Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0518U000669

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 04-07-2018

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Бабіжецький Володимир Станіславович
2. Babizhetskyy Volodymyr Stanislavovych

Кваліфікація: к. х. н., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор наук

Аспірантура/Докторантура: так

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Не застосовується

Дата захисту: 03-07-2018

Спеціальність за освітою: Хімія.

Місце роботи здобувача: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська 1, Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): Д 35.051.10

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська 1, Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська 1, Львів, Львівська обл., 79000, Україна

Форма власності:

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації:

Коди тематичних рубрик:

Тема дисертації:

1. Кристалохімія борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів
2. Crystal chemistry of the rare-earth metal borocarbides and borosilicides

Реферат:

1. Дисертаційна робота присвячена кристалохімії борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів. За результатами роботи вперше встановлено взаємодію компонентів і побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану у повному концентраційному інтервалі 15 потрійних систем, що містять рідкісноземельний метал, Бор, Карбон або Силіцій. У результаті проведеного аналізу літературних і отриманих нами даних про взаємодію компонентів у потрійних системах R-B-C та R-B-Si виявлено закономірності та особливості будови ізотермічних перерізів діаграм стану. У системах R-B-C значні відмінності характеристик хімічних елементів сприяють утворенню сполук та не сприяють утворенню твердих розчинів на основі бінарних сполук і областей гомогенності тернарних сполук. На противагу до систем з Карбоном, потрійні системи M-B-Si характеризуються утворенням твердих розчинів значної протяжності та утворенням надструктур. Усі потрійні системи R-B-C поділені на чотири групи, залежно від здатності до утворення сполук та складності фазових рівноваг. Запропонована систематизація є основою пошуку борокарбідів із заданими властивостями. Ми синтезували 4 нові бінарні сполуки та 116 нових тернарних борокарбідів та боросиліцидів,

для 98 з них визначили кристалічну структуру. Уперше розшифровано і описано 20 структурних типів. При застосуванні синтезу сполук з використанням флюсу, отримано нові сполуки, які не виявлені при застосуванні прямих методів синтезу. Серед них виявлено нові СТ бінарних і тернарних (боро)силіцидів РЗМ: DySi1,7, Ho2BSi3, Er8B3Si17, Yb9B3Si14, Er18B6Si29, Er27B4Si45. Проведено кристалохімічний аналіз 82 структурних типів, у яких кристалізуються борокарбіди та боросиліциди металів. Особливу увагу приділено встановленню взаємозв'язків між аристотипами і гетотипами структурних типів, ураховуючи співвідношення група-підгрупа між просторовими групами. Кристалохімічний аналіз структурних типів, проведений на основі величини концентрації валентних електронів на атом неметалу (VEC), показав, що усі кристалічні структури тернарних борокарбідів і боросиліцидів металів діляться на чотири групи. Аналіз міжатомних віддалей та кратності зв'язку між атомами у кристалічних структурах сполук систем M-B-{C,Si} виявив, що як атоми Бору, так і атоми Карбону утворюють між собою одинарні, подвійні та потрійні зв'язки. Для атомів Силіцію у структурах виявлені лише одинарні та подвійні зв'язки. Проведено дослідження надпровідності у карбідів РЗМ та пов'язано її з присутністю в їхній кристалічній структурі пар C2. У сполуках з малим вмістом Карбону, де присутні лише ізольовані іони C4-, надпровідність не виявлена. За даними досліджень магнітних властивостей нами встановлено, що переважна більшість тернарних борокарбідів та боросиліцидів РЗМ при температурах вище 50 К є парамагнетиками Кюрі-Вайса. При нижчих температурах відбуваються феро-, фери- або антиферомагнітні упорядкування. Проведено дослідження питомої теплоємності, магнітних та електротранспортних властивостей сполук і проаналізовано взаємозв'язки власти-востей із кристалічними структурами. Запропонована систематизація дозволяє передбачити кристалічну структуру сполуки та шляхи впливу на її властивості.

2. The manuscript highlights the crystal chemistry of the rare-earth metal borocarbides and borosilicides. For the first time the data about interaction of boron, carbon, and silicon with the rare earth are summarized. Regularities of the interaction were deduced from the analysis of the phase diagrams. All the phase equilibria observed can be classified with respect to the chemical ability of the metal element to form binary borides, binary carbides and/or ternary boron carbide compounds and the complexity of the phase equilibria. Contrary to the ternary systems with carbon the existence of extended solid solutions were established in the M-B-Si systems. Four new binary and 116 new ternary compounds were synthesized and 98 of them were characterized structurally. Twenty new structure types have been determined. Single crystals of binary and ternary rare-earth metal silicides and borosilicides were also obtained by tin flux synthesis. Among them, six new structure types were established: DySi1.7, Ho2BSi3, Er8B3Si17, Yb9B3Si14, Er18B6Si29, Er27B4Si45. Metal borocarbides and borosilicides crystallize in 82 structure types, which description is presented in the manuscript. The work especially focuses on the group – subgroup and arystotype – hettotype relations linked the space group theory with crystal chemistry. The symmetry reduction, cell and atomic site transformation of the crystal structures were analyzed. Detailed analysis of electronic structure calculations showed that the interaction between d-electrons of metal atoms and p-electrons of nonmetal atoms highly affect on the bond order of covalent bonding. Based on the valence electron concentration, all ternary borocarbides and borosilicides form four groups. In the first group with high metal concentration and VEC > 6.5 single non-metal atoms fill voids in the subcell of metal atoms. If the VEC decrease to the range from 5.0 to 6.5, the covalently bonded B2-, C2- or Si2- pairs in the crystal structures of ternary rare earth borocrbides are formed. In the small range of VEC from 5.0 to 5.61 for the second group of crystal structures, beside the single carbon atoms and the BC2 groups, zigzag one-dimensional (B/C)□ chains were observed. Two-dimensional planar non-metal atom layer is composed of different boron and carbon atoms rings by decreasing of VEC to interval 4.25-4.80. These structures refer the third group. In the fourth group the covalently bonded non-metal atoms form three-dimensional frameworks, in which the voids are filled with metal atoms. Ternary metal borocarbides and borosilicides, having icosahedra B12 as an element of the framework, exist in the small VEC range from 3.10 to 3.28. The rare earth borocarbides, which crystal structures contain one-dimensional chains composed from non-metal atoms or BxCy groups exhibit metallic properties. In the majority of the series of isostructural compounds RxByCz a ferromagnetic ordering at low temperatures was observed. The highest TC values were detected for Gd5B2C5 (130.0 K) and Tb15B4C14 (140.9 K). Only for four compounds a transition to the antiferromagnetic state was found:

Gd5B2C6 (26.9 K), Pr15B6C20 (8.0 K), Ce5B4C5 (5.0 K) and Tm4B3C4 (3.0 K). Magnetic properties of binary RxSiy silicides showed that all of them are characterized by complex magnetic behavior and magnetic transformations below 100 K. Two magnetically ordered transitions for each gadolinium silicide compound were determined: GdSi2 (TC = 14 K, TN = 26 K), GdSi2-x (TC = 35 K, TN = 54 K), GdSi (TC = 78 K, TN = 54 K). Our study on the substitution of boron atoms by silicon in binary borides RB2 (R = Dy, Ho) showed that the increase in the content of silicon leads to a decrease in the values of TC and an increase in magneto-crystalline anisotropy. When boron atoms are included in the binary silicides of the composition R5Si3 (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er) a ternary compounds of R5BxSi3 composition are formed. The boron inclusion changes the antiferromagnetic transitions and decreases the values of □p, except for the Er5BSi3 compound, for which the transition to the ferromagnetic state was observed at 14 K. The maxima of the magnetic susceptibility of the ternary compounds R5B8Si2 (R = Tb, Dy) at TN = 45 and 28 K also indicate an antiferromagnetic non-collinear arrangement of magnetic structures. For Gd5B8Si2 a ferromagnetic transition at TC = 70 K was detected. According to studies of magnetic properties, the majority of ternary borocarbides and borosilicides of rare earths at temperatures above 50 K follow a simple Curie-Weiss law. At lower temperatures a crossover to ferro-, ferri- or antiferromagnetic state occurs. The results of specific heat capacity and electrical resistivity measurements prove the types of magnetic ordering and preferable metallic character of the investigated compounds. The proposed systematization allows predicting the crystal structure of the compounds and the ways of influence on its properties.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:

Підсумки дослідження:

Публікації:

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації:

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Рецензенти

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові Каличак Ярослав Михайлович

голови ради

Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні Каличак Ярослав Михайлович.

Відповідальний за підготовку облікових документів

Реєстратор

Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності Юрченко Т.А.