

ВІДГУК

на дисертаційну роботу **Чудінович** Ольги Василівни “Фазові рівноваги у системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Yb}$ ”, що подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертаційна робота **Чудінович О.В.** присвячена встановленню фазових рівноваг та побудові діаграм стану квазіпотрійних систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Yb}$) в діапазоні температур 1500 та 1600°C, де відбувається упорядкування/розупорядкування проміжної фази у всьому концентраційному інтервалі, з метою створення фізико-хімічних основ розробки нових керамічних матеріалів функціонального призначення. Оскільки внаслідок модернізації існуючих та появи нових галузей техніки необхідність в нових матеріалах постійно збільшується, оксиди рідкісноземельних елементів є перспективними для їх створення, а одним із найпродуктивніших шляхів виявлення і реалізації можливостей застосування нових матеріалів для їх використання в радіо- та оптоелектроніці, приладобудуванні, атомній і лазерній техніці, машинобудуванні, хімічній промисловості, металургії та медицині є дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних системах, то можна стверджувати, що дисертаційна робота **Чудінович** Ольги Василівни виконана в одному з найбільш актуальних сучасних напрямків фізичної хімії.

Дисертаційна робота починається з детального аналізу літературних даних, присвячених висвітленню основних фізико-хімічних характеристик вихідних компонентів та фазовим рівновагам в квазібінарних системах, що обмежують досліджувані квазіпотрійні системи.

В другому розділі детально описано експериментальні методи синтезу порошків та отримання зразків і дослідження фазових рівноваг в квазібінарних та квазіпотрійних системах

Третій розділ представляє результати дослідження фазових рівноваг в квазібінарних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ (1100-1600°C) та $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ (1500-1600°C). Автором підтверджено, що в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ існує три типи твердих розчинів: на основі гексагонального La_2O_3 , кубічного Yb_2O_3 та впорядкованої фази LaYbO_3 , яка кристалізується в структурі типу перовскиту з ромбічним спотворенням. Три області твердих розчинів формуються і в системі $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$: на основі гексагонального та моноклінного оксиду неодиму та кубічного оксиду іттрію. Визначено межі областей гомогенності та концентраційні залежності параметрів

елементарної комірки твердих розчинів. Нових тернарних фаз в досліджуваних системах не виявлено.

У четвертому розділі викладено результати досліджень фазових рівноваг в квазіпотрійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$) та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану вказаних систем при 1500 та 1600°C. Встановлено, що у зазначених системах утворюються тверді розчини на основі кубічної, гексагональної та моноклінної модифікацій вихідних компонентів і впорядкованих фаз із структурою типу перовскиту (LaYbO_3 , LaYO_3). Автором також визначено межі областей гомогенності та концентраційні залежності параметрів елементарних комірок утворених твердих розчинів. Нових тетраерних фаз в досліджуваних системах не виявлено.

В п'ятому розділі проаналізовано результати проведених експериментальних досліджень та літературні дані щодо будови діаграм стану вивчених систем. Показано, що в системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ітрії ізоморфно заміщує катіони рідкісноземельних елементів в усіх низькотемпературних модифікаціях оксидів лантанодів. Встановлено закономірності утворення твердих розчинів на основі кубічних модифікацій оксидів рідкісноземельних елементів в квазіпотрійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$) при 1500 та 1600°C і показано, що розчинність Ln_2O_3 в твердих розчинах на основі кубічних модифікацій Y_2O_3 та Yb_2O_3 зі зменшенням іонного радіуса Ln^{3+} збільшується.

Встановлено також закономірності утворення твердих розчинів на основі впорядкованих фаз типу перовскиту і показано, що область гомогенності таких фаз від Nd_2O_3 до Gd_2O_3 зменшується від 7 до 2 мол. % Ln_2O_3 . У системі з Yb_2O_3 утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі впорядкованої фази, що зумовлено температурою перетворення фази LaYbO_3 (2040°C). З використанням фактора толерантності за Гольдшмідтом проведено оцінку термічної стійкості твердих розчинів на основі LaLnO_3 в широкому інтервалі температур і концентрацій для іонів різного розміру. Показано, що утворення твердих розчинів відбувається за механізмом ізовалентного заміщення, а стійкість упорядкованих фаз і твердих розчинів на їх основі визначається геометричним розміром.

Отримані в дисертаційній роботі результати вирізняються не тільки фундаментальністю, але й практичною цілеспрямованістю. Експериментальні результати з фазових рівноваг у

квазібінарних та квазіпотрійних системах є довідниковим матеріалом і можуть бути використані для створення методик отримання нових матеріалів функціонального призначення.

Узагальнюючи можна сказати, що **Чудінович О.В.** виконала значне за обсягом наукове дослідження, яке позбавлене суттєвих недоліків, але до якого можна зробити наступні зауваження.

1. Не зовсім вдалим є позначення поліморфних модифікацій оксидів рідкісноземельних елементів, оскільки вони є формальними. На сучасному етапі варто ці модифікації позначати так, щоб з цього позначення можна було б зразу зрозуміти, про яку саме модифікацію йде мова, наприклад, $c\text{-Yb}_2\text{O}_3$ (кубічна модифікація Yb_2O_3), $h\text{-}\alpha\text{-La}_2\text{O}_3$ та $h\text{-}\beta\text{-La}_2\text{O}_3$ (низькотемпературна та високотемпературна гексагональні модифікації La_2O_3), $m\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (моноклінна модифікація Sm_2O_3).

2. В дисертаційній роботі не обґрунтовано, чому саме такі промені та ізоконцентрати було вибрано для експериментального дослідження квазіпотрійних систем. Крім того, мікроструктуру доцільно було навести для всіх потрійних систем, а не обмежуватися лише її словесним описом.

3. З тексту дисертаційної роботи не зовсім зрозуміло, для чого використовувалась HNO_3 . Можна тільки догадуватися, що спікання зразків відбувалося через нітрати рідкісноземельних елементів, які потім розкладалися з формуванням сесквіоксидів.

4. Невдалим є термін “випал”, оскільки його значення не відповідає процесу, який відбувається (“випал глиняних і фаянсових виробів; випал з кріпосних гармат”). В дисертації правильніше було використати термін “відпал” (відпал або відпалювання — це операція термічної обробки (термооброблення) металів і сплавів, яка полягає в нагріванні металевих напівфабрикатів, виробів до певної температури, витримуванні при цій температурі та повільному охолодженні з метою наближення структури до рівноважного стану.)

5. Дисертаційна робота та автореферат написані грамотно, але зустрічаються невдалі вирази, описки і граматичні помилки. В дисертації є дві таблиці під номером 1.4 (сс. 28 та 29), рис. 4.4 випущено, на с. 124 міститься рис. 4.23, а на наступній – рис. 4.26, далі на с. 132 подано рис. 4.24, а після рис. 4.36 іде рис. 4.39. В дисертації та авторефераті є “Інститут проблем замовлення НАН України”, а твердження “Встановлено що при температурі дослідження у системі протікають твердофазні процеси” є некоректним, оскільки твердофазні процеси

протікають при будь-якій температурі: з температурою буде змінюватися тільки швидкість таких процесів.

Однак, вказані зауваження носять дискусійний, технічний або доповнювальний характер і не знижують високої наукової вартості дисертаційної роботи **Чудінович О.В.** Аналіз змісту дисертації, її автореферату та друкованих робіт автора за темою дисертаційної роботи показав достатню ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій та високу достовірність викладених експериментальних даних і новизну теоретичного обґрунтування. Автореферат дисертації та друковані роботи автора за темою дисертаційної роботи повністю відображають її основний зміст.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота “Фазові рівноваги у системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Yb}$ ” відповідає всім вимогам “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника” МОН України, а її автор Ольга Василівна **Чудінович** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент, докт. хім. наук, проф.,

вчений секретар ІФН ім. В.Є. Лашкарьова

НАН України, завідувач відділу

хімії напівпровідників

В.М.Томашик

