

До спеціалізованої вченої ради
ДФ 35.051.139
Львівського національного університету
імені Івана Франка
м. Львів, вул. Університетська, 1

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Марискевича Данила Тарасовича «Системи $\{Zr,Hf\}-Al-M$ ($M=Si,Ge,Sn,Sb$): фазові рівноваги, та кристалічна структура сполук», подану на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія»

Актуальність теми дисертаційної роботи

Важливим аспектом створення нових конструкційних та функціональних матеріалів з необхідними параметрами є встановлення взаємозв'язку склад - будова. У зв'язку із цим, фундаментальні дослідження взаємодії компонентів у багатокомпонентних, в тому числі, металічних системах, встановлення фазових рівноваг, параметрів кристалічної структури сполук та їхніх кристалохімічних закономірностей є актуальним завданням неорганічного матеріалознавства. Актуальність результатів дисертаційної роботи також обумовлена наявністю широкого спектру різноманітних властивостей, що проявляють складові компоненти досліджуваних систем ($\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$). Так алюміній характеризується високою теплопровідністю та електропровідністю і є основою великого різноманіття конструкційних матеріалів. Цирконій і гафній як легуючі і модифікуючі композиційні добавки до різних металів і сплавів підвищують міцність, твердість, жаро- та корозійну стійкості. Неорганічні сполуки силіцію та германію широко використовують у електроніці завдяки напівпровідниковим властивостям, а також використовують як легуючі добавки для підвищення експлуатаційних характеристик конструкційних матеріалів. Олово та стибій також володіють високою корозійною стійкістю і їх застосовують як легуючі добавки для підвищення техніко-експлуатаційних характеристик матеріалів і для створення нових термоелектричних, термометричних і напівпровідникових матеріалів. Необхідно зазначити, що встановлення особливостей хімічної взаємодії компонентів, умови утворення та існування фаз і закономірності їхньої кристалічної будови у системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ може бути використано для прогнозування взаємодії в інших металічних системах за участю перехідних d-металів і р-елементів 13-15 груп періодичної системи елементів, а також для синтезу нових сполук у споріднених системах.

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

Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України за держбюджетними темами: “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. Частина експериментальних досліджень було здійснена під час наукового стажування в рамках програми Польського національного агентства з питань академічного обміну NAWA в Університеті Яна Длугоша (м. Ченстохова, Польща).

Наукова новизна отриманих в роботі результатів

Вперше досліджено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи при 600°C діаграм стану систем $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ 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 у системах $Hf_2Si - Hf_2Al$, $Hf_2Ge - Hf_2Al$ та 21 обмежений твердий розчин заміщення на основі бінарних інтерметалідів і один твердий розчин включення на основі Hf_5Sn_3 у системі $Hf-Al-Sn$.

Встановлено утворення 5 силіцидів, 9 германідів, 6 станідів і 9 антимонідів, всього 29 тернарних сполук у потрійних системах, 22 з яких – нові. Визначено параметри кристалічних структур тернарних сполук. Методами монокристалу та порошку розшифровано два нові структурні типи – $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ і $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$.

За результатами експериментальних досліджень встановлено особливості взаємодії у потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$, здійснено їхній порівняльний аналіз між собою та із спорідненими системами.

Практичне значення отриманих результатів

Експериментальні відомості про характер взаємодії компонентів у потрійних системах $\{Zr,Hf\}-Al-\{Si,Ge,Sn,Sb\}$ і кристалічні структури сполук, що утворюються в цих системах, доповнюють відомості щодо особливостей взаємодії у потрійних системах.

Одержані в ході виконання дисертаційної роботи результати можна використати для прогнозування взаємодії компонентів у ще не досліджених системах за участю перехідних d-металів з алюмінієм та р-елементами 14 і 15 груп періодичної системи елементів.

Ізотермічні перерізи діаграм стану і структурні дані тернарних сполук використовують під час викладання фахових навчальних дисциплін для бакалаврів і 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).

Загальна характеристика роботи

Дисертаційна робота Марискевича Д.Т. складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаної літератури та одного додатку. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 177 сторінки, об'єм основного тексту – 144 сторінки, який включає 78 рисунків, 49 таблиці, список використаних джерел містить 155 найменувань. У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання, які необхідно виконати для її досягнення, представлено методи дослідження, показано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, подано інформацію щодо апробації основних результатів роботи та перелік публікацій за матеріалами дослідження. У **першому розділі** наведено літературні відомості щодо елементарних компонентів систем $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$, подвійних систем $\{Zr, Hf\}-\{Al, Si, Ge, Sn, Sb\}$ та $Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$, а також потрійних систем $\{Ti, Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi\}$, $\{Ti, Zr, Hf\}-Ga-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$, $\{Nb, Ta\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$. Зроблено висновки з огляду літератури та обґрунтування вибору об'єктів дослідження. У **другому розділі** представлено характеристику вихідних матеріалів, описано методику приготування і термообробки зразків. Також дано опис обладнання, на якому проводили дифракційний рентгенівський аналіз методом порошку (ДРОН-2.0М та STOE Stadi P) і монокристалу (монокристальний дифрактометр Rigaku AFC7) та локальний рентгеноспектральний аналіз (растровий електронний мікроскоп PEMMA-102-02, оснащений енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР та скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU, оснащений детекторами

вторинних і зворотно розсіяних електронів та енергодисперсійним рентгенівським аналізатором Oxford Instruments Aztec ONE з детектором X-Max^N20. **Розділ третій** містить 2 підрозділи. В першому наведено ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} при 600°C у повних концентраційних інтервалах; побудовані за результатами експериментального дослідження, також встановлено межі розчинності на основі бінарних сполук та виявлено 29 тернарних сполук. У другому підрозділі представлено результати структурних досліджень тернарних сполук. Визначено параметри кристалічних структур тернарних сполук. Методами монокристалу та порошку розшифровано два нові структурні типи – $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ і $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$. Структурні типи, що реалізуються у системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} на ізоконцентраціях 25 ат.% Zr і Hf при 600°C, належать до кубічних найщільніших упаковок атомів, які є впорядкованими похідними структурного типу Cu (*Fm-3m*). У **четвертому розділі** узагальнені дані щодо особливостей взаємодії компонентів у системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} та кристалохімічних закономірностей тернарних фаз досліджуваних систем. За результатами порівняльного аналізу систем між собою встановлено спорідненість систем з тим самим *d*-елементом (Zr чи Hf), а також попарна спорідненість систем з Zr та Hf і однаковим *p*-елементом (Si, Ge, Sn, Sb). Також встановлено, що збільшення вмісту Zr чи Hf у сполуках, а відтак зменшення вмісту *p*-елементів, змінює координаційне оточення атомів *p*-елементів: від кубооктаедричного (25 ат.%) до тригонально-призматичного і тетрагонально-антипризматичного (52,4 ат.%), тригонально-призматичного і октаедричного (55,5 ат.%) і тетрагонально-антипризматичного та ікосаедричного (62,5 ат.%), що вказує на можливість цілеспрямовано змінювати координаційне оточення атомів та її вимірність. У **висновках** узагальнено основні результати, що висвітлюють наукову новизну та практичну значимість дисертаційної роботи.

Ступінь обґрунтування наукових положень, результатів та висновків, їх достовірність і новизна

Основні наукові положення та отримані результати, представлені в дисертації Марискевича Д.Т., достатньо обґрунтовані. В роботі дисертантом за результатами всебічного аналізу літературних даних обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, чітко визначено мету і основні завдання наукового дослідження, об'єкт та предмет дослідження. Поставлені завдання вирішено з використанням сучасного обладнання, що дозволило отримати достовірні

результати, аналіз та інтерпретацію яких здійснено у відповідності загальноприйнятих наукових засад.

Повнота викладу результатів дисертаційної роботи в публікаціях

Зміст дисертаційної роботи Марискевича Д.Т. представлений у 5 статтях у фахових виданнях, у тому числі 2 у міжнародних виданнях, що входять до наукометричної бази даних Scopus. Результати роботи пройшли апробацію на 9 конференціях, з яких 5 – міжнародні. Зважаючи на це, можна стверджувати, що матеріали дисертаційної роботи пройшли широку апробацію, а публікації відображають її основний зміст.

Відомості про дотримання принципів академічної доброчесності

Запозичень масивів тексту без посилань на першоджерела та інших порушень академічної доброчесності у представленій дисертаційній роботі не виявлено.

Зауваження по дисертації

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 {Zr,Hf}–Al–{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 {Zr,Hf}–{Si,Ge,Sn,Sb}, оскільки мова йде про відмінні за фазовим складом поля.

Наведені зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів, не мають принципового характеру і не зменшують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи здобувача.

В цілому, дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Марискевича Данила Тарасовича на тему «Системи $\{Zr,Hf\}-Al-M$ ($M=Si,Ge,Sn,Sb$): фазові рівноваги, та кристалічна структура сполук» є завершеною науковою працею, виконаною на сучасному науково-методичному рівні. Тематика дисертації повністю відповідає заявленій спеціальності. За обсягом дослідження, актуальністю, новизною, достовірністю, науковим та практичним значенням отриманих результатів, змістом та оформленням дисертація повністю відповідає вимогам 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 року № 44 (із змінами, внесеними згідно з постановами Кабінету Міністрів України від 21.03.2022 року № 341 та від 19.05.2023 року № 502), та Вимогам до оформлення дисертації, затвердженим наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 року № 40, а здобувач – Марискевич Данило Тарасович, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент:

кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри неорганічної хімії ДВНЗ
«Ужгородський національний університет»

Мар'ян САБОВ