

До разової спеціалізованої ради ДФ35.051.163
Львівського національного університету
імені Івана Франка
м. Львів, вул. Університетська, 1

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу *Данкевича Романа Васильовича* на тему «Системи Gd- {Si, Ge}- {Sn, Sb}: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук», яка представлена на здобуття ступеня доктора філософії (спеціальність 102 – Хімія, галузь знань 10 – Природничі науки)

Дисертаційна робота Данкевича Р. В. присвячена дослідженню взаємодії компонентів у потрійних системах Gd-Si-Sn, Gd-Ge-Sn, Gd-Si-Sb і Gd-Ge-Sb. Здобувачем побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем при 600°C, досліджено кристалічну структур сполук, які в них утворюються, та вивчено їхні кристалохімічні особливості.

1. Актуальність теми дисертаційної роботи та її зв'язок з державними або галузевими науковими програмами, пріоритетними напрямками розвитку науки і техніки. Загальна характеристика роботи.

Інтенсивний розвиток сучасної науки і техніки вимагає пошуку нових функціональних матеріалів з цінними властивостями. Одним з таких шляхів пошуку є систематичне дослідження складних інтерметалічних систем з метою побудови фазових діаграм, дослідження кристалічної структури нових сполук та вивчення їхніх властивостей. Отже, тематика дисертаційної роботи Данкевича Р. В. є актуальною як з теоретичного, так і з практичного аспектів.

Дисертаційна робота Данкевича Р. В. виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка в межах держбюджетних тем: «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (№ державної реєстрації 0118U003609); «Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів» (№ державної реєстрації 0121U109766); Здобувач виконував синтез зразків, їх рентгенофазовий, рентгеноспектральний і рентгеноструктурний аналіз, побудову ізотермічних перерізів діаграм стану систем, дослідження кристалічної структури фаз.

Дисертаційна робота складається із вступу, 4 розділів, висновків, списку використаної літератури, що нараховує 150 джерел, та додатку. Загальний обсяг дисертації становить 164 сторінки.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, визначено мету і завдання дослідження, сформульовано об'єкт та предмет дослідження, зазначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі проведено огляд літератури за тематикою дослідження, детально проаналізовано подвійні системи, які обмежують досліджувані потрійні, а також узагальнено літературні дані по споріднених потрійних системах. На основі аналізу літературних даних зроблено аргументовані висновки.

У другому розділі описано методики отримання та дослідження зразків. Для синтезу сплавів використано високотемпературне електродугове сплавлення. Гомогенізація сплавів проведена шляхом термічного відпалу у вакуумованих кварцових ампулах при 600°C у муфельній печі. Описано методики проведення рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу. Дослідження кристалічної структури фаз проводилось методом полікристалу. Для кількісного та якісного аналізу також використано локальний енергодисперсійний рентгеноспектральний аналіз.

Третій розділ присвячений вивченню взаємодії компонентів у системах Gd-Si-Sn, Gd-Ge-Sn, Gd-Si-Sb і Gd-Ge-Sb. Проаналізовано бінарні сполуки систем Gd-{Si, Ge, Sn, Sb}. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем при 600°C . Виявлено існування 10 тернарних сполук та досліджено їхню кристалічну структуру.

Четвертий розділ присвячений обговоренню результатів дослідження. Проаналізовано особливості взаємодії компонентів у досліджених системах Gd-{Si, Ge}-{Sn, Sb} та споріднених. Вивчено структурні особливості сполук досліджених систем.

2. Обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації. Наукова новизна одержаних результатів

Дисертаційна робота добре спланована і продумана. Експериментальна частина роботи виконана із використанням сучасного обладнання. Використання широкого спектру експериментальних методів дослідження дозволило отримати достовірні результати. Обробка експериментальних даних виконана з використанням сучасних спеціалізованих комп'ютерних програм. Результати рентгеноструктурних досліджень підтверджуються іншими методами, що підтверджує їхню надійність. Достовірність отриманих результатів підтверджується публікацією у фахових наукових журналах.

У дисертаційній роботі Данкевича Р. В. **вперше**:

- побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем Gd-Si-Sn, Gd-Ge-Sn, Gd-Si-Sb і Gd-Ge-Sb при 600°C,
- встановлено існування і досліджено кристалічну структуру 10 тернарних сполук.
- в досліджених системах встановлено існування і визначено межі декількох неперервних та обмежених твердих розчинів.

3. Повнота викладених основних результатів дисертації у наукових виданнях з урахуванням встановлених вимог, апробація результатів роботи

За результатами дисертаційної роботи опубліковано 5 статей у наукових фахових виданнях, одна з яких у журналі, який індексується міжнародною наукометричною базою даних Scopus (квартиль Q3), та 7 тез доповідей на наукових конференціях національного та міжнародного рівня. Зазначені публікації автора в періодичних виданнях повністю відображають зміст дисертаційної роботи.

4. Значущість висновків здобувача для науки та практики, можливі конкретні шляхи використання результатів досліджень

Дисертаційна робота має як теоретичне, так і практичне значення. Отримані результати є важливими для неорганічної хімії, кристалохімії та матеріалознавства. Відомості про діаграм стану тернарних систем, кристалічну структуру сполук дають змогу спрогнозувати характер взаємодії компонентів та кристалічну структуру сполук у споріднених системах. Отримані результати з дослідження фазових рівноваг та кристалічної структури сполук використовуються під час викладання спеціалізованих курсів для студентів хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. Ізотермічні перерізи діаграми стану досліджених систем поповнили базу даних Alloy Phase Diagram Database. Масиви дифракційних даних і відомості про кристалічну структуру нових сполук поповнили бази даних ICDD та Pearson's Crystal Data.

5. 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.

6. Зауваження, питання та побажання до змісту дисертаційної роботи та її оформлення:

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, оскільки 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 визначали 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 дорівнює 2 (в таблиці наведено 4).

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

Однак вказані зауваження не є значними і не знижують високої наукової цінності дисертаційної роботи Данкевича Романа Васильовича.

7. Загальний висновок по дисертаційній роботі

В цілому, дисертаційна робота Данкевича Р. В. «Системи Gd-{Si, Ge}-{Sn, Sb}: фазові рівноваги та кристалічна структура сполук», яка представлена на здобуття ступеня доктора філософії (спеціальність 102 Хімія, галузь знань 10 Природничі науки) є завершеним та цілісним науковим дослідженням. За актуальністю, науковою новизною, обсягом проведених досліджень, достовірністю отриманих висновків та практичною значимістю дисертаційна робота відповідає вимогам нормативних актів щодо дисертацій, зокрема вимогам Наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» (із змінами, внесеними згідно з Наказом Міністерства освіти і науки України № 759 від 31.05.2019 р.), і «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 січня 2022 року (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 йому ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент,

доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри
неорганічної та фізичної хімії
Волинського національного
університету імені Лесі Українки

Любомир ГУЛАЙ