

РІШЕННЯ СПЕЦІАЛІЗОВАНОЇ ВЧЕНОЇ РАДИ ПРО ПРИСУДЖЕННЯ СТУПЕНЯ ДОКТОРА ФІЛОСОФІЇ

Спеціалізована вчена рада ДФ 35.051.139 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 {Zr,Hf}-Al-M (M = Si, Ge, Sn, Sb): фазові рівноваги та кристалічна структура сполук» 5 лютого 2024 року.

Марискевич Данило Тарасович, 25.07.1996 року народження, громадянин України, освіта повна вища. У 2017 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 в Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, форма навчання очна (денна) з 09.2019 р. по 09.2023 р.

Працює молодшим науковим співробітником на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка з 09.2023 р. до цього часу.

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

Науковий керівник: **Гладишевський Роман Євгенович**, академік Національної академії наук України, доктор хімічних наук, професор, проректор з наукової роботи Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів.

Здобувач має 14 наукових публікацій за темою дисертації, з них 2 статті у міжнародних виданнях, які індексуються в міжнародних наукометричних базах Scopus та WoS,, 3 статті у наукових фахових виданнях України:

1. **Maryshevych, D.;** Tokaychuk, Ya.; Gladyshevskii, R. Structural evolution in the systems $TAl_{3-x}Ge_x$ (T = Zr, Hf). *Solid State Phenom.* 2019, 289, 71–76. (**Scopus, Q4**).
2. **Maryshevych, D.;** Tokaychuk, Ya.; Akselrud, L.; Gladyshevskii, R. The structure type $ZrAl_{0.23}Ge_{1.77}$. *Phys. Chem. Solid State* 2023, 24 (3), 448–452. (**Scopus, Q3**).

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

1. **Василечко Леонід Орестович**, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету «Львівська

політехніка» Міністерства освіти і науки України, надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. На мою думку, деякі деталі структурного уточнення, зокрема параметри профілю U, V, W, та параметри асиметрії, можна було б і не наводити у таблицях, оскільки у загальному випадку вони слугують лише підгоночними параметрами, а без детального аналізу їх кутових залежностей та впливу інструментального фактору вони не несуть жодної інформації про атомну чи реальну структуру матеріалу. Натомість у низці таблиць та на рисунках відсутня дійсно потрібна інформація, зокрема вміст різних фаз у двохфазних зразках $Zr_{25}Al_{62.5}Ge_{12.5}$ та $Hf_{25}Al_{60}Ge_{15}$ (Рис. 3.19, Таб. 3.7).
2. На мою думку, повторно синтезувати усі бінарні сполуки у лімітуючих бінарних системах не було потреби, оскільки вони давно і достатньо повно досліджені у літературі. Натомість значно більше уваги варто було б приділити одержанню фазово чистих зразків нових тернарних інтерметалічних сполук. Відтак, доволі дискусійною є правомірність побудови деяких фазових рівноваг у випадках, коли ту чи іншу фазу ідентифікували за двох- чи навіть трьох-фазними зразками. Автору варто було б все-таки спробувати проекспериментувати із різними умовами синтезу для одержання однофазних продуктів, особливо коли йдеться про потенційні функціональні матеріали. Цікаво, скільки однофазних зразків було отримано серед 29 синтезованих тернарних інтерметалідів?
3. Для твердих розчинів $Hf_2Al_{1-x}Si_x$ та $Hf_2Al_{1-x}Ge_x$, крім параметрів елементарної комірки, приведених на Рис. 3.5 та 3.10, варто було б детально проаналізувати концентраційні залежності інших структурних параметрів, зокрема міжатомних віддалей. Можливо, це б пролило більше світла на причини негативного відхилення від правила Vegarda, що спостерігається у цих системах.
4. Цікавим є спостереження автором двох ізоструктурних тернарних сполук на ізоконцентрах 62.5 ат. % Zr в системах Zr-Al-Sn та Zr-Al-Sb. Однак варто було б більш детально проаналізувати природу та причини явища такого фазового розшарування.
5. Наприкінці Розділу 1 у висновках із огляду літератури автор прогнозує, що «порівняння досліджених систем з іншими системами, ... дасть змогу виявити закономірності взаємодії компонентів і у подальшому спрогнозувати практичне застосування нових фаз». На жаль, я не знайшов у дисертації серйозних спроб такого прогнозування саме для нових фаз. Натомість для подальшого дослідження властивостей з метою практичного застосування автор рекомендує бінарні сполуки $ZrAl_3$ і $HfAl_3$ (с. 140), хоча обидва алюмініди уже давно знайшли практичне застосування у різних галузях.
6. Деякі пункти висновків із дисертації надто переобтяжені формулами та символами, тому вони важко сприймаються.
7. Хоча в цілому робота написана хорошою мовою, в ній зустрічаються окремі неточності (напр., Al^{4+} у Таб. 1.1) та помилки друку (с. 56, 60, 70, 112, 131, 145). У німецькій мові всі іменники пишуться із великої літери (це стосується назв

німецькомовних публікацій зі списку літератури).

2. Сабов Мар'ян Юрійович, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної хімії Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. Для наочності бажано було склади сплавів представляти не на окремих рисунках, а безпосередньо на ізотермічних перерізах потрійних систем, вказавши їхній фазовий склад.
2. Чим обумовлений вибір температури відпалу 600°C , адже при попередніх досліджень системи Zr-Al-Si та споріднених систем використовувався інший температурний режим?
3. Не зовсім зрозуміло, яким чином визначалася протяжність областей розчинності алюмінію у бінарних сполуках (до прикладу 7, 5.5, 2.5, 13.5 ат. %, тощо), якщо судячи по рисункам із складами експериментальних сплавів, вони розташовані на ізоконцентрах Al від 5 ат.% із кроком 5/10 ат.%.
4. Структури, що реалізуються у системах $\{\text{Zr,Hf}\}-\text{Al}-\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$ на ізоконцентрах 25 ат.% Zr і Hf при 600°C належать до кубічних найщільніших упаковок, для яких перевищення ідеальної (74.05 %) компактності неможливе. Враховуючи прецизійність структурних досліджень представлених у дисертаційній роботі, причиною перевищення можуть бути менші значення реальних атомних об'ємів від розрахованих.
5. Незрозуміла причина виділення одним кольором на діаграмах ізотермічного перерізу полів під лініями, що з'єднують граничні склади твердих розчинів на основі бінарних сполук систем $\{\text{Zr,Hf}\}-\{\text{Si,Ge,Sn,Sb}\}$, оскільки мова йде про відмінні за фазовим складом поля.

3. Заремба Василь Іванович, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, надав позитивну рецензію із зауваженнями:

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 $\text{ZrAl}_{0.23}\text{Ge}_{1.77}$ та $\text{Zr}_{11}\text{Al}_{3.34}\text{Ge}_{6.66}$ 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 $\delta(\text{Sb1-Sb1}) = 3,855 \text{ \AA}$, що становить близько 36 % збільшення до суми радіусів стибію.
6. Щодо інтерпретації типу кристалічної структури тернарної сполуки $\text{Zr}_{11}\text{Al}_{3,24}\text{Ge}_{6,66}$. 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 $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$. Варто притримуватися одного твердження. Щодо приналежності цієї сполуки до нового типу ІМС. На мою думку, це є одна з структур перерозподілу до структурного типу $\text{Ho}_{11}\text{Ge}_{10}$, 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.

4. Коник Марія Богданівна, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, надала позитивну рецензію із зауваженнями:

1. У розділі 2, присвяченому методиці експерименту, дублюється опис одного із методів контролю складів синтезованих зразків, а саме метод рентгенофлюоресцентної спектроскопії за допомогою лабораторного аналізатора ElvaX Pro (у 2.1.2 і у 2.1.3). Однак, у результатах експериментальних

досліджень не наведено прикладів застосування рентгенофлюоресцентної спектроскопії, як методу контролю складів синтезованих зразків.

2. В експериментальній частині роботи дещо обмежено наведено результати локального рентгеноспектрального аналізу. В основному вони стосуються підтвердження складів тернарних сполук. Чи проводились підтвердження складів синтезованих зразків у межах двофазних і трифазних полів?
3. Спостерігаються розбіжності у результатах рентгенівської дифракції та ЕДРС аналізу щодо фазового складу окремих зразків. Для прикладу, на стор. 89 (рис. 3.19) наведено дифрактограми зразків $Zr_{25}Al_{62.5}Ge_{12.5}$ (а) і $Hf_{25}Al_{60}Ge_{15}$ (б), які ілюструють присутність додаткової фази, тоді як на зображеннях поверхонь шліфів цих же зразків (рис. 3.20) ідентифіковано лише основну фазу. Дані табл. 3.7, які містять деталі експерименту і кристалографічні характеристики для відповідних тернарних сполук $ZrAl_{2.52}Ge_{0.48}$ і $HfAl_{2.40}Ge_{0.60}$, також не враховують додаткової фази. Подібні запитання виникають при порівнянні рис. 3.28 і 3.27 та рис. 3.37 і 3.38.
4. Кристалічну структуру двох синтезованих інтерметалідів визначено рентгенівським дифракційним методом монокристалу. Чи проводили уточнення параметрів структури цих сполук за даними рентгенівської порошкової дифракції для підтвердження стабільності сполук при температурі дослідження у масивних зразках?
5. При аналізі міжатомних відстаней у структурах окремих сполук (стор. 112, 116) найкоротші відстані описуються як такі, що вказують на “сильну взаємодію”. Бажано конкретизувати вид взаємодії.
6. У висновках варто зазначити перспективні напрямки дослідження окремих фізичних властивостей. У розділі 4, присвяченому обговоренню результатів проведеного дослідження, є приклад такого прогнозування щодо бінарних алюмінідів $ZrAl_3$ і $HfAl_3$, а також тернарних сполук зі структурою типу $TiAl_3$ (або надструктури $UCuAl_2$), структури яких належать до найщільніших упаковок атомів. Зазначається, що їх можна рекомендувати для подальшого дослідження механічних властивостей, з метою створення конструкційних матеріалів із покращеними характеристиками.
7. Фізичні та хімічні властивості інтерметалідів залежать як від особливостей кристалічної структури, так і від природи хімічного зв'язку. Який тип хімічного зв'язку переважає у досліджених сполуках і які рекомендації щодо практичного застосування можна окреслити?

5. Котур Богдан Ярославович, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, дав позитивну оцінку, наголосив на тому, що дисертаційна робота є актуальною, як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору, представлені результати інтерпретовані на належному науковому рівні, є достовірними і обґрунтованими. Результати дослідження

опубліковано у міжнародних виданнях, які індексуються науково-метричними базами Scopus і WoS, в українських фахових журналах, пройшла апробацію на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, зауваження:

1. Як пояснити утворення при 700 °С у системі Zr-Si-Al протяжних твердих розчинів заміщення менших за розмірами атомів силіцію на більші атоми алюмінію на основі бінарних сполук $ZrSi_2$, $ZrSi$ та Zr_5Si_4 і відсутність подібних твердих розчинів заміщення на основі бінарних сполук системи Zr-Al?
2. В обґрунтуванні вибору теми дослідження здобувач зазначив, що отримані ним результати роботи "...буде використано для прогнозування взаємодії в інших металічних системах за участю перехідних *d*-металів і *p*-елементів 13-15 груп періодичної системи елементів, а також для синтезу нових сполук з метою розробки функціональних матеріалів". Прошу детальніше представити, які конкретно прогностичні висновки і передбачення зроблено в дисертації.

Загальна оцінка роботи і висновок. Дисертація **Марискевича Данила Тарасовича** на тему **«СИСТЕМИ {Zr,Hf}-Al-M (M = 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 {Zr,Hf}-Al-{Si,Ge,Sn,Sb}, побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем (600°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, 2 з яких опубліковано у наукових виданнях, включених до міжнародної наукометричної бази даних Scopus (належать до третього (Q3) та четвертого (Q4) квантилів відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank), а також у тезах 9 доповідей на конференціях (5 міжнародних) Публікації повною мірою відображають основний зміст і наукові результати дисертаційної роботи.

За кількістю і рівнем публікацій, апробацією на наукових конференціях дисертація **«СИСТЕМИ {Zr,Hf}-Al-M (M = 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, **Марискевич Данило Тарасович**, заслугове присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

«За» – 5 (ч'яґб) членів ради,

Результати відкритого голосування:

«Проти» – — членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування спеціалізована вчена рада ДФ 35.051.139 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, м. Львів, присуджує **Марискевичу Данилу Тарасовичу** ступінь доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Голова спеціалізованої
вченої ради
ДФ 35.051.139



Богдан КОТУР

