

ВИСНОВОК

про наукову новизну, теоретичне та практичне значення результатів дисертації
«Системи Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: фазові рівноваги
та кристалічна структура сполук»
здобувача ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки»
за спеціальністю 102 «Хімія»
Данкевича Романа Васильовича

1. Актуальність теми дисертації

Наукові дослідження в галузі хімії насамперед спрямовані на синтез нових сполук для розробки функціональних матеріалів з необхідним для практичного застосування комплексом хімічних, фізичних, механічних властивостями. Особливу увагу приділяють синтезу нових неорганічних, в тому числі інтерметалічних, сполук, оскільки створені на їхній основі матеріали проявляють унікальні властивості і здатні функціонувати за різноманітних умов.

Встановлення взаємозв'язків між хімічним складом речовин та їхньою кристалічною структурою є передумовою розробки новітніх матеріалів. Тому фундаментальні дослідження хімічної взаємодії металів у багатокомпонентних системах, встановлення фазових рівноваг, визначення областей гомогенності сполук, побудова діаграм стану, прецизійне визначення кристалічної структури сполук і виведення їхніх кристалохімічних закономірностей є актуальними.

Дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем за участю рідкісноземельних металів привертає увагу у зв'язку з їхнім практичним використанням як модифікуючих добавок до металів і сплавів, а також пошуком нових сполук для розробки металічних матеріалів із спеціальними фізичними властивостями. Зокрема, сполуки гадолінію та елементів 14 і 15 групи періодичної системи з загальною стехіометрією Gd_5M_4 ($M = Si, Ge, Sn, Sb$) досліджують з огляду на їхні магнетокалоричні властивості. Крім того, гадоліній і його сполуки, з огляду на високе поглинання нейтронів, широко використовують у нейтронографії та у ядерній промисловості, зокрема для екранування та поглинання нейтронів в аварійних системах відключення ядерних реакторів.

Велике практичне застосування у радіоелектронній та ядерній техніці мають сполуки кремнію та германію. Завдяки напівпровідниковим властивостям Si та Ge широко використовують для виготовлення мікроелектронних приладів. Олово володіє високою корозійною стійкістю; його широко використовують в різних галузях промисловості. Також, *p*-елементи часто використовують для легування металічних конструкційних матеріалів з метою підвищення експлуатаційних характеристик, у тому числі стійкості до корозії. Систематичні дослідження інтерметалічних сполук з оловом та стибієм розпочались відносно недавно і, станом на сьогодні, вже синтезовані сполуки, що характеризуються високими температурами феромагнітного впорядкування, співіснуванням магнетизму і надпровідності.

Вони володіють також напівпровідниковими властивостями. Олово та стибій, при легуванні металічних сплавів підвищують їхню пластичність і корозійну стійкість, що знайшло широке використання в різних галузях промисловості, зокрема для створення магнітних, термоелектричних і напівпровідникових матеріалів.

Побудова діаграм стану потрійних систем $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$, встановлення меж розчинності третього компонента у бінарних сполуках і областей гомогенності та кристалічної структури тернарних сполук дасть можливість з'ясувати особливості хімічної взаємодії компонентів у цих системах, умови утворення та існування бінарних і тернарних фаз, закономірності їхньої кристалічної структури, що буде цінною інформацією для прогнозу взаємодії компонентів в інших системах за участю рідкісноземельних металів та елементів 14-15 груп періодичної системи і для цілеспрямованого синтезу нових сполук як основи перспективних функціональних матеріалів.

Тему дисертації затверджено Вченою радою Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 58/11 від 28.11.2018 р.).

2. Зв'язок теми дисертації з державними програмами, науковими напрямами університету та кафедри

Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України, зокрема за держбюджетними темами: “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення”, номер державної реєстрації 0118U003609 та “Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів”, номер державної реєстрації 0121U109766. Здобувач проводив експериментальні дослідження, пов'язані з синтезом зразків, рентгенофазовим, рентгеноспектральним і рентгеноструктурним аналізами, побудовою ізотермічних перерізів діаграм стану, встановленням утворення бінарних і тернарних сполук, а також твердих розчинів, визначенням їхніх областей гомогенності і кристалографічних параметрів.

3. Особистий внесок здобувача в отриманні наукових результатів

Формулювання та обґрунтування мети та завдань досліджень здійснено разом з науковим керівником ст. досл. Токайчуком Я.О. Здобувач самостійно, за рекомендаціями наукового керівника, здійснив пошук, систематизацію та аналіз літературних відомостей за темою дисертаційної роботи та експериментальну частину дослідження – синтезував і провів термічну обробку сплавів систем $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$, здійснив їхній фазовий аналіз, визначив фазові рівноваги, побудував ізотермічні перерізи діаграм стану. Визначення та уточнення кристалічних структур тернарних сполук проведено спільно з науковим керівником ст. досл. Токайчуком Я.О. Обговорення результатів досліджень і формулювання висновків дисертаційної роботи здійснено з

акад. НАН України, проф. Гладишевським Р.Є та науковим керівником ст. досл. Токайчуком Я.О.

4. Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів та запропонованих автором висновків

Основні результати, отримані в ході виконання роботи, відповідають меті та завданню дисертації. Наукові положення, результати та висновки, які сформульовані в роботі, систематизовані та представлені у відповідних розділах дисертації, є добре обґрунтованими.

Сплави синтезовано електродуговим сплавлянням та досліджено з використанням комплексу сучасних експериментальних методів: мікроструктурний та рентгенівський фазовий аналізи, локальний рентгеноспектральний аналіз (скануючі електронні мікроскопи Tescan Vega 3 LMU з детектором Oxford Instruments SDD X-Max^N20 та PEMMA-102-02 з спектрометром ЕДАР), рентгеноструктурний аналіз методом порошку (дифрактометри STOE Stadi P і ДРОН-2.0М). Для обробки експериментальних даних і визначення параметрів використано фахове програмне забезпечення: STOE WinXPow, Powder Cell, FullProf Suite. Для встановлення кристалохімічних закономірностей використано бази даних неорганічних сполук і матеріалів: PaulingFile, Pearson's Crystal Data.

Основні наукові результати дисертації опубліковано у 5 фахових наукових виданнях, в тому числі в міжнародному, що належать до квартилю Q3 (1 стаття) за класифікацією «SCImago Journal and Country Rank» (Scopus). Апробацію результатів здійснено на 4 міжнародних і 3 всеукраїнських конференціях, обговорено на 4 звітних конференціях Львівського університету та на науковому семінарі кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

5. Ступінь новизни основних результатів дисертації порівняно з відомими дослідженнями аналогічного характеру

Вперше визначено фазові рівноваги і побудовано ізотермічні перерізи при 600°C діаграм стану потрійних систем Gd–Si–Sn, Gd–Ge–Sn, Gd–Si–Sb і Gd–Ge–Sb у повних концентраційних інтервалах. Встановлено межі твердих розчинів на основі бінарних сполук та області гомогенності тернарних сполук; знайдено п'ять неперервних рядів твердих розчинів між ізоструктурними бінарними сполуками та 18 обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних інтерметалідів. Встановлено існування десяти тернарних сполук (4 станідів і 6 антимонідів) при 600°C. Для всіх тернарних сполук рентгенівським дифракційним методом полікристалу визначено параметри кристалічних структур.

У результаті експериментальних досліджень встановлено особливості взаємодії компонентів у потрійних системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, проведено порівняльний аналіз їхніх діаграм стану між собою та з діаграмами стану споріднених систем, виведено кристалохімічні закономірності тернарних

сполук Gd і двох елементів 14, чи 14 і 15 груп періодичної системи, встановлено взаємозв'язок між хімічним складом і кристалічною структурою тернарних інтерметалідів у досліджених системах.

6. Перелік наукових праць, які відображають основні результати дисертації

6.1. Статті у наукових фахових виданнях України:

1. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compound $Gd_2Ge_{3.84}Sn_{0.92}$. *Chem. Met. Alloys* **2019**, 12 (1/2), 33–38. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразка, одержання масиву рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфа, здійснення фазового аналізу, уточнення кристалічної структури сполуки і підготовка статті до друку).
2. Tokaychuk, Ya.; Vynnyk, R.; **Dankevych, R.**; Gladyshevskii, R. Crystal structure of the ternary compound $La_2Ge_{3.03}Bi_{0.81}$. *Chem. Met. Alloys* **2020**, 13 (3/4), 55–60. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразка, одержання масиву рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфа, здійснення фазового аналізу, уточнення кристалічної структури сполуки і підготовка статті до друку).
3. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya. The ternary system Gd–Ge–Sb at 600°C. *Chem. Met. Alloys* **2022**, 15 (1/2), 12–16. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразків, одержання масивів рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфів, здійснення фазового аналізу, визначення фазових рівноваг і побудова ізотермічного перерізу діаграми стану, уточнення кристалічної структури сполук і підготовка статті до друку).
4. **Данкевич, Р.**; Токайчук, Я.; Гладішевський, Р. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Si–Sb при 600°C. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* **2023**, 64, 51–63. (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразків, одержання масивів рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфів, здійснення фазового аналізу, визначення фазових рівноваг і побудова ізотермічного перерізу діаграми стану, уточнення кристалічної структури сполук і підготовка статті до друку).

6.2. Публікації у наукових періодичних виданнях, що індексуються у наукометричних базах Scopus та/або Web of Science Core Collection:

1. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Gd–Ge–Sn. *Vopr. Khim. Khim. Technol.* **2022**, 23 (5), 14–23 (Q3). (Особистий внесок здобувача: аналіз літературних відомостей, синтез зразків, одержання масивів рентгенівських дифракційних даних, виготовлення шліфів, здійснення фазового аналізу, визначення фазових рівноваг і побудова ізотермічного перерізу діаграми стану, уточнення кристалічної структури сполук і підготовка статті до друку).

7. Апробація основних результатів дослідження на конференціях, симпозиумах, семінарах тощо

1. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Phase relations in the system $GdGe_xSn_{2-x}$ ($x = 0-1$). Coll. Abstr. XIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–29, 2016; p. 96. (очна участь, стендова доповідь).
2. **Данкевич, Р.**; Токайчук, Я.; Гладішевський, Р. Кристалічна структура сполуки $Gd_2Ge_{3,85}Sn_{0,93}$. Зб. наук. праць XVII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2019”, м. Львів, Україна, 2–5 червня, 2019; с. Н41. (очна участь, стендова доповідь).
3. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Phase equilibria in the ternary system Gd–Ge–Sn at 600°C. Coll. Abstr. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 22–26, 2019; p. 76. (очна участь, стендова доповідь).
4. **Данкевич, Р.**; Токайчук, Я.; Гладішевський, Р. Система Gd–Si–Sb при 600°C. Зб. наук. праць XVIII Наукової конференції “Львівські хімічні читання – 2021”, м. Львів, Україна, 31 травня – 2 червня, 2021; с. Н28. (очна участь, стендова доповідь).
5. **Dankevych, R. V.**; Tokaychuk, Ya. O.; Gladyshevskii, R. E. Crystal structure of the new ternary compound $Gd_2Ge_{2,88}Sb_{0,65}$. Зб. тез. допов. V Міжнародної (XV Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, м. Вінниця, Україна, 22–24 березня, 2022; с. 43. (дистанційна участь, стендова доповідь).
6. **Данкевич, Р. В.**; Токайчук, Я. О.; Гладішевський, Р. Є. Система Gd–Ge–Sb при 600°C. Матер. VI Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, м. Житомир, Україна, 5 жовтня, 2022; с. 78–79. (дистанційна участь, стендова доповідь).
7. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Gd–Si–Sn at 600°C. Coll. Abstr. XV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, Lviv, Ukraine, September 25–27, 2023; p. 68. (дистанційна участь, стендова доповідь).
8. **Данкевич, Р. В.**; Токайчук, Я. О.; Гладішевський, Р. Є. Кристалічна структура тернарних сполук у системі Gd–Ge–Sn за 600°C. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2018 рік (очна участь, усна доповідь).
9. **Данкевич, Р. В.**; Токайчук, Я. О.; Гладішевський, Р. Є. Фазові рівноваги та кристалічна структура тернарних сполук у системі Gd–Ge–Sn за 600°C. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2019 рік (очна участь, усна доповідь).
10. **Данкевич, Р. В.**; Токайчук, Я. О.; Гладішевський, Р. Є. Кристалохімічні особливості сполук системи Gd–Ge–Sn. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2020 рік (дистанційна участь, усна доповідь).

11. Данкевич, Р. В.; Токайчук, Я. О.; Гладішевський, Р. Є. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd–{Si,Ge}–Sb за 600°C. Звітна наукова конференція співробітників Університету за 2021 рік (*дистанційна участь, усна доповідь*).
12. Данкевич, Р. В. Системи Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук. Науковий семінар кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, 12.09.2022 р. (*дистанційна участь, усна доповідь*).

8. Наукове значення виконаного дослідження із зазначенням можливих наукових галузей та розділів програм навчальних курсів, де можуть бути застосовані отримані результати

Дослідження має наукове значення завдяки оригінальним результатам з встановлення фазових рівноваг у потрійних системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} (600°C), синтезу нових тернарних сполук, визначення їхньої кристалічної структури та формулюванню кристалохімічних закономірностей.

Отримані результати збагачують та розширюють теоретичне та практичне розуміння особливостей синтезу, будови та властивостей речовин для неорганічної хімії, кристалохімії і матеріалознавства. Ці відомості можна використати у навчальних і довідкових матеріалах, а також у курсах для студентів природничих напрямів у закладах вищої освіти.

Отримані відомості про фазові рівноваги, ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, кристалічні структури сполук і їхні кристалохімічні особливості впроваджено в лекційний курс і лабораторний практикум фахових навчальних дисциплін для студентів хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка: «Фізико-хімічний аналіз (діаграми стану)», «Методи визначення кристалічної будови речовини», «Прикладна кристалохімія».

9. Практична цінність результатів дослідження із зазначенням конкретного підприємства або галузі, де вони можуть бути застосовані

Отримані в результаті експериментальних досліджень відомості про взаємодію компонентів у потрійних системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} і параметри кристалічних структур тернарних сполук, що утворюються в цих системах, важливі для неорганічної хімії, кристалохімії і матеріалознавства. На основі результатів дисертаційної роботи можна здійснювати прогноз взаємодії компонентів в інших потрійних системах за участю різкісноземельних металів з *p*-елементами і проводити ідентифікацію багатокомпонентних інтерметалічних фаз під час розробки функціональних матеріалів. Побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану поповнюють базу даних ASM Alloy Phase Diagram Database, США, Швейцарія, Японія. Масиви рентгенівських дифракційних даних і параметри кристалічних структур тернарних сполук внесено в бази даних Міжнародного центру дифракційних даних ICDD, США (4 сполуки) і Pearson's Crystal Data, США, Швейцарія (4 сполуки).

10. Оцінка структури дисертації, її мови та стилю викладення

Дисертація за структурою, мовою та стилем викладення відповідає вимогам МОН України.

Дисертацію заслухано та обговорено на фаховому семінарі кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка (протокол № 8/12 від 22 грудня 2023 року). Під час обговорення дисертації суттєвих зауважень, які стосуються суті роботи, не було висловлено.

Дисертаційна робота Данкевича Романа Васильовича «Системи $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук» є завершеною науковою працею, в якій, у межах поставлених завдань, встановлено характер взаємодії компонентів у потрійних системах $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем ($600^{\circ}C$), визначено параметри кристалічної структури тернарних сполук, здійснено їхній кристалохімічний аналіз, проаналізовано закономірності утворення, виведено загальні кристалохімічні закономірності.

Основні результати роботи відображено у 5 наукових статтях, 1 з яких опублікована у науковому фаховому виданні, включеному до міжнародної наукометричної бази даних Scopus (належить до третього (Q3) квартилю, відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank), а також у тезах 7 доповідей на конференціях (4 міжнародних). Публікації повною мірою відображають основний зміст і наукові результати дисертаційної роботи.

Можна зробити такі висновки щодо поданої дисертаційної роботи:

1. За актуальністю обраної теми, обсягом, достовірністю та рівнем апробації отриманих результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертаційна робота Данкевича Р.В. «Системи $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук» відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та п. 6 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44 з наступними змінами.

2. Дисертація відповідає спеціальності 102 «Хімія» (галузь знань 10 «Природничі науки»).

3. Наукові праці Данкевича Романа Васильовича, опубліковані за результатами дисертаційної роботи, за кількістю та якістю відповідають п.п. 8-9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44 з наступними змінами.

4. Дисертація «Системи Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук» Данкевича Романа Васильовича рекомендується для подання до розгляду та захисту у спеціалізованій вченій раді.

Головуючий на засіданні фахового семінару,
академік НАН України,
доктор хімічних наук, професор

Роман ГЛАДИШЕВСЬКИЙ

22.12.2023 р.

*Підпис академіка НАН України, доктора хімічних наук,
професора Романа Гладішевського засвідчую.*

Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка,
доцент



Ольга ГРАБОВЕЦЬКА