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_2In (*R* = La, Ce; *T* = Ni, Cu) та споріднених до них»**, представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Домінюк Н.І. присвячена актуальній проблемі неорганічної хімії - пошуку нових сполук для виготовлення матеріалів з певними фізичними властивостями для створення нових чи вдосконалення вже існуючих пристроїв шляхом покращення їхніх технологічних характеристик. Значну увагу приділено встановленню фазових рівноваг та кристалічної структури сполук у багатокомпонентних системах. Така систематизація відомостей про хімічний склад та кристалічну будову фаз дають можливість прогнозувати фізичні властивості і створювати нові функціональні матеріали.

Тернарні індиди $R_xT_yIn_z$ протягом останніх десятиліть викликали значний інтерес. Серед них можна чітко виділити сполуки складів RTIn, R_2T_2In, RTIn$_2$ та RTIn$_5$, які досліджували з огляду на їхні фізичні властивості. Віднедавна досліджують тверді розчини заміщення $R_{2-x}R^1_xM_2$In та $R_2T_{2-x}T^1_x$In та їхні фізичні властивості, оскільки утворення твердих розчинів дозволяє модифікувати магнітні та електричні властивості інтерметалідів.

Дослідження заміщення індію іншим *p*-елементом III–V груп періодичної системи у тернарних сполуках R_2T_2In та споріднених з метою вивчення характеру взаємодії компонентів на таких квазіподвійних перерізах, структурних характеристик фазових складових та фізичних властивостей є цікавими в науковому аспекті, а в подальшому, і в прикладному. Все це вказує на те, що дисертаційна робота Домінюк Наталії Ігорівни **є актуальною**, має вагоме як **фундаментальне**, так і **практичне** значення.

Про важливість і актуальність дисертаційної роботи Домінюк Н.І. свідчить і те, що робота є складовою частиною досліджень кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, зокрема держбюджетних тем: “Умови утворення та кристалохімічні особливості нових інтерметалідів” (номер державної реєстрації 0106U001300), “Нові інтерметаліди: синтез, структура та кристалохімічні закономірності” (номер державної реєстрації 0109U002070), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (номер державної реєстрації 0118U003609) та “Кристалохімічний підхід до розробки неорганічних квантових матеріалів” (номер державної реєстрації 0120U102043). Дисертантка виконувала експериментальні дослідження, пов’язані із синтезом зразків, пошуком нових

сполук і твердих розчинів, визначенням їхніх кристалічних структур. Частина експериментальних досліджень була проведена у Вестфальському університеті м. Мюнстера (Німеччина) під час наукового стажування в рамках дослідницької стипендії Німецької академічної служби обміну (DAAD).

Дисертант поставила собі за мету дослідити розчинності p-елементів III–V груп у сполуках R_2T_2In (R = La, Ce; T = Ni, Cu), вплив заміни *d*-елемента *p*-елементом (Ni та Cu на Ge) на їхні структурні характеристики, встановити характер взаємодії та тип розчинності, а також встановити межі розчинності четвертого компонента у сполуках R_2T_2In, здійснити пошук нових сполук та визначити їхню кристалічну структуру, виміряти фізичні властивості.

Як **наукові результати** необхідно відзначити, що автором встановлено існування 22 нових тетрарних сполук $R_7Ni_{5\pm x}Ge_{3\pm x}In_6$ (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd) (структурний тип (СТ) $Ce_7Ni_5Ge_3In_6$), $CePd_{0,71}Ge_{0,29}In$, $LaPd_{0,81}Ge_{0,19}In$, $PrPd_{0,73}Ge_{0,27}In$, $LaRh_{0,65}Ge_{0,35}In$, $CeRh_{0,71}Ge_{0,29}In$, $PrRh_{0,75}Ge_{0,25}In$, $NdRh_{0,70}Ge_{0,30}In$, $SmRh_{0,67}Ge_{0,33}In$ (СТ ZrNiAl), $CeNiIn_{0,57}Sn_{0,43}$ (СТ ZrNiAl), $Ce_5Cu_{0,57}In_{0,43}Bi_3$ (СТ Hf_5CuSn_3), $CeNi_3In_5Sn$ (СТ $LaNi_3In_6$), $LaNi_2Ge_{0,8}In_{1,2}$, $CeNi_2GeIn$ та $PrNi_2Ge_{1,5}In_{0,5}$ (СТ $CaBe_2Ge_2$), $LaCu_{0,4}Ga_{0,6}In$ та $CeCu_{0,5}Ga_{0,5}In$ (СТ $CaIn_2$), кристалічну структуру 20 з яких досліджено методом монокристала. Для чотирьох нових ($Nd_{39}Ir_{10,98}In_{36,02}$, власний структурний тип), $NdAu_{0,55}In_{1,45}$ (СТ $CaIn_2$), $La_5Ir_{1,73}In_{4,27}$ (СТ $Lu_5Ni_2In_4$), $Dy_{11}Ge_{4,33}In_{5,67}$ (СТ $Sm_{11}Ge_4In_6$) та двох відомих тернарних сполук YbNiGe (СТ TiNiSi) та Gd_2Cu_2In (СТ Mo_2FeB_2) вперше досліджено кристалічну структуру методом монокристала.

На основі експериментальних результатів дисертантом встановлено особливості взаємодії компонентів у досліджених ситемах, проведено їх порівняльний та виявлено особливості структури тетрарних сполук.

Висновки здобувача щодо **практичної значимості** виконаних досліджень є обґрунтованими. Отримані експериментальні дані щодо характеру взаємодії компонентів у досліджених багатокомпонентних системах дають змогу прогнозувати взаємодію компонентів в інших, ще не вивчених, системах за участю рідкісноземельних металів, *p*- та *d*-елементів, індію. Результати дослідження кристалічних структур тернарних та тетрарних сполук можуть бути використані для ідентифікації фаз у разі дослідження інших споріднених систем та розробці нових металічних матеріалів. Отримані кристалографічні дані є важливими для неорганічної хімії та кристалохімії.

Дисертаційна робота Домінюк Н.І. «Синтез, структура та властивості твердих розчинів *p*-елементів III–V груп на основі сполук R_2T_2In (R=La, Ce; T=Ni, Cu) та споріднених до них» складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг роботи складає 212 сторінок (основний текст - 129 сторінок), містить 76 рисунків, 71 таблицю та 3 додатки. Список використаних джерел нараховує 168 найменувань.

Автореферат дисертації повністю відповідає її змісту і достатньо повно охоплює основні положення та результати. Дисертаційна робота написана логічно, інтерпретація експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні, а оформлення відповідає існуючим вимогам.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, які необхідно вирішити, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, а також зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами та темами кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

У **першому розділі** проведено критичний аналіз 107 літературних джерел за темою дисертації. Узагальнено відомості про ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем {La, Ce}–{Ni, Cu, Ge}–In та кристалічні структури сполук, що в них утворюються. 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. Систематизовано відомості про чотирикомпонентні системи з індієм. На основі літературних даних спрогнозовано можливий характер взаємодії у досліджуваних в роботі системах. Детальний аналіз літературних відомостей дозволив автору визначити завдання досліджень.

Другий розділ дисертаційної роботи присвячено опису експериментальних методів досліджень. Зразки для досліджень були синтезовані методом електродугової плавки в інертній атмосфері з подальшим гомогенізуючим відпалом. Для вирощування монокристалів застосовано високочастотну плавку. Основним методом досліджень отриманих сплавів був рентгенофазовий аналіз. Уточнення кристалічної структури сполук проводили на основі масивів експериментальних відбить за допомогою пакетів програм FullProf та SHELX–97. Кількісний та якісний склад шліфів та монокристалів визначали за допомогою методу локального енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу. Описано методи дослідження магнітних та електричних властивостей.

Третій розділ є найбільшим за обсягом. У ньому наведено результати експериментального дослідження взаємодії компонентів за 870 K 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 та вимірювання магнітних та електротранспортних властивостей окремих фаз.

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$_x$In (R=La, Nd) та CeCu$_{1-x}$Ag$_x$In встановлено, що неперервні ряди твердих розчинів не утворюються в жодній з досліджених систем, тоді як у 27 системах утворюються обмежені тверді розчини заміщення зі структурами типу Mo_2FeB_2, $CaBe_2Ge_2$, ZrNiAl та $CaIn_2$. У 15 системах розчинності четвертого компонента у вихідних сполуках не спостерігали.

У системах R_2T_2In$_{1-x}M_x$ (R = La, Ce; T = Ni, Cu; M = Al, Sn, Sb, Bi, Ga) відбувається часткова розчинність алюмінію, стануму та ґалію у вихідних сполуках складу R_2T_2In з утворенням обмежених твердих розчинів зі структурою типу Mo_2FeB_2, розчинності стибію та бісмуту у вихідних сполуках не встановлено.

У системах RNi$_2$Ge$_{2-x}$In$_x$ (R = La, Ce, Pr) тверді розчини на основі сполук RNi$_2$Ge$_2$ не утворюються. У системах RNi$_2$Si$_{2-x}$In$_x$ (R = La, Ce) встановлено розчинність індію в межах 5 ат. % у вихідних сполуках RNi$_2$Si$_2$ зі структурою типу $CeAl_2Ga_2$. При збільшенні концентрації індію у системах RNi$_2$Ge$_{2-x}$In$_x$ (R=La, Ce, Pr) та RNi$_2$Si$_{2-x}$In$_x$ (R=La, Ce) відбувається структурний перехід від типу $CeAl_2Ga_2$ до типу $CaBe_2Ge_2$, та формуються обмежені тверді розчини на основі фази зі структурою типу $CaBe_2Ge_2$.

У системах LaCu$_{1-x}$Ga$_x$In та CeCu$_{1-x}$Ga$_x$In встановлено існування чотирьох обмежених твердих розчинів таких складів: LaCu$_{1,0-0,8}$Ga$_{0-0,2}$In, CeCu$_{1,0-0,8}$Ga$_{0-0,2}$In, LaCu$_{0,5-0,25}$Ga$_{0,5-0,75}$In, CeCu$_{0,70-0,25}$Ga$_{0,30-0,75}$In. Серед них два на основі вихідних сполук RCuIn зі стуктурою типу ZrNiAl та два, утворених внаслідок структурного переходу зі зміною структури від типу ZrNiAl до типу $CaIn_2$.

Встановлено існування 22 тетрарних та 8 тернарних сполук, для 24 сполук методом монокристала досліджено кристалічну структуру. Для двох відомих тернарних сполук YbNiGe (СТ TiNiSi) та Gd_2Cu_2In (СТ Mo_2FeB_2) кристалічну структуру уточнено методом монокристала.

За результатами кристалохімічного та топологічного аналізів тетрарних та тернарних індидів, встановлено їх взаємозв'язки з відомими простими структурними типами. Для сполук $Nd_{39}Ir_{10,98}In_{36,02}$ та $La_5Ir_{1,73}In_{4,27}$ встановлено приналежність до гомологічної серії, побудованої на основі фрагментів типів CsCl та AlB_2.

Представлено результати дослідження магнітних властивостей сполуки $Ce_7Ni_5Ge_3In_6$, а також магнітних та електротранспортних властивостей фаз твердого розчину CePd$_{1-x}$Ge$_x$In (x=0,1- 0,4).

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячений обговоренню результатів експериментальних досліджень, а саме: особливостей взаємодії компонентів у системах R_2T_2In$_{1-x}M_x$ (R=La, Ce; T=Ni, Cu; M = Al, Sn, Ga, Sb, Bi), R_2T_{2-x}Ge$_x$In, RNi$_2$Ge$_{2-x}$In$_x$ (R = La, Ce, Pr), RNi$_2$Si$_{2-x}$In$_x$ (R=La, Ce), RCu$_{1-x}$Ga$_x$In (R=La, Ce) та CeCu$_{1-x}$Ag$_x$In та обговоренню кристалохімічних особливостей сполук.

Показано, що у досліджених квазіподвійних системах R_2T_2In–R_2T_2M (R=La, Ce; T=Ni, Cu; M=Al, Sn, Ga, Sb, Bi) за 870 K не простежується повного заміщення з утворенням неперервних рядів твердих розчинів в жодній із систем, незважаючи на подібність електронної будови атомів, які заміщали індій та близькість розмірів атомів. Заміна рідкісноземельних металів лантану та церію на гадоліній не впливає на характер розчинності, змінюється лише протяжність твердих розчинів.

У сполуках RCuIn (R=La, Ce) внаслідок заміщення купруму на ґалій утворюються обмежені тверді розчини незначної протяжності на основі вихідних сполук зі структурою типу ZrNiAl, а при збільшенні концентрації ґалію відбувається структурний перехід до типу $CaIn_2$.

Встановлено, що під час заміщення ґерманію на індій у сполуках зі структурою типу $CeAl_2Ga_2$ відбувається структурна трансформація та утворення твердих розчинів на основі фаз зі структурою типу $CaBe_2Ge_2$.

Визначальними факторами для утворення твердих розчинів заміщення у досліджених системах є розмірний і структурний, та подібна будова зовнішнього енергетичного рівня елементів, які заміщуються.

Аналіз структури тетрарних та тернарних сполук показав, що усі сполуки, досліджені в межах цієї роботи, можна віднести до сполук з тригонально-призматичною координацією атомів найменшого розміру.

У сполуках RPdIn (R=La, Ce, Pr) та RRhIn (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm) відбувається поступове заміщення атомів Pd та Rh атомами Ge, тобто існує твердий розчин заміщення. У системах $R_2Ni_{2-x}Ge_xIn$ такої заміни не відбувається, вихідна структура сполук R_2Ni_2In та R_2Ge_2In не зберігається, а утворюються тетрарні сполуки з відмінною від вихідної структурою.

Підсумовуючи, можна сказати, що Домінюк Н.І. виконала значну за обсягом наукову роботу, яка позбавлена суттєвих недоліків, проте до змісту дисертаційної роботи є певні зауваження.

1. У «Переліку умовних позначень» – рідкісноземельний метал має аж три позначення: РЗМ, R, RE. Чим це зумовлено?

2. У вступі на ст. 6 вказано «…тверді розчини заміщення: $R_{2-x}R^{I}_{x}M_2$In і $R_2T_{2-x}T^{I}_{x}$In…». Не зрозуміло позначення R-R^{I} та T-T^{I}, якщо R – рідкісноземельний метал, а T – d-елемент. Можливо, було б краще використати R^{I} - R^{II} та T^{I} - T^{II}, відповідно?

3. В літературному огляді описано три- та чотирикомпонентні системи з детальним переліком відомих сполук, що в них існують. Можливо, було б доцільніше навести ці дані у вигляді узагальнених таблиць чи діаграм?

4. На рис. 1.1 (ст. 14), 1.2 (ст. 16), 1.4 (ст. 19), 1.5 (ст. 20) для відповідних систем наведено рівноваги за 870 К та 670 К. При різних температурах, а в даному випадку різниця складає 200 К, рівноваги в системах можуть дещо

змінюватись (межі існування сполук, фаз і т.п.). Чому саме так вирішено зробити представлення, а не окремими рисунками?

5. На ст. 44 автор говорить, що «Остаточні координати та параметри теплового коливання атомів уточнювали в ізотропному чи анізотропному наближенні…», проте далі по тексту роботи уточнення здійснювали «лише в анізотропному наближенні»?

6. Розділ 3 перевантажений цифровою інформацією (деталі експерименту та результати уточнення структури сполук, координати та параметри теплового коливання атомів). Ймовірно, було б доцільніше навести вказану частину експериментальної інформації у додатках.

7. На ст. 62 при уточнені кристалічної структури складових фаз зразка складу $CeNi_2Si_{1.5}In_{0.5}$ сума приблизного складу фаз становить 97 %, тоді як для зразка складу $LaNi_2Si_{1,75}In_{0,25}$ аналогічне значення становить 100%?

8. На ст. 66 у п. 3.1.11 говориться, що при збільшенні вмісту Ge параметр *a* зменшується, а параметр *c* – збільшується, що призводить до збільшення об'єму елементарної комірки через різницю в радіусах атомів паладію (який заміщають) і ґерманію (на який заміщають), проте в системі NdPdIn при заміщенні Pb на Ge об'єм елементарної комірки зменшується (рис. 3.18 – в.)?

9. В тексті дисертації зустрічаються окремі неточності. Наприклад, на рис. 3.28, 3.30, 3.31, 3.33, 3.35, 3.39, 4.5, 4.6, не вказано всіх елементів, особливо це стосується 2-го компонента (іноді – кількох компонентів: рис. 3.37, 3.40, 3.42, 3.43, 4.7, 4.13) у статистичній суміші, порівняно із рис. 1.12, 4.3, 4.9, 4.10, 4.11, де вказано всі елементи, а склад статистичної суміші вказано круговою діаграмою із різними кольорами, які відповідають тому чи іншому елементу із позначення. На рис. 3.32 взагалі не вказано, який колір відповідає якому елементу у проекціях кристалічної структури, а на рис. 3.44, де сполука має в своєму складі 2 статистичні суміші, вказано позначення лише однієї.

Перелічені зауваження не впливають на загальний високий науковий рівень і практичну цінність дисертаційної роботи Домінюк Н.І. Сформульовані у дисертації наукові положення і висновки викладені у 9 статтях, 5 з яких індексуються у наукометричних базах даних Scopus та Web of Science, та тезах 15 доповідей на наукових конференціях.

Висновки

Дисертаційна робота Домінюк Н.І. «Синтез, структура та властивості твердих розчинів *p*-елементів III–V груп на основі сполук R_2T_2In (R =La, Ce; T=Ni, Cu) та споріднених до них» є завершеною науковою працею, в якій отримано нові науково-обґрунтовані результати, які розвивають науковий напрям синтезу неорганічних сполук з комплексом різнофункціональних властивостей і повністю відповідає спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

За актуальністю, науковою новизною, теоретичним і практичним значенням, обґрунтованістю й достовірністю висновків 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 **Домінюк Наталія Ігорівна** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук зі спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент,
завідувач кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії
Національного університету «Львівська політехніка»
доктор хімічних наук, професор П.Й. Шаповал

Підпис проф. Шаповала П.Й. засвідчую:

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

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ • НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА" • ЗКПО 02071010 •