

До спеціалізованої вченої ради ДФ 35.051.139
у Львівському національному університеті
імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію 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 в галузі знань
10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Роботи, присвячені вивченню складних неорганічних систем, що складаються із компонентів, суттєво відмінних за своїми властивостями, завжди викликали підвищену увагу серед науковців, оскільки їхні результати дають багато цінної інформації як в фундаментальному аспекті, так і з точки зору практичного використання. Одним із шляхів пошуку нових матеріалів, а також цілеспрямованого впливу на функціональні властивості уже існуючих матеріалів є експериментальні дослідження фазових діаграм багатокомпонентних систем, а також встановлення взаємозв'язку між хімічним складом сполук, що в них утворюються та їх атомною будовою. Тому тема дисертаційної роботи Марискевича Данила Тарасовича, присвячена дослідженню фазової та структурної поведінки у потрійних металічних системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, є доволі актуальною. Про актуальність роботи свідчить також те, що вона виконувалась у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України за трьома держбюджетними темами “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення”, “Синтез нових інтерметалічних сполук і кристалохімічний алгоритм створення високоефективних матеріалів”, “Нові інтерметаліди: синтез, хімічний і структурний тюнінг для забезпечення високої енергоефективності”.

Дисертант поставив собі за мету встановити особливості хімічної взаємодії компонентів у потрійних системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} шляхом побудови ізотермічних перерізів діаграм, визначення кристалічної структури одержаних тернарних сполук і виведенням їхніх кристалохімічних закономірностей. І слід зазначити, що провівши достатньо великий обсяг пошукових та експериментальних досліджень, із цим завданням він успішно впорався.

В роботі вперше побудовано ізотермічні перерізи восьми діаграм стану систем {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb}, у яких встановлено утворення 29 тернарних сполук, серед яких 22 нові. Встановлено області гомогенності тернарних інтерметалідів і межі твердих розчинів на основі відомих бінарних сполук, серед яких знайдено два неперервні ряди твердих розчинів заміщення. Серед кристалічних структур нових тернарних ІМС виявлено два нові структурні типи – $ZrAl_{0,23}Ge_{1,77}$ і $Zr_{11}Al_{3,34}Ge_{6,66}$, для яких проведений детальний кристалохімічний аналіз. Досліджено вплив природи компонентів на характер фазових рівноваг у системах {Zr,Hf}–Al–{Si,Ge,Sn,Sb} та споріднених до них, що дає можливість передбачати фазову поведінку у ще не досліджених інтерметалічних системах.

Практичне значення одержаних результатів полягає у тому, що вони можуть бути використані як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі неорганічної хімії, хімії твердого тіла та матеріалознавства. Слід відмітити, що низки результатів уже знайшли своє застосування, оскільки експериментальні дифракційні дані нових синтезованих інтерметалідів та їх структурні характеристики поповнили такі відомі бази даних як *Pearson's Crystal Data*, та *PDF-2* Міжнародного центру дифракційних даних *ICDD*.

Дисертація Марискевича Д.Т. викладена на 177 сторінках (з них 4 сторінки додатку) і складається із з анотації українською та англійською мовами, вступу, 4 розділів, висновків, списку використаної літератури, що нараховує 155 посилань, та додатків.

У **вступі** обґрунтовано вибір теми дослідження та її актуальність, визначені мета та завдання дослідження, показана наукова новизна та практичне значення отриманих результатів, а також відзначений особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** міститься детальний аналіз літературних даних про взаємодію компонентів у подвійних системах, що обмежують досліджувані потрійні системи $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$, а також інформація про діаграми стану та кристалічну структуру відомих сполук у досліджуваних та споріднених потрійних системах за участі перехідних та *p*-елементів. На основі критичного аналізу літературних даних автор робить необхідні узагальнення та передбачення стосовно можливого характеру взаємодії у вибраних для дослідження потрійних системах $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$.

У **другому розділі (Методика експерименту)** детально описуються методи приготування зразків, контролю їх фазового та хімічного складу, а також основні методи, які використовувались для дослідження кристалічної структури сполук. Для фазової та структурної характеристики зразків дисертант використовував традиційні методи рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії.

Основні результати дисертаційної роботи викладені у **розділі 3**. Тут приведені ізотермічні перерізи восьми потрійних систем $\{Zr, Hf\}-Al-\{Si, Ge, Sn, Sb\}$ та кристалографічні характеристики цілої низки подвійних та потрійних інтерметалічних сполук, синтезованих автором. Для усіх досліджених кристалічних структур нових тернарних інтерметалідів приводяться уточнені значення структурних параметрів, міжатомних віддалей, а також графічні проєкції відповідних структур та координаційних многогранників атомів. Особлива увага приділяється новим структурним типам ІМС, що були виявлені серед отриманих тернарних інтерметалідів. Розділ супроводжується необхідними табличними даними та графічними ілюстраціями. Хоча 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 рисунків 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).

У розділі 4 «Обговорення результатів» автор аналізує особливості утворення бінарних і тернарних сполук в досліджених системах $\{Zr, Hf\}$ –Al– $\{Si, Ge, Sn, Sb\}$. Проводиться порівняльний аналіз досліджених систем між собою, а також із спорідненими системами. Значна увага приділяється кристалохімічному аналізу структурних типів нових інтерметалідів перехідних та *p*-елементів, а також їх взаємозв'язків із іншими структурними типами інтерметалічних сполук.

Всі основні положення дисертації підсумовуються у «Висновках», зроблених дисертантом.

Крім зазначених вище зауважень, до роботи можна висловити іще деякі побажання.

1. 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?
2. 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 Вегарда, що спостерігається у цих системах.
3. 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 розширення.
4. 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.
5. Деякі пункти висновків із дисертації надто переобтяжені формулами та символами, тому вони важко сприймаються.
6. 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).

Проте слід зазначити, що наведені зауваження жодним чином не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи, яка виконана на високому фаховому рівні. Достовірність одержаних результатів та правильність зроблених висновків не викликає сумнівів. Результати роботи в достатньому обсязі опубліковані у п'яти наукових статтях у фахових виданнях, у т.ч. у 2-х статтях, реферованих у наукометричній базі даних Scopus, а також у 9 тезах доповідей на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

Порушень академічної доброчесності дисертантом не виявлено, що додатково підтверджується наданою довідкою про перевірку дисертації на академічний плагіат. Усі випадки використання наукових результатів інших авторів мають посилання на відповідні літературні джерела.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Марискевича Данила Тарасовича “Системи $\{Zr,Hf\}-Al-M$ ($M = Si, Ge, Sn, Sb$): фазові рівноваги та кристалічна структура сполук” є завершеним науковим дослідженням і за обсягом, достовірністю отриманих результатів та глибиною зроблених висновків 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 її автор – Марискевич Данило Тарасович, заслуговує присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Офіційний опонент:

доктор хімічних наук, професор,
професор кафедри напівпровідникової електроніки
НУ «Львівська Політехніка»

Василечко Л.О.