуках  $R_2T_2In$  ( $R = La, Ce; T = Ni, Cu$ ), а також в результаті пошуку нових сполук та визначення їхньої кристалічної структури. Із цим складним завданням вона успішно впоралася.

В роботі вперше вивчено взаємодію компонентів у системах  $R_2T_2In_{1-x}M_x$  ( $R = La, Ce; T = Ni, Cu; M = Al, Sn, Sb, Bi, Ga$ ),  $Gd_2Cu_2In_{1-x}M_x$  ( $M = Al, Ga, Si, Ge$ ),  $R_2T_{2-x}Ge_xIn$  ( $R = La, Ce; T = Ni, Cu$ ),  $RNi_2Ge_{2-x}In_x$  ( $R = La, Ce, Pr$ ),  $RNi_2Si_{2-x}In_x$  ( $R = La, Ce$ ),  $RCu_{1-x}Ga_xIn$  ( $R = La, Ce$ ),  $RPd_{1-x}Ge_xIn$  ( $R = La, Ce, Nd$ ),  $RRh_{1-x}Ge_xIn$  ( $R = La, Nd$ ) та  $CeCu_{1-x}Ag_xIn$  за 870 К. Встановлено, що неперервні ряди твердих розчинів не утворюються в жодній з досліджених систем, а обмежені тверді розчини заміщення зі структурами типу  $Mo_2FeB_2$ ,  $CaBe_2Ge_2$ ,  $ZrNiAl$  та  $CaIn_2$  утворюються у 27 системах. У 15 системах розчинності четвертого компонента у вихідних сполуках не спостерігали. Вперше встановлено існування 30 нових тетраарних та тернарних сполук, кристалічну структуру 24 з яких досліджено методом монокристала. Результат таких складних досліджень уже є надзвичайно цінним для науковців, матеріалознавців і технологів, проте дисертантка не зупинилася на цьому і провела вивчення магнітних властивостей сполуки  $Ce_7Ni_5Ge_3In_6$ , а також магнітних та електротранспортних властивостей фаз твердого розчину  $CePd_{1-x}Ge_xIn$  ( $x = 0,1 \div 0,4$ ).

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що вони можуть бути використані як довідковий матеріал в галузі неорганічної хімії, матеріалознавства, оскільки розширюють знання про взаємодію елементів у багатокомпонентних системах і є основою для пошуку нових перспективних матеріалів, також дають змогу прогнозувати взаємодію компонентів у ще не вивчених системах за участю рідкісноземельних металів,  $p$ - і  $d$ -елементів та індію. А результати дослідження кристалічних структур тернарних і тетраарних сполук можуть бути використані для ідентифікації фаз у разі дослідження інших споріднених систем та розробці нових металічних матеріалів.

Дисертаційна робота викладена на 212 сторінках і складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку літературних посилань та додатків.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, визначено мету і завдання дослідження, зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, показана наукова новизна та практична цінність отриманих результатів.

У **першому розділі** міститься детальний аналіз літературних відомостей про потрійні системи  $\{La, Ce\}-\{Ni, Cu, Ge\}-In$ , наведено узагальнення відомостей про ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем та кристалічні структури сполук, що в них утворюються. Авторкою проаналізовано кристалічні структури сполук, що кристалізуються в структурних типах  $Mo_2FeB_2$ ,  $ZrNiAl$  та  $CeAl_2Ga_2$ , як вихідних сполук для заміщення одного з компонентів, а також систематизовано відомості про чотирикомпонентні системи з індієм та тетрарні індици. Слід відмітити, що дисертантка не лише наводить літературні дані, але й на їх основі прогнозує можливий характер взаємодії у досліджуваних нею системах.

У **другому розділі** авторка детально описує методи виготовлення зразків, зокрема, вирощування монокристалів, а також методики рентгенофазового, рентгеноструктурного, локального рентгеноспектрального аналізів, дослідження магнітних властивостей, вимірювання питомої теплоємності та електроопору.

У **третьому розділі** викладені основні результати дисертаційної роботи. Тут наведено результати експериментального дослідження взаємодії компонентів у квазіподвійних системах  $R_2T_2In_{1-x}M_x$  та  $R_2T_{2-x}Ge_xIn$  ( $R = La, Ce$ ;  $T = Ni, Cu$ ;  $M$  –  $p$ -елемент III–V груп періодичної системи) і споріднених до них з використанням методів рентгенофазового, рентгеноструктурного та рентгеноспектрального аналізів сплавів, уточнення кристалічної структури сполук і вимірювання магнітних та електротранспортних властивостей окремих фаз.

У **четвертому розділі** авторка проводить обговорення результатів експериментальних досліджень, детально аналізує особливості взаємодії

компонентів у досліджених та споріднених системах, висвітлює кристалохімічні особливості сполук.

У **висновках** підсумовуються основні положення дисертації.

Проте до цієї цікавої, добре виконаної та бездоганно оформленої роботи є декілька зауважень та побажань:

1. У роботі не пояснено чому у випадку твердих розчинів  $\text{La}(\text{Ce})_2\text{Cu}_2\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x$  (пп. 3.1.5) має місце заміщення In на Ga, а у випадку  $\text{La}(\text{Ce})\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x\text{In}$  (пп. 3.1.10) – заміщення Cu на Ga.
2. Склад сполуки  $R_7\text{Ni}_{5\pm x}\text{Ge}_{3\pm x}\text{In}_6$  (с. 71) краще було б описати як  $R_7\text{Ni}_{8-x}\text{Ge}_x\text{In}_6$ , що відображає заміщення частини атомів Ni атомами Ge в положенні 6k.
3. У розділі 3.2.3 (с. 87, 89) зустрічається формула сполуки  $RRh_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}_3$ , хоча мова йде про сполуку  $RRh_{1-x}\text{Ge}_x\text{In}$ .
4. У роботі не пояснено чи сполука  $\text{Ce}_5\text{Cu}_{0,57}\text{In}_{0,43}\text{Bi}_3$  є частиною твердого розчину на основі потрійної сполуки  $\text{Ce}_5\text{CuBi}_3$  чи окремою тетраарною сполукою (с. 114). Доцільно було б вивчити можливість існування такого твердого розчину  $\text{Ce}_5\text{Cu}_{1-x}\text{In}_x\text{Bi}_3$ .
5. У структурі сполуки  $\text{LaCu}_{0,4}\text{Ga}_{0,5}\text{In}$  (структурний тип  $\text{CaIn}_2$ ) існує статистична суміш атомів Cu, Ga, In в положенні 4f. Варто було б дослідити структуру цієї сполуки в структурному типі  $\text{LiGaGe}$  (просторова група  $P6_3mc$ ), який дозволив би впорядковано розмістити атоми In та статистичної суміші Cu і Ga в положеннях 2b.
6. Кристалічні структури сполук  $\text{NdAu}_{0,55}\text{In}_{1,45}$  (пп. 3.2.5),  $\text{LaCu}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{In}$  та  $\text{CeCu}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{In}$  (пп. 3.2.11) уточнені в рамках структурного типу  $\text{CaIn}_2$ . Їхній опис можна було б об'єднати в один розділ, щоб не повторювати два рази подібні рисунки і таблиці. Це саме стосується представників структурного типу  $\text{ZrNiAl}$  (пп. 3.2.3 і 3.2.13).

Однак слід зазначити, що вищенаведені зауваження жодним чином не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи, яка виконана на високому науковому рівні. Достовірність представлених результатів не викликає жодних сумнівів, висновки повністю обґрунтовані. Дисертантка виявила себе як зрілий науковець. Результати її досліджень опубліковані в авторитетних фахових журналах (*Journal of Alloys and Compounds*, *Journal of Solid State Chemistry*, *Zeitschrift für Naturforschung*), апробовані на представницьких міжнародних наукових конференціях. Наукові публікації, автореферат у повній мірі відображають зміст дисертації.

Вважаю, що дисертаційна робота Домінюк Наталії Ігорівни «Синтез, структура та властивості твердих розчинів *p*-елементів III–V груп на основі сполук  $R_2T_2\text{In}$  ( $R = \text{La, Ce}$ ;  $T = \text{Ni, Cu}$ ) та споріднених до них» є завершеним науковим дослідженням і відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р. щодо кандидатських дисертацій, а її авторка заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент: кандидат хімічних наук, доцент,  
декан факультету хімії, екології та фармації

Волинського національного університету

імені Лесі Українки

15. 02. 2021 року

Марушко Л. П.

Підпис кандидата хімічних наук, доцента

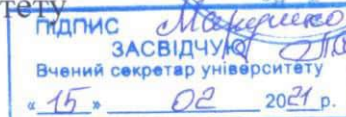
Марушко Лариси Петрівни

засвідчую:

Вчений секретар

Волинського національного університету

імені Лесі Українки



Семенюк Л. С.