

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

Вивчення багатокомпонентних систем, зокрема побудова фазових рівноваг, визначення особливостей кристалічної структури виявлених фаз, встановлення розчинності компонентів один в одному та областей гомогенності проміжних фаз є основою для розуміння залежності між складом, умовами синтезу, структурою та властивостями речовин, що дозволить розробляти матеріали для практичного застосування. При пошуку нових функціональних матеріалів особливий інтерес викликають сполуки металічних систем, які включають рідкісноземельні, перехідні метали та *p*- або *s*-елементи. Сполуки гадолінію та *p*-елементів складу Gd_5M_4 ($M = Si, Ge, Sn, Sb$) є потенційною основою для створення матеріалів з магнетокалоричними властивостями. Гадоліній і його сполуки використовують у нейтронографії та у ядерній промисловості, зокрема для екранування та поглинання нейтронів в аварійних системах відключення ядерних реакторів, а напівпровідникові матеріали на основі Si і Ge є незамінними в галузі мікроелектроніки. Тому, актуальність тематики дисертаційної роботи Данкевича Р. В., присвяченої дослідженню взаємодії гадолінію з *p*-елементами (Si, Ge, Sn, Sb), визначенню областей гомогенності, кристалічної структури проміжних інтерметалічних фаз, здійсненню їхнього кристалохімічного аналізу, не викликає сумнівів.

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, зокрема за держбюджетними темами: “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення”, номер державної реєстрації 0118U003609 та “Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення вискоефективних матеріалів”, номер державної реєстрації 0121U109766. Здобувач виконував експериментальні дослідження, що включали синтез сплавів, рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналізи, енергодисперсійну

рентгенівську спектроскопію, побудову діаграм фазових рівноваг потрійних систем, встановлення існування тернарних сполук, визначення утворення твердих розчинів та їхніх областей гомогенності, кристалографічних параметрів тернарних фаз.

Наукова новизна одержаних результатів

За результатами виконання дисертаційної роботи Данкевича Р.В. вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ при $600^{\circ}C$ у повному інтервалі концентрацій. Встановлено утворення п'яти неперервних рядів твердих розчинів між ізоструктурними бінарними сполуками та 18 обмежених твердих розчинів заміщення на основі бінарних інтерметалідів. Визначено межі протяжності твердих розчинів і області гомогенності тернарних сполук. У досліджених системах при $600^{\circ}C$ виявлено існування 9 тернарних сполук (4 станіди і 5 антимонідів), для яких рентгенівським дифракційним методом полікристалу досліджено кристалічну структуру. За результатами виконаного експериментального дослідження встановлено особливості взаємодії компонентів у потрійних системах $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$, проведено аналіз впливу *p*-елементів на характер фазових рівноваг та порівняння досліджених систем з діаграмами стану споріднених систем. Виведено кристалохімічні закономірності тернарних інтерметалідів гадолінію і двох *p*-елементів 14 і 15 груп періодичної системи, визначено взаємозв'язок кристалічної структури і хімічного складу тернарних сполук, які утворюються у досліджених системах.

Практичне значення одержаних результатів

Експериментальні результати дисертаційної роботи Данкевича Р.В. щодо параметрів синтезу, характеру взаємодії компонентів у системах $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$, структурних характеристик проміжних фаз, що утворюються в цих системах, є важливими для неорганічного матеріалознавства та дозволяють прогнозувати взаємодію компонентів у споріднених системах з метою пошуку та розробки нових функціональних матеріалів. Отримані відомості про діаграми фазових рівноваг досліджених систем за вибраної температури, кристалічні структури сполук і їхні кристалохімічні особливості використовують під час викладання низки фахових навчальних дисциплін для студентів хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. Побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану будуть 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 (4 сполуки) і Pearson's Crystal Data, США, Швейцарія (4 сполуки).

Структура, зміст та основні результати дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Данкевича Р.В. викладена на 164 сторінках друкованого тексту (з них 4 сторінки додатку), і складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел, містить 45 таблиць та 63 рисунки. Список використаних літературних джерел нараховує 150 найменувань.

У **вступі** обґрунтовано вибір теми дослідження, її актуальність, сформульовано мету і завдання дисертаційної роботи, зазначено об'єкт, предмет та методи дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувача, показано зв'язок роботи з науковими темами, вказано кількість публікацій та апробацію результатів дослідження.

У **першому розділі** приведено літературні відомості про вихідні компоненти, подвійні системи Gd–{Si, Ge, Sn}, {Si, Ge}–{Sn, Sb}, наведено відповідні діаграми стану та кристалографічні параметри бінарних сполук, а також представлено аналіз споріднених потрійних систем PЗМ–Si–Ge, PЗМ–{Si, Ge}–Sn, PЗМ–{Si, Ge}–{Sb, Bi}. Здійснено аналіз та систематизацію літературних відомостей.

У **другому розділі** описано вихідні матеріали, методи синтезу та дослідження зразків, використані у роботі.

У **третьому розділі** дисертації приведені отримані результати дослідження: ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} при 600°C у повному інтервалі концентрацій, кристалічні структури тернарних сполук і неперервних рядів твердих розчинів $Gd_5Si_{3-x}Sn_x$, $Gd_5Ge_{3-x}Sn_x$, $Gd_5Si_{3-x}Sb_x$, $Gd_5Ge_{3-x}Sb_x$ зі структурою типу Mn_5Si_3 і $Gd_5Ge_{4-x}Sn_x$ (структурний тип Sm_5Ge_4), визначені межі існування обмежених твердих розчинів на основі бінарних сполук систем Gd–Sn, Gd–Ge, Gd–Sb, Gd–Si.

У **четвертому розділі** проведено обговорення результатів експерименту, проаналізовано фазові рівноваги та кристалічні структури сполук, які утворюються в потрійних системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, особливості взаємодії компонентів у системах PЗМ–{Si,Ge}–{Sn,Sb,Bi}, розглянуто кристалохімічні закономірності досліджених сполук та гомологічні серії структур на основі структурних типів AlB_2 , CaF_2 , Po.

У висновках дисертації наведено основні результати, які висвітлюють наукову новизну виконаного експериментального дослідження.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, результатів та висновків, сформульованих в роботі

Під час виконання роботи здобувач Данкевич Р.В. провів ґрунтовний аналіз літературних відомостей та сучасного стану проблеми за тематикою досліджень, здійснив порівняльний аналіз отриманих результатів з літературними відомостями. Результати, отримані в ході виконання дисертаційної роботи, повністю відповідають меті та завданням дисертації. Наукові положення, експериментальні результати та коректно сформульовані висновки, які представлені у відповідних розділах дисертаційної роботи, є добре обґрунтованими.

Достовірність отриманих експериментальних результатів та відповідних висновків, які наведені у дисертації, ґрунтується на використанні низки різноманітних методів наукових досліджень, сучасного обладнання та фахового програмного забезпечення.

Основні наукові результати дисертаційної роботи 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 підтверджує їхню достовірність.

Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях

Основні наукові результати дисертаційної роботи Данкевича Р.В. опубліковані у 5 наукових статтях (1 стаття в міжнародному виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus), а також у тезах 7 доповідей на міжнародних і вітчизняних наукових конференціях. Публікації 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” та наукових публікаціях Данкевича Р.В. відсутні порушення академічної доброчесності.

Зауваження та побажання до змісту та оформлення дисертації

1. У Розділі 1 “Огляд літератури” приведено детальний опис окремих елементів, які є компонентами досліджуваних систем. На мою думку, це недоцільно, варто було б обмежитись таблицею з узагальненими фізико-хімічними характеристиками компонентів.
2. У Розділі 1 “Огляд літератури” варто було б привести літературне посилання про дослідження діаграми стану системи Gd–Sn в області високого вмісту Sn, в якому зазначено як температури плавлення сполук Gd_3Sn_7 , $GdSn_{2,75}$, так і поліморфізм сполуки $GdSn_3$.
3. У розділі 2 “Методика експерименту” зазначено про використання методу рентгенофлуоресцентної спектроскопії, проте вказано тільки назву приладу. Варто було б розширити опис використаного методу, як це зроблено для інших методів дослідження. При описі результатів експерименту відсутні дані рентгенофлуоресцентного аналізу зразків, використання якого зазначено в розділі 2 “Методика експерименту”.
4. У розділі 2 “Методика експерименту” варто було б обґрунтувати з якою метою і для зразків яких систем використовували тривалість гомогенізуючого відпалювання впродовж двох місяців.
5. В дисертаційній роботі при описі синтезу зразків систем Gd–{Si,Ge}–Sb не пояснено, яким чином визначали надлишок Sb (3 %) (стор. 62) і чи доцільно було використовувати такий надлишок для сплавів з високим вмістом стибію.
6. Система Gd–Si–Sn (ст. 70). Протяжність твердого розчину на основі бінарної сполуки Gd_5Si_4 становить більше 20 ат.%. Варто було б привести зміну параметрів елементарної комірки в межах твердого розчину.

Наведені зауваження і побажання не є суттєвими, 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 вивчення фізико-хімічної взаємодії компонентів у потрійних системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, визначення кристалічної структури та

встановлення областей гомогенності тернарних фаз, проведення їхнього кристалохімічного аналізу, встановленню взаємозв'язку між хімічним складом і кристалічною структурою тернарних інтерметалідів у досліджених системах. Робота оформлена українською мовою з використанням фахової наукової термінології, матеріал подано в логічній послідовності. Робота містить низку нових, актуальних та достовірних результатів. У роботі та наукових публікаціях немає порушень академічної доброчесності.

Вважаю, що за актуальністю, новизною та обсягом експериментальних результатів 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 в галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”.

Рецензент:

кандидат хімічних наук, старший дослідник,
провідний науковий співробітник
кафедри неорганічної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка

Любов РОМАКА