

ВІДГУК

офіційного опонента, завідувача кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет», доктора хімічних наук, професора Барчія Ігоря Євгеновича на дисертаційну роботу Данкевича Романа Васильовича на тему «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 теми дисертації.

Одним із основних напрямків неорганічного матеріалознавства є пошук та одержання функціональних матеріалів з комплексом необхідних фізико-хімічних та електрофізичних властивостей для потреб електронної техніки. В останні роки значна увага приділяється інтерметалічним сполукам на основі *d*-металів, які володіють високою термічною та корозійною стійкістю, міцністю, пластичністю, що робить їх перспективними для практичного використання. Залучення до їх складу *p*-елементів IVA-VA груп періодичної системи сприяє розширенню класу нових матеріалів з надзвичайно цікавими функціональними властивостями.

Науковою основою цілеспрямованого вибору раціональних складів для одержання нових матеріалів з передбачуваними властивостями для практичного застосування в якості магнітних, термоелектричних і напівпровідникових матеріалів слугують вивчення характеру взаємодії компонентів у потрійних системах $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ щодо визначення складу та умов формування проміжних бінарних та тернарних сполук, встановлення концентраційних меж існування твердих розчинів на їх основі, виявлення взаємозв'язку між кристалічною будовою, природою хімічного зв'язку. Все це засвідчує, що дисертаційна робота Данкевича Романа Васильовича на тему «Системи $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук» є *актуальною*, має вагоме як *теоретичне*, так і *практичне* значення.

Дисертаційна робота виконано у відповідності до держбюджетних тем кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка: «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (номер державної реєстрації 0118U003609, 2018-2020 рр.), «Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів» (номер державної реєстрації 0121U109766, 2021-2023 рр.), що також засвідчує її актуальність.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Серед основних результатів дисертаційній роботі Данкевича Р.В., які визначають її **новизну**, можна відмітити:

- Вперше вивчено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану чотирьох трикомпонентних систем Gd–Si–Sn, Gd–Ge–Sn, Gd–Si–Sb, Gd–Ge–Sb при 600°C у повних концентраційних інтервалах. Встановлено існування дев'яти проміжних тернарних сполук, склади яких знаходяться у відносно невеликому концентраційному інтервалі 27-58 ат.% Gd.

- Вперше у системах Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} виявлено утворення неперервних рядів твердих розчинів $Gd_5Si_{3-x}Sn_x$, $Gd_5Ge_{3-x}Sn_x$, $Gd_5Si_{3-x}Sb_x$, $Gd_5Ge_{3-x}Sb_x$ ($x = 0-3$) (структурний тип Mn_5Si_3) та $Gd_5Ge_{4-x}Sn_x$ ($x = 0-4$) (структурний тип Sm_5Ge_4).

- Показано, що в досліджуваних системах формуються обмежені ряди твердих розчинів заміщення із значною областю гомогенності на основі бінарних сполук Gd_5Si_4 (розчиняє 21,3 ат.% Sn), $Gd_{11}Ge_{10}$ (розчиняє 6 ат.% Sn), Gd_5Si_4 (розчиняє 5 ат.% Sb), Gd_3Sb_4 (розчиняє 11,5 ат.% Si), $Gd_{11}Ge_{10}$ і Gd_5Ge_4 (розчиняють 6 і 10 ат.% Sb), $GdSb$ і Gd_4Sb_3 (розчиняють 6 і 28 ат.% Ge).

- Вперше у спорідненій системі La–Ge–Bi синтезовано одну нову тернарну сполуку кристалохімічного складу $La_2Ge_{3,03}Bi_{0,81}$.

- Для всіх вперше виявлених тернарних сполук методом полікристалу визначено кристалохімічні параметри: для сполук кристалохімічних складів $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ (Hf_5CuSn_3 , $hP18$, $P6_3/mcm$, $a = 9,0672(8)$, $c = 6,5773(5)$ Å), $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$ ($Nd_2Ge_{3,55}Sn_{1,24}$, $oS40$, $Cmcm$, $a = 4,0434(6)$, $b = 35,284(6)$, $c = 4,1724(6)$ Å), $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$ ($Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$, $oS32$, $Cmcm$, $a = 4,0445(6)$, $b = 30,473(5)$, $c = 4,1694(6)$ Å), $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$ ($Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$, $oI46$, $Immm$, $a = 4,1420(4)$, $b = 10,4411(9)$, $c = 26,228(2)$ Å), $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ ($Gd_2Ge_{3,38}Bi_{0,42}$, $oS32$, $Cmcm$, $a = 4,0198(2)$, $b = 30,3729(18)$, $c = 4,1340(2)$ Å), $La_2Ge_{3,031(18)}Bi_{0,812(6)}$ ($Pr_2Ge_{3,26}Bi_{0,62}$, $oS36$, $Cmcm$, $a = 4,2289(3)$, $b = 31,915(2)$, $c = 4,4379(3)$ Å); для сполук змінного складу $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$ ($ScCo_{0,25}Si_{1,75}$, $oS12$, $Cmcm$, $a = 4,3035(4)-4,3206(4)$, $b = 16,4433(14)-16,4824(15)$, $c = 4,0961(4)-4,1270(4)$ Å), $Gd_5Si_{2,8-2,3}Sb_{1,2-1,7}$ (Sm_5Ge_4 , $oP36$, $Pnma$, $a = 7,863(4)$, $b = 15,070(9)$, $c = 7,894(4)$ Å для складу $Gd_5Si_{2,3}Sb_{1,7}$), $Gd_5Si_{1,7-1,0}Sb_{2,3-3,0}$ (Eu_5As_4 , $oP36$, $Cmce$, $a = 15,205(8)$, $b = 7,913(5)$, $c = 7,959(4)$ Å для складу $Gd_5Si_{1,7}Sb_{2,3}$), $Gd_5Ge_{1,8-0,9}Sb_{2,2-3,1}$ (Eu_5As_4 , $oS36$, $Cmce$, $a = 12,241(7)$, $b = 8,025(3)$, $c = 8,039(3)$ Å для складу $Gd_5Ge_{0,9}Sb_{3,1}$).

- Показано, що кристалічні структури восьми тернарних сполук систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} належать до ромбічної сингонії (атоми найменшого розміру Si/Ge характеризуються координаційними многогранниками у вигляді тригональних призм), сполука $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ належить до гексагональної сингонії (атоми найменшого розміру Si/Ge) характеризуються координаційними многогранниками у вигляді октаєдрів).

З практичної точки зору, одержані результати з встановлення характеру фізико-хімічної взаємодії в системах $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$, синтезу нових інтерметалічних сполук та твердих розчинів на їх основі, визначення кристалічної будови розширюють фундаментальні знання в галузі неорганічної хімії щодо особливостей взаємодії компонентів в системах за участю перехідних *d*-металів та *p*-елементів IVA-VA груп, і слугують науковою основою для пошуку перспективних матеріалів з прогнозованими властивостями для потреб електронної техніки. Наведений у роботі аналіз фазових рівноваг у досліджуваних багатокомпонентних системах та зміни кристалохімічних параметрів проміжних складних сполук дають можливість прогнозувати характер фізико-хімічної взаємодії в споріднених системах, є цінним в якості довідникового матеріалу для фахівців в галузі неорганічного матеріалознавства, а також може бути використаний під час викладання фахових навчальних дисциплін для студентів хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. Діаграми стану потрійних систем $Gd-\{Si,Ge\}-\{Sn,Sb\}$ будуть внесені в базу даних ASM Alloy Phase Diagram Database (США, Швейцарія, Японія). Масиви рентгенівських дифракційних даних і параметри кристалічних структур тернарних сполук внесено в бази даних Міжнародного центру дифракційних даних ICDD, США (4 сполуки) і Pearson's Crystal Data, США, Швейцарія (4 сполуки).

Достовірність отриманих у роботі нових даних, їх новизна і наукова вагомість не викликають сумнівів і підтверджуються проведеними автором багаточисельними дослідженнями, результати яких мають високу відтворюваність, застосуванням сучасних методів наукових досліджень при одержанні і обробці даних, співставленням отриманих результатів з наявними у науковій періодиці.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Порівняння висновків, одержаних на основі результатів, здобутих різними сучасними методами досліджень, а також порівняння з результатами інших наукових дослідницьких груп для інтерметалідів за участю *d*- та *p*-металів, забезпечує об'єктивність і збалансованість проведеного аналізу і зроблених на його основі висновків. Поставлене в дисертаційній роботі наукове завдання виконано повністю, інтерпретація результатів проведена на високому науковому рівні, що вказує на оволодіння Данкевичем Р.В. методологією наукової діяльності.

Оцінка змісту дисертації, завершеності та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота Данкевича Р.В. є завершеною науковою працею в межах поставлених задач, відповідає освітньо-науковому

рівню зі спеціальності 102 Хімія. Одержані наукові результати засвідчують особистий внесок здобувача у науковий напрям 102 Хімія.

Дисертаційна робота Данкевича Р.В. є результатом самостійних досліджень, не містить елементів фальсифікації, компіляції, плагіату, запозичень та цитувань без відповідного посилання на першоджерело і відповідає вимогам академічної доброчесності.

Мова та стиль викладення результатів.

Дисертаційна робота складає дуже приємне враження, добре оформлена, містить наочні ілюстрації. Викладення матеріалу є послідовним, логічним, супроводжується обґрунтованими висновками.

Дисертація складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, 4-х розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатку. Загальний обсяг дисертації складає 164 сторінки (з них 4 сторінки додатку), містить 63 рисунки та 45 таблиць. Список літературних посилань містить 150 найменувань.

У *вступі* до дисертації представлена інформація щодо актуальності тематики наукового дослідження, мета, завдання, об'єкт та предмет дослідження, основні пункти, які визначають наукову новизну та практичну значимість роботи. У вступі також вказано зв'язок роботи з науковими програмами, темами, проектами, що виконувалися в університеті, охарактеризовано особистий внесок здобувача, вказано основні публікації за темою дослідження та наукові конференції, на яких пройшли апробацію результати досліджень.

У *першому розділі* проаналізовано літературні відомості щодо характеру фізико-хімічної взаємодії компонентів та описано діаграми стану подвійних систем $Gd-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$, $Si-\{Sn, Sb\}$, $Ge-\{Sn, Sb\}$ та споріднених із досліджуваними потрійних систем $P3M-Si-Ge$, $P3M-\{Si, Ge\}-Sn$, $P3M-\{Si, Ge\}-\{Sb, Bi\}$, представлені кристалохімічні дані бінарних та тернарних сполук, що в них утворюються, зроблено припущення щодо характеру взаємодії у системах $Gd-\{Si, Ge\}-\{Sn, Sb\}$.

Другий розділ присвячено огляду способів синтезу бінарних і тернарних сплавів, сполук, твердих розчинів на їх основі шляхом спікання вихідних елементарних компонентів високої чистоти в електродуговій печі з подальшим гомогенізуючим відпалом за $600^{\circ}C$; експериментальних методів досліджень, які були використані при виконанні дисертаційної роботи: рентгенівського фазового аналізу для встановлення фазових рівноваг у досліджуваних системах; локального аналізу зразків методами рентгенівської спектроскопії для встановлення якісного та кількісного складу; рентгеноструктурного аналізу (метод полікристалу) для дослідження кристалічних структур сполук та твердих розчинів. Дослідження проводили на сучасних експериментальних

установках, таких як дифрактометри ДРОН-2.0М (Fe $K\alpha$ проміння) та STOE Stadi P (Cu $K\alpha_1$ проміння), скануючі електронні мікроскопи PEMMA-102-02 з спектрометром ЕДАР і Tescan Vega 3 LMU з детектором Oxford Instruments SDD X-Max^N20. При обробці результатів широко застосовували програмно-розрахункові комплекси Powder Cell, STOE WinXPow, FullProf Suite, WinCSD. Все це засвідчує високу **достовірність** одержаних результатів.

У **третьому розділі** наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у чотирьох потрійних системах Gd–Si–Sn, Gd–Ge–Sn, Gd–Si–Sb, Gd–Ge–Sb, побудовано їх ізотермічні перерізи 600°C. Показано, що вони характеризуються утворенням 9 тернарних сполук – 4 у системах за участю стануму, 5 у системах за участю стибію. У досліджених системах утворюються неперервні ряди твердих розчинів $Gd_5Si_{3-x}Sn_x$, $Gd_5Ge_{3-x}Sn_x$, $Gd_5Si_{3-x}Sb_x$, $Gd_5Ge_{3-x}Sb_x$ ($x = 0-3$) (структурний тип Mn_5Si_3) та $Gd_5Ge_{4-x}Sn_x$ ($x = 0-4$) (структурний тип Sm_5Ge_4). Також у кожній із систем формуються граничні тверді розчини на основі бінарних гадоліній вмісних сполук.

Визначено кристалічну структуру тернарних сполук $Gd_2Ge_{2,91}Sn_{0,80}$, $Gd_2Ge_{3,28}Sb_{0,65}$ і $La_2Ge_{3,03}Bi_{0,81}$, $Gd_2Ge_{3,84}Sn_{0,92}$, $Gd_6Ge_{4,3}Sb_{11,7}$, $Gd_5Si_{0,62}Sn_3$ та твердих розчинів $GdGe_{0,85-0,75}Sn_{1,15-1,25}$, $Gd_5(M_{1-x}Sb_x)_4$ ($M = Si, Ge$).

У **четвертому розділі** наведено обговорення результатів експерименту, дано порівняльну характеристику досліджених багатокомпонентних систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb} між собою та спорідненими РЗМ–{Si,Ge}–{Sn,Sb,Bi}, вказано на їх подібності та відмінності, розглянуто закономірності кристалічної структури складних тернарних сполук систем Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}, встановлена послідовність реалізації типів структур фаз $Gd_5(M_{1-x}M'_x)_4$, утворення твердих розчинів включення до типу Mn_5Si_3 .

Представлені **висновки** відображають новизну одержаних результатів.

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи.

Наукові результати дисертації висвітлені у 4 фахових наукових публікаціях здобувача, серед яких 1 стаття у виданні, включеного до наукометричної бази даних Scopus (Q3). Результати дисертації пройшли апробацію на 7 наукових фахових конференціях, серед них 4 міжнародні. Представлені в дисертаційній роботі наукові результати повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Данкевича Романа Васильовича справляє враження цілісного дослідження, виконаного на належному науковому рівні. Однак до змісту дисертаційної роботи є певні зауваження та побажання, а саме:

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 ○ – однофазний, сірий ● – двофазний, чорний ● – 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 $\alpha\text{Gd}_3\text{Ge}_5 \leftrightarrow \beta\text{Gd}_3\text{Ge}_5$ (рис.1.2, стор. 28) становить $\sim 600^\circ\text{C}$, 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 $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,91}\text{Sn}_{0,80}$ у зразку $\text{Gd}_{34,5}\text{Ge}_{51,5}\text{Sn}_{14}$ 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 $\text{Gd}_5\text{Si}_{0,8(2)}\text{Sb}_{2,2(2)}$ (табл.3.6, стор.84) не відповідає області існування сполуки змінного складу $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,7-1,0}\text{Sb}_{2,3-3,0}$ (рис.3.12, стор.81); на мою думку є досить незвичним представлення деяких сполук, наприклад, вказується, що «У системі Gd–Ge–Sn при 600°C існує три тернарні сполуки: $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,84}\text{Sn}_{0,92}$, $\text{GdGe}_{0,85-0,75}\text{Sn}_{1,15-1,25}$ та $\text{Gd}_2\text{Ge}_{2,91}\text{Sn}_{0,80}$ » (стор.77). Склад сполуки $\text{Gd}_2\text{Ge}_{3,84}\text{Sn}_{0,92}$ відповідає кристалохімічному запису, а більш коректним є запис $\text{Gd}_{29}\text{Ge}_{53}\text{Sn}_{18}$, запис сполуки змінного складу $\text{GdGe}_{0,85-0,75}\text{Sn}_{1,15-1,25}$ (математично виходить індекс при Sn -0,1) слід записати у вигляді GdGe_xSn_y ($x = 85 \div 0,75$, $y = 1,15 \div 1,25$); 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.

Вважаю, що висловлені зауваження та побажання не є визначальними, носять дискусійний характер і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок про дисертаційну роботу.

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Данкевича Романа Васильовича на тему «Системи Gd–{Si,Ge}–{Sn,Sb}: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.п. 6-9 «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 січня 2022 р. № 44 (із змінами, внесеними згідно з Постановами Кабінету Міністрів України № 341 від 21.03.2022 р. та № 502 від 19.05.2023 р.), а здобувач – Данкевич Роман Васильович – заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент:

Заслужений діяч науки і техніки України,

доктор хімічних наук, професор,

завідувач кафедри неорганічної хімії УжНУ

Ігор БАРЧІЙ