

## ВІДГУК

### офіційного опонента на дисертаційну роботу Горбачука Миколи Петровича

"Термодинамічні властивості силіцидів та германідів рідкісноземельних металів", яка подана до спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

#### **Актуальність теми дисертації.**

Розвиток сучасного матеріалознавства неможливий без створення наукових основ для розробки нових матеріалів, зокрема на основі силіцидів та германідів рідкоземельних металів. Покращення характеристик такого типу матеріалів являється одним з найважливіших напрямків фізичної хімії та матеріалознавства. Однією з проблем, в даному випадку, є дослідження їх термодинамічних властивостей та одержання сполук прецизійної чистоти. Особливо гостро ця проблема встає при використанні цих матеріалів для одержання дзеркальних плівок, транзисторів, інфрачервоних детекторів, робочих тіл холодильних пристроїв та інше.

Таким чином, дослідження термодинамічних властивостей систем РЗМ – X (X = Si, Ge), має як фундаментальне, так прикладне значення. У зв'язку з цим, подану роботу, відповідно вимогам Департаменту атестації кадрів України, слід вважати актуальною та своєчасною.

Актуальність теми дисертаційної роботи Горбачука М.П. підтверджується ще тим, що вона виконана згідно тем відомчого замовлення НАН України: 0299U00512 «Високотемпературна хімія та хімічна термодинаміка тугоплавких сполук і матеріалів на їх основі, термодинамічне моделювання процесів синтезу складних композиційних матеріалів різного функційного призначення» (1995-1998 р.р.), 0199U003771 «Термодинаміка інтерметалідів d- та f-металів і матеріалів на їх основі; термодинамічне моделювання бі-інтеркалювання полікристалічних квазідвомірних дихалькогенідів» (1999–2003 р.р.), 0104U002925 «Тугоплавкі сполуки та їх нові структурні форми: синтез, кінетика взаємодії та термодинамічні властивості» (2004–2007 р.р.), 010U004137 «Діаграми стану та термодинаміка багатокомпонентних систем як фізико-хімічні основи розробки нових сплавів з специфічними властивостями; легких, твердих на основі комплексних боридів, об'ємно-аморфізованих, квазікристалоутворюючих жароміцних титанових, а також сплавів з ефектом пам'яті форми» (2006–2009 р.р.), 0108U00243 «Фізико-хімічні властивості тугоплавких боридів, силіцидів, нітридів, халькогенідів перехідних металів та матеріалів на їх основі: синтез нових фаз, термодинамічні характеристики, механізм окислення» (2008–2010 р.р.).

**Ступінь обґрунтованості, повнота викладення та наукова новизна отриманих результатів.**

Обґрунтованість та достовірність отриманих автором результатів

досліджень і висновків дисертації базується на використанні в роботі фундаментальних положень фізичної хімії, а саме: термодинаміки, неорганічної хімії, матеріалознавства та підтверджується комплексними фізико-хімічними дослідженнями з використанням апробованих експериментальних методів вивчення теплоємності сполук методом адіабатичної калориметрії з дискретним введенням тепла, ентальпії методом змішування, диференційного термічного, мікроструктурного і рентгенівського фазових аналізів та ін. Достовірність результатів підтверджується також апробацією роботи та публікаціями експериментальних даних.

До найбільш суттєвих результатів, які одержано автором вперше, слід віднести експериментальні та теоретичні термодинамічні дані силіцидів та германідів рідкоземельних металів. На прикладі силіцидів ітрієвої групи встановлено, що коли метал проявляє проміжну валентність тоді протікає гібридизація  $f$  – рівнів поблизу поверхні Фермі. Однак при цьому показано, що теплоємність моносиліциду ербію вища ніж  $\text{LnSi}$  до температури 150 K і її максимальне значення знаходиться при температурі 40 K. Процес плавлення моносиліцидів даного типу матеріалів призводить до збільшення теплоємності на 35 %.

Вперше досліджено термодинамічні властивості силіцидів ербію та гольмію в середньо- та високотемпературній області і показано, що теплоємність цих сполук близькі між собою. Щодо термодинамічних властивостей германідів рідкоземельних металів, то дані про них представлено в наступних розділах, де показано, що вони отримані вперше, а саме ентальпії і ентропії вивчених сполук представлено в широкому температурному інтервалі.

Наукові положення та висновки, що містяться в дисертації, опираються на великий експериментальний матеріал та його аналіз, добре узгоджуються з літературними даними. Одержані результати служать основою для розробки і удосконалення технологічних методів отримання високоякісних матеріалів для мікроелектроніки та інших областей сучасного виробництва.

#### **Практичне значення результатів, одержаних здобувачем.**

На основі проведених експериментальних досліджень одержано термодинамічні характеристики 29 сполук силіцидів та германідів лантанодів. Вони можуть бути використані для перевірки модельних уявлень про природу хімічного зв'язку в сполуках РЗМ з р-елементами IV групи Періодичної таблиці елементів ім. Д.І. Менделєєва.

Таким чином, результати роботи можна використовувати як довідковий матеріал з фізичної, неорганічної хімії та матеріалознавства, окремі результати в учбових процесах з цих дисциплін, а також для виробництва різного типу функціональних матеріалів спеціального призначення та інше, що вирішує як наукову, так і промислову проблеми.

## **Повнота викладення основних результатів дисертаційної роботи в друкованих працях.**

Матеріали дисертаційної роботи складаються з вступу, вісьми розділів, висновків, списку використаної літератури з 242 найменувань і викладені на 366 сторінках, містять 48 рисунків, 122 таблиці. Результати та основні висновки досить повно представлені в публікаціях автора, оприлюднені на конференціях як в Україні, так і за її межами, широко відомі фахівцям в області фізичної, неорганічної хімії та матеріалознавства. Перелік публікацій автора складає 52 найменування, 37 публікацій у фахових виданнях, 1 довідник, 14 тез доповідей наукових конференцій.

## **Ідентичність змісту автореферату та основних положень дисертації.**

Автореферат дисертації повністю відповідає змісту результатів та висновків дисертаційної роботи. Він характеризує ступінь новизни та практичної цінності досліджень, проведених здобувачем, і показує особистий вклад дисертанта у вирішення задач, які було поставлено в роботі.

## **Відповідність дисертаційної роботи спеціальності.**

Дисертаційна робота Горбачука М.П. за змістом, об'ємом та оформленням повністю відповідає спеціальності 02.00.04 – фізична хімія., за якою представлена до захисту.

## **Недоліки відносно змісту та результатів роботи.**

До недоліків відповідно змісту та результатів роботи слід віднести наступне:

1. На стор. 13 дисертації написано: «Энтальпию измеряли методом смешения на высокотемпературном дифференциальном калориметре (Setaram) (300–1300 К) и высокотемпературной калориметрической установке (ВКУ) (1200–2400 К)». На стор. 41 написано: «Для измерения энтальпии силицидов редкоземельных металлов в области температур 300–1200 К был использован высокотемпературный дифференциальный калориметр». Однак у дійсності мінімальна температура вимірювання ентальпії на високотемпературному калориметрі складала не 300 К, а коливалася від 372 К для  $\text{LaGe}_{1,8}$  (стор. 284) до 583 К для  $\text{Lu}_5\text{Ge}_3$  (стор. 227) з середнім значенням 463 К. Таким чином, від 300 К (максимальна температура вимірювання теплоємності на низькотемпературному калориметрі) до приблизно 463 К експериментальні дані відсутні. В дисертації нема жодного графіку, де б було показано, як узгоджуються між собою значення тієї самої термодинамічної функції, що визначені низькотемпературною (53 – 300 К) та високотемпературною (вище 463 К) калориметрними при екстраполяції на недосліджену область з низьких та середніх температур. Чи не змінюється швидкість росту (похідна по температурі) термодинамічної функції при переході від низьких до середніх температур? У дисертаційній роботі також нема жодного графіка, де б наводилися температурні залежності термодинамічних функцій силіцидів та германідів різних складів, хоча у авторефераті такі графіки є.

2. Калориметрія змішування (англійською мовою «mixing calorimetry») – це вимірювання теплових ефектів в процесі змішування у тиглі двох рідин

різного складу <http://www.setaram.ru/application-notes/tn691-some-applications-of-mixing-calorimetry-ru/> . Ніякого змішування у використаній в дисертації методиці не було. Використана автором методика називається не калориметрією змішування, а калориметрією скидання (російською мовою «калориметрия сброса», англійською мовою «drop calorimetry») <http://web.mst.edu/~gbert/dropcal/Adrop.html> .

3. На стор. 24 рівняння теплового балансу калориметру при вимкненому нагрівачі (1.5) записано у вигляді:  $q = -\frac{dT}{d\tau} \cdot (M \cdot C_p + A)$ . Але з формули (1.4)

$C_p(T) = \frac{Q - q\Delta\tau}{M\Delta T} - \frac{A}{M_k}$  за умов, що кількість тепла, що виділяється калориметром  $Q = 0$ ,  $\Delta\tau \rightarrow d\tau$ ,  $\Delta T \rightarrow dT$ , одержуємо формулу  $q = -\frac{dT}{d\tau} \cdot \left( M \cdot C_p + A \cdot \frac{M}{M_k} \right)$ , що відрізняється від формули (1.5).

4. На стор. 32 в Таблиці 1.1 у першому, третьому та четвертому рядках знизу різниця між експериментальними та літературними даними показана як 0,0 %, але з тієї ж таблиці видно, що у тих випадках експериментальні та літературні дані точно не збігаються між собою. Коли різниця між експериментальними та літературними даними менше 0,1 %, її треба було записувати з точністю до другого або третього знаку після коми.

5. На стор. 36 написано: «Для решения такой задачи использован метод спуска. Идея нахождения минимума целевой функции методом спуска состоит в следующем». Але правильно метод називається «метод найшвидшого спуску» або «метод градієнтного спуску», а не просто «метод спуску».

6. З тексту та формул на стор. 58 не зрозуміло:

По-перше, навіщо вимірювати електричний опір калориметра в початковому та кінцевому періодах через кожні 3 хвилини, якщо в розрахунках використовуються лише перший та останній виміри в цих періодах.

По-друге, чому для розрахунку середньої швидкості зміни температурного ходу в початковому та кінцевому періодах за формулами (1.41) та (1.42) різницю між першим та останнім вимірами відповідного періоду ділять на 10.

Якщо час оцінювали в трьоххвилинних інтервалах, а як початковий, так і кінцевий періоди складали 1 годину, то треба було ділити на  $60 \text{ хв.} / 3 \text{ хв.} = 20$ .

По-третє, чому у формулі (1.40) вираз  $[K (R_{cp} - R_0)]$  помножується на кількість трьоххвилинних вимірів, а  $V_0$  не помножується. Якщо величина  $K$  згідно формули (1.43) визначається як результат ділення різниці між швидкостями зміни температурного ходу у кінцевому та початковому періодах на різницю між електроопорами у кінці та на початку головного періоду, то вираз  $[K (R_{cp} - R_0)]$  буде мати розмірність швидкості зміни температурного ходу.  $V_0$  також має розмірність швидкості зміни температурного ходу.  $n$  відповідає кількості трьоххвилинних інтервалів, тобто має розмірність часу. Тому  $n [K (R_{cp} - R_0)]$  має розмірність часу,

помноженого на швидкість. Обидва доданки рівняння (1.40) повинні мати однакову розмірність.

По-четверте, рівняння (1.44) є некоректним. Нехай всі виміри електроопору в основний період однакові та дорівнюють 1. Тоді  $R_{cp} = [3 [0,5(R_0 + R_{15}) + (R_3 + R_6 + R_{12})] + 5[0,5(R_{15}+R_{65})+(R_{20}+R_{25}+R_{30}+R_{35}+R_{40}+R_{45}+R_{50}+R_{55}+R_{60})] ] / 65 = [3 [0,5 \cdot 2 + 3] + 5[0,5 \cdot 2 + 9] ] / 65 = [3 \cdot 4 + 5 \cdot 10] / 65 = 62 / 65 = 0,9538$ . Середнє значення виходить менше кожного окремого виміру.

7. З рівнянь (1.60)-(1.67) на стор. 64 видно, що при певних значеннях температури  $T$  та температури плавлення речовини, дисперсії термодинамічних функцій повністю визначаються коефіцієнтами рівнянь, що апроксимують ці термодинамічні функції. Але дисперсія, що характеризує розкид точок відносно згладженої кривої, може бути різною при тій самій формі згладженої кривої. Тому дисперсія не може визначатися значеннями коефіцієнтів апроксимуючих кривих термодинамічних функцій.

8. На стор. 73 в таблиці 1.6 відсутні дані з вмісту металу та германію в сполуках  $\text{Ho}_5\text{Ge}_3$ ,  $\text{HoGe}$ ,  $\text{HoGe}_{1,5}$ ,  $\text{Er}_5\text{Ge}_3$ ,  $\text{ErGe}$ ,  $\text{Lu}_5\text{Ge}_3$  та  $\text{LuGe}_{1,5}$ , хоча термодинамічні властивості цих сполук у дисертації експериментально досліджувалися. У авторефераті на стор. 1 у відповідній таблиці 1 також відсутні концентрації компонентів цих сполук, але також для цих сполук у авторефераті відсутні дані з концентрації кисню, хоча в дисертації дані з концентрації кисню наведені.

9. В тексті дисертації нема пояснення, чому експериментальні дані з теплоємності спочатку згладжувалися кубічними многочленами (див. стор. 88), а вже потім згладжені дані описували модельним рівнянням (1.14) шляхом мінімізації параметрів цього рівняння. На кожному з цих двох кроків похибка збільшується. Чому не можна відразу експериментальні точки описати модельним рівнянням (1.14)?

10. На діаграмах систем Nd-Si (рис.4.1, стор. 144), Dy-Si (рис.4.2, стор. 154) та Ho-Si (рис.4.3, стор. 160) є два різних силіциди складу  $\text{MeSi}_{2-x}$ , а саме  $\text{MeSi}_{2-a}$ , де  $0 \leq a \leq 0,2$ , та  $\text{MeSi}_{2-b}$ , де  $b \rightarrow 0,33$ . В системах Nd-Si та Dy-Si дисертантом досліджена фаза  $\text{MeSi}_{2-a}$ , а в системі Ho-Si – фаза  $\text{MeSi}_{2-b}$ .

На діаграмах стану систем Dy-Ge (рис.5.4, стор. 209) та Ho-Ge (рис.5.6, стор. 215) є три різних силіциди складу  $\text{MeGe}_{2-x}$ , а саме  $\text{MeSi}_{2-y}$ , де  $y \rightarrow 0$ ,  $\text{MeSi}_{2-a}$ , де  $a \rightarrow 0,2$ , та  $\text{MeSi}_{2-b}$ , де  $b \rightarrow 0,5$ . В системі Gd-Ge (рис.5.3 на стор. 204) існують з перерахованих дві сполуки –  $\text{MeSi}_{2-a}$  та  $\text{MeSi}_{2-b}$ , а в системі Lu-Ge (рис.5.10 на стор. 228) – сполуки  $\text{MeGe}_{2-x}$ , де  $x \rightarrow 0$ , та  $\text{MeSi}_{2-b}$ . Зі всіх цих сполук в системі Gd-Ge, Ho-Ge та Lu-Ge дисертантом досліджені лише германіди складу  $\text{MeGe}_{0,5}$ , а в системі Dy-Ge -  $\text{DySi}_2$ .

Не зрозуміло, чому для дослідження в одних системах обиралася сполуки одного складу, а в інших – іншого, хоча на відповідних діаграмах стану є різні сполуки.

На стор. 307 написано: «Поскольку в литературе отсутствуют данные по теплоемкости и энтальпии  $\text{LuGe}_{1,8}$ , эти величины были найдены по правилу аддитивности с использованием данных для элементов [35]». Чому дисертант не виміряв теплоємність та ентальпію германіду  $\text{LuGe}_{1,8}$ , якщо, по-

перше, вони йому були потрібні для розрахунку, а по-друге, склад  $\text{LuGe}_{1,8}$  більше відповідає  $\text{RX}_{2-n}$ , ніж у дослідженій сполуці  $\text{LuGe}_{1,5}$ , а саме визначення теплоємності і ентальпії сполук складу  $\text{RX}_{2-n}$  входить до мети дисертаційної роботи.

11. З таблиці 5.7 на стор. 200 видно, що до температури 77 К, тобто для самої низькотемпературної фази  $\text{Gd}_5\text{Ge}_3$ , експериментально одержано 10 значень теплоємності. Навіть якщо декілька з цих точок викинути, все одно дані для низькотемпературної фази можна згладити кубічними многочленом, як описано на стор. 88. Згладжені значення можна взяти з малим температурним інтервалом, наприклад, через 1 К, таким чином збільшивши кількість точок, та обробити згладжені точки модельним рівнянням (1.14) і екстраполювати на 0 К. Бо логічно екстраполювати до 0 К дані для найбільш низькотемпературної фази. Але, як видно з таблиці 5.8, для мінімізації параметрів рівняння (1.14) були взяті згладжені значення в двох температурних інтервалах: від 110 К до 150 К та від 240 К до 298,15 К, тобто для середньотемпературної та високотемпературної фаз. Ці дані оброблені сумісно одним рівнянням вигляду (1.14) та проєкстрапольовані до 0 К. В різних фазах (модифікаціях) тієї самої речовини термодинамічні функції по-різному залежать від температури, тому їх не коректно обробляти сумісно тим самим модельним рівнянням. Для кожної фази треба було підбирати свої параметри рівняння (1.14), а не для двох фаз ті самі параметри.

12. На стор. 326 написано: «При низьких температурах  $C_p$  уменшається в соединениях  $\text{LnX}$  от лантана до лютеция». Однак, як видно з рис. 8.2, це вірно лише для силіцидів. Для германідів, навпаки, при 100 К  $C_p$  від лантану до гадолінію збільшується, а при 200 К не змінюється від лантану до гадолінію і лютецію.

На стор. 327 написано: «При повышенных температурах (500 К и выше) теплоемкость соединений кремния и германия с гадолинием ниже чем у силицидов и германидов лантана». Однак, як видно з рис. 8.3, це справедливо лише для германідів. При 500 К та 1000 К теплоємність силіцидів лантану та гадолінію однакова.

13. На стор. 17 автореферату написано: «В таблиці для порівняння наведені виміряні при вивченні фазових рівноваг температури поліморфних перетворень, а також розраховані в даній роботі...» Але в таблиці 7 в стовпчику «Метод» є лише «ДТА» та «Калор.», а розраховані дані в таблиці не вказані. У 5 абзаці на стор. 24 автореферату написано: «Звертає на себе увагу високий темп зростання  $C_p(T)$  у  $\text{LuGe}_{1,5}$  як за низьких, так і за високих температур». Але як видно на рис. 17, темп зростання  $C_p(T)$  у  $\text{LuGe}_{1,5}$  за низьких температур є низьким, одним з найнижчих серед досліджених германідів  $\text{MeGe}_{2-x}$ .

### **Загальні висновки.**

Зазначені зауваження загалом не знижують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи Горбачука М.П. В цілому вона за своїм рівнем, об'ємом та оформленням повністю відповідає вимогам до

дисертаційних робіт на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук: є закінченою науковою працею, яка виконана на актуальну тему, включає новизну методичних та науково-технічних рішень, які витікають з достовірних експериментальних даних, містить нові обґрунтовані результати, які в сукупності є суттєвими для розвитку фізичної хімії та суміжних з нею наук. Загальні висновки дисертаційної роботи повністю відповідають її змісту та представляють одержані результати.

На основі вище сказаного вважаю, що дисертаційна робота Горбачука Миколи Петровича «Термодинамічні властивості силіцидів та германідів рідкісноземельних металів» за обсягом експериментальних даних та теоретичних узагальнень повністю відповідає вимогам пп. 9, 10, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затверджених постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 (із змінами) щодо докторських дисертацій. а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

В.о. директора

Фізико-технологічного інституту металів  
та сплавів НАН України,  
доктор технічних наук, старш. наук. співр.



  
А.М. Верховлюк