

## РІШЕННЯ СПЕЦІАЛІЗОВАНОЇ ВЧЕНОЇ РАДИ ПРО ПРИСУДЖЕННЯ СТУПЕНЯ ДОКТОРА ФІЛОСОФІЇ

Спеціалізована вчена рада ДФ 35.051.163 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів, ухвалила рішення про присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія» на підставі прилюдного захисту дисертації «Системи Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук» 19 березня 2024 року.

**Данкевич Роман Васильович**, 13.11.1994 року народження, громадянин України, освіта повна вища. У 2018 році закінчив хімічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка, здобув ступінь магістра за спеціальністю «Хімія» та отримав кваліфікацію «Магістр хімії. Викладач хімії».

Навчався в аспірантурі на кафедрі неорганічної хімії у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, форма навчання очна (денна) з 09.2018 р. по 09.2022 р.

Дисертацію виконано на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів.

*Науковий керівник:* **Токайчук Ярослав Олексійович**, кандидат хімічних наук, старший дослідник, старший науковий співробітник кафедри неорганічної хімії, Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів.

Здобувач має 12 наукових публікацій за темою дисертації, з них 0 статей у періодичних наукових виданнях інших держав, 5 статей у наукових фахових виданнях України, 0 монографій:

1. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya. The ternary system Gd–Ge–Sb at 600°C. *Chem. Met. Alloys* **2022**, 15 (1/2), 12–16.
2. **Данкевич, Р.**; Токайчук, Я.; Гладисhevський, Р. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи Gd–Si–Sb при 600°C. *Вісник Львів. ун-ту. Серія хім.* **2023**, 64, 51–63.
3. **Dankevych, R.**; Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. The ternary system Gd–Ge–Sn. *Vopr. Khim. Khim. Technol.* **2023**, 23 (5), 14–23 (**Scopus, Q3**).

У дискусії взяли участь голова і члени спеціалізованої вченої ради та присутні на захисті фахівці:

**1. Дмитрів Григорій Степанович**, доктор хімічних наук, доцент, декан хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, зауваження:

1. У трьох досліджених системах, Gd–Si–Sn, Gd–Ge–Sn і Gd–Ge–Sb, областях, багатих на Sn чи Sb, при 600°C присутня рідка фаза. Варто було б детальніше пояснити, яким чином було визначено концентраційні межі існування цих фаз і встановлено фазові рівноваги з ними?

2. Потребує пояснення зміна параметрів елементарної комірки в межах існування неперервних твердих розчинів зі структурою типу  $Mn_5Si_3$  (рис. 3.4, 3.8б, 3.13 і 3.18): чому для фаз з оловом, при заміні атомів Si чи Ge на атоми Sn параметр комірки  $c$  збільшується, а для фаз зі стибієм, при заміні атомів Si чи Ge на атоми Sb параметр комірки  $c$  зменшується? Причому, параметр  $a$  та об'єм  $V$  гексагональної комірки в усіх випадках збільшуються.

**2. Барчій Ігор Євгенович**, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. На ізотермічних перерізах (рис. 3.2, 3.6, 3.11, 3.16) слід було окрім концентраційного складу, вказати фазовий склад досліджуваних сплавів (наприклад, білий кружок  $\circ$  – однофазний, сірий  $\circ$  – двофазний, чорний  $\bullet$  – трифазний), що робить їх більш інформативними при аналізі фазових рівноваг у досліджуваних системах.

2. У меті роботи (стор. 19), на мою думку, слід було замість «встановлення особливостей хімічної взаємодії компонентів» написати «фізико-хімічної взаємодії», так як досліджували зміну фазового складу сплавів систем в залежності від концентрації компонентів за сталої температури.

3. Температура поліморфного перетворення  $\alpha Gd_3Ge_5 \leftrightarrow \beta Gd_3Ge_5$  (рис. 1.2, стор. 28) становить  $\sim 600^\circ C$ , яка співпадає з температурою побудови ізотермічних перерізів трикомпонентних систем Gd–Ge–Sn, Gd–Ge–Sb, що може ускладнювати вивчення фазових рівноваг в околі сполуки  $Gd_3Ge_5$ .

4. Дисертант стверджує, що «бінарний силіцид  $Gd_5Si_4$  розчиняє 21,3 ат.% Sn» (стор. 72). З ізотермічного перерізу системи Gd–Si–Sn при 600°C (рис. 3.3) ми бачимо, що бінарний силіцид  $Gd_5Si_4$  обмежено розчиняє бінарний станід  $Gd_5Sn_4$  з утворенням твердих розчинів заміщення (в структурі сполук Si на Sn). Також це стосується інших твердих розчинів на основі бінарних сполук, які обмежено розчиняють не елементарні вихідні компоненти, а складні бінарні сполуки.



5. На стор. 91 вказується, що при дослідженні кристалічної структури тернарної сполуки  $Gd_2Ge_{2.91}Sn_{0.80}$  у зразку  $Gd_{34.5}Ge_{51.5}Sn_{14}$  містилися сліди елементарного Sn. Звідки береться елементарний Sn, якщо на ізотермічному переріз системи Gd–Ge–Sn (рис. 3.7) він відокремлений фазовими полями на основі проміжної тернарної фази 2?

6. У роботі зустрічаються певні неточності: склад індивідуальної фази  $Gd_5Si_{0.8(2)}Sb_{2.2(2)}$  (табл. 3.6, стор. 84) не відповідає області існування сполуки змінного складу  $Gd_5Si_{1.7-1.0}Sb_{2.3-3.0}$  (рис. 3.12, стор. 81); на мою думку є досить незвичним представлення деяких сполук, наприклад, вказується, що «У системі Gd–Ge–Sn при  $600^\circ C$  існує три тернарні сполуки:  $Gd_2Ge_{3.84}Sn_{0.92}$ ,  $GdGe_{0.85-0.75}Sn_{1.15-1.25}$  та  $Gd_2Ge_{2.91}Sn_{0.80}$ » (стор.77). Склад сполуки  $Gd_2Ge_{3.84}Sn_{0.92}$  відповідає кристалохімічному запису, а більш коректним є запис  $Gd_{29}Ge_{53}Sn_{18}$ , запис сполуки змінного складу  $GdGe_{0.85-0.75}Sn_{1.15-1.25}$  (математично виходить індекс при Sn -0,1) слід записати у вигляді  $GdGe_xSn_y$  ( $x = 0,85 \div 0,75$ ,  $y = 1,15 \div 1,25$ ); не на всіх рисунках де наведені координаційні многогранники вказано яким кольором представлені атоми у структурі сполук; у п. 1 висновків вказується на існування 10 тернарних сполук у потрійних системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, а їх є 9.

**3. Гулай Любомир Дмитрович**, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України, надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. В роботі [83] методом монокристалу досліджено кристалічну структуру сполук  $Gd_5Si_{0.71}Sn_3$  і  $Gd_5Si_{1.11}Sn_{2.52}$  (структурний тип  $Ti_5Ga_4$  чи  $Hf_5CuSn_3$ ). В дисертаційній роботі методом полікристалу виявлено існування сполуки  $Gd_5Si_{0.62}Sn_3$  (структурний тип  $Hf_5CuSn_3$ ), склад якої є дуже близьким до дослідженої в роботі [83]  $Gd_5Si_{0.71}Sn_3$ . В дисертаційній роботі немає жодної згадки про іншого представника цього структурного типу  $Gd_5Si_{1.11}Sn_{2.52}$ , в структурі якої має місце як включення атомів Si в октаедри (положення 2b) так і заміщення атомів Sn атомами Si (положення 6g). В дисертаційній роботі потрібно було б прокоментувати це.

2. В системі Gd–Ge–Sn також не виключено існування сполуки  $Gd_5Ge_xSn_3$  (структурний тип  $Hf_5CuSn_3$ ). З рис. 3.6 видно, що така можливість не перевірялася, так як зразки відповідного складу не виготовлялися.

3. На рисунках зі складами зразків (рис. 3.2, 3.6, 3.11, 3.16) доцільно навести не лише їхній склад, а також показати їх як одно-, дво- та трифазні. Фазовий склад всіх зразків також можна навести у вигляді окремої таблиці.

4. В системі Gd–Si–Sb в межах області гомогенності фази 2 синтезовано лише один зразок. Потрібно уточнити, як визначались межі області гомогенності.

5. Для сполуки  $Gd_5Si_{0.62}Sn_3$  (таблиця 3.28) символ Пірсона  $hP18$  (в таблиці наведено  $hP36$ ) і кількість формульних одиниць  $Z$  рівна 2 (в таблиці наведено 4).

6. В підписі до рис. 3.36 вказано склад  $Gd_{58}Si_7Sb_{35}$ , хоча мова іде про сполуку  $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ .

**4. Пукас Світлана Ярославівна**, кандидат хімічних наук, доцент, доцентка кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, надала позитивну рецензію із зауваженнями:

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 складки, 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?



**5. Ромака Любов Петрівна**, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, провідна наукова співробітниця кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, надала позитивну рецензію із зауваженнями:

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.

*Загальна оцінка роботи і висновок.* Дисертація Данкевича Романа Васильовича на тему «СИСТЕМИ Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ 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 ( $600^\circ\text{C}$ ), визначено параметри кристалічної структури тернарних сполук, здійснено їхній кристалохімічний аналіз, проаналізовано закономірності утворення тернарних сполук у досліджених системах, виведено загальні кристалохімічні закономірності.

Основні результати роботи відображено у 5 наукових статтях, 1 з яких опублікована у науковому виданні, включеному до міжнародної наукометричної бази даних Scopus (належать до третього (Q3) квантилю 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.

За кількістю і рівнем публікацій, апробацією на наукових конференціях дисертація **«СИСТЕМИ Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: ФАЗОВІ РІВНОВАГИ ТА КРИСТАЛІЧНІ СТРУКТУРИ СПОЛУК»** відповідає вимогам наказу Міністерства освіти і науки України України № 40 від 12.01.2017 року «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року № 44, із змінами), а її автор, **Данкевич Роман Васильович**, заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Результати відкритого голосування:

«За» – 5<sup>а</sup> п'ять членів ради,

«Проти» – жодна членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування спеціалізована вчена рада ДФ 35.051.163 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів, присуджує **Данкевичу Роману Васильовичу** ступінь доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Голова спеціалізованої  
вченої ради  
ДФ 35.051.163

Григорій ДМИТРІВ

