

РІШЕННЯ ЩОДО ПРИСУДЖЕННЯ НАУКОВОГО СТУПЕНЯ КАНДИДАТА НАУК

Спеціалізована вчена рада Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України (м. Львів) прийняла рішення щодо присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук Сенчуку Олександрю Юрійовичу на підставі прилюдного захисту дисертації “Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb}” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія 3 жовтня 2018 року, протокол № 14/3.

Сенчук Олександр Юрійович, 1991 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив магістратуру Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України у 2013 році за спеціальністю «Хімія».

У 2016 році закінчив аспірантуру Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Працює на посаді молодшого наукового співробітника кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України з листопада 2016 р. до теперішнього часу.

Дисертація виконана у Львівському національному університеті імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: Гладишевський Роман Євгенович, член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор, проректор з наукової роботи Львівського національного університету імені Івана Франка МОН України.

Здобувач має 13 опублікованих праць за темою дисертації, з них 0 праць написаних без співавторів, 0 монографій, 4 статті в наукових фахових виданнях України, 1 стаття у закордонному виданні, яке включене до міжнародних наукометричних баз, 0 авторських свідоцтв на винаходи, 0 патентів України, в тому числі:

1. Сенчук О. Нові сполуки RTi_6Sn_4 ($R = La-Nd, Sm$) / О. Сенчук, П. Демченко, Я. Токайчук, Р. Гладишевський // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хім. –

2016. – Вип. 57, Ч. 1. – С. 105-111.

2. Senchuk O.Yu. Novel ternary stannides and plumbides of rare-earth metals and titanium with $ZrFe_6Ge_4$ -type structures / O.Yu. Senchuk, Ya.O. Tokaychuk, P.Yu. Demchenko, R.E. Gladyshevskii // *Solid State Phenom.* – 2017. – Vol. 257. – P. 56-59.

3. Senchuk O. Phase equilibria in the Ce-Ti-Sb and Gd-Ti-Sb ternary systems at 600°C and the crystal structures of the $Ce_2Ti_7Sb_{12}$ and $Gd_2Ti_{11}Sb_{14}$ compounds / O. Senchuk, Ya. Tokaychuk, R. Serkiz, P. Demchenko, R. Gladyshevskii // *Chem. Met. Alloys.* – 2017. – Vol. 10. – P. 76-92.

Офіційні опоненти:

– доктор хімічних наук, професор кафедри загальної хімії та полімерів, професор кафедри загальної хімії та полімерів Одеського національного університету імені І.І. Мечникова Міністерства освіти і науки України

Марцинко Олена Едуардівна дала позитивний відгук із зауваженнями:

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) плюмбіди 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 $R\text{-Zr-Pb}$?

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?

– кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії, декан хімічного факультету Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України **Парасюк Олег Васильович** **дав позитивний відгук із зауваженнями:**

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 $\text{Ti}_{40}\text{Sn}_{60}$, 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 $\text{Ce}_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$

(ст.110), сплав складу якої містить ще інші фази: тернарну Ce_3TiSb_5 та бінарну TiSb_2 , причому вміст останньої виявився співмірним із вмістом $\text{Ce}_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$. Чи розглядалося можливість того, що сполука $\text{Ce}_2\text{Ti}_7\text{Sb}_{12}$ 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 $\text{Ti}_{40}\text{Sn}_{60}$? 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 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?

На автореферат та дисертацію надійшло 9 відгуків

1. Відгук за підписом завідувача кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка чл.-кор. НАН України, доктора хімічних наук, професора **Слободяника М.С.** і старшого наукового співробітника цього ж факультету, доктора хімічних наук **Струтинської Н.Ю.**

Відгук позитивний без зауважень.

2. Відгук за підписом доктора хімічних наук, професора кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка **Неділька С.А.** і кандидата хімічних наук, старшого наукового співробітника цієї ж кафедри **Дзязько О.Г.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

В тексті автореферату висновок 2 (стор. 18) є констатуючим і його можна було б не приводити.

3. Відгук за підписом доктора хімічних наук, професора, завідувача кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету **Барчія І.Є.**

Відгук позитивний без зауважень.

4. Відгук за підписом доктора хімічних наук, професора, вченого секретаря Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України **Томашика В.М.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

Як зауваження можна відмітити, що в тексті автореферату використовуються і старі, і нові назви хімічних елементів (стибій і тут же олово, свинець, с. 5).

5. Відгук за підписом завідувача кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету “Львівська політехніка” доктора технічних наук, професора **Знака З.О.** та доцента цієї ж кафедри кандидата хімічних наук, доцента **Оленича Р.Р.**

Відгук позитивний з таким зауваженням:

З метою систематизації впливу перехідного металу IV групи на фазові рівноваги, кількість та структуру тернарних сполук доцільно дослідити потрібні системи $\{Ce,Gd\}-Hf-\{Sn,Pb\}$ з гафнієм. Це зауваження не принципове.

6. Відгук за підписом завідувача кафедри неорганічної, органічної та аналітичної хімії Донецького національного університету імені Василя Стуса доктора хімічних наук, професора **Розанцева Г.М.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. При дослідженні, представником ітрієвої підгрупи краще було б вибрати *No*, а не *Gd*, який знаходиться на межі між двома підгрупами лантанідів.
2. Наявність легких металів вимагала проведення елементного аналізу сполук для підтвердження їх складу. Для наведених стехіометрій цих сполук локальний рентгеноспектральний аналіз не дає потрібної точності.
3. Які саме радіуси малися на увазі під атомними (металічні, ковалентні, вандерваальсові)? Якщо металічні, то неясно, чому для р-металів краще використовувати ковалентні радіуси, незважаючи на переважно металічний тип зв'язку в сполуках.

7. Відгук за підписом завідувача відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України доктора хімічних наук, професора **Зінченка В.Ф.**

Відгук позитивний з такими зауваженнями:

1. Шкода, що важливі з практичної точки зору результати не захищено патентами.
2. Є певні запитання щодо мети роботи (стор. 2): автор, скоріш за все, може встановлювати не рівноваги, а їх характер. Тим більше це стосується сполук, які "утворюють найбільшу кількість фазових рівноваг (? , стор. 11), а також головного висновку (стор. 18). До речі, кількість детальних пунктів висновків чомусь перевиконано (7) порівняно з кількістю завдань (4).
3. Стосовно висновку 7. Металево-ковалентно-йонний типи зв'язку, вочевидь, мають місце в усіх сполуках, а не тільки у зазначених автором.

8. Відгук за підписом завідувача кафедри електрометалургії Національної металургійної академії України, академіка НАН України, доктора технічних наук, професора **Гасика М.І.**

Відгук позитивний без зауважень.

9. Відгук за підписом завідувача лабораторії синтезу скінтіляційних матеріалів Інституту скінтіляційних матеріалів НАН України доктора хімічних наук, професора **Чергинця В.Л.**

Відгук позитивний без зауважень.

У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:

1. **Павлюк В.В.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

2. **Завалій І.Ю.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Ця робота має ті особливості, що дійсно, напевно, важко синтезувати однофазні зразки, і тут цікаво зрозуміти, чому це важко, так. Дисертант розказав, що вони продовжували термічний відпал, і це не давало змін. Але тут треба згадати, що наприклад, системи РЗМ-{Ti,Zr}, вони не мають сполук, і мені здається, там навіть певна незмішуваність. Отже, ця поведінка, ця взаємодія компонентів подвійної системи переходить десь на потрійні сплави, і нам важко синтезувати потрійну сполуку. Очевидно, що тут можна провести якісь аналогії, і в перспективі можна поспробувати інші методи синтезу, тому що, наприклад, система Mg-Ti також не має сполук, але коли ми починаємо синтезувати не спіканням навіть, чи сплавлянням, а коли починаємо синтезувати сплави методом хімічного синтезу, чи механічного синтезу, там появляються сполуки, MgTi там зі структурою *fcc* і так далше. Тобто, очевидно, що ця енергія границь зерен, чи границь зерен якихось фаз, вона є настільки великою, що ми термічним шляхом не можемо, як кажуть, здолати, не можна об'єднати ці фази і отримати рівноважний сплав. Отже, десь в сплавах після відпалу залишалися ці фази, які існували як нерівноважні.

3. **Миськів М.Г.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Звичайно, можуть бути зауваження до тих розрахунків квантово-хімічних, бо дійсно більшість з тих атомів, РЗМ та стибію, які далеко мають більший порядковий номер, ніж криптон, але з другого боку, теперішня сукупність методів, і теоретичних, і експериментальних, дозволяють зрештою робити такі, можна сказати, трохи сміливі розрахунки.

4. **Котур Б.Я.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

5. **Гулай Л.Д.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Я колись довгий час працював теж з інтерметалідами свинцю і знаю, що їх дійсно важко сплавляти. Тому дійсно потрібен досвід і обладнання, щоб навчитися і отримувати однофазні зразки. Тому що якщо використовувати піч, яка є тут в підвалі, велика, дуже важко отримати. Якщо перейти до більш компактних і сплавляти по 2-3 рази, то можна отримати однофазні зразки. І я думаю, що з часом у Вас теж так буде, будете мати таку можливість.

6. **Каличак Я.М.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; без зауважень.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 14 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь у голосуванні (з них 7 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

«За» – 14 членів ради.

«Проти» – немає.

Недійсних бюлетенів – немає.

ВИСНОВОК

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу **Сенчука**

Олександра Юрійовича на тему “**Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb}**”, подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Сенчука Олександра Юрійовича присвячена дослідженню особливостей взаємодії компонентів у трикомпонентних металічних системах {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb}, встановленню фазових рівноваг у цих системах, пошуку нових сполук у цих та деяких споріднених системах та дослідженню їхньої кристалічної структури. Зазначені дослідження дають змогу розширити обсяг відомостей про закономірності взаємодії компонентів, утворення та кристалічну структуру тернарних сполук у системах за участю рідкісноземельних металів, титану, цирконію, стануму та стибію.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до напрямів досліджень кафедри, науково-тематичних планів та держбюджетних тем: “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).

Основні наукові результати, особисто отримані здобувачем:

Вперше досліджено системи {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb} при 600 °C в повному концентраційному інтервалі. Визначено фазові рівноваги та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану зазначених систем при 600 °C (для систем {Ce,Gd}-Zr-Sn побудовано ізотермічні перерізи в обмеженому концентраційному інтервалі). Встановлено утворення у цих системах 13 тернарних фаз. У споріднених системах {La, Pr, Nd, Sm}-Ti-Sn та {Y, Gd-Tm, Lu}-Ti-Pb синтезовано 12 нових тернарних сполук.

Визначено кристалічну структуру для 15 нових фаз і вперше уточнено параметри кристалічної структури для 3 відомих сполук. Серед них встановлено кристалічну структуру 13 нових сполук RTi_6Sn_4 ($R = La-Nd, Sm$) та RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd-Tm, Lu$). Сполуки RTi_6Sn_4 ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) є вперше виявленими тернарними сполуками у системах $R-Ti-Sn$ з РЗМ церієвої підгрупи, а сполуки RTi_6Pb_4 ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$) – вперше виявленими тернарними сполуками у системах $R-Ti-Pb$ та першими представниками структурного типу $ZrFe_6Ge_4$ серед тернарних плюмбідів. Виявлено існування протяжної (~30 ат.%) області гомогенності тернарної фази $Gd_{1-x}Zr_{1+x}Sb$ ($x = 0-0,905(18)$) та значної (~25,7 ат.%) розчинності цирконію у сполуці $GdSb$.

Оцінено вплив розмірного фактора на утворення сполук структурного типу $ZrFe_6Ge_4$ (просторова група $R-3m$). Показано, що сполуки з такою структурою утворюються лише при певному співвідношенні атомних радіусів елементів, і дві правильні системи точок $6c (0\ 0\ z)$ у структурі обов'язково займають атоми p -елемента IV групи періодичної системи.

Проведено розрахунок електронної структури в рамках теорії функціонала густини для сполук $SmTi_6Sn_4$, YTi_6Pb_4 та $YZrSb$. Зроблено висновок про металічний тип провідності у цих сполуках та про металічний зв'язок з невеликою часткою ковалентності між атомами Sn у сполуці $SmTi_6Sn_4$. Для сполуки $YZrSb$ характерна частка іонної складової хімічного зв'язку.

Встановлено особливості взаємодії компонентів у досліджених системах та зроблено висновки про подібність та відмінність у взаємодії РЗМ (Ce та Gd) з перехідними металами IV групи (Ti та Zr) та p -елементами IV та V груп (Sn та Sb) періодичної системи.

Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:

Достовірність результатів експериментальних досліджень базується на кваліфікованому використанні сучасного обладнання з наступною обробкою даних за допомогою сучасного комп'ютерного забезпечення, що гарантує їхню достовірність і надійність. Сформульовані у дисертації висновки, зроблені на основі цих результатів, є логічними та науково обґрунтованими. Достовірність

отриманих результатів не викликає сумнівів. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 5 статтях у фахових наукових виданнях, з них 1 – у міжнародному виданні, що входить до наукометричної бази даних Scopus, та тезах 8 доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях.

Теоретичне та практичне значення роботи та рекомендації щодо використання отриманих результатів:

Результати дисертаційної роботи дають змогу проаналізувати взаємодію компонентів у системах {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb} і порівняти її з взаємодією в інших системах за участю рідкісноземельних металів, перехідних металів IV групи та *p*-елементів IV та V груп періодичної системи. Результати можуть бути використані під час дослідження споріднених систем та пошуку нових тернарних інтерметалічних сполук. Деякі з одержаних результатів (ізотермічні перерізи діаграм стану, кристалічна та електронна структури сполук) можуть бути використані під час викладання фахових навчальних дисциплін та як довідковий матеріал для фахівців у галузі кристалохімії. Експериментальні дані про фазові рівноваги та кристалічні структури сполук, що утворюються в досліджених системах, можуть стати основою для розробки новітніх функціональних матеріалів. Кристалографічні параметри 15 сполук поповнили базу даних Pearson's Crystal Data (США, Швейцарія, Японія).

За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом, сукупністю одержаних результатів та глибиною їхнього аналізу дисертаційна робота **Сенчука Олександра Юрійовича “Фазові рівноваги та кристалічна структура сполук у системах {Ce,Gd}-{Ti,Zr}-{Sn,Sb}”** є завершеним у межах поставлених завдань науковим дослідженням, містить особисто отримані здобувачем науково обґрунтовані результати, які розв'язують завдання синтезу, вивчення взаємодії компонентів, встановлення фазових рівноваг та кристалічної та електронної структури сполук, що має важливе значення в галузі неорганічної хімії та кристалохімії.

Дисертаційна робота відповідає паспорту спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія та вимогам п. 9, 11, 12 “Порядку присудження наукових

ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 із змінами № 656 від 19.08.2015, № 1159 від 30.12.2015, № 567 від 27.07.2016, а також вимогам Міністерства освіти і науки України до кандидатських дисертацій, а її автор, Сенчук Олександр Юрійович, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Головуючий на засіданні

голова спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10,

д.х.н., професор

Каличак Я. М.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10

д.х.н., професор

Яремко З. М.

М.П. «___» _____ 2018 р.

Підписи проф. Каличака Я. М. та Яремка З. М. засвідчую

Вчений секретар ЛНУ ім. Івана Франка, доцент

Грабовецька О. С.

Атестаційна справа зареєстрована у МОН України під № _____

Затверджено рішення спеціалізованої вченої ради про присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук рішенням атестаційної колегії МОН України від «___» _____ 20__ року.

Видано диплом _____

(серія, номер)

Начальник відділу _____

(прізвище, ініціали)