

## 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

Розробка новітніх матеріалів з набором потрібних функціональних параметрів потребує глибокого дослідження їх фізико-хімічних властивостей та структури в залежності від зміни складу, температури та інших параметрів. Інтерметалічні сполуки, зокрема, на основі Бору, Карбону та Силіцію та деяких d- та f-металів, що володіють незвичним набором як фізичних, так і хімічних властивостей, знаходять все ширше застосування у різних галузях сучасної техніки, зокрема, як конструкційні матеріали з високою жаростійкістю та стійкістю до окиснення. Пластини з карбіду Бору, що відрізняються надвисокою міцністю й легкістю, широко застосовуються для виготовлення захисних виробів, зокрема, бронежилетів і у той же час – для поглинання швидких нейтронів у ядерних реакторах. Бориди металів надають поверхням виробів високої міцності та твердості. Широко відомим є використання деяких боридів та силіцидів металів як надпровідних та напівпровідникових матеріалів у томографії, електроніці, термoeлектричних пристроях. У той же час властивості й структури багатьох з тернарних сполук (а подекуди – й бінарних) на основі зазначених елементів вивчено явно недостатньо, що вимагає критичного підходу до одержаних раніше даних. Зважаючи на зазначене вище, тему дисертаційної роботи, присвяченої неорганічній хімії складних сполук Бору, Карбону, Силіцію з рідкісноземельними металами, слід вважати без сумніву актуальною. Підтвердженням цього є також факт виконання роботи дисертантом протягом 15 років у рамках як декількох міжнародних грантів, так і згідно з держбюджетною тематикою Львівського національного університету імені Івана Франка, який є відомим не тільки в Україні, але й далеко поза її межами науковим центрам з кристалохімічних досліджень інтерметалідів.

Дисертація складається з анотацій українською та англійською мовами, вступу, шести розділів, висновків, переліку літературних джерел (усього 369

найменувань) та трьох додатків загальним обсягом у 489 сторінок. Робота містить 207 таблиць та 187 рисунків. На підставі ґрунтовного аналізу літературних даних (**Розділ 1**) автором зроблено висновок про наявність у достатній кількості інформації про характер взаємодії компонентів у потрійних системах R-B-C, M-B-C, R-B-Si та M-B-Si та структуру багатьох з борокарбідів та боросиліцидів металів, зокрема, рідкісноземельних. Основою для прогнозування наявності або відсутності тих чи інших сполук або твердих розчинів у зазначених системах можуть слугувати як величини електронегативностей, так і розміри та електронна будова відповідних атомів. Важливою особливістю тернарних сполук саме рідкісноземельних металів є прості стехіометричні співвідношення типу 1:1:1, 1:2:2, 1:2:1. На основі аналізу наявних кристалохімічних даних в роботі усі відомі структури сполук поділено на 4 основні групи: з каркасною, шаруватою, ланцюжковою та ізольовано-атомарною структурою. Проте, висновок автора роботи про можливість виділення борокарбідів та боросиліцидів РЗМ у окремий клас неорганічних сполук, незважаючи на дійсно наявні особливості їх структури, видається дещо передчасним і надмірним. У **Розділі 2** подано застосовані автором методи та методики дослідження. Вельми детально описано методи синтезу полікристалічних зразків та монокристалів інтерметалідів. Безумовно цікавою є методика одержання монокристалів сполук з розплавів легкоплавких речовин (олово, індій, алюміній тощо). Хоча автор не обговорює, який вплив на склад інтерметаліду чинить матеріал розплаву, можна здогадатися, що такий контроль мав місце. Більш того, враховуючи той факт, що олово та індій не утворюють ні бінарних, ані тернарних сполук з В, С, Si та РЗМ, можна вважати, що розплав металу дійсно не взаємодіє з інтерметалідом. Окреме застереження можна висловити щодо застосування алюмінію в якості розплаву, який є достатньо схильним до взаємодії. Заслуговує на увагу вельми ретельно описаний автором підрозділ, що стосується рентгеноструктурного аналізу. Натомість визначення густини та хімічного аналізу сполук описано побіжно й навіть без посилань, що залишає місце для запитань. Більш детально, проте, теж достатньо схематично описано інші методи й застосовану апаратуру; мабуть, без

особливої шкоди обсяг зазначеного розділу можна були збільшити принаймні вдвічі. Власні результати експериментальних досліджень автором подано в **Розділах 3, 6**. Незрозумілими є мотиви, якими керувався автор, розділяючи їх **Розділами 4, 5**, присвяченими обговоренню одержаних ним структурних даних для окремих тернарних сполук та систем, що їх вміщують. Тим самим видається, що дані з вивчення фізичних властивостей сполук нібито втрачають зв'язок зі структурними даними замість того, аби їх підтверджувати. Отже, у **Розділі 3** подано одержані автором результати дослідження фазових рівноваг у системах R–B–C та R–Si–B, а також кристалічні структури нових бінарних та тернарних сполук у зазначених системах. Автором побудовано ізотермічні перерізи 15 потрійних систем, що містять рідкісноземельний метал, Бор, Карбон та Силіцій. Слід зауважити, що на відміну від авторів більшості літературних джерел, автор роботи правильно записує формули синтезованих та досліджених ним тернарних сполук, а саме,  $M_xB_yC_z$  та  $M_xSi_yB_z$ , тобто у порядку зростання електро-негативностей елементів. Шкода, що цього не було зроблено й відносно назви тернарних сполук, що містять Силіцій. Саме через це так різко відрізняються між собою системи M–B–C та M–Si–B, що уперше помічено й проаналізовано автором на одержаному ним значному за обсягом експериментальному матеріалі. У незначному за обсягом, але принципово важливому за фундаментальними ознаками **Розділі 4** автор формулює саме загальні закономірності та відмінності у характері фазових рівноваг і відповідних діаграм стану у досліджуваних ним тернарних системах рідкісноземельний метал – Бор – Карбон (Силіцій) при заміні елемента IV групи на важчий аналог. Якщо брати до уваги лише системи з рідкісноземельними металами, то помітною для перших із систем є здатність до утворення потрійних сполук, а не систем з твердими розчинами, що пояснюється значною відмінністю як радіусів атомів, так й їхньою електронною будовою та електро-негативністю. При цьому борокарбіди РЗМ доволі високої стехіометрії утворюються переважно у трикутнику B–R<sub>2</sub>C–RC<sub>2</sub>. Натомість, тернарні сполуки у системі M–Si–B характеризуються широкими областями існування твердих розчинів на їх основі, а їхній склад є суттєво відмінним від борокарбі-

дів РЗМ. Автор відзначає зростаючу роль електронного фактору у системах, що містять Силіцій, через що суттєвий вплив на стійкість сполук чинить температура. **Розділ 5**, назва якого, до речі, є майже подібною до назви самої дисертаційної роботи, присвячено систематизації тернарних сполук у системах М–В–С(Si) на основі структурних даних. Автор намагається поєднати "геометричний" підхід з підходом, що базується на взаємозв'язку між теорією груп і кристалохімією. Ним встановлено взаємозв'язки між аристотипами і гетотипами структурних типів, у яких кристалізуються сполуки. Виявлено суттєвий вплив концентрації валентних електронів на структурний тип: при зменшенні зазначеної величини від 6.5 до 3.1 відбувається перехід від нуль-вимірних через одно- й двовимірні структури до тривимірних каркасів, що складаються із сіток або кластерів типу  $V_{12}$ . При цьому зростає ковалентна взаємодія між атомами неметалів і, навпаки, зменшується р - d взаємодія між атомами металів і неметалів та знижується кратність зв'язків. У **Розділі 6** викладено й проаналізовано фізичні (зокрема, електрофізичні й магнітні) властивості бінарних і тернарних сполук, що утворюються у системах R–В–С(Si). Як бінарні сполуки досліджено  $LaC_2$ ,  $La_2C_3$  та  $CeB_4$ , для яких встановлено вплив різних факторів на їх перехід у надпровідний стан. Максимальна температура надпровідного переходу відповідає відстані C–C у сполуці  $La_2C_3$ , що дорівнює  $1.3\text{Å}$ . Виявлено, що більшість тернарних сполук РЗМ при температурі понад 50К є парамагнетиками Кюрі–Вейсса, а при нижчих температурах в них відбувається впорядкування різного типу. В них переважає металічний тип провідності, причому при зростанні вмісту Бору зростає питомий електроопір. Значення ефективних магнітних моментів атомів РЗМ вказують на їх переважно трьохвалентний стан, за винятком боридів та борокарбідів Церію, що перебуває у змінному (3.0-4.0) валентному стані.

Як найбільш істотні наукові результати, одержані автором, слід відзначити наступне. Базуючись на даних синтезу та експериментальних методів, в основному, рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізу (як методом порошку, так і монокристалу), автором встановлено характер фазових рівноваг

у 15 потрійних системах типу  $M-B-C(Si)$ , а також кристалічну структуру чотирьох нових бінарних та біля 100 тернарних сполук. Уперше встановлено 20 нових структурних типів. На основі одержаних структурних даних запропоновано оригінальний підхід до систематики сполук на основі концентрації валентних електронів та фактор-групового аналізу структур.

Уперше встановлено електрофізичні й магнітні властивості низки бінарних і тернарних сполук у системах  $M-B-C(Si)$  та їхній зв'язок із кристалічною структурою. Автором виявлено низку нових, досі невідомих наукових фактів:

– системи  $M-B-C$  та  $M-Si-B$  суттєво відрізняються одна від одної: якщо у перших з них утворюється багато стехіометричних сполук, то у других – сполуки з широкими областями існування твердих розчинів;

– зі збільшенням концентрації валентних електронів зростає кратність зв'язків неметал-неметал та зменшується вимірність структури;

– ширина температурного переходу у надпровідний стан зростає із розширенням області гомогенності сполуки.

Взагалі, дисертаційну роботу Бабіжецького В.С. виконано на високому експериментальному і теоретичному рівнях. Одержані в ній наукові результати є цілком достовірними і коректно інтерпретованими, оскільки ґрунтуються на сучасних експериментальних методах дослідження із залученням новітнього обладнання, а також на надійних теоретичних концепціях неорганічної хімії інтерметалідів. Додатковим підтвердженням цього є той факт, що кристалографічні характеристики 44 досліджених структур (одержаних уперше або відтворених автором) занесено до бази ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), а біля 100 – до бази сполук Pearson's Crystal Data (ASM International). У цьому полягає неабияке практичне значення роботи, оскільки одержані у ній дані можуть бути використані як первинний інструмент при дослідженні нових сполук і створенні матеріалів на їх основі. Результати і висновки з дисертаційної роботи слід рекомендувати до використання у Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, Інституті металофізики ім. Г.В.Курдюмова

НАН України та Київському національному університеті імені Тараса Шевченка МОН України.

Результати роботи знайшли повне відображення в опублікованих наукових працях, зміст автореферату в цілому відображує зміст дисертаційної роботи.

Як зауваження слід зазначити наступне:

1. Оскільки електронегативність Силіцію є меншою, ніж у Бору, за прийнятими принципами, тернарні сполуки РЗМ, Si та В слід називати не "боросиліцидами", а силікоборидами рідкісноземельних металів. Проте, несподівано на стор.252 автор констатує: "у сполуці проходить заміщення більш електронегативних атомів Силіцію на менш електронегативні атоми Бору (??)". Автор вживає термін "потрійний борокарбід" до тернарних сполук, які є насправді подвійними борокарбідами. Це ж стосується терміну "тернарні борокарбіди" (стор.9, 10).
2. Шкода, що автором приділено надто велику увагу, так би мовити, "геометричним" аспектам структури, натомість хімічні рушійні сили, що спонукають до взаємодії бінарні сполуки (бориди і карбіди, бориди і силіциди) з утворенням тернарних сполук (борокарбідів та силікоборидів) РЗМ не розкрито у повній мірі. Автор розглядає утворення складних сполук, у першу чергу, як процес ізоморфного заміщення з перетвореннями у аніонній підрешітці; натомість, очевидно, важливішими є зміни у характері взаємодії типу метал – неметал.
3. Незрозуміло з рис.5.44 (стор.294), про яку залежність може йтися при такому розкиді точок.
4. Яким чином із залежності, наведеній на рис.6.3б, розраховано температуру Дебая (775К), якщо дані наведено лише до 300К?
5. Автор у п.6 Висновків пише про методику "електрохімічного розчинення матриць Індію та Стануму" (стор.354), хоча в основному тексті її описано лише щодо Стануму.
6. Автор стверджує, що "ефективні магнітні моменти атомів РЗМ вказують на їхній ступінь окиснення +3" (стор.356). Проте, це не зовсім так. Магнітний

момент вказує на валентний стан зовнішніх (5d та 4f) електронів атомів лантанідів, а не ступінь окиснення, і тому його значення для металевого лантаніду й лантаніду у сполуці може бути однаковим. Для визначення саме ступеню окиснення потрібно застосувати інші методи, наприклад, ЕСХА.

7. Розділ 4 можна було поєднати з розділом 1, оскільки у ньому обговорюються переважно літературні дані. До речі, висновки з огляду літератури є надто розлогими. При цьому на стор.90 обговорюються напрями практичного застосування сполук, про що взагалі не йдеться в основному тексті розділу 1. Висновки містять занадто багато пунктів – значно більше, ніж задач, поставлених автором для досягнення цілей роботи.
8. У роботі зустрічаються непоодинокі невдалі вислови, як от: "речовина синтезована" (слід "речовину синтезовано") тощо – по усьому тексту; "іони", "іонний" (слід "йони", "йонний") – по усьому тексту; "кварцева ампула" (слід "ампула з кварцового скла") – по усьому тексту; "віддаль" (подекуди "відстань", що є правильнішим) – по усьому тексту; "тернарний борокарбід РЗМ", або "тернарна сполука Бору, Карбону й РЗМ") – стор.11, 19, 21, 89; "неповне (повне) заповнення" (?) – стор.257, 277 тощо; "втління атома" (правильніше "вкорінення атома") – стор.262, 355, 356 тощо; "віддалі більш гомогенні" (?) – стор.270 й далі за текстом; "полярний атом Тербію" (??) – стор.234, 270 й далі; "атом Празеодиму не повністю окиснений" (?) – стор. 279 й далі, те ж на стор.242; "виключення становить" (слід "виняток становить") – стор.350; "за виключенням" (слід "за винятком") – стор.352; "валентної електронної концентрації" (очевидно, "концентрації валентних електронів") – стор.355; "так, для  $\text{ScSi}_2$  віддалі між атомами Карбону" (???) – стор.303; у молярному співвідношенні 2/1/3/7 грам" (???) – стор.180; "в атмосфері аргону" (краще, "середовищі аргону") – стор.176; "протириччя" (слід "суперечка") – стор.295; "Гааза ван Альфена" (очевидно, автор мав на увазі "де Гааза – ван Альфена") – стор.316; "у розчині  $\text{LiClO}_4$  (0.2 мол.)" (???) – стор.188; "атоми Нікелю" (слід атоми Ніколу) – стор.221.

Проте, зазначенні недоліки не позначаються суттєво на позитивному й сприятливому враженні від рецензованої роботи. Підтвердженням її високого наукового рівня слугують публікації автора у 55 фахових та високореєтингових наукових виданнях (переважно закордонних) та апробація роботи на 38 наукових конференціях високого рівня, у тому числі закордонних. За актуальністю теми, ступенем обґрунтованості і новизни одержаних наукових результатів, їх практичного значення, рівнем публікацій дисертаційна робота **"Кристалохімія борокарбідів та боросиліцидів рідкісноземельних металів"** 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,  
завідувач відділу хімії  
функціональних неорганічних матеріалів  
Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського  
НАН України, доктор хімічних наук, професор

 В.Ф. Зінченко

Підпис Зінченка В.Ф. засвідчую:

Учений секретар інституту, к.х.н.



 С.В. Шабанов

"11" червня 2018 р.