

## ВІДГУК

офіційного опонента к.х.н., доцента Іващенко Інни Алімівни  
на дисертаційну роботу **Деленка Тараса Олеговича**  
«Ізотермічні перерізи (600°C) діаграм стану  
та кристалічні структури сполук систем {Dy, Yb}–Ga–{Si, Ge}»,  
поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук  
за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертаційна робота Деленка Т.О. присвячена вивченню фазових рівноваг у системах {Dy, Yb}–Ga–{Si, Ge} при 600°C, дослідженню кристалічних структур сполук, що утворюються в цих системах.

**Актуальність теми дисертаційної роботи.** Багатокомпонентні системи за участю рідкісноземельних металів мають практичне значення, через використання цих металів, як легуючих добавок у сплавах. Велике значення у напівпровідниковій техніці мають кремній та германій. Завдяки поєднанню унікальних властивостей (низькій температурі плавлення, високій температурі кипіння, хорошим електро- і теплопровідностям) галій у комбінації з іншими металами використовується все більше. Одним із завдань сучасної неорганічної хімії є дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних системах, з метою побудови ізотермічних перерізів та встановлення фазових рівноваг, пошук нових сполук, дослідження їх кристалічних структур та фізичних властивостей. Така інформація дозволяє встановити взаємозв'язок між складом, структурою і властивостями хімічних сполук, отже окреслити області їх майбутнього застосування.

Систематичне дослідження систем {Dy, Yb}–Ga–{Si, Ge} не проводилося. Вивчення особливостей хімічної взаємодії компонентів у цих системах, характер утворення та умови існування фаз буде цінною інформацією для прогнозування характеру взаємодії у споріднених системах та фізичних властивостей нових сполук. Отже, одержані в роботі результати є актуальними та мають прикладне значення.

Дисертаційна робота Деленка Т.О. виконана в рамках наукового напрямку кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка у відповідності до рамок держбюджетних тем «Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями» (№ДР 0115U003257), «Нові інтерметаліди як основа енергоефективних матеріалів» (№ДР 0117U007192), «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (№ДР 0118U003609).

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше встановлені фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем {Dy, Yb}–Ga–{Si, Ge} при 600°C у повному концентраційному інтервалі. В цих системах встановлено утворення двадцяти двох тернарних інтерметалідів, одинадцять з яких є новими. У споріднених системах {Tb, Ho}–Ga–Ge та

Ho–Ga–Si синтезовано чотири нові тернарні сполуки. Визначено кристалічну структуру для п'ятнадцяти нових сполук і встановлено області гомогенності для трьох інших. У системі Dy–Ga–Si при 600°C встановлене існування та протяжність твердого розчину заміщення-включення на основі бінарної сполуки  $\text{DySi}_{1,75}$ , підтверджено існування двох та знайдено нову тернарну сполуку  $\sim\text{Dy}_4\text{GaSi}_5$ ; у системі Dy–Ga–Ge досліджено твердий розчин заміщення зі структурою типу  $\text{AlB}_2$ , підтверджено існування однієї та знайдено дев'ять нових тернарних сполук, як змінного, так і постійного складу; в системі Yb–Ga–Si підтверджено існування двох тернарних сполук та вперше встановлено їхні області гомогенності при температурі дослідження; у системі Yb–Ga–Ge при 600°C підтверджено існування шести та знайдено нову тернарну сполуку  $\text{Yb}_3\text{Ga}_{0,8}\text{Ge}_{4,2}$ . У системах Dy–Ga–{Si, Ge} встановлено утворення неперервних рядів твердих розчинів зі структурою типу ТП. При 600°C в системі Yb–Ga–Ge встановлено існування області гомогенності сполуки зі структурою типу YPtAs. Для сполук  $\text{DyGa}_{2,68}\text{Ge}_{0,32}$ ,  $\text{DyGa}_{2,32}\text{Ge}_{0,68}$  та  $\text{YbGa}_{1,13}\text{Si}_{0,87}$  виміряно температурну залежність питомого електроопору, а для сполук  $\text{DyGa}_{2,68}\text{Ge}_{0,32}$ ,  $\text{DyGa}_{2,32}\text{Ge}_{0,68}$  – диференціальну термо-е.р.с.. За експериментальними результатами були встановлені особливості взаємодії компонентів у досліджених потрійних системах. Проведений порівняльний аналіз досліджених систем не тільки між собою, але й зі спорідненими системами. Були виведені кристалохімічні закономірності досліджених тернарних сполук.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані в роботі експериментальні дані про фазові рівноваги у потрійних системах і кристалічні структури сполук є важливими як для неорганічної хімії, так і для матеріалознавства. Одержані результати дозволяють прогнозувати взаємодію компонентів у подібних, ще не вивчених системах за участю  $4f$ -металів, галію та  $p$ -елементів IV групи. Ізотермічні перерізи діаграм стану та кристалічна структура тернарних інтерметалідів будуть використовуватися при викладанні фахових дисциплін. Експериментальні дані про фазові рівноваги та кристалічні структури досліджених сполук будуть використані для ідентифікації фаз при розробці нових матеріалів та як довідниковий матеріал для спеціалістів у галузі неорганічної хімії, кристалохімії та матеріалознавства. Кристалографічні параметри та дифракційні масиви тернарних сполук поповнили бази даних Міжнародного центру дифракційних даних ICDD, США (чотири сполуки) та Pearson's Crystal Data, США, Швейцарія, Японія (чотири сполуки).

**Достовірність** отриманих у роботі результатів забезпечується використанням сучасних методів дослідження, таких як ДТА, РФА, РСА, локальний енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз, метод скануючої електронної мікроскопії. Дослідження проведені на сучасній рентгенівській апаратурі з широким використанням комп'ютерних програм.

Для окремих сполук виміряли питомий електроопір та диференціальну термо-е.р.с., що дало можливість окреслити їх практичне використання.

**Обґрунтованість** наукових положень та висновків дисертації базується на достатньо великому обсязі експериментальних даних, їх всебічному аналізі у рамках сучасних підходів та наукових положень.

**Оцінка змісту дисертації.** Дисертаційна робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків, викладена на 197 сторінках (з них 43 у Додатках), містить 79 рисунки (з них 7 у Додатках), 82 таблиці. Список використаних літературних джерел налічує 217 найменувань.

У *вступі* обґрунтована актуальність теми, сформульована мета та завдання дослідження, зазначена наукова новизна і практичне значення одержаних результатів.

У *першому розділі* наведено огляд літературних даних по фізико-хімічній взаємодії у бінарних системах та по кристалічних структурах сполук, що в них утворюються. Здійснений аналіз літературних даних по споріднених потрійних системах  $P3M-Ga-\{Si, Ge\}$  ( $P3M$  – рідкісноземельний метал),  $\{Ca, Sr, Ba\}-Ga-\{Si, Ge\}$ ,  $\{Dy, Yb\}-\{B, Al, In, Tl\}-\{Si, Ge\}$ ,  $\{Dy, Yb\}-Ga-\{C, Sn, Pb\}$ . Узагальнено відомості про ізотермічні перерізи цих систем та кристалічні структури сполук, що в них утворюються.

У *другому розділі* описано методики синтезу сплавів та використані методи експериментальних досліджень. Синтезовані сплави досліджувалися методами ДТА, РФА, РСА. Розшифровка структур одержаних сполук проводилася методом порошку. Розрахунки та уточнення кристалічних структур проводили з використанням програм DICVOL, FullProfSuite. Визначення хімічного складу окремих фаз проводили методом локального рентгеноспектрального аналізу на растровому електронному мікроскопі РЕММА-102-02 з енергодисперсійним рентгенівським спектрометром ЕДАР. Описані методики вимірювання температурних залежностей питомого електроопору та диференціальної термо-е.р.с..

У *третьому розділі* представлені результати експериментальних досліджень фазових рівноваг у потрійних системах  $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$  при  $600^\circ C$  у повному концентраційному інтервалі. Побудовані ізотермічні перерізи цих систем при вказаній температурі. Для зразків  $Dy_{25}Ga_{73}Ge_2$  і  $Dy_{25}Ga_{55}Ge_{20}$  поведений ДТА, за результатами якого встановлено температури плавлення та кристалізації сполук  $DyGa_{2,92}Ge_{0,08}$ ,  $DyGa_{2,20}Ge_{0,80}$ , конгруентний характер їх утворення.

У цьому розділі наведені результати обрахунку кристалічної структури 11 нових сполук, знайдених у системах  $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$  та чотирьох нових тернарних сполук у споріднених системах  $\{Tb, Ho\}-Ga-Ge$ ,  $Ho-Ga-Si$ . У системі  $Dy-Ga-Si$  при  $600^\circ C$  досліджена протяжність твердого розчину заміщення-включення на основі бінарної сполуки  $DySi_{1,75}$ . У системі  $Dy-Ga-Ge$  досліджено твердий розчин заміщення зі структурою типу  $AlB_2$ , знайдено

дев'ять нових тернарних сполук, як змінного, так і постійного складу; в системі Yb–Ga–Si вперше встановлено області гомогенності двох тернарних сполук при 600°C; у системі Yb–Ga–Ge при цій температурі підтверджено існування шести та знайдено нову тернарну сполуку  $\text{Yb}_3\text{Ga}_{0,8}\text{Ge}_{4,2}$ . У системах Dy–Ga–{Si, Ge} встановлено утворення неперервних рядів твердих розчинів зі структурою типу ТІІ. При 600°C в системі Yb–Ga–Ge встановлено область гомогенності сполуки зі структурою типу YPtAs.

Для сполук  $\text{DyGa}_{2,68}\text{Ge}_{0,32}$ ,  $\text{DyGa}_{2,32}\text{Ge}_{0,68}$  та  $\text{YbGa}_{1,13}\text{Si}_{0,87}$  було виміряно температурну залежності питомого електроопору, а для сполук  $\text{DyGa}_{2,68}\text{Ge}_{0,32}$ ,  $\text{DyGa}_{2,32}\text{Ge}_{0,68}$  – диференціальну термо-е.р.с., що здійснювалися потенціометричним двозондовим методом з використанням криостатної системи з рідким азотом чи гелієвим термостатом. Характер їх зміни вказав на металічний тип провідності сполук.

У **четвертому розділі** проведено обговорення результатів експерименту, проаналізовано особливості взаємодії компонентів у потрійних системах {Dy, Yb}–Ga–{Si, Ge} та здійснено їх порівняння зі спорідненими системами РЗМ–Ga–{Si, Ge} (РЗМ – рідкісноземельний метал), {Ca, Sr, Ba}–Ga–{Si, Ge}, {Dy, Yb}–{B, Al, In, Tl}–{Si, Ge}, {Dy, Yb}–Ga–{C, Sn, Pb}. Структурні типи, що утворюються в системах Dy–Ga–{Si, Ge} по ізоконцентраціям 25 ат.% Dy, належать до найщільніших упаковок атомів  $\text{Ta}(\text{Rh}_{0,33}\text{Pd}_{0,67})_3$  (*hP40*, *P6\_3/mmc*, (*hhchc*)<sub>2</sub>),  $\text{Mg}_3\text{In}$  (*hR48*, *R-3m*, (*hhcc*)<sub>2</sub>),  $\text{PuAl}_3$  (*hP24*, *P6\_3/mmc*, (*hcc*)<sub>2</sub>),  $\text{Cu}_3\text{Au}$  (*cP4*, *Pm-3m*, (*c*)<sub>3</sub>). Поступове заміщення атомів Ga на атоми *p*-елементів IV групи (Si, Ge) приводить до утворення структур з меншою гексагональністю. У системі Dy–Ga–Ge при малому вмісті Ga існують тернарні сполуки ( $\text{Dy}_2\text{Ga}_{2,23-1,24}\text{Ge}_{4,77-5,76}$  та  $\text{DyGa}_{0,12}\text{Ge}_{1,80}$ ), структури яких належать до серії лінійних неоднорідних структур. Структура  $\text{Dy}_2\text{Ga}_{2,23-1,24}\text{Ge}_{4,77-5,76}$ , побудована з фрагментів структурних типів  $\text{BaAl}_4$ ,  $\text{AlB}_2$  та  $\alpha\text{-Po}$ , а структура  $\text{DyGa}_{0,12}\text{Ge}_{1,80}$  – з фрагментів структурних типів  $\text{AlB}_2$  та  $\text{CaF}_2$ . Структури сполук з вмістом 33,3-40,0 ат.% РЗМ характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів *p*-елементів. Встановлено, що склади сполук визначаються концентрацією валентних електронів (2-4 зв'язки для  $\text{KVE}_M = 6-4$  на один атом *p*-елементу). Зафіксовано, що при переході від щільноупакованих структур до структур з тригонально-призматичною координацією атомів *p*-елементів спостерігається тенденція до скорочення міжатомних віддалей (посилення взаємодії між атомами *p*-елементів).

**Висновки** повністю відображають отримані результати проведених досліджень, які достатньо висвітлені у 18 опублікованих наукових працях, в тому числі одна стаття у закордонному фаховому журналі, що входить до наукометричної бази даних Scopus, та у 12 тезах доповідей на наукових конференціях. Зміст автореферату в повній мірі відображає зміст дисертаційної роботи. У авторефераті висвітлені усі нові наукові положення та відображений основний масив отриманих автором експериментальних результатів.

Водночас до дисертаційної роботи Деленка Т.О. виникли певні зауваження, а саме:

1. Необхідно було б аргументувати вибір споріднених систем для дослідження кристалічних структур сполук (чому лише з Ho, Tb), а у четвертому розділі не вистачало порівняння отриманих результатів по дослідженню ізотермічних перерізів систем {Dy, Yb}-Ga-{Si, Ge} з дослідженими раніше системами Tb-Ga-{Si, Ge} при 600°C.
2. Чому не досліджували системи Ho-Ga-{Si, Ge} у повному концентраційному інтервалі, а лише окремі склади, хоча з літературного огляду зрозуміло, що ці системи раніше не досліджувалися?
3. Не зовсім зрозуміло, чим обумовлений вибір складів для дослідження температурної залежності питомого електроопору, диференційної термо-е.р.с., температур фазових переходів методом ДТА. Наявність більшої кількості даних дозволило б краще проаналізувати закономірності у ланцюжку склад-будова-властивості.
4. На мою думку при дослідженні фізичних властивостей слід було б зазначати не "...для сполук  $DyGa_{2,68}Ge_{0,32}$ ,  $DyGa_{2,32}Ge_{0,68}$ ...", а "...для окремих складів  $DyGa_{2,68}Ge_{0,32}$ ,  $DyGa_{2,32}Ge_{0,68}$  сполук змінного складу  $DyGa_{2,92-2,52}Ge_{0,08-0,48}$ ,  $DyGa_{2,32-2,20}Ge_{0,68-0,80}$ "
5. На мою думку не дуже вдалим є вибір температури відпалу зразків при 600°C, оскільки в бінарній системі Yb-Ga в інтервалі концентрацій 0-30 ат.% Ga проходить евтектичний процес при 605°C, а це могло б ускладнити отримання сплавів для дослідження.
6. У роботі використовувався різний підхід для позначення складу тернарних сплавів, наприклад, при дослідженні їх температур фазових переходів, та складів сполук. На мою думку, доцільно було б дотримуватися однакового підходу.
7. У другому розділі, при описі вихідних матеріалів для синтезу зразків, не вказані тербій та гольмій, хоча зразки з ними синтезувалися.
8. В завданнях не вказане проведення ДТА для встановлення температур фазових переходів нових сполук.

Вказані зауваження не стосуються основних положень і не зменшують наукову і практичну цінність дисертаційної роботи здобувача.

**Загальний висновок по дисертаційній роботі.** Дисертаційна робота Деленка Тараса Олеговича «Ізотермічні перерізи (600°C) діаграм стану та кристалічні структури сполук систем {Dy, Yb}-Ga-{Si, Ge}» є завершеною науковою працею, відповідає спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія. За актуальністю, науковою новизною, теоретичним і практичним значенням, обґрунтованістю і

