

## 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 Остап'юку Тарасу Анатолійовичу на підставі прилюдного захисту дисертації “Фазові рівноваги та властивості проміжних фаз у системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  і  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  та споріднених” у вигляді рукопису за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія 09 грудня 2020 року, протокол № 6/3.

**Остап'юк Тарас Анатолійович** 1985 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2007 році Волинський державний університет імені Лесі Українки за спеціальністю “Хімія”.

У 2010 році закінчив аспірантуру кафедри загальної та неорганічної хімії Волинського державного університету імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України.

Працює з 2006 року і до теперішнього часу начальником гальванічної дільниці департаменту виробництва СП ТОВ «Модерн - Експо» (с. Струмівка, Луцького р-ну).

Дисертація виконана на кафедрі хімії та технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України.

**Науковий керівник: Іващенко Інна Алімівна**, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України.

Здобувач має 17 опублікованих праць за темою дисертації, з них 0 праць написаних без співавторів, 0 монографій, 7 статей у наукових фахових виданнях, 0 авторських свідоцтв на винаходи, 0 патентів України, в тому числі:

1. Ostapyuk T.A. Phase equilibria in the quasiternary system  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  / T.A. Ostapyuk, I. M. Yermiychuk, O. F. Zmiy, I. D. Olekseyuk // Chem. Met. Alloys. – 2009. Vol. 2. – P. 164–169.

2. Ostapyuk T.A. The  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$  system / T.A. Ostapyuk, O. F. Zmiy, I. A. Ivashchenko, I. D. Olekseyuk // Chem. Met. Alloys. – 2014. Vol. 7. – P. 20–25.

3. Остап'юк Т.А. Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ / Т.А. Остап'юк, І.А. Іващенко, І.Д. Олексеюк, О.Ф. Змій // Вісн. Одеського нац. ун-ту. Серія: Хімія.– 2020. – Т. 25, № 2(74). – С. 54 – 63.

### **Офіційні опоненти:**

**Барчій Ігор Євгенович** – доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, (м. Ужгород), дав позитивний відгук із зауваженнями:

**1.** Представлення складів бінарних, тернарних та тетрарних фаз з назвою їх терміном «хімічні сполуки» у записі (наприклад)  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{10.302}\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_{1.848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$ ,  $\text{Cu}_{10.26}\text{Mn}_{1.92}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{10.32}\text{Co}_{1.8}\text{As}_4\text{S}_{13}$  та інших є дещо некоректним. Хімічна сполука характеризується цілочисельним співвідношенням атомів елементів у формулі сполуки. Нецілочисельні значення для атомів у формулі використовують для позначення кристалохімічного складу, для представлення граничних твердих розчинів фази на основі певної сполуки, а також сполук змінного складу.

### **2. По літературному огляду.**

**а)** Дещо не коректно наведений опис розчинення Селену в сполуці  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (стор.12-13, рис.1.1). По-перше з опису випливає, що твердий розчин на основі  $\text{Cu}_2\text{Se}$  є одностороннім; по-друге  $\text{Se}$  розчиняється в сполуці  $\text{Cu}_2\text{Se}$  тільки при температурах вищих за 652 К, нижче із зменшенням температури в  $\text{Cu}_2\text{Se}$  розчиняються послідовно  $\beta$ -,  $\alpha$ -  $\text{CuSe}$  та  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ .

**б)** Для сполуки  $\text{GeSe}$  вказується на наявність двох/трьох поліморфних модифікацій (стор.17-18), а на представленій діаграмі стану системи  $\text{Ge}-\text{S}$  вони (рис.1.5) вони відсутні.

**в)** Чому в 5 літературному огляді поряд із кристалохімічними характеристиками бінарних сполук не наведено даних для таких стабільних сполук  $\text{CuSe}$ ,  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  тощо.

**г)** Для якої бінарної сполуки відноситься представлений на рис.1.11 (стор.24) поліморфізм при 401 К, який також не описаний при представленні фазових рівноваг в системі  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{PbSe}$ . **д)** При характеристиці фізико-хімічної

взаємодії в системі  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  не акцентовано увагу на розбіжності у формуванні проміжних тернарних сполук з інконгруентним характером плавлення  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  та  $\text{Cu}_6\text{GeSe}_5$  (сполука взагалі не згадується), наявності або відсутності поліморфного перетворення сполуки  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , на рис.1.16 (стор.27) поліморфізм сполуки  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  представлено не правильно (порушується правило фаз Гіббса).

### **3. По методикам експериментальних досліджень.**

**а)** Чи є достатнім для проведення досліджень методами ДТА, РФА, МСА маса синтезованих зразків в 1-2 г?

**б)** При описі РСА методом порошку не згадано метод Рітвельда (метод повнопрофільного аналізу порошкограм), який широко застосовувався при структурних дослідженнях в дисертації (вказуються тільки пакети використаних програмних комплексів).

**4.** На основі яких даних було побудовано моноваріантні лінії первинної кристалізації (ліквідус) сполуки  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  (стор. 61, рис.3.4) та сумісної кристалізації  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$  в області концентрацій 60-70 мол.%  $\text{CuSbSe}_2$ . На мою думку для коректного представлення результатів ДТА та РФА слід було синтезувати «ключовий» склад сплаву 66.67 мол.%  $\text{CuSbSe}_2$  (перетин політермічного перерізу з квазібінарним перерізом  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 + \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ).

**5.** Звідки береться однофазне поле бінарного  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (стор.63, рис.3.5 поле 15 та стор.64, рис.3.6 поле 19). Не вже область гомогенності сполуки  $\text{Cu}_2\text{Se}$  за температур вище 1050 К сягає 20 мол.%?

**6.** На основі яких даних були визначені точні координати нонваріантних евтектичних та перитектичних процесів, хід ліній моноваріантних рівноваг та ізотерми на проєкціях поверхонь ліквідуса на концентраційний трикутник квазіпотрійних систем (в більшості випадків в області концентрацій основних процесів відсутні синтезовані сплави)?

**7.** Не є зрозумілим, який склад сполук використовував дисертант для встановлення кристалічної структури? На стор.97 вказується що були синтезовані «...зразки тетрарних сполук складів  $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}(\text{Cd,Fe,Co,Ni})_x\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$ ,  $x=1.848...$ », а дано кристалохімічні характеристики для складів  $\text{Cu}_{10.302}\text{Zn}(\text{Cd,Fe,Co,Ni})_{1.848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$  (стор.103, табл.3.5) (вміст Cu повинен складати  $12-1.848=10.152$ ). Чому, наприклад, не для сполуки  $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ , а для складу в області гомогенності даної сполуки?

8. Щодо системи  $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$  (стор.123, рис.3.45). На мою думку, якщо на діаграмі стану приведені області гомогенності для вихідних бінарних сполук, то слід було представити і області гомогенності для проміжних тернарних сполук  $\text{PbSb}_2\text{Se}_4$  (конгруентна сполука) та  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$  (інконгруентна сполука). Крім того, на поясненні фазових областей у підписі до рис. 3.45 відсутнє поле 9, поля 3-8 не відповідають фазовому складу на діаграмі стану.

9. У роботі зустрічаються певні неточності, описки, невдалі вирази. На діаграмах стану ряду квазібінарних систем та політермічних перерізів не представлені області розчинності в твердому стані на основі вихідних компонентів та проміжних сполук (наприклад рис 3.38 – 3.41 стор. 113 – 117), хоча на більшості інших області гомогенності представлені (наприклад рис. 3.28 стор.92). Дисертант пише (стор.16) “...Плюмбум належить до IV групи Періодичної системи, ступінь окиснення +2 для нього не характерна і халькогеніди типу  $\text{PbX}_2$  не утворюються...” (скоріше за все йдеться про ступінь окиснення +4). Невдалий вираз “... зняті дифрактограми, на яких виявилось по одному рефлексу, що підтверджує їх монокристалічність” (поперше наявність одного рефлексу не доводить факт монокристалічності, подруге на дифрактограмах присутні багато інших рефлексів (Додаток В рис В.1)

**Белан Богдана Дмитрівна** – кандидат хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України, дала позитивний відгук із зауваженнями:

1. В актуальності роботи вказується необхідність пошуку перспективних сполук з високоефективними термоелектричними властивостями, щоб замінити традиційні термоелектричні матеріали на основі токсичного Pb. В пункті 6 Висновку ж говориться про максимальне значення термоелектричної добротності, отримане саме для  $\text{PbSe}$  ( $ZT = 0,42$ ). Залишається незрозумілим, чи вдалося дослідникам покращити характеристики вже відомого плюмбум селеніду.

2. Недостатньо обгрунтованим є вибір температур відпалу систем  $\text{Cu(Ag)}_2\text{Se} - \text{Cd(Pb)Se} - \text{As(Sb)}_2\text{Se}_3$  при 620 K,  $\text{Cu(Ag)}_2\text{Se} - \text{Ge(Sn)Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 K та 570 K.

3. Чи уточнювався склад монокристалів  $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{Sb}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ , наприклад, методом EDAX аналізу?

4. Не зовсім зрозуміло, як обиралися склади  $\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_{1,848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$  для дослідження структур сполук методом порошку. Спершу потрібно було б навести результати дослідження  $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{Sb}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ , отримані методом монокристалу, а потім порошку для інших.

5. Інформацію про структуру  $\text{Cu}_2\text{Se}$  [154], яка використовується в обговоренні і вперше там подається потрібно було б навести раніше, в літературному огляді.

6. На схемах Вееля для систем  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  (рис.3.10),  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  (рис 3.4) в загальному, нонваріантні процеси розміщені не за заниженням температур їх перебігу.

7. Присутні помилки друку, невдалі вирази. Наприклад, на ст. 16 літературного огляду говориться, що ступінь окиснення +2 не характерна для  $\text{PbSe}$ , хоча з подальшої інформації зрозуміло, що мова йшла про +4 («... І халькогеніди типу  $\text{PbX}_2$  не утворюються»). На рис. 1.2б відсутні позначення полів на діаграмі стану. В обговоренні на ст. 136, 137 одне і те ж речення повторюється двічі і.т.д.

### **На автореферат дисертації надійшло 5 відгуків:**

Відгук на автореферат за підписом професора кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, д.х.н., проф. Неділька С. А., старшого наукового співробітника кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка, к.х.н. Дзязька О. Г. Відгук позитивний з таким зауваженням: - Висновки 2 і 3 (сторінка 17) можна було б об'єднати.

Відгук на автореферат за підписом завідувача відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, д.х.н., проф. Зінченка В.Ф. Відгук позитивний без зауважень.

Відгук на автореферат за підписом завідувача відділу фізичної хімії неорганічних матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної Академії наук України, д.х.н. Бондара А.А. , к.х.н., проф. Корнієнка К.Є. Відгук позитивний з такими зауваженнями:

- З якою метою трифазні області на рисунках 1 і 8 позначені цифрами?

- Чому на рисунку 2 ізотерми на поверхні ліквідусу розташовані подібно по відношенню до моноваріантних кривих, які відповідають як конгруентним так інконгруентним процесам?

- На нашу думку, на даному рисунку варто було б окремо позначити поля первинної кристалізації високотемпературної та низькотемпературної модифікації сполуки  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ .

- За яким принципом подано нумерацію нонваріантних процесів у системах (рисунки 3, 6, 10 та 13)? Вважаємо, що для наочності варто було б доповнити автореферат таблицями з описами нонваріантних процесів у відповідних системах.

- Зауваження до технічних вимог оформлення автореферату – рисунки 2, 5 і 9 дрібні, нечіткі, що ускладнює їх сприйняття.

- Наскільки коректним є вислів на сторінці 5 «Визначені двохфазні рівноваги ділять досліджувану систему при цій температурі на 4 області трифазних рівноваг» та подібний вислів на сторінці 9 (краще – «Триангуляцію системи проведено за розрізами...»)?

- У списку публікацій за темою дисертації бажано було б вказати цифровий ідентифікатор для кожної публікації(DOI).

Відгук на автореферат за підписом *завідувача кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” д.т.н., професора Пітака Ярослава*. Відгук позитивний з такими зауваженнями:

- немає системності в оформленні рисунків: так на рис.1 стор. 5 на ізотермічному перерізі пронумеровані трьохфазні поля, на рис. 4 стор. 6 нумерація полів відсутня, а на рис 8 стор. 8, нумерація полів знову приводиться.

- на рис.10 стор. 9 в таблиці з наведеними характеристиками та температурами перебігу моно- і нонваріантних процесів, у колонці, у якій зображені процеси в квазіпотрійній системі, не зберігається температурна послідовність.

Відгук на автореферат за підписом *доцента кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету, к.х.н., доц. Шемет В. Я.* Відгук позитивний з такими зауваженнями:

- чим керувалися при наведені складів сполук у вигляді  $\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}(\text{Cd,Fe,Co,Ni})_{1,848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$  та  $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}(\text{Cd,Fe,Co,Ni})_x\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$ , для  $x=1,848$ , оскільки  $12-1,848=10,152$ ;

- чим керувалися при виборі різних температур для побудови ізотермічних перерізів систем;
- не всі підписи на рисунках є читабельними.

**У дискусії взяли участь члени спеціалізованої вченої ради:**

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

Робота є комплексна: є діаграми, є структура. Правда, я б сказав, що діаграмній частині приділено значно більше уваги, а структурній менше. Наприклад для таких матеріалів цікаво було б, таке моє побажання Вам, визначити структури. Порахувати, наприклад, електронні структури. Проаналізувати яка там ширина забороненої зони, чи це є напівпровідник чи провідник... Тобто такі ще речі варто було б додати. Але, окрім того, звичайно ж, це матеріали які є для напівпровідникової електроніки і для електроніки взагалі.

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

Якщо говорити про фазу  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , що має Cc, я не даремно запитував, бо фактично C2/c і Cc мають ті ж самі погашення і оскільки  $Z = 16$ , а це властиво для C2/c, то я й питався як порахували саме в Cc. Але оскільки низький R-фактор, то мабуть воно дійсно так є. Але з другого боку, то є навіть добре, оскільки то є ацентрична група і там ще є одна сполука, яка теж має ацентричну групу, кубічну, то можливо, я не знаю, на скільки автор вважає чи ті зразки є прозорі чи не прозорі. Можливо вони демонстрували би можливість проявлення 2-ї гармоніки і могли б досліджуватись як нелінійно-оптичні матеріали.

**3. Гладішевський Р. Є.**, професор, доктор хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія; зауваження:

Що мені бракує, можливо, після заслуховування цієї роботи, це взаємозв'язку між частинами пов'язаних з властивостями, з синтезом і кристалічною структурою. Тому що мова йде про властивість термоелектричну. Це така достатньо специфічна властивість. І відповідні матеріали – це перетворення тепла в електрику чи це термоелектричне охолодження. Ці властивості чітко базуються на структурних особливостях. Мені здається, що тут можна було би спробувати пошукати, в майбутньому,

саме які структурні деталі відповідають за ту чи іншу частину властивостей. В такий спосіб би можна було отримати ще додаткові ступені вільності щоби впливати, регулювати властивості.

При проведенні таємного голосування виявилось, що із 12 членів спеціалізованої вченої ради, які взяли участь в голосуванні (із них 6 докторів наук за профілем дисертації), проголосували:

“За” – 12 членів ради,

“Проти” – 0 членів ради,

Недійсних бюлетенів – немає.

### ВИСНОВОК

спеціалізованої вченої ради Д 35.051.10 Львівського національного університету імені Івана Франка про дисертаційну роботу Остап'юка Тараса Анатолійовича на тему **“Фазові рівноваги та властивості проміжних фаз у системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  і  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  та споріднених”**, подану на здобуття наукового ступеня кандидата наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Остап'юка Тараса Анатолійовича присвячена вивченню фазових рівноваг у системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  з метою пошуку нових тетраарних сполук, твердих розчинів, встановлення їх протяжності, вирощування монокристалів нових сполук та окремих складів твердих розчинів, вивчення їх фізичних властивостей.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі хімії та технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки у відповідності до науково-тематичних програм Міністерства освіти і науки України, відповідно до планів держбюджетних тем “Синтез, ріст кристалів та властивості нових складних халькогенідних матеріалів твердотільної електроніки” (№ ДР 0109U000574, 2009-2011), “Одержання та властивості нових тетраарних халькогенідів для оптоелектроніки і нелінійної оптики” (№ ДР 0112U002159, 2012-2013), “Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості”(№ ДР 0117U002303, 2017-2019).

Основні наукові результати особисто отримані здобувачем:

Вперше побудовано 7 ізотермічних перерізів систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  при 620 К,  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К та 570 К, 9 діаграм стану та 14 політермічних перерізів систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ , 4 проекції поверхонь ліквідусу систем  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  на концентраційний трикутник. Вперше визначені області первинної кристалізації фаз, типи і координати нон- і моноваріантних рівноваг.

Раніше невідома модифікація  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  була досліджена методом монокристалу. Структура була розшифрована у моноклінній сингонії (пр. гр. Сс),  $a = 0,69612(14)$  нм,  $b = 1,2043(2)$  нм,  $c = 2,6481(5)$  нм,  $\beta = 94,97(3)^\circ$ .

В системі  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  встановлено існування нової тетравної сполуки  $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$ , яка кристалізується в кубічній сингонії, пр. гр. I-43m,  $a = 1,06945(1)$  нм, структурний тип тетраедриту. Вперше встановлений характер її утворення за перитектичною реакцією  $\text{L} + \text{Cu}_2\text{Se} \leftrightarrow \text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$  при 750 К. Вперше методом порошку визначена кристалічна структура сполук  $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}(\text{Cd}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_x\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$ , для  $x=1,848$ , які кристалізуються в стр. типі тетраедриту. Кристалічна структура тетрарних сполук  $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$ , (пр. гр. I-43m,  $a=1,02240(12)$  нм),  $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$  (пр. гр. I-43m,  $a=1,01800(12)$  нм) була вперше визначена методом монокристалу.

Вперше розчин-розплавним методом отримані монокристали з області первинної кристалізації твердих розчинів на основі  $\text{AgSbSe}_2$  складів:  $\text{AgSbSe}_2$ ;  $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$ ;  $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$ ;  $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$ ;  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$  та з області первинної кристалізації твердих розчинів на основі  $\text{PbSe}$  складів:  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ;  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$ ;  $\text{PbSe}$ .

Встановлено, що питома електропровідність зі збільшенням  $\text{PbSe}$  зменшувалась від  $1,4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , для монокристалу  $\text{AgSbSe}_2$ , до  $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  для монокристалу  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$ . Збільшення вмісту  $\text{PbSe}$  підвищувало коефіцієнт термо-е.р.с. від 530 мкВ/К для  $\text{AgSbSe}_2$  до 1100 мкВ/К для монокристалу  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$ . Досліджувані зразки виявились напівпровідниками діркового типу провідності.

Максимальне значення термоелектричної добротності ( $ZT=0,42$  при  $T=300$  К) отримане для монокристалу  $\text{PbSe}$ , повна теплопровідність  $\chi_{\text{tot}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/К}\cdot\text{см}$ . Це свідчить про перспективу використання  $\text{PbSe}$  як матеріалу для термоелектрогенераторів. Монокристали  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ;  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$

мають високе значення коефіцієнта термо-е.р.с. ( $\approx 60\text{--}220$  мкВ/К) і можуть надалі досліджуватися для використання в якості матеріалів чутливих термодатчиків

Оцінка достовірності і новизни результатів дисертаційної роботи:

Достовірність результатів експериментальних досліджень ґрунтується на кваліфікованому використанні сучасного обладнання з наступним опрацюванням одержаних даних за допомогою сучасного комп'ютерного забезпечення, що гарантує їхню достовірність і надійність. Сформульовані у дисертації висновки є логічними та науково обґрунтованими. Їхня достовірність не викликає сумнівів. За матеріалами дисертації опубліковано 17 робіт, в тому числі 6 статей в національних та 1 стаття в закордонних фахових журналах, тези 10 доповідей на наукових конференціях.

За результатами перевірки програмою UNICHECK фірми ТОВ “Антиплагіат” на наявність запозичень, використання ідей, наукових результатів і матеріалів інших авторів без належного посилання на першоджерело не виявлено.

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

Отримані результати по ізотермічних перерізах квазіпотрійних систем, політермічних перерізах, проєкціям поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем доповнять довідникову базу для проведення кристалохімічних досліджень споріднених систем та в області напівпровідникового матеріалознавства. Діаграми стану досліджених квазібінарних систем дозволяють обрати методику отримання монокристалічних зразків. Показано, що змінюючи склад твердих розчинів  $\text{AgSbSe}_2\text{--PbSe}$  на основі  $\text{AgSbSe}_2$  та  $\text{PbSe}$  можна плавно змінювати їх електричні та термоелектричні властивості, що має перспективу при розробці різних термоелектричних приладів.

За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом, сукупністю одержаних результатів та глибиною їхнього аналізу дисертаційна робота Остап'юка Тараса Анатолійовича на тему “Фазові рівноваги та властивості проміжних фаз у системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  і  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  та споріднених” 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, кристалічної структури сполук і

їх фізичних властивостей, 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, № 943 від 20.11.2019 року, № 607 від 15.07.2020 року, а також вимогам Міністерства освіти і науки України до кандидатських дисертацій, а її автор, Остап’юк Тарас Анатолійович, 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.

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2020 р.

Підписи професора Каличак Я.М. та професора Яремка З.М. засвідчую.

Вчений секретар Львівського національного  
університету імені 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 Міністерства освіти і науки України від “ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2021 року № \_\_\_\_\_

Видано диплом \_\_\_\_\_

(серія, номер)

Начальник відділу \_\_\_\_\_

(прізвище, ініціали)