

## РЕЦЕНЗІЯ

на дисертацію

Данкевича Романа Васильовича

«Системи Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук»,

подану на здобуття ступеня доктора філософії

з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія»

**Актуальність тематики дослідження.** Важливою складовою розробки неорганічних матеріалів є синтез і дослідження кристалічних структур нових сполук з потенційними необхідними властивостями. Коректно вибрані склади сплавів дозволяють визначити основні фізико-хімічні фактори, які впливають на утворення та властивості фаз. Побудова діаграм стану відображає взаємодію компонентів у системах, а прецизійне визначення кристалічної структури дозволяє виявити кристалохімічні закономірності сполук, і цим самим, зробити процес створення матеріалів на їхній основі цілеспрямованим. Провідне місце серед перспективних матеріалів належить інтерметалічним сполукам, що утворюються при взаємодії металів між собою, зокрема за участю рідкісноземельних металів, а також напівметалічних елементів, таких як Si та Ge.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}. Гадоліній має добрі металургійні властивості, лише 1 % гадолінію покращує стійкість заліза, хрому та споріднених сплавів до високих температур та окиснення, а легування титанових сплавів гадолінієм (до 5 %) підвищує межу міцності та текучості сплавів. На основі сполук із гадолінієм проводять дослідження магнітного охолодження при кімнатній температурі, яке може забезпечити значну ефективність й екологічні переваги порівняно зі звичайними методами охолодження. Проста речовина, гадоліній, демонструє магнетокалоричний ефект при  $T_C = 298$  К і це викликало інтерес до виробництва сплавів Gd із більшим ефектом і регульованою  $T_C$ . У сплавах  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$  вміст Si та Ge можна змінювати і при цьому регулювати  $T_C$ . Сплави гадолінію, кобальту та заліза використовують для створення носіїв пам'яті сучасної комп'ютерної техніки з щільністю запису 1-9 мільярдів біт на 1 квадратний сантиметр площі носія.

Для тернарних сполук систем за участю Gd та Si чи Ge можна відзначити низку важливих спільних кристалохімічних особливостей, зокрема тригонально-призматичне оточення атомів *p*-елементів, побудова структур зрощенням фрагментів простих структурних типів.

Актуальність дисертаційної роботи Данкевича Р.В. полягає у встановленні фазових рівноваг у потрійних системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при

600°C, визначенні кристалічної структури тернарних сполук і твердих розчинів, що дає можливість з'ясувати особливості хімічної взаємодії компонентів у цих системах, а також сприяє прогнозу взаємодії у споріднених системах, синтезу нових сполук з метою подальшої розробки функціональних матеріалів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України 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» (0121U109766). Здобувач проводив такі експериментальні дослідження: синтез зразків, рентгенофазовий, рентгеноспектральний і рентгеноструктурний аналізи, побудова ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем, виявлення існування бінарних і тернарних сполук, а також твердих розчинів, встановлення протяжності твердих розчинів та областей гомогенності тернарних сполук, визначення параметрів кристалічної структури тернарних фаз.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше побудовано ізотермічні перерізи чотирьох діаграм стану систем  $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$  при 600°C у повних концентраційних інтервалах і визначено кристалічні структури сполук, що утворюються у цих системах. Виявлено утворення чотирьох неперервних рядів твердих розчинів між бінарними сполуками зі структурою типу  $Mn_5Si_3$  у системах  $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$  та одного неперервного ряду твердих розчинів між бінарними сполуками зі структурою типу  $Sm_5Ge_4$  у системі  $Gd-Ge-Sn$ , а також визначено протяжність 18 обмежених твердих розчинів. Встановлено утворення дев'яти тернарних сполук (4 станіди і 5 антимонідів), для чотирьох з яких визначено області гомогенності. Рентгенівським дифракційним методом порошку визначено параметри структури усіх тернарних фаз. Виконане експериментальне дослідження дозволило описати особливості взаємодії компонентів у потрійних системах  $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$  при 600°C, вивести кристалохімічні закономірності тернарних сполук, встановити взаємозв'язок між хімічним складом і кристалічною структурою інтерметалідів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Особливості хімічної взаємодії компонентів і кристалохімічні закономірності, виявлені при дослідженні систем  $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$  (600°C), дають можливість прогнозувати характер взаємодії компонентів, ймовірність утворення сполук та їхню кристалічну

структуру у досі недосліджених споріднених системах. Результати роботи можна використати для ідентифікації фаз при розробці нових матеріалів, і як довідковий матеріал для фахівців у галузі неорганічної хімії, кристалохімії та матеріалознавства. Побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану систем  $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$  внесені в базу даних ASM Alloy Phase Diagram Database (США, Швейцарія, Японія), масиви рентгенівських дифракційних даних і параметри кристалічних структур тернарних сполук поповнили бази даних Міжнародного центру дифракційних даних (ICDD, США) і Pearson's Crystal Data (США, Швейцарія).

**Структура, зміст та основні результати дисертаційної роботи.** Дисертаційна робота Данкевича Р.В. складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел і додатку. Дисертація викладена на 164 сторінках (з них 4 сторінки додатку), містить 45 таблиць та 63 рисунки. Список використаних літературних джерел налічує 150 назв.

Анотація відображає основний зміст дисертаційної роботи та не містить положень чи ідей, що не наведені в основному тексті.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання дисертаційного дослідження, вказано об'єкт, предмет і методи дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Крім цього зазначено зв'язок роботи з науковими програмами та тематикою науково-дослідних робіт кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, особистий внесок здобувача у виконання експериментальної та теоретичної частин досліджень, апробацію отриманих результатів та загальну кількість публікацій.

У **першому розділі** наведено літературні відомості про компоненти (Gd, Si, Ge, Sn, Sb), діаграми стану подвійних систем  $Gd-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ ,  $\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ , що обмежують досліджувані потрійні, ізотермічні перерізи споріднених систем  $Ce-\{Si,Ge\}-\{Sn,Bi\}$ ,  $\{Y,Ce,Dy\}-Si-Sb$  та  $\{Y,Ce,Gd\}-Ge-Sb$  (система  $Gd-Ge-Sb$  при  $500^\circ C$ ), що побудовані в повному концентраційному інтервалі, узагальнено та систематизовано інформацію про параметри кристалічної структури тернарних сполук у системах  $P3M-Si-Ge$  та  $P3M-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb,Bi\}$ . На підставі аналізу літературних даних зроблено припущення щодо характеру взаємодії компонентів та особливостей кристалічної структури сполук у досліджуваних системах  $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ .

У **другому розділі** описано методику виконання експериментальних досліджень (синтез зразків, мікроструктурний аналіз, рентгенівський фазовий, спектральний і структурний аналізи) та проведення розрахунків, вказано

використане наукове обладнання та його характеристики, а також зазначено фахове програмне забезпечення для обробки одержаних результатів.

У **третьому розділі** подано основні наукові результати дисертаційної роботи. У графічному вигляді представлено ізотермічні перерізи діаграм стану систем  $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$  при  $600^{\circ}C$  у повних концентраційних інтервалах та зміну параметрів елементарної комірки в межах існування неперервних рядів твердих розчинів  $Gd_5Si_{3-0}Sn_{0-3}$ ,  $Gd_5Ge_{3-0}Sn_{0-3}$ ,  $Gd_5Si_{3-0}Sb_{0-3}$ ,  $Gd_5Ge_{3-0}Sb_{0-3}$  та  $Gd_5Ge_{4-0}Sn_{0-4}$ . Для низки зразків проведено енергодисперсійний рентгеноспектральний аналіз, подано зображення поверхонь шліфів зразків з детальною інтерпретацією отриманих даних. Наведено результати визначення параметрів кристалічних структур (деталі експерименту, кристалографічні характеристики, міжатомні віддалі, проєкції елементарних комірок та координаційні многогранники атомів) усіх синтезованих тернарних сполук.

У **четвертому розділі** обговорено отримані результати, проаналізовано фазові рівноваги та кристалічні структури сполук у потрійних системах  $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$  та проведено порівняння зі спорідненими потрійними системами з іншими РЗМ. За результатами виведено кристалохімічні закономірності тернарних сполук зокрема щодо координаційного оточення та впорядкування атомів у структурах. Встановлено, що структури сполук є представниками серій лінійних неоднорідних структур, побудованих зрощенням фрагментів простих структурних типів  $AlB_2$ ,  $CaF_2$  та  $Po$ .

У **висновках** узагальнено основні результати дисертаційного дослідження, які підкреслюють наукову новизну роботи. Висновки чітко сформульовані та обґрунтовані в тексті дисертації.

У **додатку** наведено список публікацій та відомості про апробацію основних результатів дослідження здобувача за темою дисертаційної роботи.

**Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, результатів та висновків, сформульованих в роботі.** Здобувач здійснив ґрунтовний аналіз літературних відомостей за тематикою дослідження та детально описав сучасний стан проблеми дослідження. Експериментальні результати, отримані здобувачем та винесені на захист, відповідають меті та завданням дисертаційної роботи, а їхня достовірність не викликає сумнівів. Сформульовані наукові положення та висновки, що є результатом проведеного експериментального дослідження та коректної інтерпретації, є добре обґрунтованими.

Експериментальну частину роботи проведено з використанням взаємодоповнюючих методів наукового дослідження та сучасного наукового обладнання (автоматичний дифрактометр STOE Stadi P, електронні мікроскопи Tescan Vega 3 LMU з енергодисперсійним рентгенівським аналізатором Oxford Instruments Aztec ONE, оснащеним детектором X-Max<sup>N</sup>20 та PEMMA-102-02 з

енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР, рентгенівський флуоресцентний аналізатор ElvaX Pro), а обробку експериментальних даних виконано за допомогою фахових комп'ютерних програм, зокрема STOE WinXPow, FOX, FullProf Suite, що вказує на достовірність отриманих результатів.

Основні результати дисертаційного дослідження опубліковано у фахових наукових виданнях, представлено на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, обговорено на наукових семінарах кафедри неорганічної хімії та щорічних звітних наукових конференціях Львівського національного університету імені Івана Франка, що також підтверджує їхню достовірність.

**Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях.** Основні наукові результати дисертаційної роботи Данкевича Р.В. опубліковані у п'яти наукових статтях (одна стаття в міжнародному виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus, з квантилем Q3), а також у тезах семи доповідей на конференціях, з них чотири міжнародних. Публікації повністю відображають основний зміст дисертаційної роботи.

**Відомості про дотримання академічної доброчесності.** У дисертаційній роботі «Системи Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук» і наукових публікаціях Данкевича Р.В. не виявлено академічного плагіату, самоплагіату, фальсифікації чи інших порушень академічної доброчесності. Для всіх публікацій у співавторстві зазначено особистий внесок здобувача.

#### **Зауваження та побажання до змісту та оформлення дисертації:**

1. Відсутнє обґрунтування вибору з родини рідкісноземельних елементів гадолінію, як одного із компонентів потрійних систем, досліджуваних у дисертаційній роботі.
2. Синтезовані зразки досліджено рентгенівським фазовим, спектральним і структурним аналізами. Параметри кристалічної структури тернарних сполук і твердих розчинів визначено рентгенівським дифракційним методом порошку Чи були спроби отримати монокристали для уточнення структур, зокрема складних, з частковим неупорядкуванням атомів?
3. Різноманіття структурних типів, до яких належать структури сполук систем РЗМ–{Si,Ge}–{Sn,Sb,Bi}, є широким. Серед них відносно багато оригінальних (власних) структурних типів. Для більшості з них характерні нестехіометричні склади, причому вони значно відрізняються для ізоструктурних сполук:  $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$  (структурний тип  $Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$ ),  $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$  ( $ScCo_{0,25}Si_{1,75}$ ),  $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$  ( $Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$ ),

$Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$  ( $Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$ ). Які, на Вашу думку, фактори спричиняють таку нестехіометрію?

4. За винятком неперервних рядів твердих розчинів зі структурою типу  $Mn_5Si_3$  та однієї тернарної сполуки зі структурою типу  $Hf_5CuSn_3$ , які мають гексагональну симетрію, всі інші тернарні сполуки характеризуються ромбічною сингонією. Більше того, один із параметрів ромбічної (псевдо тетрагональної) елементарної комірки в 2-8 разів більший від двох інших параметрів. Чим можна пояснити саме таку особливість кристалічної структури сполук досліджених систем?
5. У роботі детально проаналізовано кристалічні структури сполук, розглянуто їх як зрощення фрагментів простих структурних типів  $AlB_2$ ,  $CaF_2$  та  $Po$ . Окремі фрагменти є у вигляді сіток, які утворюють атоми одного  $p$ -елемента, тобто реалізуються гомоатомні зв'язки, що можуть вказувати на поліаніоновалентні сполуки. Чи здійснювали розрахунок концентрації валентних електронів для синтезованих сполук?
6. У роботі синтезовано достатньо однофазних зразків, для яких можна було би здійснити вимірювання фізичних властивостей, зокрема для зразків з високим вмістом  $Gd$ . Дослідження властивостей не зазначено в темі дисертаційної роботи, однак, які з них можуть бути предметом подальших досліджень?

Наведені зауваження і побажання не стосуються достовірності наукових положень, результатів та висновків, приведених у роботі і не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

**Висновок щодо відповідності роботи встановленим вимогам.** Дисертаційна робота Данкевича Романа Васильовича «Системи  $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ : фазові рівноваги та кристалічна структура сполук», подана на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія», є завершеним науковим дослідженням, спрямованим на встановлення хімічної взаємодії гадолінію із кремнієм чи германієм та оловом чи стибієм, побудову ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем, визначення кристалічної структури та областей гомогенності тернарних сполук і твердих розчинів на основі бінарних сполук, проведення кристалохімічного аналізу досліджених структур і виведення відповідних закономірностей.

Робота містить низку нових, актуальних і достовірних результатів, оформлена українською мовою з використанням фахової наукової термінології та дотриманням логічної послідовності викладення. У дисертаційній роботі та наукових публікаціях здобувача не виявлено порушень академічної доброчесності.

Вважаю, що за актуальністю, новизною, практичною цінністю, обсягом експериментальних результатів, обґрунтованістю висновків, дисертаційна робота Данкевича Романа Васильовича «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» (з наступними змінами) та «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 № 44 від 12.01.2022 р. (із змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України № 341 від 21.03.2022 р. та № 502 від 19.05.2023 р.), а її автор, Данкевич Роман Васильович, заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Рецензент:

кандидат хімічних наук, доцент,  
доцентка кафедри неорганічної хімії  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка

Світлана ПУКАС