

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Бабіжецького Володимира Станіславовича

“Кристалохімія борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів”,
представлену до захисту на здобуття наукового ступеня доктора хімічних
наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертаційна робота **Бабіжецького Володимира Станіславовича** присвячена встановленню основних закономірностей хімічної взаємодії рідкісноземельних металів із Бором, Карбоном та Силіцієм у подвійних та потрійних системах на основі літературних даних і результатів власних досліджень, побудові ізотермічних перерізів діаграм стану, визначенню кристалічної структури отриманих сполук, розробці основних положень кристалохімії борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів та визначенню їхніх фізичних властивостей. Унікальні властивості окремих сполук боридів, карбідів, силіцидів та рідкісноземельних металів вже знайшли своє використання у атомній техніці, енергетиці, електроніці, приладобудуванні, конструкційних матеріалах та матеріалах подвійного призначення. Все це дозволяє стверджувати, що виконана дисертаційна робота **Бабіжецького Володимира Станіславовича** є надзвичайно **актуальною**.

Дисертаційна робота **Бабіжецького В. С.** виконана в рамках наукового напрямку кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності до науково-тематичних програм Міністерства освіти і науки України з пріоритетного напрямку «Хімія» у рамках держбюджетних тем, які входили до тематичного плану Львівського національного університету імені Івана Франка: “Гідриди інтерметалічних сполук на основі РЗМ, Цирконію та Гафнію: синтез, структура, властивості” (державний реєстраційний номер 0109U002072 (2009–2011 рр.)); “Інтерметалічні сполуки – нові надпровідники з нецентросиметричною кристалічною структурою” (державний реєстраційний номер 0112U003752 (01.2012–12.2012 р.)) – в рамках українсько-австрійського науково-технічного співробітництва; “Вплив Бору та Карбону на структуру, властивості сплавів на основі РЗЕ, *d*-елементів та їхніх гідридів” (державний реєстраційний номер 0112U001281 (2012–2014 рр.)); “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (державний реєстраційний номер 0115U003257 (2015–2017

pp.)); “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (державний реєстраційний номер 0118U003609 (2018 р.)).

Наукова новизна одержаних результатів. Дисертантом вперше побудовано ізотермічні перерізи при 1270 К діаграм стану 15 потрійних систем, що містять рідкісноземельний метал, Бор, Карбон та Силіцій, синтезовано 4 нові бінарні сполуки та 116 нових тернарних борокарбідів та боросиліцидів, для 98 з них визначено кристалічну структуру. Розшифровано і описано 20 нових структурних типів. Уперше досліджено фізичні властивості окремих сполук: LaC_2 , La_2C_3 , CeB_4 , Nd_2BC , GdSi_{2-x} , Gd_2Si_3 , GdSi , Gd_5Si_4 , $\text{Tb}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$, TmB_2C , $\text{Tm}_4\text{B}_3\text{C}_4$, та рядів ізоструктурних сполук: $\text{R}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$, RBC , $\text{R}_5\text{B}_4\text{C}_5$, $\text{R}_{15}\text{B}_6\text{C}_{20}$, $\text{R}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$, $\text{RB}_{2-x}\text{Si}_x$, $\text{R}_5\text{B}_8\text{Si}_2$, R_5BSi_3 , R_5Si_3 . Проведено систематику і кристалохімічний аналіз структур та показано взаємозв’язок між структурними типами (СТ) на основі кількості валентних електронів (VEC) та взаємозв’язку аристотип-гетотип і група-підгрупа просторових груп структурних типів кристалічних структур досліджених та споріднених систем. Показано взаємозв’язок між кристалічною і електронною структурою сполук та їхніми фізичними властивостями.

Практичне значення одержаних результатів. Результати проведених автором досліджень розширюють фундаментальні знання про хімію інтерметалічних сполук з участю неметалів. Вони дають змогу прогнозувати взаємодію компонентів в інших, ще не вивчених системах з участю РЗМ, Бору, Карбону та Силіцію. Кристалографічні характеристики 44 досліджених структур занесені в базу ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum, Karlsruhe), 100 занесені в базу сполук Pearson’s Crystal Data (ASM International). Дані про кристалічні структури досліджених сполук та встановлені узагальнення можуть бути використані для ідентифікації фаз при розробці нових матеріалів і як довідковий матеріал для спеціалістів у галузі матеріалознавства, хімії, фізики твердого тіла, використовуватись у навчальних курсах з кристалохімії та фізико-хімічного аналізу.

Структура дисертаційної роботи, відповідність між змістом дисертації, автореферату та публікацій. Дисертаційна робота складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, шести розділів, висновків, переліку літературних посилань та трьох додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 491 сторінку, у тому числі основний текст – 357 сторінок. Робота містить 207 таблиць, 187 рисунків та 3 додатки. Список використаних літературних джерел нараховує 369 найменувань.

Результати представлених у роботі досліджень опубліковані у 95 наукових працях, у тому числі 56 статтях та тезах 39 доповідей на наукових конференціях. Публікації повністю відображають основні результати роботи. Зміст автореферату в повній мірі відображає основні положення дисертаційної роботи.

Для ознайомлення зі змістом та результатами дисертаційної роботи подана **анотація** державною та англійською мовами в якій наведений узагальнений короткий виклад основного змісту дисертації. В анотації також стисло представлені основні результати дослідження із зазначенням наукової новизни.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У **першому розділі** проведено огляд літературних відомостей щодо взаємодії компонентів у потрійних системах $R-B-C$, $M-B-C$, $R-B-Si$ та $M-B-Si$ (M – інший метал) станом на початок 2018 року. Більш детально розглянуті системи з РЗМ. Дано ґрунтовний аналіз кристалічних структур тернарних сполук систем $M-B-C$, що кристалізуються у 50 структурних типах, та $M-B-Si$, що кристалізуються у 14 структурних типах (СТ).

Другий розділ повністю присвячено опису використаних методик експериментальних досліджень. Для синтезу зразків використовували електродугову та індукційну плавку. Для вирощування монокристалів використано оригінальну методику синтезу під флюсом. Для вивчення фазових рівноваг використано рентгенофазовий та мікроструктурний аналізи та рентгенівську спектроскопію. Дослідження походились на новітньому експериментальному обладнанні. Для визначення кристалічної структури сполук використано рентгенівські методи монокристалу та порошку. Для розрахунків використовували пакети програм WinCSD, FullProf, WinGX, SHELXL-97, SHELXL-2013, JANA 2000. Розрахунок електронних структур проводили з використанням програм CASAO, TB-LMTO-ASA47, YAeHMOP-Yet. Для окремих фаз проведено дослідження магнітних, електротранспортних властивостей та питомої теплоємності.

У **третьому розділі** наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у 9 потрійних системах $R-B-C$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Lu$) та у 6 потрійних системах $R-B-Si$ ($R = Y, Nd, Gd, Dy, Ho, Er$), і побудовано ізотермічні перерізи при 1270 К їхніх діаграм стану. Отримано 4 нові бінарні сполуки і 116 нових тернарних борокарбідів та

боросиліцидів, для 98 з них визначено кристалічну структуру рентгенівськими методами порошку та монокристалу. До нових (власних) структурних типів, встановлених методом монокристалу, належать структури 20 сполук. Також отримано нові тернарні борокарбіди і боросиліциди, що кристалізуються у таких восьми раніше відомих СТ: $\text{Ce}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$, $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$, DyB_2C_2 , $\text{Sm}_5\text{B}_2\text{C}_5$, $\text{Gd}_4\text{B}_3\text{C}_4$, Sm_5Ge_4 , $\text{Hf}_5\text{Sn}_3\text{Cu}$ та AlB_2 .

У четвертому розділі викладено огляд основних закономірностей взаємодії компонентів у потрійних системах за участі металів, Бору, Карбону і Силіцію. При аналізі даних про діаграми стану потрійних систем взята до уваги здатність металів утворювати як бінарні сполуки: карбіди, бориди, так і тернарні борокарбіди. Результатом такого аналізу є виокремлення чотирьох груп потрійних систем $M\text{-B-C}$ (I-IV), сформованих залежно від здатності до утворення сполук та складності фазових рівноваг. Майже для усіх РЗМ характерне утворення рядів ізоструктурних сполук, що належать до структурних типів $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$, DyB_2C_2 та $\text{Sm}_5\text{B}_2\text{C}_5$. Проте більшість кристалічних структур сполук є характерними лише для РЗМ ітрієвої чи для РЗМ церієвої підгрупи, або навіть для окремих РЗМ, що свідчить про значний вплив електронної будови атомів РЗМ на здатність утворення тернарних борокарбідів та типи їхніх кристалічних структур. Ізотермічні перерізи $R\text{-B-Si}$ характеризуються утворенням лише однієї тернарної сполуки, що належить до СТ $\text{Gd}_5\text{B}_8\text{Si}_2$ та твердих розчинів заміщення $\text{RB}_{2-x}\text{Si}_x$ та впровадження (СТ $\text{Hf}_5\text{Sn}_3\text{Cu}$). При застосуванні автором синтезів тернарних сполук з використанням олова, виявлено нові структурні типи тернарних боросиліцидів РЗМ: Ho_2BSi_3 , $\text{Er}_8\text{B}_3\text{Si}_{17}$, $\text{Yb}_9\text{B}_3\text{Si}_{14}$, $\text{Er}_{18}\text{B}_6\text{Si}_{29}$, $\text{Er}_{27}\text{B}_4\text{Si}_{45}$ та ізоструктурні сполуки.

У п'ятому розділі проаналізовано структурні типи до яких належать бориди, силіциди, борокарбіди та боросиліциди РЗМ, та проведена їхня класифікація. У розділі розглядаються взаємозв'язки між окремими структурними типами та їхні кристалографічні особливості. Запропонована систематизація СТ за концентрацією валентних електронів на атом неметалу (VEC) та взаємозв'язки аристотип-гетотип із застосуванням співвідношення група-підгрупа просторових груп (формалізм Бернігаузена). Враховуючи значення концентрації валентних електронів, усі структури аналізованих сполук розділені на 4 групи. У першій групі структур з високим вмістом металів та $\text{VEC} > 6,5$ окремі атоми неметалів заповнюють пустоти у підгратці, утвореній атомами металів. У другій групі структур зменшення VEC до меж від 6,5 до 5,0 приводить до утворення ковалентно-з'єднаних пар

атомів неметалів C_2 чи Si_2 та бор-карбонів груп, що нараховують від 3 до 13 атомів. Серед борокарбідів лантаноїдів та актиноїдів у вузькому інтервалі VEC від 5,61 до 5,0 у структурах сполук другої групи, поряд з ізольованими атомами Карбону та групами BC_2 , існують одновимірні зигзагоподібні ланцюги з атомів Бору, до яких приєднані атоми Карбону. Двовимірні сітки, встановлені у структурах сполук третьої групи, що складаються з кілець утворених від 4 до 12 атомів неметалів, утворюються при зменшенні значень VEC до 4,80 - 4,25. У сполуках четвертої групи ковалентно-зв'язані атоми неметалів утворюють тривимірний каркас, порожнечу в якому заповнені атомами металів. Тернарні борокарбіди і боросиліциди металів, у структурах яких елементом тривимірного каркасу є ікосаедр B_{12} , існують лише у вузькому інтервалі VEC від 3,28 до 3,10. Проведений аналіз міжатомних віддалей і кратності зв'язку у боросиліцидах та борокарбідах металів показав, що за значеннями міжатомних віддалей у кристалічних структурах присутні одинарні, подвійні та потрійні зв'язки між атомами неметалів.

У шостому розділі описані фізичні властивості деяких бінарних і тернарних сполук, що утворюються у системах $R-B-\{C, Si\}$. За даними досліджень магнітних властивостей встановлено, що переважна більшість тернарних борокарбідів та боросиліцидів РЗМ при температурах вище 50 К є парамагнетиками Кюрі-Вайса. При нижчих температурах відбуваються феро-, фери- або антиферомагнітні упорядкування. Борокарбіди $R_{15}B_4C_{14}$ ($R = Gd, Tb, Dy$) проявляють одні з найвищих температур феромагнітного упорядкування із значеннями $T_C = 159, 145$ та 120 К, відповідно. Характер зміни електроопору від температури підтверджує наявність фазових переходів та вказує на домінуючий металічний тип провідності у досліджених фазах. Втілення атомів Бору у бінарні фази приводить до збільшення питомого електроопору та пониження температури фазових переходів. Розраховані ефективні магнітні моменти для атомів РЗМ вказують на їхній ступінь окиснення +3.

Висновки складають добре обґрунтовані 12 положень і, в основному, висвітлюють усі аспекти дисертаційної роботи.

В додатках наведено кристалографічні характеристики відомих з літератури та досліджених тернарних сполук, які входять до складу описаних в розділі 1 (огляд літератури) та розділі 3 (експериментальна частина) потрійних систем. Також окремим додатком винесений список публікацій здобувача за темою дисертації.

Одержані в дисертаційній роботі результати мають не лише фундаментальне, але й прикладне значення, оскільки розширюють фундаментальну інформацію про особливості взаємодії компонентів в системах РЗМ з Бором, Карбоном і Силіцієм. Систематичний аналіз діаграм стану та структурних типів сполук у досліджених системах дає можливість передбачити склади і структуру сполук у споріднених системах, які ще не досліджувалися і прогнозувати їхні деякі фізичні властивості. Необхідно також відзначити, що результати дисертаційного дослідження є цінним додатковим матеріалом для спеціалістів в галузі неорганічної хімії, матеріалознавства та кристалохімії.

Узагальнюючи, можна сказати, що Бабіжецький В. С. виконав велику наукову роботу, позбавлену суттєвих недоліків. Але, як і до кожної роботи такого типу, до неї можна зробити ряд зауважень, серед яких хотілося б відмітити наступні:

1. В дисертації і авторефераті не наведено складу досліджених зразків та первинних експериментальних даних. Відповідно, вони не обговорені. Головним чином цих даних бракує в третьому розділі, в якому представлені побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану. Наприклад, по системах РЗМ-Si-B (в авторефераті – для системи Gd-Si-B) сказано, що сполука $R_5Si_2B_8$ «утворюється за перитектичною реакцією між RB_4 та розплавом, склад якого близький до складу R_5Si_3 ». Це викликає низку запитань:

1.1 Яким чином встановлено спосіб утворення сполуки?

1.2 Яким чином встановлено склад рідини?

1.3 В роботі сплави відпалювали при 1270 К. При цій температурі, виходячи з побудованих ізотермічних перерізів, рідина відсутня. Тоді, як можна по цих зразках робити висновки про рівноваги з розплавом?

1.4 Якщо дійсно сполука утворюється за інваріантним трифазним перетворенням, то розріз, на якому лежать склади потрібної сполуки і RB_4 є квазібінарним. Це варто обговорити.

2. В третьому розділі варто було б навести мікроструктуру обраних зразків, адже лише по мікроструктурі можна робити висновки про те, чи набув зразок стану термодинамічної рівноваги. В публікаціях автора деякі мікроструктури наведені, проте наявність в них залишків евтектик свідчить про те, що стан рівноваги не досягнуто.

3. Висновок 5 щодо залежності можливості утворення потрійних сполук від методу їх синтезу протирічить поняттю «ізотермічний переріз діаграми стану», адже діаграма стану відображує стан термодинамічної рівноваги і не може залежати від умов синтезу.

4. Цікавим є розділ 4, в якому всі відомі ізотермічні перерізи потрійних систем на основі подвійної В-С розбито на чотири групи. Добре видно, як змінюються перерізи від однієї групи до наступної, зберігаючи при цьому певні риси. До цього аналізу варто було б залучити термодинаміку, обговоривши енергетику подвійної і потрійної взаємодії. Тим більше, що автор вимірював температурні залежності теплоємності для кількох потрійних сполук, з яких можна оцінити ентальпію їх утворення.

5. На мій погляд, найбільш цікавим і вагомим є розділ 5, в якому показано, як змінюється кристалічна структура в залежності від електронної концентрації. На рисунках 5.7, 5.11, 5.21, 5.22, 5.24, 5.25, 5.28, де відображено структурні зміни від аристотипу до похідних, варто було б навести дифрактограми для кожної структури.

6. Окрім рентгенівської дифракції в деяких випадках було застосовано метод дифракції нейтронів. Хотілося б, щоб в роботі було наведено нейтронограми у порівнянні з рентгенівськими дифрактограмами. Це дало б можливість побачити деталі, які не можуть бути встановлені рентгенівськими методами.

7. У висновку 6 повідомляється про те, що автором розроблено оригінальну методику отримання монокристалів подвійних і потрійних сполук під флюсом. Якщо це виноситься до висновків по роботі, методику слід було детально описати не тільки в дисертації, але й в авторефераті.

8. В докторській дисертації не варто наводити розділ «Літературний огляд». Краще привести розділ «Стан проблеми». Тим більше, що в розділі «Літературний огляд» відсутнє обговорення літературних даних.

9. В дисертації багато повторювань. Наприклад, підрозділи 3.1.1 – 3.1.9, 3.2.1 – 3.2.6, які стосуються діаграм стану починаються з методів отримання і дослідження зразків, які описані в Розділі 2.

Вказані зауваження не є суттєвими і не знижують високої наукової цінності дисертаційної роботи. Підтвердженням її високого наукового рівня слугують публікації автора у 56 фахових та високореєтингових наукових виданнях (переважно закордонних) та апробація роботи на 39 наукових конференціях високого рівня, у тому числі закордонних. Вважаю, що подана

до захисту дисертаційна робота **"Кристалохімія борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів"** за актуальністю теми, ступенем обґрунтованості і новизни одержаних наукових результатів, їх практичного значення, рівнем публікацій відповідає усім вимогам пп.10 та 13 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 р. (зі змінами від 27.07.2016 р., підстава 567-2016-п) щодо докторських дисертацій, а її автор, **Бабіжецький Володимир Станіславович** заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент,
 провідний науковий співробітник
 Інституту проблем матеріалознавства
 ім. І. М. Францевича НАН України,
 доктор хімічних наук

М.В. Буланова

Підпис д.х.н. Буланової М. В. засвідчую:

Учений секретар
 Інституту проблем матеріалознавства
 ім. І. М. Францевича НАН України,
 к.ф.-м.н.



В.В.Картузов

"15" червня 2018 р.