

## ВІДЗИВ

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Деленка Тараса Олеговича “Ізотермічні перерізи (600°C) діаграм стану та кристалічні структури сполук систем {Dy, Yb}–Ga–{Si, Ge}”,

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Проблема, вирішенню якої присвячена рецензована дисертація, безумовно є актуальною, оскільки перед наукою і технікою стоїть завдання пошуку та розробки для промислового використання матеріалів з необхідними фізичними, хімічними, механічними властивостями, а також оптимізації їхніх техніко-експлуатаційних характеристик. Дослідження діаграм стану багатокомпонентних систем за участю рідкісноземельних металів є важливим у зв'язку з практичним використанням їх як модифікуючих добавок до різних металів і сплавів, а також пошуком металічних матеріалів із функціональними властивостями. Важливими компонентами матеріалів напівпровідникової, електронної, радіаційно-хімічної та інших галузей техніки є галій, кремній та германій, а також сполуки на їхній основі. Комбінація згаданих *p*-елементів з рідкісноземельними металами приводить до утворення сполук, які характеризуються особливими властивостями, зокрема електричними та магнітними.

Дослідження багатокомпонентних металічних систем, а також встановлення кристалічної структури сполук, які в них утворюються, є основою для розробки нових функціональних матеріалів, оскільки властивості речовин знаходяться у безпосередній залежності від їхнього хімічного складу та кристалічної структури. Тому такі дослідження є актуальним науковим завданням як у практичному, так і теоретичному аспекті.

Про важливість і актуальність дисертаційної роботи Деленка Т.О. свідчить, зокрема, і те, що роботу виконано у відповідності до плану науково-дослідних робіт кафедри неорганічної хімії Львівського національного

університету імені Івана Франка, зокрема, за такими держбюджетними темами: “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (№ державної реєстрації 0115U003257), “Нові інтерметаліди як основа енергоефективних матеріалів” (№ державної реєстрації 0117U007192), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (№ державної реєстрації 0118U003609). Частина експериментальних досліджень була проведена здобувачем у Технічному університеті м. Мюнхена (Німеччина) під час наукового стажування в рамках стипендії Леонарда Ейлера фонду DAAD.

Автор поставив собі за мету встановити особливості взаємодії компонентів у потрійних системах  $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$ , побудувати ізотермічні перерізи діаграм стану при  $600^{\circ}C$ , визначити кристалічну структуру сполук і встановити їхні кристалохімічні закономірності. Для досягнення поставленої мети Деленко Т.О. синтезував сплави у зазначених системах, здійснив їхній рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналізи, побудував ізотермічні перерізи систем  $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$  при  $600^{\circ}C$ , визначив кристалічну структуру синтезованих сполук, виміряв електричні властивості окремих сполук, а також вивів деякі кристалохімічні закономірності.

Як нові наукові результати можна відмітити встановлені фазові рівноваги та побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану систем  $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$  при  $600^{\circ}C$  у повному концентраційному інтервалі. Деленко Т.О. встановив існування у цих системах 22 тернарних інтерметалідів, 11 з яких – нові. Крім того, у системах  $\{Tb, Ho\}-Ga-Ge$  та  $Ho-Ga-Si$  синтезував ще 4 нові тернарні сполуки. Для всіх нових сполук визначив кристалічну структуру. У системі  $Dy-Ga-Ge$  дослідив твердий розчин заміщення зі структурою типу  $AlB_2$ , підтвердив існування однієї та знайшов дев'ять нових тернарних сполук. На основі експериментальних результатів він встановив особливості взаємодії компонентів у досліджених потрійних системах, провів порівняльний аналіз досліджених систем між собою, а також вивів кристалохімічні закономірності тернарних сполук.

Як практичне значення одержаних результатів треба відмітити те, що відомості про фазові рівноваги у потрійних системах і кристалічні структури сполук є важливими як для неорганічної хімії, так і для матеріалознавства. Одержані результати дають можливість прогнозувати взаємодію компонентів в інших системах за участю  $4f$ -металів з галієм та  $p$ -елементами IV групи. Експериментальні дані про фазові рівноваги та кристалічні структури досліджених сполук будуть використані як довідниковий матеріал спеціалістами в галузі неорганічної хімії, кристалохімії і матеріалознавства. Особливо треба відмітити, що кристалографічні параметри та дифракційні масиви тернарних сполук поповнили бази даних Міжнародного центру дифракційних даних ICDD, США (4 сполуки) та Pearson's Crystal Data, США, Швейцарія, Японія (4 сполуки).

Дисертаційна робота Деленка Т.О. “Ізотермічні перерізи ( $600^{\circ}\text{C}$ ) діаграм стану та кристалічні структури сполук систем  $\{\text{Dy}, \text{Yb}\}-\text{Ga}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}$ ” має традиційну структуру і складається із анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, який містить 217 найменувань та 3 додатків. Матеріал викладено на 197 сторінках (основний текст – 154 сторінки), включаючи 79 рисунки та 82 таблиці.

У “**Вступі**” автор достатньо чітко обґрунтував актуальність та сформулював мету роботи, читачеві зрозуміла її актуальність, важливість, наукова новизна та відповідність поставлених завдань рівню кандидатської дисертації в галузі хімічних наук, зокрема неорганічної хімії.

**Перший розділ** – це аналітичний огляд літератури. Проведено аналіз 167 літературних першоджерел за темою дисертаційної роботи. В основному це видання, опублікованих у 2010–2019 роках, також є посилання на публікації, опубліковані раніше. Більша частина процитованих джерел – закордонні публікації англійською мовою. Огляд є достатньо структурованим і дає основні визначення, які використано у роботі, розглянуто літературні відомості про метали-компоненти, подвійні системи, що обмежують досліджувані потрійні  $\{\text{Dy}, \text{Yb}\}-\text{Ga}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}$ , а також кристалічні структури сполук, що в них

утворюються. Здійснено аналіз літературних відомостей про споріднені потрійні системи. Детальний аналіз літературних відомостей дозволив автору визначитись із завданнями досліджень.

**Другий розділ** дисертації присвячено опису фізико-хімічних методів експериментальних досліджень. Рентгенівський фазовий аналіз був основним методом, який використовували для побудови ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем. Уточнення кристалічних структур сполук проводили рентгенівським дифракційним методом порошку. Параметри профілю та структури уточнювали методом найменших квадратів, використовуючи алгоритм розрахунку Рітвельда. Визначення хімічного складу окремих фаз у полікристалічних зразках проводили методом локального енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу. Встановлення температур фазових переходів окремих тернарних сполук проводили методом диференціального термічного аналізу, а вимірювання температурної залежності питомого електроопору і диференціальної термо-е.р.с. сполук проводили потенціометричним двозондовим методом з використанням криостатної системи з рідким азотом чи гелієвим термостатом в інтервалах температур 80-380 К та 15-290 К, відповідно.

**Третій розділ** є найбільший. В ньому наведено результати експериментальних досліджень, зокрема, результати рентгенівського фазового аналізу сплавів, локального енергодисперсійного рентгенівського спектрального аналізу, диференціального термічного аналізу окремих сплавів, подано ізотермічні перерізи діаграм стану систем  $\{Dy, Yb\}-Ga-\{Si, Ge\}$  при  $600^{\circ}C$  у повному концентраційному інтервалі, наведено результати визначення кристалічної структури сполук, а також електротранспортні властивості окремих сполук.

Система  $Dy-Ga-Si$  характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів між ізоструктурними сполуками  $DyGa$  та  $DySi$  та обмежених твердих розчинів (НРТР) на основі більшості інших бінарних сполук. На основі бінарного силіциду  $DySi_{1,75}$  зі структурою типу  $GdSi_{1,4}$  утворюється твердий

розчин заміщення-включення. Розчинність третього компонента в інших бінарних галідах і силіцидах не перевищує 5 ат.%. У системі Dy–Ga–Si при 600°C підтверджено існування двох та знайдено одну нову тернарну сполуку.

Для дослідження взаємодії компонентів в потрійній системі Dy–Ga–Ge виготовлено 108 сплавів. Система характеризується утворенням НРТР між ізоструктурними бінарними сполуками DyGa та DyGe, а також утворенням твердих розчинів заміщення на основі деяких інших бінарних сполук. У системі Dy–Ga–Ge при 600°C підтверджено існування однієї та знайдено дев'ять нових тернарних сполук.

Для дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Yb–Ga–Si при 600°C виготовлено 43 сплави. Найбільшою кількістю двофазних рівноваг (9) характеризується тернарна сполука  $\text{YbGa}_{0,7-0,6}\text{Si}_{1,3-1,4}$ . У системі Yb–Ga–Si при 600°C підтверджено існування двох тернарних сполук.

Для дослідження взаємодії компонентів у потрійній системі Yb–Ga–Ge виготовлено 46 сплавів. Бінарні сполуки систем Yb–Ga та Yb–Ge не розчиняють помітних кількостей третього компонента. У системі Yb–Ga–Ge при 600°C підтверджено існування шести та знайдено одну нову тернарну сполуку.

З термограм сплавів  $\text{Dy}_{25}\text{Ga}_{73}\text{Ge}_2$  і  $\text{Dy}_{25}\text{Ga}_{55}\text{Ge}_{20}$  встановлено температури топлення (792,1 і 722,6°C) та кристалізації (782,2 і 712,7°C) сполук  $\text{DyGa}_{2,92}\text{Ge}_{0,08}$  та  $\text{DyGa}_{2,20}\text{Ge}_{0,80}$ , відповідно. Згідно з результатами диференціального термічного аналізу тернарні сполуки  $\text{DyGa}_{2,92}\text{Ge}_{0,08}$  та  $\text{DyGa}_{2,20}\text{Ge}_{0,80}$  плавляться конгруентно і не мають поліморфних модифікацій.

У системах {Dy, Yb}–Ga–{Si, Ge} при 600°C встановлено утворення 22 тернарних сполук, 11 з яких – нові. У споріднених системах {Tb, Ho}–Ga–Ge та Ho–Ga–Si синтезовано 4 нові тернарні сполуки. Методом порошку визначено кристалічну структуру для 15 нових сполук. Встановлено області гомогенності для 3 інших тернарних сполук.

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 температурні залежності питомого електроопору, а для сполук  $\text{DyGa}_{2,68}\text{Ge}_{0,32}$ ,

$\text{DyGa}_{2,32}\text{Ge}_{0,68}$  – диференціальної термо-е.р.с. Поступове зростання питомого електроопору з підвищенням температури та малі від’ємні значення диференціальної термо-е.р.с. вказують на металічний тип провідності досліджених зразків.

**Четвертий розділ** дисертаційної роботи Деленка Т.О. присвячений обговоренню особливостей взаємодії компонентів у потрійних системах  $\{\text{Dy}, \text{Yb}\}-\text{Ga}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}$  та здійснено порівняння зі спорідненими системами, а також висвітлено кристалохімічні закономірності сполук у досліджених потрійних системах.

Показано, що спільним для усіх систем є утворення тернарних фаз на ізоконцентраті 33,3 ат.% РЗМ, а також твердих розчинів заміщення на основі бінарних силіцидів і германідів зі структурою типу  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ . Найбільшою розчинністю третього компонента характеризується силіцид  $\text{DySi}_{1,75}$  (16 ат.% Ga) і галід  $\text{DyGa}_2$  (15 ат.% Si та Ge). Ізотермічні перерізи діаграм стану чотирьох потрійних систем –  $\text{Dy}-\text{Ga}-\text{Si}$ ,  $\text{Dy}-\text{Ga}-\text{Ge}$ ,  $\text{Yb}-\text{Ga}-\text{Si}$  та  $\text{Yb}-\text{Ga}-\text{Ge}$  – є подібними попарно.

Порівнюючи системи  $\{\text{Dy}, \text{Yb}\}-\text{Ga}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}$  з відомими з літератури спорідненими системами, було виділено певні подібності. Загалом, взаємодія компонентів у системах  $\{\text{Dy}, \text{Yb}\}-\text{Ga}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}$  ускладнюється при переході від Si до Ge, що простежується і для інших систем РЗМ–Ga–{Si, Ge}. Спільним для цих систем є також існування тернарних сполук зі структурою типу  $\text{Pu}_3\text{Pd}_5$ .

Завдяки сильній взаємодії між атомами *p*-елементів у структурах тернарних сполук систем  $\{\text{Dy}, \text{Yb}\}-\text{Ga}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}$ , вони часто утворюють ізольовані кластерні групи, ланцюги, сітки або каркаси. В результаті аналізу віддалей між атомами Dy чи Yb та атомами *p*-елементів у структурах тернарних сполук систем  $\{\text{Dy}, \text{Yb}\}-\text{Ga}-\{\text{Si}, \text{Ge}\}$  можна зробити висновок про відносно сильну взаємодію між атомами у структурах тернарних сполук з Dy. Так, найкоротшими віддальми *R–M* характеризуються сполуки зі структурами типів  $\text{Pu}_3\text{Pd}_5$  і  $\text{Tm}_3\text{Ga}_5$ .

Поступове заміщення атомів Ga на атоми *p*-елементів IV групи (Si, Ge) на ізоконцентраті 25 ат.% Dy системи Dy–Ga–Ge приводить до утворення структур з меншою гексагональністю (60-0 % для вмісту 0-35 ат.% Ge).

У потрійних системах {Dy, Yb}–Ga–{Si, Ge} при 600°C існують тернарні сполуки, структури яких характеризуються тригонально-призматичною координацією атомів *p*-елементів.

Показано, що склади сполук із тригонально-призматичною координацією атомів Ga та Si (Ge) узгоджуються з правилом Юм-Розері, тобто склади сполук визначаються концентрацією валентних електронів (2-4 зв'язки для  $KBE_M = 6-4$  на один атом *p*-елемента).

Встановлено, що структурний тип  $Er_4(Ga_{0,19}Ge_{0,81})_7$  є похідним структурного типу  $AlB_2$ , з впорядкованими вакансіями у позиціях атомів *p*-елементів, та проміжним варіантом між структурними типами  $AlB_2$  та  $Th_3Pd_5$ . Структурні типи  $Tm_3Ga_5$  та  $Pu_3Pd_5$ , до яких належать структури сполук, що реалізуються в системі Dy–Ga–Ge, є близькоспорідненими. Вони належать до родини деформованих похідних структурного типу  $Rh_5Ge_3$ .

Деленко Т.О. показав, що у системі Dy–Ga–Ge при відносно малому вмісті Ga (до 25 ат.%) існують тернарні сполуки, структури яких належать до серій лінійних неоднорідних структур.

При всіх позитивних враженнях від роботи, до неї можна зробити деякі зауваження:

1. Провівши детальний аналіз літературних відомостей, автор, на жаль, чітко не обґрунтував, чому саме компоненти Dy, Yb, Ga, Si і Ge вибрані для дослідження.

2. Не зрозуміло, чому саме відпал при температурі 600°C застосовано під час проведення дослідження.

3. Автор пише: “Крім того у споріднених системах {Tb, Ho}–Ga–Ge та Ho–Ga–Si синтезовано 4 тернарні фази” (стор. 71-72). Чому вибрано саме ці системи?

4. Автор під час опису кристалічної структури сполук наводить міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурі. Таблиці, що містять такі відомості можна було б винести у Додатки.

5. На стор. 87-88 автор пише: “В межах області гомогенності при збільшенні вмісту Ge параметр  $a$  елементарної комірки зменшується, тоді як параметр  $c$  збільшується”. А як це пояснити?

6. Автор вивчав температурну залежність питомого опору для  $\text{YbGa}_{1,13}\text{Ge}_{0,87}$  в діапазоні температур 15-290 К. Чому вибрано саме цей інтервал температур і що впливає з цього дослідження?

7. На стор. 124 за вихідну модель для подальшого уточнення структури вибрано  $\text{TbGe}_2$ , але на стор. 125 автор приходять до висновку, що структурна модель відповідає структурному типу  $\text{PrGe}_{1,91}$ . А звідки це впливає?

8. Розділ 4.2 автор присвятив особливостям взаємодії компонентів і кристалохімічним закономірностям сполук у потрійних системах, але фактично в ньому переказується те, що відомо з розділу 3.

В цілому, оцінюючи дисертацію Деленка Т.О., слід визнати, що вона є завершеним науковим дослідженням, достовірність наведених результатів визначається ретельністю виконання і використанням найсучасніших методів дослідження, а також глибоких теоретичних підходів. Розроблені автором наукові положення сумлінно обґрунтовано. Це ж можна сказати і про висновки дисертації. Зауваження, зроблені до роботи, не мають кваліфікаційного характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи.

Сформульовані у дисертації наукові положення і висновки викладені в 6 статтях у наукових фахових вітчизняних та зарубіжних виданнях, одна з яких – у виданні, що індексується у наукометричній базі даних Scopus, тезах 12 доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях. Публікації і автореферат об’єктивно і в достатній мірі відображають зміст дисертаційної роботи.

Підсумовуючи вищенаведене, вважаю, що дисертаційна робота Деленка Тараса Олеговича “Ізотермічні перерізи ( $600^\circ\text{C}$ ) діаграм стану та

