

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Бабіжецького Володимира Станіславовича «Кристалохімія борокарбідів та борсиліцидів рідкісноземельних металів», поданої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Актуальним питанням сучасного неорганічного матеріалознавства є пошук нових функціональних матеріалів для електронної техніки з комплексом необхідних фізико-хімічних, електрофізичних та механічних властивостей. Промисловому застосуванню боридів, карбідів та силіцидів сприяє їх висока температура плавлення, значна хімічна і окисна стійкість. Бінарні бориди, карбіди та силіциди, порівнено до простих речовин, характеризуються високою твердістю, зносостійкістю і термостійкістю. Зростання співвідношення Бор (Силіцій)/метал призводить до зменшення питомого електричного опору і коефіцієнту термічного розширення, збільшення температур плавлення, мікротвердості і покращення їх механічних властивостей. Це свідчить про зміцнення міжатомних зв'язків у кристалічних ґратках при переходах від нижчих боридів та силіцидів до вищих. Бориди використовуються для виготовлення сопел установок розпорошення рідких металів, в якості тиглів, човників, для нанесення захисних покриттів шляхом наплавлення або газотермічним напилюванням. Структури нижчих боридів, багатих на метал, характеризуються металевою підґраткою, а вищих, багатих на Бор, утворюють тверді підґратки з ковалентними зв'язками В–В у вигляді сіток. Силіциди металів широко використовуються у літакобудування, атомній, ракетній і космічній техніці, для виготовлення деталей високої жаростійкості та жароміцності, захисних покриттів. Хороша електропровідність та висока стійкість до окиснення сприяють виготовленню на їх основі електричних нагрівальних елементів, які здатні працювати на повітрі за високих температур (вище 1600°C), а також термоелектричних матеріалів. Боросиліциди типу $BnSi$ використовуються в сонячній енергетиці. Композитні матеріали на основі волокон борокарбиду є перспективними конструкційними матеріалами. Розширення кола нових матеріалів сприяють роботі в напрямку утворення тернарних борокарбідів та боросиліцидів РЗМ. Дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії у системах $R-B-C$, $R-B-Si$ (де R –РЗМ), що дозволяє визначити склади проміжних складних сполук, виявлення областей існування твердих розчинів проміжних фаз, встановлення взаємозв'язку між кристалічною структурою, природою хімічного зв'язку в складних сполук та їх властивостями, формують теоретичні основи цілеспрямованого вибору раціональних складів для синтезу нових матеріалів з передбачуваними властивостями, що дає можливість прогнозувати напрямки їх практичного використання. Все це вказує на те, що дисертаційна робота Бабіжецького Володимира Станіславовича є **актуальною**, має вагоме як **теоретичне**, так і **практичне** значення.

Дисертаційна робота Бабіжецького В.С. виконана в рамках наукових напрямків кафедр неорганічної та аналітичної хімії Львівського національного університету ім. Івана Франка у відповідності з державними науково-технічними програмами Міністерства освіти і науки України з пріоритетного напрямку “Хімія” у рамках держбюджетних тем: “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” (в рамках українсько-австрійського науково-технічного співробітництва, державний реєстраційний номер 0112U003752 (01.2012–12.2012 р.)), “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 рр.)), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (державний реєстраційний номер 0118U003609 (2018 р.)), а також наукової тематики Спільної лабораторії хімії твердого тіла та неорганічних сполук національного центру наукових досліджень та Інституту хімії Університету м. Ренн (Франція), Інституту досліджень твердого тіла товариства Макса Планка м. Штутгарт (Німеччина).

Дисертаційна робота Бабіжецького Володимира Станіславовича «Кристалохімія боркарбідів та борсиліцидів рідкісноземельних металів» складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, шести розділів (наведено обговорення літературних даних, методики експериментального дослідження, представлено результатів теоретичних і експериментальних досліджень та їх обговорення), висновків, списку використаних літературних джерел та 3 додатків, викладена на 491 сторінках (з них 357 сторінок основного тексту), містить 187 рисунків, 207 таблиці, список літератури складається із 369 найменування.

У *вступі* обґрунтована актуальність теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Надано відомості про їхню апробацію та публікацію результатів дисертації.

У *першому розділі* роботи проаналізовано фазові рівноваги у потрійних *R*-*B*-*C*(Si), *M*-*B*-*C*(Si) (де *R*– РЗМ, *M*– інший метал), вказано на спільні риси та відмінності фазоутворення у них. Аналіз взаємодії надав можливість зробити висновок про те, що наявність у складі потрійних систем компонентів із значною різницею у значеннях електронегативностей ($\chi_C = 2,5$, $\chi_B = 2,01$, $\chi_{Si} = 1,74$, $\chi_R \sim 1,1$), розмірами і електронною будовою атомів, сприяє утворенню тернарних сполук, а також унеможливорює формування протяжних твердих розчинів на основі бінарних сполук і областей гомогенності тернарних борокарбідів та боросиліцидів. Дано ґрунтовний аналіз кристалічних структур бінарних, тернарних борокарбідних та боросиліцидних сполук.

Другий розділ присвячено огляду методів синтезу сплавів та монокристалів на основі складних сполук і методик експериментальних досліджень, що використовувалися при виконанні дисертаційної роботи. Дослідження проводились на сучасних експериментальних установках із використанням методів локального аналізу зразків та монокристалів методами рентгенівської спектроскопії та волюметричного визначення густини для встановлення їхнього якісного та кількісного складу; рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів для встановлення фазових рівноваг у досліджуваних системах; рентгеноструктурного аналізу (методи порошку та монокристалу) для дослідження кристалічних структур сполук; дослідження магнітних та електротранспортних властивостей; питомої теплоємності. Розрахунок електронних структур проводили з використанням програм CASCAD, TB-LMTO-ASA47, YAeHMOP-Yet. Для дослідження кристалічних структур сполук залучено програмно-розрахункові комплекси *FullProf 98*, *SHELXS-97*, *SHELXL-2013*, *JANA 2000*, *Win CSD*. Стандартизацію кристалографічних параметрів проводили за допомогою програми *STRUCTURE TIDY*. Все це засвідчує високу **достовірність** одержаних результатів.

У **третьому розділі** наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у 9 потрійних системах R - B - C ($R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Lu}$) та 6 потрійних системах R - B - Si ($R = \text{Y, Nd, Gd, Dy, Ho, Er}$) та побудові їх ізотермічних перерізів. Визначено межі існування твердих розчинів на основі бінарних і тернарних сполук. Вперше виявлено 4 бінарні сполуки і 116 тернарних борокарбідів та боросиліцидів. Для 98 з них визначено кристалічну структуру рентгенівськими методами порошку та монокристалу.

У **четвертому розділі** представлено огляд основних закономірностей взаємодії компонентів у потрійних системах за участі металів, Бору, Карбону і Силіцію. Здійснено систематизацію та поділ потрійних систем R - B - (C, Si) за характером взаємодії, утворенням тернарних сполук, твердих розчинів на чотири типи.

П'ятий розділ присвячений проведенню кристалохімічного аналізу складних сполук різних структурних типів. Дано глибокий аналіз структурних типів до яких належать бориди, силіциди, борокарбіди та боросиліциди РЗМ, проведена їхня класифікація. Також розглянуто взаємозв'язки між окремими структурними типами та звернуто увагу на їхні кристалографічні особливості.

У **шостому розділі** представлено результати дослідження фізико-хімічних, електрофізичних властивостей складних бінарних і тернарних сполук, що утворюються у системах R - B - (C, Si) . Вивчення магнітних властивостей показало, що переважна більшість тернарних борокарбідів та боросиліцидів РЗМ при температурах вище 160 К є парамагнетиками Кюрі-Вайса. За низьких температур відбуваються феро-, фери- або антиферомагнітні упорядкування. Характер змін електроопору від температури підтверджує фазові переходи та вказує на домінуючий металічний тип провідності у досліджених фазах. Вкорінення атомів

Бору у бінарні фази приводить до збільшення питомого електроопору та пониження температури фазових переходів.

Наукова новизна і достовірність результатів дисертаційної роботи Бабіжецького В.С. обґрунтовані чисельними експериментальними даними, одержаними за допомогою сучасних фізико-хімічних, кристалохімічних методів. Серед основних результатів роботи, які визначають її **новизну**, можна відмітити:

- Вперше побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану 9 потрійних системах R-B-C ($R - \text{La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Lu}$) та 6 потрійних системах R-B-Si ($R - \text{Y, Nd, Gd, Dy, Ho, Er}$). На основі одержаних експериментальних результатів та літературних даних проведено теоретичний аналіз, що дало змогу систематизувати та поділити потрійні системи за участю металів, Бору, Карбону і Силіцію за характером взаємодії, утворенню тернарних сполук, твердих розчинів на чотири типи.
- Вперше виявлено та одержано 4 бінарні сполуки та 116 тернарних складних борокарбідів та боросиліцидів, для 98 з них визначено кристалічну структуру.
- Розшифровано і описано 20 нових структурних типів. Це дало можливість вдало розділити кристалічні структури у системах R-B-C та R-B-Si на чотири окремі групи: 1) структури з каркасами ковалентно-зв'язаних атомів B, C, Si; 2) структури з шарами ковалентно-зв'язаних атомів B, C, Si; 3) структури з ланцюгами ковалентно-зв'язаних атомів B, C, Si; 4) структури з ізольованими атомами B, C, Si.
- Дослідження фізичних властивостей 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 . Це дало можливість встановити взаємозв'язок між кристалічною, електронною структурою сполук та їх властивостями.

Висновки здобувача щодо **практичної значимості** виконаних досліджень є обґрунтованими. Одержані результати щодо вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в системах R-B-C ($R - \text{La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er, Lu}$) та R-B-Si ($R - \text{Y, Nd, Gd, Dy, Ho, Er}$), синтезу нових складних борокарбідів та боросиліцидів та твердих розчинів на їх основі, вивчення кристалічних структур розширюють фундаментальні знання в галузі неорганічної хімії про особливості взаємодії компонентів в системах за участю рідкісноземельних металів і слугують науковою основою для пошуку перспективних матеріалів з прогнозованими властивостями. Наведений у роботі аналіз фазових рівноваг у досліджуваних багатокомпонентних системах та зміни кристалохімічних параметрів проміжних складних сполук дає можливість прогнозувати характер фізико-хімічної взаємодії в багатьох інших споріднених системах, а також може бути використаний в якості довідникового матеріалу спеціалістами в галузі неорганічного матеріалознавства. 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). Одержані дані щодо умов синтезу, кристалічні структури складних боркарбідів та борсиліцидів рідкісноземельних металів можуть бути у навчальних курсах з кристалохімії та фізико-хімічного аналізу.

Теоретична та практична значимість одержаних результатів підтверджується великою кількістю наукових публікацій автора – за матеріалами дисертації опубліковано 95 наукових праць, з них 56 статей (45 у іноземних наукових журналах, які входять до наукометричних баз даних, 11 у провідних фахових журналах) та 39 тез і матеріалів конференцій, що повністю відповідає вимогам МОН України. **Зміст автореферату** достатньо повно охоплює основні положення та результати дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота написана логічно, інтерпретація експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні; її оформлення відповідає існуючим вимогам.

До змісту дисертаційної роботи Бабіжецького В.С. є певні зауваження, а саме:

1. У дисертаційній роботі та авторефераті автор використовує для позначення складів складних сполук записи, наприклад: $\text{Sc}_3\text{B}_{0.75}\text{C}_3$, $\text{ScB}_{15}\text{C}_{1.60}$ (стор.19), $\text{ErB}_{28.5}\text{C}_4$ (стор.114), $\text{Cd}_5\text{Si}_3\text{B}_{0.64}$ (стор. 127) та інших. Відомо, що хімічна сполука (згідно основних положень атомно-молекулярного вчення) характеризується сталим цілочисельним співвідношенням атомів елементів у формулі. Нецілочисельні значення атомів можна використовувати (що в більшості випадків і використовував автор) для позначення кристалохімічного складу сполуки, представлення складу фази твердого розчину (NdSi_{2-x} , стор.126), (CdSi_{2-x} , стор.128), меж існування твердих розчинів на основі певної сполуки.
2. Дещо дискусійним у дисертаційній роботі є представлення складу твердого розчину $\text{Ce}_5(\text{B,C})_x$ ($7,8 \leq x \leq 9,0$) у таблиці 3.2 та рис.3.2 (стор. 104). В таблиці приведено зміну параметрів комірки твердого розчину $\text{Ce}_5(\text{B,C})_x$ (однофазна область на рис.3.2) і одночасно вказується на багатофазний склад зразків $\text{Ce}_5\text{B}_{1,9}\text{C}_{5,9} + \text{Ce}_5\text{B}_2\text{C}_5$; $\text{Ce}_5\text{B}_{2,1}\text{C}_{6,4} + \text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$; $\text{CeB}_2\text{C}_2 + \text{Ce}_5\text{B}_{2,4}\text{C}_{6,6} + \text{CeC}_2$. Аналогічно для системи Pr–B–C (стор.105).
3. Із правила концентраційного трикутника трикомпонентних систем випливає, що тернарні сполуки $\text{Ce}_5\text{B}_2\text{C}_5$, $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$, CeBC (рис.3.2, стор.104), які характеризуються однаковим вмістом компонентів Церію (Ce) та Карбону (C), повинні знаходитися на одній лінії (в даному випадку на «висоті» трикутника, яка виходить із складу 50% ат.Ce та 50% ат.C і спрямована на вершину трикутника B). Сполука CeBC розташована на цій лінії, а $\text{Ce}_5\text{B}_2\text{C}_5$, $\text{Ce}_5\text{B}_4\text{C}_5$ дещо зміщені у бік більших концентрацій Церію. Аналогічно, це стосується сполук $\text{Pr}_5\text{B}_2\text{C}_5$, PrBC (рис.3.3, стор.106, сполука $\text{Pr}_5\text{B}_2\text{C}_5$ зміщена у бік більших концентрацій Pr) $\text{La}_5\text{B}_3\text{C}_{5-x}$, LaBC (рис.3.1, стор.102). Також однаковий вміст x у фазах $\text{R}_3\text{M}_5(\text{B,C})_x$ вказує на те, що вони повинна розміщуватись на лінії, яка виходить із вершини R_3M і спрямована на сторону подвійної системи B–C (що не відповідає рис.3.1-3).

4. Стосовно характеристики взаємодії у системах $Y(Nd,Gd,DyHo)-Si-B$. Дисертант стверджує, що у потрійних системах $Y(Gd)-Si-B$ утворюються тернарні фази складів $Y_5Si_3B_{0,65}$ (рис.3.10, стор.125) та $Gd_5Si_3B_{0,64}$ (рис.3.12, стор.129-129) шляхом включення атомів Бору (хоча одна утворюється на квазібінарному перерізі $Y_5Si_3-YB_2$, друга на квазібінарному перерізі $Gd_5Si_3-Gd_2B_5$), а в інших системах за участю РЗМ утворюються тверді розчини на основі бінарних сполук $Nd_5(Dy_5,Ho_5)Si_3$. Якщо фази $Y_5Si_3B_{0,65}$ та $Gd_5Si_3B_{0,64}$ є індивідуальними, що є причиною відмінності взаємодії на основі бінарних силіцидів?

5. Автор стверджує, що в системах $La(Pr,Nd)-B-C$ зафіксовано існування проміжних тернарних сполук складів $La_{13}B_{14}C_{19}$, $Pr_{15}B_6C_{20}$, $Pr_{25}B_{14}C_{26}$, $Nd_{15}B_6C_{20}$, $Nd_{25}B_{14}C_{26}$, $Nd_{25}B_{12}C_{28}$, які при температурі 1270 К не існують, а одержувались із невідпалених зразків. Відсутність тернарних сполук на ізотермічному перерізі пояснюється їх розкладом за вищих температур (більше 1270 К). На мою думку, той факт, що сполуки були одержані автором при невисоких температурах, вказує на їх твердофазний розклад при температурах нижче за температуру ізотермічного перерізу, або на існування їх у метастабільному стані. Для встановлення характеру фізико-хімічної взаємодії необхідно було провести загартування відповідних сплавів за нижчих температур і здійснити дослідження методами ДТА та РФА.

6. Однією із переваг дисертаційної роботи є розподіл кристалічних структур у системах $R-B-C$ та $R-B-Si$ на чотири групи: 1) структури з каркасами ковалентно-зв'язаних атомів В, С, Si; 2) структури з шарами ковалентно-зв'язаних атомів В, С, Si; 3) структури з ланцюгами ковалентно-зв'язаних атомів В, С, Si; 4) структури з ізольованими атомами В, С, Si. Проте, на мою думку, доцільно було для кращого унаочнення відмінностей представити рисунки структур або зробити на них посилання по тексту.

7. У роботі зустрічаються певні неточності. На рисунках ізотермічних перерізів потрійних систем відсутні позначення концентрацій (ат.%, мас.%, мол.%). Автор використовує як позначення $R-B-C$, $R-B-Si$, так і $R-Si-B$. Використовуються невіддалі фрази – «Взаємодія при електродуговій плавці проходить дуже швидко з незначними втратами...» (якщо є втрати, то ідентичність одержаного зразка вихідній шихті ставиться під сумнів); «Результати рентгенофазового аналізу приведено на рис. 3.10...» (на рис.3.10 представлений ізотермічний переріз, побудований на основі результатів РФА).

Проте вказані зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів дисертаційної роботи Бабіжецького В.С. і не знижують її наукової цінності. Одержаний значний обсяг експериментальних даних, вагомі результати, їх інтерпретація на високому рівні дозволяє вважати дисертаційну роботу *закінченим науковим дослідженням*.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота **Бабіжецького Володимира Станіславовича «Кристалохімія боркарбідів та борсиліцидів рідкісноземельних металів»** за науковим рівнем, актуальністю, новизною одержаних результатів та їх інтерпретацією, фундаментальною та практичною

значимістю, ґрунтовністю висновків повністю відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567, що ставляться до докторських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

20.06.2018 року

Офіційний опонент:
Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри неорганічної хімії УжНУ



Барчій І.Є.

Підпис доктор хімічних наук, професора Барчій І.Є. засвідчую:

Вчений секретар ДВНЗ
«Ужгородський національний університет»



Мельник О.О.