

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Горбачука Миколи Петровича «Термодинамічні властивості силіцидів та германідів рідкісноземельних металів», подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність теми дисертації: Унікальне поєднання фізичних і фізико-хімічних властивостей сполук рідкісноземельних металів з р-елементами IV групи сприяє їх застосуванню в найрізноманітніших галузях народного господарства і перш за все в мікроелектроніці. Вони перспективні для створення дзеркальних покриттів і холлівських датчиків, здатних працювати за високих температур, резистивних матеріалів в елементах мікроелектроніки. Завдяки низькій висоті бар'єру Шотткі вони можуть успішно застосовуватися для створення транзисторів, інфрачервоних детекторів, випрямляючих і омичних контактів. Великі значення магнітних моментів атомів рідкісноземельних металів, значні магнітокалоричні ефекти, досить високі температури переходу з магнітовпорядкованого стану в парамагнітний роблять ці сполуки перспективними в якості робочого тіла холодильних пристроїв, що працюють за кімнатних температур.

Практичне використання сполук рідкісноземельних металів з силіцієм і германієм, обґрунтування вибору складів сплавів з набором необхідних характеристик вимагає знання природи фізико-хімічної взаємодії компонентів в широких температурних інтервалах, характеру поведінки їх в умовах експлуатації, особливо за підвищених температур. Термодинамічні властивості речовини є фундаментальними властивостями, що відображають природу хімічного зв'язку і спільно з даними про фазові рівноваги дозволяють не тільки проводити оцінку ймовірності протікання високотемпературних реакцій за участю цих речовин на основі розрахунку зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу, а й прогнозувати діаграми стану в багатокомпонентних системах. Існуючі теоретичні методи розрахунку ентальпії і теплоємності твердих тіл в широких температурних інтервалах не дозволяють отримувати достатньо надійну інформацію. Тому для отримання надійних термодинамічних даних необхідне експериментальне дослідження їх теплоємності та ентальпії в широких областях температур.

Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам робіт Інститута проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України.

За змістом дисертація відповідає паспорту спеціальності 02.00.04-фізична хімія в частині «хімічна термодинаміка й фазові рівноваги в хімічних системах».

Наукова новизна, ступінь обґрунтованості та достовірності результатів і висновків, сформульованих у дисертації.

1. Експериментально досліджено низькотемпературну теплоємність для 22 сполук рідкісноземельних металів з кремнієм і германієм та уточнено для семи сполук.
2. Визначено зміну ентальпії 29 силіцидів і германідів рідкісноземельних металів від кімнатних температур до температур плавлення та для рідкої фази, розраховано значення термодинамічних функцій (теплоємність, ентальпія, ентропія, приведена енергія Гіббса) в широкій області температур.
3. Отримано величини ентальпій і ентропій поліморфних перетворень для силіцидів і германідів складу KX_2 і плавлення всіх досліджених сполук.

4. На підставі отриманих експериментальних даних, аналізу складових теплоємності силіцидів і германідів рідкісноземельних металів, розраховано термодинамічні характеристики (теплоємність, ентальпію і ентропію плавлення) для 42 силіцидів і германідів складу K_5X_3 , KX , KX_2 , для яких експериментальні дані відсутні.

5. Встановлено кореляційні співвідношення між температурами, ентальпіями плавлення сполук та теплоємкостями розплавів, а також ентальпіями утворення сполук. На основі кореляційних співвідношень розраховано теплоємності розплавів для 42 експериментально недосліджених силіцидів і германідів, а також ентальпії утворення 31 германіду та силіциду для яких ці дані невідомі, або дуже різняться. Уточнено температури плавлення дигерманідів прометію, самарію, тулію.

Наукові положення, висновки та рекомендації, які сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані і підтверджуються експериментально.

Обґрунтованість одержаних дисертантом експериментальних даних підтверджується узгодженістю результатів між собою та з термодинамічними характеристиками для систем, що мають надійні довідникові термодинамічні дані.

Основні наукові результати, наведені в дисертації, отримані автором особисто. Матеріали кандидатської дисертації «Термодинамічні властивості силіцидів лантану, празеодиму та гадолінію» (1994 р., спеціальність 02.00.04-фізична хімія) використано тільки у оглядовій частині докторської дисертаційної роботи.

Значущість дисертаційної роботи для науки і практики.

1. Одержані в роботі термодинамічні характеристики для 71 силіцидної і германідної фази будуть внесені в довідникові видання з фізичної, неорганічної хімії та металургії, до баз даних термодинамічних величин, і використані для термодинамічних розрахунків в різних областях науки і техніки.
2. Результати роботи можуть бути корисні як основа для перевірки модельних уявлень про природу хімічного зв'язку в сполуках рідкісноземельних металів з р-елементами IV групи періодичної системи.
3. Спільно з даними про фазові рівноваги одержані термодинамічні характеристики складають набір необхідних відомостей для прогнозування фазових рівноваг у багатокомпонентних системах та термодинамічних властивостей експериментально недосліджених сполук.
4. Отримані в роботі результати можуть бути використані для оптимізації існуючих технологій синтезу тугоплавких сполук рідкісноземельних металів з силіцієм і германієм, при створенні нанотехнологій цих сполук і нових функціональних матеріалів на їх основі, для розрахунку хімічних реакцій і рівноваг за високих температур.
5. Частина результатів дисертації може бути використана як навчальний матеріал з термодинаміки тугоплавких сполук.

Характеристика роботи. Дисертаційна робота викладена російською мовою, містить вступ, вісім розділів, висновки, список використаної літератури з 242 найменувань. Основний зміст роботи поданий на 333 сторінках друкованого тексту та містить 122 таблиці і 48 рисунків. Загальний обсяг роботи складає 366 сторінок.

У **вступі** автор зазначив актуальність теми дисертації, сформулював мету та завдання дослідження, визначив об'єкт та предмет роботи, висвітлив наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** розглянуто методи експериментального дослідження теплоємності і ентальпії речовин в твердому стані. Показано, що в кожному конкретному випадку вибір методики дослідження обумовлюється температурним інтервалом вимірювання, метою дослідження, особливостями фізико-хімічних характеристик об'єктів дослідження.

У **другому розділі** проаналізовано стан досліджень термодинамічних властивостей нижчих за вмістом силіцію сполук Ln_5Si_3 . Оскільки ці дані для силіцидів лантану, празеодиму, гадолінію є наявні в літературі, то зроблено висновок про необхідність дослідження цих сполук в межах ітрієвої підгрупи.

На основі проведених експериментальних досліджень теплоємності та ентальпії ряду силіцидів, літературних даних, встановлених закономірностей зміни термодинамічних властивостей проведено розрахунки теплоємності, ентальпії та ентропії плавлення для 7 експериментально недосліджених сполук Ln_5Si_3 .

У **третьому розділі** проаналізовано стан досліджень термодинамічних властивостей моносиліцидів лантаноїдів і зроблено висновок, що для встановлення закономірностей зміни їх в усьому ряду ізоформульних сполук LnSi бракує наявних літературних даних з термодинамічних властивостей моносиліцидів лантану, празеодиму, гадолінію.

Експериментально досліджено теплоємність та ентальпію моносиліцидів ербію та лютецію. Встановлені закономірності зміни термодинамічних характеристик для ряду моносиліцидів дозволили провести розрахунки цих величин для восьми експериментально недосліджених сполук.

У **четвертому розділі** викладені результати експериментального дослідження теплоємності та ентальпії ряду дисиліцидів лантаноїдів. Експериментальні результати з визначення ентальпії DySi_2 і $\text{HoSi}_{1,67}$ підтверджують інконгруентний тип плавлення цих сполук.

На основі проведених експериментальних досліджень термодинамічних властивостей дисиліцидів LnSi_{2-n} в широкій області температур і літературних даних, встановлено закономірності їх зміни в ряду лантаноїдів, і проведено розрахунки цих характеристик для шести експериментально недосліджених сполук. Уточнено термодинамічні характеристики поліморфних перетворень в чотирьох дисиліцидах.

У **п'ятому розділі** наведені результати експериментальних досліджень теплоємності та ентальпії ряду германідів Ln_5Ge_3 для яких відсутні дані щодо термодинамічних властивостей за середніх та високих температур.

На основі експериментальних даних і встановлених закономірностей зміни властивостей для ряду сполук Ln_5Ge_3 , проведено розрахунки термодинамічних характеристик для семи експериментально недосліджених германідів.

У **шостому розділі** експериментально визначено термодинамічні характеристики моногерманідів лантаноїдів, для яких вони не відомі. Вперше експериментально виміряна теплоємність та ентальпія германідів LnGe .

На основі встановлених експериментально закономірностей зміни термодинамічних властивостей для ряду моногерманідів проведено розрахунки теплоємності в інтервалі температур 300-Тпл., ентальпії та ентропії плавлення для шести експериментально недосліджених сполук.

У **сьомому розділі** наведені результати експериментальних досліджень теплоємності та ентальпії ряду дигерманідів лантаноїдів, для яких температурні залежності основних термодинамічних функцій невідомі.

На основі встановлених експериментально закономірностей зміни термодинамічних характеристик в ряду деяких дигерманідів від лантану до лютецію проведено розрахунки високотемпературної теплоємності, ентальпії та ентропії плавлення для восьми експериментально недосліджених сполук.

У **восьмому розділі** проаналізовано зміну термодинамічних характеристик досліджених сполук в ізоформульних рядах, залежно від відносного вмісту неметалу в сполуках, утворених в одній системі, та від електронної будови атомів, що утворюють сполуку.

Публікації у фахових наукових виданнях та участь у міжнародних наукових конференціях свідчать про достатньо високий рівень роботи і її апробацію в науковому середовищі. Слід зазначити, що найважливіші положення дисертації повністю відображені в опублікованих працях автора. За матеріалами досліджень опубліковано 52 наукові праці, з них 37 статей у фахових журналах, з яких 28 у виданнях включених у міжнародні наукометричні бази даних, 14 тез доповідей на наукових конференціях, 1 довідник.

Автореферат повністю відображає основний зміст дисертації, результати і висновки наведені в авторефераті ідентичні наведеним у дисертаційній роботі.

Оцінка мови та стилю дисертації.

Дисертаційна робота викладена кваліфіковано та грамотно. Текст систематизований та належним чином оформлений.

Проте, незважаючи на позитивні сторони даної роботи, вважаю за необхідне висловити деякі **зауваження**.

1. В науковій новизні отриманих результатів, і далі багато разів в тексті дисертації автор стверджує, що він «виміряв ентальпію 29 сполук». Таке твердження є некоректним з точки зору термодинаміки, оскільки абсолютне значення ентальпії визначити неможливо, можна лише визначити зміну ентальпії для конкретного процесу.
2. Описаний автором «метод змішування» для визначення ентальпії названо некоректно, оскільки в цьому методі не відбувається процесу змішування. В калориметрії цей метод називають «дроп-методом».
3. Літературний огляд автор розподілив по 6 розділах (з 2 по 7), внаслідок чого автор не може продемонструвати загальну картину сучасного стану проблеми, що досліджується.
4. Розділ 1 стор. 64, (стор.6 автореферату) автор однією з граничних умов для розв'язку рівнянь (1.52-1.55) (автореферат 5-8) приймає нульове значення ентальпії за температури 298 К. Це є недопустимим, оскільки ентальпії всіх хімічних сполук різні, і більшість з них відмінні від нуля.
5. Розділ 1 стор. 72, табл. 1.6 (табл.1 автореферату) В таблиці наведені результати атестації сплавів і тільки для двох з них наведено вміст і склад домішки, для всіх решта сплавів чистота не вказана.
6. Розділи 2-7. Автор наводить матриці з яких можна визначити коефіцієнти кореляції та дисперсії одержаних залежностей. Було би добре побачити значення цих параметрів для кожної визначеної залежності, для оцінки її адекватності.
7. Розділ 8. Автор називає зображені на рис.8.1-8.3 (автореферат рис. 21-22) графіки ізотермами і демонструє залежність теплоємності від назви елемента в ізоформульному ряду. Неможна будувати залежність від назви, навіть якщо це ряд

елементів, тим більше називати це ізотермою. Це саме стосується і графіків зображених на рис.8.7-8.9 (автореферат рис. 27-29).

8. Висновки п.3. автор пише, що він розрахував значення основних термодинамічних функцій, бажано конкретизувати яких.
9. Висновки п.3. Замість слова «обговорено» доречніше було би вжити слово «проаналізовано».

Оцінка змісту дисертації, її завершеність в цілому.

Втім, зауваження і недоліки не ставлять під сумнів важливість одержаних результатів і не впливають на позитивну оцінку роботи в цілому.

Автореферат дисертації відображає зміст основних положень дисертаційної роботи і не містить даних, яких немає в тексті дисертації.

Характеризуючи дисертаційну роботу в цілому, слід зазначити, що вона відповідає сучасному рівню наукових досліджень в галузі фізичної хімії і є завершеним науковим дослідженням, в якому вирішена одна з проблем хімічної термодинаміки: встановлення залежності між температурами, ентальпіями плавлення сполук та теплоємкостями розплавів, а також ентальпіями утворення силіцидів і германідів рідкісноземельних металів.

Вважаю, що дисертаційна робота Горбачука Миколи Петровича «Термодинамічні властивості силіцидів та германідів рідкісноземельних металів» за актуальністю, новизною, теоретичною та практичною цінністю 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, Горбачук Микола Петрович заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент:

в.о. завідувача кафедри фізичної та колоїдної хімії Національного університету «Львівська політехніка»
доктор хімічних наук, професор



В.В. Сергеев

Підпис д.х.н., проф. Сергеева В.В. засвідчую:
Секретар Вченої ради Національного університету «Львівська політехніка»



Р.Б. Брилинський

04.11.2016 р.