

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу Сенчука Олександра Юрійовича

**«Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах {Ce,Gd}–
{Ti,Zr}–{Sn, Sb}»»,**

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

Дисертаційна робота Сенчука О.Ю. присвячена дослідженню фазових рівноваг у системах {Ce,Gd}–{Ti,Zr}–{Sn, Sb}, побудові їх ізотермічних перерізів при 600 °С, виявленню існування нових тернарних сполук та областей гомогенності на основі більш простих сполук, встановленню чи уточненню кристалічної структури сполук, що в них утворюються, розрахунку електронної структури тощо.

Виходячи з аналізу стану досліджень взаємодії компонентів у тернарних системах, фізико-хімічних властивостей фаз у процесі їх наповнення, можна вважати, що зазначені дослідження – актуальні та перспективні щодо пошуку нових матеріалів, зокрема, для прогнозування фізико-хімічної взаємодії у інших системах цього типу, так і для розробки нових матеріалів електродів хімічних джерел струму, оскільки встановлено, що деякі із сполук придатні для інтеркаляції.

Дисертаційна робота виконана в рамках наукового напряму кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка та у відповідності з науково-тематичними програмами Міністерства освіти і науки України за чотирма держбюджетними темами “Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями” (№ державної реєстрації 0115U003257), “Наноструктуровані та полікристалічні РЗМ-вмісні матеріали для сцинтиляторів, сенсорів та енергоощадних технологій” (№ державної реєстрації 0116U008069), “Структурно-модифіковані оксиди та споріднені металічні сполуки – нові квантові матеріали” (№ державної реєстрації 0117U001234), “Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення” (№ державної

реєстрації 0118U003609). що свідчить про актуальність проблематики досліджень, викладених у дисертаційній роботі.

Представлена робота є викладена на 188 сторінках тексту (165 сторінок без додатків). Містить 49 рисунків та 56 таблиць. Список літератури включає 118 найменувань. Структура дисертації відповідає вимогам МОН України до робіт такого рівня. Вона складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, основної частини, яка розділена на 4 розділи (огляд літератури, методика експерименту, розділу, у якому висвітлені результати експерименту та обговорення результатів), висновків, переліку використаних літературних джерел та додатків.

У **вступі** автор розкриває актуальність роботи, зв'язок її з науковими програмами, розкриває мету і завдання дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Також він містить особистий внесок здобувача, місця апробації результатів роботи, публікації, короткі відомості про структуру і обсяг роботи.

Огляд літератури (**перший розділ**) включає узагальнення та аналіз відомостей по проблемі дослідження, що охоплюють значний часовий період. Автором аналізуються діаграми стану подвійних систем, що обмежують досліджувані, раніше вивчені потрійні системи-аналоги, а також кристалічна структура бінарних та тернарних сполук, що в них утворюються. Викладена інформація стосується проблематики дослідження, носить стислий і вичерпний характер. Стиль написання є чітким. Проведено ґрунтовний аналіз літературних даних, на основі якого встановлено, що раніше системи цього типу досить слабо вивчені, в тому числі і через труднощі синтезу сплавів. Слід відзначити висновки з огляду літератури, у яких автор поряд із аналізом відомих сполук і систем обґрунтовує перспективу дослідження. Встановлено, що у вибраних для дослідження системах практично усі складні сполук попадають в область концентрацій до 40 ат.% РЗМ.

У **другому розділі** приведена методика експериментальної роботи. Для виготовлення сплавів використовувалися високочисті елементи. Слід відзначити труднощі як синтезу сплавів, так і роботи із ними при підготовці для досліджень, що викликано їх взаємодією зі складниками атмосфери. Додаткові труднощі викликала значна різниця у температурах плавлення і кипіння різних компонентів систем.

Тому цілком закономірним є застосування дисертантом різних методик синтезу сплавів. Слід відмітити авторську розробку методу одержання сплавів із плюмбумом. У цьому ж розділі приведений опис методів дослідження. Основним методом для побудови діаграм фазових рівноваг виступав рентгенофазовий аналіз, результати якого підтверджувалися металографічним (скануюча електронна мікроскопія) та локальним рентгеноспектральним аналізами. Застосовувався також диференційно-термічний метод (ДСК). Детально приведено методику рентгеноструктурного аналізу (метод порошку), розрахунку електронної структури сполук. Вся експериментальна робота виконана на сучасному обладнанні.

Третій розділ присвячений результатам експериментального дослідження потрійних систем та структури сполук, які в них утворюються. Для кожного із синтезованих сплавів проведено детальний фазовий аналіз, в тому числі розраховані періоди елементарних комірок кожної із фаз. Автором вперше на великій кількості сплавів досліджено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні діаграми стану (частина із них у певному концентраційному інтервалі) при 600°C восьми потрійних систем {Ce,Gd}–{Ti,Zr}–{Sn, Sb}. Характерною особливістю систем є незначна розчинність на основі компонентів систем, бінарних та тернарних сполук. Як виняток встановлено існування протяжної області гомогенності вздовж ізоконцентрати 33.3 ат.% Sb для фази $Gd_{1-x}Zr_{1+x}Sb$ ($x=0-0.905$), яка утворюється внаслідок ізоморфного заміщення атомів Gd на атоми Zr у положенні 4e.

У потрійних системах підтверджено раніше відомі тернарні сполуки та встановлено існування 15 нових сполук, для багатьох із яких визначено кристалічну структуру. Тернарні фази у цих системах утворюються при вмісті РЗМ від 2.7 до 40 ат.% та вмісті р-елемента від 33.3 до 70 ат.%. Так, у системах R-Ti-Sn ($R = La-Nd, Sm$) та R-Ti-Pb ($R = Y, Gd-Tm, Lu$) синтезовано тринадцять нових станідів і плюмбідів структурного типу $ZrFe_6Ge_4$: RTi_6Sn_4 ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) та RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$). Для усіх сполук рентгенівським методом порошку визначено кристалічні структури. Ще для двох сполук ($\sim Ce_3TiSn_5$, $\sim Gd_{14}Ti_6Sn_{15}$) кристалічна структура не встановлено.

У стибій-вмісних системах Ce(Gd)–Zr–Sb встановлено утворення п'яти тернарних сполук: $Ce_{0,08(3)}Zr_{1,92(3)}Sb$ (СТ UGeTe, метод порошку), $\sim CeZrSb_4$,

$\sim\text{Ce}_2\text{Zr}_3\text{Sb}_5$ та Ce_3ZrSb_5 (СТ Hf_5CuSn_3 , метод порошку) та $\sim\text{Gd}_3\text{Zr}_3\text{Sb}_{14}$. Крім того, методом порошку розшифровано кристалічну структуру двох відомих тернарних $\text{Ce}_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$ (СТ $\text{La}_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$) та $\text{Gd}_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$ (СТ $\text{Sm}_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$), а також бінарного Gd_2Sb_5 (СТ Dy_2Sb_5) антимонідів.

Слід відзначити широке використання для підтвердження результатів класичних методів, енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Одержані експериментальні результати є систематизовані у вигляді таблиць, які представлені як в основному тексті дисертаційної роботи, так і у додатках до дисертації. Виходячи із наведених результатів, можна стверджувати високий рівень проведеної експериментальної роботи.

Четвертий розділ присвячений обговоренню одержаних результатів. Автором приводиться аналіз характеру взаємодії у досліджених системах та виділяються закономірності у їх характері взаємодії. Підтверджена кореляція між кількістю бінарних і тернарних сполук у системі, а також утворення найбільшої кількості фазових рівноваг від тих бінарних сполук, які володіють найвищою температурою плавлення і, відповідно, мають найбільшу термодинамічну стабільність.

Проаналізовано особливості утворення сполук структурного типу ZrFe_6Ge_4 . Встановлено, що при розрахунку співвідношення атомних радіусів доцільно використовувати не атомний, а ковалентний радіус p -елемента. Для сполук вказаного складу виконується співвідношення радіусів $r(R)/r(T)/r(M) = 1,2-1,34/1-1,03/1-1,06$. Також виявлено, що цей структурний тип реалізується лише за участі p -елемента IV групи, атоми якого у структурі займають дві правильні системи точок бс. У стибій-вмісних системах утворення тернарних сполук визначається як електронним, так і розмірним факторами, про що свідчить різна стехіометрія цих сполук.

Проведено аналіз кристалохімічних закономірностей структур сполук. Встановлено, що спільним для усіх сполук є шаруватість їх структур. У структурі тернарних антимонідів $\text{Ce}_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$ та $\text{Gd}_2\text{Ti}_{11}\text{Sb}_{14}$ виявлені тривимірні каркаси, утворені координаційними многогранниками Ti. Також спільним для багатьох сполук, структура яких розшифрована, є утворення укладок за принципом

найщільніших упаковок з найбільш типовими координаційними многогранниками (октаедр, кубо- чи антикубооктаедр).

З використанням методу DFT у наближенні FP-LAPW із GGA проведено розрахунок електронних структур сполук SmTi_6Sn_4 , YTi_6Pb_4 та YZrSb . Розрахунки свідчать про металічний характер провідності, про що свідчить положення рівня Фермі у зоні неперервних енергій та металічний тип зв'язку. Крім того, для пар атомів Sn спостерігається частка ковалентності зв'язку, а у сполуки YZrSb зафіксовано також частка іонної складової хімічного зв'язку.

Зроблені автором **висновки** стосуються усіх аспектів роботи, є лаконічними і відображають суть одержаних результатів.

На завершення необхідно додати, що перед дисертантом було поставлене обширне завдання, яке передбачало досить великий об'єм експериментальної (розробка синтезу сплавів, дослідження фазових рівноваг у тернарних системах, встановлення і уточнення кристалічної структури сполук) та теоретичної (розрахунки електронної густини, обговорення одержаних результатів) роботи. Поставлене завдання носить комплексний характер і вимагало від дослідника різнопланової фахової підготовки та ретельності при його виконанні. В цілому, дисертаційна робота Сенчука Олександра Юрійовича справляє позитивне враження, вона є виконана на високому науковому рівні, містить значний об'єм експериментальних досліджень, результати, викладені в ній, є аргументованими. Основні результати роботи опубліковані у 13 наукових публікаціях, із яких 5 – статті у фахових вітчизняних та зарубіжних журналах (з них 1 у виданні із імпаکت-фактором). Вони пройшли достатню апробацію на наукових конференціях (8 тез доповідей), в тому числі міжнародних. Зміст автореферату відображає в повній мірі основні положення дисертаційної роботи. Стиль написання є чітким, а сама робота є дуже добре оформлена і вичитана. Автореферат та опубліковані праці **в повній мірі відображають** результати та основні положення дисертаційної роботи, оформлення дисертації відповідає існуючим вимогам.

Проте до роботи є декілька зауважень:

1. На мою думку, не зовсім вдало сформульовано об'єкт дослідження. Об'єктом виступають системи, а взаємодія компонентів у них – це вже предмет дослідження.
2. На рис. 3.1 наведена термограма, знята в інтервалі 40–800°C, відпаленого зразка складу $Ti_{40}Sn_{60}$, який відповідає сполуці Ti_2Sn_3 . При її описі автор вказує на присутність трьох піків, що добре узгоджується з діаграмою стану системи Ti–Sn. Проте, як видно із наведеної на ст. 25 діаграми цієї системи, у вказаному діапазоні температур для рівноважного сплаву має спостерігатися лише один пік, що відповідає перитектичному утворенню бінарної фази.
3. Сплави ряду знайдених тернарних сполук виявилися неоднотипними, що пояснюється труднощами синтезу. Для прикладу – сполука $Ce_2Ti_7Sb_{12}$ (ст.110), сплав складу якої містить ще інші фази: тернарну Ce_3TiSb_5 та бінарну $TiSb_2$, причому вміст останньої виявився співмірним із вмістом $Ce_2Ti_7Sb_{12}$. Чи розглядалося можливість того, що сполука $Ce_2Ti_7Sb_{12}$ існує при температурах, вищих за температуру відпалу 600°C, а при ній вона вже частково розкладається? Як вибиралася ця температура, оскільки в літературі сплави подібних системи відпалювалися і при 200°C, і при 800 °C?
4. Чим був обумовлений вибір для дослідження методом ДТА бінарного сплаву $Ti_{40}Sn_{60}$? Система Ti–Sn є добре вивчена і підтверджена автором при дослідженні потрійних систем на її основі. Натомість, його можна було краще використати для дослідження сплавів, що відповідають потрійним сполукам.
5. При описі бінарної системи Ce–Ti перераховуються лише три нонваріантні процеси (монотектичний, евтектичний та перитектичний). Проте, вказується, що “...розчинення титану стабілізує високотемпературну модифікацію Ce h2 до нижчих температур”, що однозначно дозволяє описати цей процес (проходить при 710°C) як евтектоїдний. Подібна картина спостерігається і при описі систем Gd–Ti і Ce–Zr.
6. При синтезі плюмбум-вмісних сплавів використовувався надлишок 15-18 мас.% свинцю. Як вийшли на цю концентрацію? Чи вона залежить тільки від вмісту Ti і чи досліджувався вплив зміни РЗМ?

Зроблені зауваження ні в якій мірі не зменшують наукової цінності представленої роботи. Дисертаційна робота **Сенчука Олександра Юрійовича** “Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах {Ce, Gd}–{Ti,Zr}–{Sn, Sb}”, за актуальністю теми, обсягом та рівнем виконаних досліджень, науковою новизною, практичним значенням отриманих результатів і висновків відповідає усім вимогам, які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор – **Сенчук Олександр Юрійович** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

кандидат хімічних наук, доцент,
в.о. декана хімічного факультету
Східноєвропейського національного
університету імені Лесі Українки

18 вересня 2018 р.

Парасюк О.В.

