

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 кандидата хімічних наук

за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Актуальність теми дисертації. Дисертаційна робота Сенчука О.Ю. присвячена встановленню фазових рівноваг у трикомпонентних металічних системах {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb} і визначенню кристалічної структури бінарних та тернарних фаз, що утворюються в цих системах. Сполуки такого типу та їхні властивості представляють значний інтерес, оскільки інтерметаліди знаходять широке застосування в якості конструкційних та функціональних матеріалів: напівпровідників у малопотужній електроніці, обчислювальних пристроях, детекторах магнітного поля, діодах, транзисторах, випрямлячах та інтегральних схемах (чіпах); термоелектриків у термоелектрогенераторах; магнітних холодильників; акумуляторів водню тощо. З огляду на те, що корисні для практики властивості інтерметалічних речовин безпосередньо залежать від їхнього складу та кристалічної структури, дослідження вказаних трикомпонентних систем та виділення з них інтерметалідів в твердому стані є **актуальною** науковою задачею.

Про актуальність теми свідчить її зв'язок з державними науково-дослідними роботами в пріоритетних напрямках розвитку науки і техніки в Україні, а саме держбюджетною тематикою кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка: «Синтез і кристалохімія нових інтерметалічних сполук з функціональними властивостями» (№ держреєстрації 0115U003257), «Наноструктуровані та полікристалічні РЗМ-вмісні матеріали для сцинтиляторів, сенсорів та енергоощадних технологій» (№ держреєстрації 0116U008069), «Структурно-

модифіковані оксиди та споріднені металічні сполуки – нові квантові матеріали» (№ держреєстрації 0117U001234) та «Синтез і кристалохімія нових інтерметалідів подвійного призначення» (№ держреєстрації 0118U003609).

Дисертаційна робота викладена на 164 сторінках, містить 49 рисунків і 56 таблиць та складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел (118 найменувань на 12 сторінках) та 3 додатків.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

Перший розділ є оглядом літературних даних щодо подвійних систем, які обмежують досліджувані трикомпонентні системи: {Ce,Gd}-{Ti,Zr}, {Ce,Gd}-Sn, {Ce,Gd}-Sb, {Ti,Zr}-Sn та {Ti,Zr}-Sb. Показано, що дані системи досліджено при високих температурах (700-1800 °C), спільним для них є низька розчинність компонентів один в одному в твердому стані. Зазначено, що метали, за винятком стибію, існують в декількох алотропних модифікаціях – низько- та високотемпературних. Окремо розглянуто потрібні системи R-Ti-Sn (R = Y, Gd-Tm, Lu), R-Ti-Sb (R = La-Nd, Sm, Gd, Tb, Yb) ступінь дослідження яких є невисоким: лише для деяких з них побудовані ізотермічні перерізи діаграм стану при 200 °C, кількість виділених тернарних сполук налічує декілька ізоструктурних рядів, фазові рівноваги у системах R-Zr-Sn не вивчалися. З огляду літератури зроблено коректні висновки.

У *другому розділі* наведено методики синтезу сплавів досліджуваних систем {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb}, R-Ti-Pb та засоби контролю їхнього складу, обґрунтовано вибір температури відпалу (600 °C), при якій досягається швидка та повна гомогенізація сплавів, описано використані методи дослідження.

В *третьому розділі*, що є експериментальною частиною, представлено результати вивчення фазового складу сплавів та ізотермічні перерізи діаграм

стану восьми відповідних систем {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb}. Представлено умови експерименту, кристалографічні параметри індивідуальних фаз у зразках станідів, стибідів і споріднених до них плюмбідів, встановлено їх відсотковий вміст та структурні типи.

Четвертий розділ присвячений обговоренню одержаних результатів щодо особливостей взаємодії компонентів у потрійних системах {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb}. Показано, що основною кристалохімічною закономірністю досліджених тернарних станідів та стибідів є шаруватість структур, спільною рисою багатьох сполук є утворення укладок за принципом найщільніших упаковок з характерними для них координаційними многогранниками (октаедр, кубо- чи антикубооктаедр). Наведено квантово-хімічні розрахунки електронної структури ряду сполук, які дозволили оцінити тип зв'язку в них.

Наукова новизна і достовірність результатів. Достовірність результатів дослідження підтверджена використанням сучасних методів: рентгенівський фазовий та структурний аналізи порошку, скануюча електронна мікроскопія, локальний рентгеноспектральний аналіз, диференціальна скануюча калориметрія, а також квантово-хімічні розрахунки.

Наукову новизну дисертаційної роботи можна сформулювати у вигляді низки положень:

- вперше досліджено системи {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb} при оптимальній температурі 600°C в повному концентраційному інтервалі, визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану, встановлено утворення у цих системах 13 тернарних фаз;
- встановлено кристалічну структуру 13 нових сполук RTi_6Sn_4 ($R = La-Nd, Sm$) та RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd-Tm, Lu$);
- вперше проаналізовано особливості утворення сполук структурного типу $ZrFe_6Ge_4$, оцінено вплив розмірного фактора на їхнє утворення;

- проведено розрахунок електронної структури в рамках теорії функціонала густини для сполук SmTi_6Sn_4 , YTi_6Pb_4 та YZrSb ;
- визначено та імпортовано в базу даних Pearson's Crystal Data (США, Швейцарія, Японія) кристалографічні параметри 15 нових сполук.

Практичне значення результатів роботи полягає в можливості їхнього використання при дослідженні взаємодії компонентів у споріднених системах з метою пошуку нових тернарних інтерметалічних сполук. Одержані дані також можуть бути використані в якості розділів курсів лекцій з фахових навчальних дисциплін.

Повнота викладення матеріалу дисертації. Основний зміст роботи відображено у 5 статтях, опублікованих у фахових виданнях (з них одна у виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus), та тезах 8 доповідей на наукових конференціях.

Автореферат дисертації повністю відповідає її змісту і достатньо повно охоплює основні положення та результати.

Дисертаційна робота написана згідно стандартів із послідовним викладенням матеріалів дослідження, її оформлення відповідає існуючим вимогам.

По дисертаційній роботі виникли деякі зауваження та питання:

1. В огляді літератури введено різні позначення низько- та високотемпературної модифікації тих самих металів (αTi , βTi на стор. 23 та Ti_{rt} , Ti_{ht} на стор. 26). Доречно було б обмежитися єдиним позначенням, що значно полегшує сприйняття матеріалу.
2. Які з досліджених речовин мають таку структуру і властивості, що їх можна рекомендувати для прикладного застосування і в якій галузі? Бажано було б в дисертації навести результати попередніх досліджень цих фізичних властивостей інтерметалідів та наочно продемонструвати, що нові сполуки «можуть стати основою для розробки новітніх функціональних матеріалів» (стор. 10).

3. В розділі 1.1 неодноразово наголошується, що метали в інтерметалідах існують в різних алотропних модифікаціях. Чому не було визначено алотропні модифікації металів в досліджених сполуках?
4. Огляд літератури не містить інформації щодо відомих сплавів свинцю, але в роботі (розділ 3.3.2) плюмбіді складу RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd-Tm, Lu$) розглядаються в якості споріднених систем. Чому було проведене порівняння тільки кристалічної будови плюмбідів, а не фазового складу відповідних систем, а також не вивчено споріднені системи $R-Zr-Pb$?
5. Зазвичай, при описі методами квантової хімії електронної будови важких атомів виникають помітні труднощі, адже найбільш надійні базисні набори існують для атомів до Криптону включно. Чи можна вважати наведені в розділі 4.3 розрахункові дані щодо електронної будови і типу зв'язку в досліджуваних сполуках достатньо надійними?
6. Найбільш надійно тип хімічного зв'язку, зміщення електронної густини і т.п. визначається за допомогою прецизійних рентгенівських експериментів, але розрахована хвильова функція далеко не завжди корелює з експериментальною, навіть для найпростіших сполук. Наскільки виправданим є використання розрахованої квантово-хімічної хвильової функції для вивчення особливостей розподілу електронної щільності в таких складних трикомпонентних сполуках?

Означені вище зауваження та питання носять, в основному, дискусійний або рекомендаційний характер і суттєво не впливають на загальне позитивне враження від дисертації. Отримані експериментальні дані достовірні, висновки та основні положення дисертації обґрунтовані і не викликають сумнівів.

Висновок про відповідність дисертації вимогам. Вважаю, що дисертаційна робота «Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах $\{Ce, Gd\}-\{Ti, Zr\}-\{Sn, Sb\}$ » за актуальністю, науковим рівнем,

новизною одержаних результатів відповідає всім вимогам, які пред'являють до кандидатських дисертацій, зокрема п. 9, 11, 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567 (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016), а її автор Сенчук Олександр Юрійович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

14.09.2018 р.

Професор кафедри загальної хімії та полімерів Одеського національного університету імені І.І. Мечникова,
д-р хім. наук, професор

О.Е. Марцинко

Підпис О.Е. Марцинко засвідчую:

Вчений секретар
ОНУ імені І.І. Мечникова



С.В. Курандо