

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертацію

Марискевича Данила Тарасовича

“Системи $\{Zr, Hf\} - Al - M$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$):

фазові рівноваги та кристалічні структури сполук”,

подану на здобуття ступеня доктора філософії

з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”

Актуальність тематики дослідження

Важливим завданням у галузі неорганічної хімії, хімії твердого тіла та матеріалознавства є синтез та дослідження складу, структури та властивостей нових багатокомпонентних сполук, в тому числі інтерметалідів, що складають основу для пошуку та розробки сучасних функціональних та конструкційних матеріалів з керованими властивостями.

Сполуки і сплави з цирконієм та гафнієм є важливими для ядерної енергетики, оскільки володіють низкою конструкційних властивостей: високою жароміцністю, малим коефіцієнтом розширення металів, корозійною стійкістю у агресивних середовищах. Легкі конструкції на основі алюмінію забезпечують підвищення міцності та зниження ваги виробів, тому традиційно знаходять застосування у різних галузях машинобудування. Властивості силіцію, германію, стануму і стибію передбачають їх використання у якості легуючих добавок для підвищення техніко-експлуатаційних характеристик матеріалів, а також для створення на їх основі напівпровідникових пристроїв. Тому дисертаційна робота Марискевича Д. Т., присвячена дослідженню взаємодії цирконію і гафнію з алюмінієм та *p*-елементами (Si, Ge, Sn, Sb), встановленню меж розчинності третього компонента у бінарних сполуках та областей гомогенності тернарних фаз, визначенню параметрів кристалічної структури синтезованих сполук та здійсненню їхнього кристалохімічного аналізу є, безумовно, актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами

Дисертаційна робота є частиною систематичних досліджень, які проводяться на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка і виконана у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних науково-дослідних тем: “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення”, номер державної реєстрації 0118U003609, “Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів”, номер державної реєстрації 0121U109766, “Нові інтерметаліди: синтез, хімічний і структурний тюнінг для забезпечення високої енергоефективності”, номер державної реєстрації 0121U107937. Усі проєкти фінансовані Міністерством освіти і науки України та були виконані на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Частина експериментальних досліджень було здійснено здобувачем в Університеті Яна Длугоша (м. Ченстохова, Польща) під час наукового стажування в рамках програми Польського національного агентства з питань академічного обміну NAWA.

Наукова новизна одержаних результатів

За результатами виконання дисертаційної роботи Марискевича Д. Т. вперше визначено фазові рівноваги і побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\{Zr, Hf\}$ -Al- M ($M = Si, Ge, Sn, Sb$) за 600 °C у повних концентраційних інтервалах. Встановлено області гомогенності тернарних сполук і межі твердих розчинів на основі бінарних сполук; знайдено два неперервні ряди твердих розчинів між бінарними сполуками, 21 обмежений твердий розчин заміщення і один твердий розчин включення на основі бінарних інтерметалідів. Встановлено утворення 29 тернарних сполук (5 силіцидів, 9 германідів, 6 станідів і 9 антимонідів), 22 з яких — нові. Для всіх тернарних сполук визначено параметри кристалічних структур. Рентгенівськими

дифракційними методами монокристалу та порошку розшифровано кристалічну структуру двох нових структурних типів – $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ і $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$.

На основі результатів експериментальних досліджень встановлено особливості взаємодії компонентів у потрійних системах $\{Zr, Hf\}$ -Al- $\{Si, Ge, Sn, Sb\}$, здійснено їхній порівняльний аналіз між собою та із раніше дослідженими спорідненими системами як по *d*-елементах 4 (Ti) і 5 (Nb, Ta) груп, так і аналогу алюмінію (Ga); виведено кристалохімічні закономірності тернарних сполук; встановлено взаємозв'язок між хімічним складом і кристалічною структурою тернарних фаз у досліджених системах.

Практичне значення одержаних результатів

Результати дисертаційної роботи Марискевича Д. Т. дають можливість прогнозувати взаємодію компонентів в інших, ще не досліджених системах за участю *d*-металів, алюмінію та *p*-елементів 14 і 15 груп періодичної системи, а також здійснювати ідентифікацію фаз з невідомою структурою під час розробки нових матеріалів на їх основі. Отримані експериментальні дані про ізотермічні перерізи діаграм стану і кристалохімічні особливості структур тернарних сполук використовують під час викладання фахових навчальних дисциплін для бакалаврів та магістрів 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). Кристалографічні параметри та масиви дифракційних даних тернарних сполук поповнили бази даних Pearson's Crystal Data, США, Швейцарія (8 сполук) і Міжнародного центру дифракційних даних ICDD, США (9 сполук).

Структура, зміст та основні результати дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Марискевича Д. Т. викладена на 177 сторінках

друкованого тексту і включає анотації українською та англійською мовами, вступ, чотири розділи (в тому числі 49 таблиць та 78 рисунків), висновки, перелік використаної та опрацьованої літератури (155 найменувань) та додаток, який містить список наукових публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів даної роботи.

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** наведено дані про вихідні компоненти досліджуваних систем, літературні відомості про діаграми стану подвійних систем {Zr, Hf}–{Al, Si, Ge, Sn, Sb} та Al–{Si, Ge, Sn, Sb}, що обмежують досліджувані потрійні системи, та найбільш споріднені потрійні системи {Ti, Zr, Hf}–Al–{Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi}, {Ti, Zr, Hf}–Ga–{Si, Ge, Sn, Sb} і {Nb, Ta}–Al–{Si, Ge, Sn, Sb}, а також кристалографічні характеристики сполук, що в них утворюються. На основі аналізу та систематизації літературних відомостей висунуто припущення про можливий характер взаємодії компонентів у системах {Zr, Hf}–Al–{Si, Ge, Sn, Sb}.

У **другому розділі** приведено чистоту вихідних матеріалів, методи синтезу та дослідження зразків, використані у роботі, а також методологію кристалохімічного аналізу структур бінарних та тернарних сполук.

У **третьому розділі** дисертації приведені отримані результати експериментального дослідження: ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем {Zr, Hf}–Al–{Si, Ge, Sn, Sb} при 600°C у повному концентраційному інтервалі, кристалічні структури тернарних германідів $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ і $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$, які є першими представниками нових структурних типів, сполук стехіометричних складів $TAl_{3-x}M_x$ ($T = Zr, Hf; M = Si, Ge, Sn, Sb$) із структурами типів $TiAl_3$ і $UCuAl_2$, T_2AlSb_3 ($T = Zr, Hf$), які належать до структурного типу

Zr_2CuSb_3 , фаз T_5AlM_3 ($T = Zr, Hf; M = Ge, Sn, Sb$) зі структурою типу Hf_5CuSn_3 , сполук $Hf_5Al_{3-x}M_x$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$) зі структурою типу Mn_5Si_3 та сполук $Zr_5Al_{3-x}M_x$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$) і $Hf_5Al_{3-x}M_x$ ($M = Sn, Sb$) зі структурою типу Nb_5SiSn_2 .

Загалом, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану при $600^\circ C$ в повному концентраційному інтервалі для восьми потрійних систем, встановлено області гомогенності тернарних сполук і межі твердих розчинів на основі бінарних сполук; знайдено два неперервні ряди твердих розчинів між бінарними сполуками, 21 обмежений твердий розчин заміщення і один твердий розчин включення на основі бінарних інтерметалідів. Встановлено утворення 29 тернарних сполук (5 силіцидів, 9 германідів, 6 станідів і 9 антимонідів), 22 з яких виявлено та досліджено вперше. Для всіх тернарних сполук кристалічна структура досліджена повністю.

В четвертому розділі проведено обговорення результатів експерименту. Проаналізовано характер взаємодії компонентів у досліджених потрійних системах $\{Zr, Hf\}-Al-M$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$) та у споріднених системах $Ti-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$, $\{Nb, Ta\}-Al-Si$, $\{Ti, Zr\}-Ga-Si$ і $Hf-Ga-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$, для яких побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану; встановлено взаємозв'язок між хімічним складом і кристалічною структурою тернарних фаз у досліджених системах, виведено загальні кристалохімічні закономірності для них та встановлено взаємозв'язок з відомими структурними типами ІМС.

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

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

Під час виконання роботи Марискевичем Д.Т. проведено ґрунтовний аналіз літературних відомостей та сучасного стану проблеми за тематикою досліджень, здійснено порівняльний аналіз отриманих результатів з даними літературних джерел. Експериментальні 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 результатів та відповідних висновків, представлених у роботі, забезпечена використанням комплексу сучасних методів та інструментарію наукових досліджень, а також загально визнаного 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

За матеріалами дисертаційної роботи здобувача опубліковано 5 статей у фахових наукових виданнях, у т. ч. 2 – у міжнародних, що входять до наукометричної бази даних Scopus, та представлено тези 9 доповідей на наукових конференціях, з них 5 – на міжнародних. Публікації відображають основний зміст дисертаційної роботи.

Відомості про дотримання академічної доброчесності

У дисертаційній роботі “Системи $\{Zr, Hf\}-Al-M$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$): фазові рівноваги та кристалічні структури сполук” та наукових публікаціях Марискевича Д. Т. відсутні порушення академічної доброчесності.

Зауваження та побажання до змісту та оформлення дисертаційної роботи

1. У частині розділу 2 “Методика експерименту”, де автор описує синтез зразків та результати їх термічної обробки, варто було б сказати про стабільність литих чи відпалених сплавів до дії навколишнього середовища.
2. Кристалічна структура тернарних сполук $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ та $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$ досліджена методом монокристала. В тексті дисертації не деталізовано способу синтезу монокристалів для них. Чи були вони отримані безпосередньо після гомогенізуючого відпалу попередньо синтезованих сплавів чи була застосована певна методика їх синтезу? Також з тексту роботи не зрозуміло чи проводились спроби синтезу монокристалів для тернарних сполук інших стехіометричних складів у досліджених системах.
3. Спосіб представлення дифрактограм бажає бути кращим. Особливо це стосується багатофазних зразків (Рис.3.28, Рис.3.32, Рис.3.37), де розділити окремі фази чи ідентифікувати їх відбиття практично неможливо.
4. Аналіз результатів дослідження шліфів сплавів методом ЕДРС у роботі практично відсутній. Фотографії шліфів низки сплавів (Рис. 3.20, Рис. 3.23, Рис. 3.27, та ін.) отримані методом скануючої електронної мікроскопії приведені без розшифровки і пояснення їх якісного та кількісного складу.
5. Згідно результатів уточнення кристалічної структури сполуки Hf_2AlSb_3 , координаційними многогранниками атомів Sb1 є 17-вершинники (Рис. 3.26, Табл. 3.18). На основі яких міркувань автор приписує таке велике значення КЧ для цих атомів. Які мотиви включення атомів Al, Sb1 та Sb2 в координаційну сферу цього поліедра, адже $\delta(Sb1-Sb1) = 3,855 \text{ \AA}$, що становить близько 36 % збільшення до суми радіусів стибію.
6. Щодо інтерпретації типу кристалічної структури тернарної сполуки $Zr_{11}Al_{3,24}Ge_{6,66}$. На ст. 104 у назві розділу 3.2.4, на ст. 23, 158 – це новий структурний тип, на ст. 105, ст.137 (табл. 4.1) – структурний тип $Ho_{11}Ge_{10}$. Варто притримуватися одного твердження. Щодо приналежності цієї сполуки до нового типу ІМС. На мою думку, це є одна з структур перерозподілу до структурного типу $Ho_{11}Ge_{10}$, їх є 5 і вона є найбільш

розвпорядкованою серед них. Хоча слід відмітити що структура є порахована добре і так само добре описана.

7. У роботі є один цікавий момент на який автор на мою думку приділив недостатньо уваги. Є лише констатація факту, що бінарні силіциди і германіди розчиняють алюміній з утворенням твердих розчинів заміщення, а в той же час силіцій та германій не розчиняється в бінарних алюмінідах. Чому так? Можливо автору слід було проаналізувати вплив розмірного фактору чи фактору електронегативності цих *p*-елементів.
8. У досліджених системах є ряд зразків, які за результатами рентгенофазового аналізу є однофазними і цікаво було б поміряти їх фізичні (особливо електричні) властивості.
9. Для кращого розуміння та пояснення особливостей кристалічної структури сполук та природи хімічного зв'язку в них розрахунок електронної структури був би дуже доречним.

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 Марискевича Данила Тарасовича “Системи {Zr, Hf}-Al-M (M = Si, Ge, Sn, Sb): фазові рівноваги та кристалічні структури сполук”, подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”, є завершеним науковим дослідженням, спрямованим на вивчення взаємодії компонентів у потрійних системах {Zr, Hf}-Al-{Si, Ge, Sn, Sb} та побудові ізотермічних перерізів діаграм стану при 600°C, проведенню порівняльного аналізу досліджених систем між собою та зі спорідненими потрійними системами, визначенню кристалічної структури сполук, які в них утворюються, виведенню їхніх кристалохімічних закономірностей та встановленню взаємозв'язків з відомими типами ІМС. Фундаментальне значення отриманих результатів слугуватиме

науковому пошуку нових перспективних матеріалів на їх основі. 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 та теоретичних узагальнень, їхньою достовірністю та обґрунтованістю дисертаційна робота “Системи {Zr, Hf}–Al–M (M = Si, Ge, Sn, Sb): фазові рівноваги та кристалічні структури сполук”, представлена Марискевичем Д. Т., відповідає вимогам наказу МОН України від 12.01.2017 р. № 40 “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 від 12.01.2022 р. № 44 (із змінами від 21.03.2022 р. № 341 та від 19.05.2023 р. № 502), а її автор, Марискевич Данило Тарасович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”.

Рецензент:

кандидат хімічних наук, доцент,

доцент кафедри неорганічної хімії

Львівського національного університету

імені Івана Франка

Василь ЗАРЕМБА