

ВІДГУК

офіційного опонента Стецьківа Андрія Остаповича
на дисертаційну роботу Козак Валентини Степанівни

«Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах на основі сполук A^I_2X , $B^{III}_2X_3$, R_2X_3 , A^IY (A^I – Cu, Ag; B^{III} – Ga, In; R – Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb; X – S, Se; Y – Cl, Br, I) та властивості проміжних фаз і стекол», подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Розвиток техніки та зростаючі енергетичні потреби людства істотно підвищують вимоги до розробки нових металічних матеріалів для різного типу енергозберігаючих та енергоперетворюючих систем.

d-елементи та рідкісноземельні метали зараз набули широкого використання у інноваційних високотехнологічних виробництвах і є сировиною, яка має стратегічне значення. Вивчення цих металів, їхніх сплавів і сполук має велике теоретичне і практичне значення, оскільки матеріали на їх основі мають цілий ряд цінних властивостей, що призводить до їх широкого застосування в сучасній техніці. Особливо перспективні вони в енергетиці, металургії, приладобудуванні, авіабудуванні, атомній техніці, хімічній промисловості, радіоелектроніці, медицині. На сучасному етапі розвитку суспільства значна увага науковців спрямована також на розробку матеріалів, які використовуються в якості альтернативних джерел енергії.

Основою для одержання матеріалів з заданим комплексом фізико-хімічних властивостей залишається вивчення діаграм фазових рівноваг багатокомпонентних систем, встановлення кристалічної структури сполук, які утворюються в цих системах та умов їх синтезу, комплексне дослідження властивостей сплавів. Експериментально встановлено, що високими показниками термоелектричної ефективності володіють складні напівпровідникові сполуки, які утворюються в квазіпотрійних халькогенідних системах на основі *d*- та *p*-елементів VI та VII груп ПС. Створення наукових основ для пошуку нових складних халькогенідних та халькогалогенідних неорганічних сполук, твердих розчинів та евтектичних сумішей на їх основі дозволяє цілеспрямовано підійти до проблеми створення нових перспективних функціональних матеріалів для практичного використання. Саме тому дослідження, якому присвячена дисертаційна робота Козак В.С. *є актуальним, має як фундаментальне, так і практичне значення.*

Робота виконана в рамках наукового напрямку кафедри хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки у відповідності до наукових програм Міністерства освіти і науки України. Робота реалізовувалась в рамках держбюджетних тем: «Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості» (№ ДР 0117U002303), «Вплив γ -опромінення і оптичного поля на фотолюмінесцентні та фотоелектричні властивості халькогенідних

напівпровідників легованих рідкісноземельними металами» (№ ДР 0116U004569).

Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (215 найменувань) та додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи викладений на 167 сторінках, з яких основний текст складає 131 сторінки, містить 47 таблиць і 71 рисунок.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовано мету та завдання роботи, визначено об'єкт, предмет та методи дослідження, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

У *першому розділі* роботи представлені літературні відомості про бінарні, квазібінарні та квазіпотрійні системи $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$, детально проаналізовано кристалічні структури більшості сполук, що в них утворюються, проаналізовано склоутворення на основі халькогенідів рідкісноземельних металів та оптичні властивості стекл.

Другий розділ присвячено огляду методів синтезу зразків і методик експериментальних досліджень, що використовувались при виконанні дисертаційної роботи. Детально описано синтез сплавів досліджуваних зразків та стекл. Дисертанкою застосовано сучасні методи фізико-хімічного аналізу – диференціальний термічний аналіз, який проводився на установці, що складається з печі із регульованого нагріву «Термодент», двохкоординатного самописця НЗ07-1 і блоку підсилення Pt/Pt-Rh термопари; рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізів. Масиви експериментальних даних полікристалічних зразків отримували на дифрактометрі ДРОН 4-13. Обрахунок періодів елементарних комірок проводили з використанням пакетів програм PDWin 2.0 та POWDER CELL-2.4. При дослідженні структур методом монокристалу використовували дифрактометр Kuma KM-4. Розрахунок та уточнення кристалічних структур проводили, використовуючи пакети програм WinCSD та SHELXL-2018. Локальний рентгеноспектральний аналіз монокристалів було проведено за допомогою обладнання «EDAX» компанії «Siemens» в місті Вроцлаві, в Інституті низьких температур і структурних досліджень ПАН (Польща). Дослідження спектрів оптичного поглинання проводилось на базі монохроматора МДР-206 із використанням кремнієвого фотоприймача при кімнатній температурі.

Використання дисертанткою вищезгаданих методів вказує на *надійність* та *достовірність* одержаних результатів.

Основні положення дисертаційної роботи Козак В.С., *наукова новизна її результатів* достатньо обґрунтовані чисельними експериментальними даними, одержаними за допомогою сучасних фізико-хімічних методів і представлених в *розділах 3 та 4*.

Зокрема, у *третьому розділі* представлено результати дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$ методами РФА та ДТА. Представлено ізотермічні перерізи систем при 770 К, політермічні перерізи та їхні проекції поверхонь ліквідусу на концентраційний трикутник.

У системі $\text{Cu}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ виявлено існування тетрарної сполуки $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$, що була проіндексована в кубічній сингонії, $a = 5,8013(1) \text{ \AA}$.

Протяжність ε -твердих розчинів на її основі складає 48 – 54 мол. % CuI. Протяжність δ' -твердих розчинів на основі In_2S_3 (ПГ $I-4_1/amd$) становить 7 мол. %. Для системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3 - \text{CuI}$ синтезовано тетрарну сполуку $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, яка характеризується кубічною сингонією. Існує розчинність на основі $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ (θ -тверді розчини протяжністю більше 15 мол. % в системі $\text{CuI} - \text{In}_2\text{Se}_3$ та до 10 мол. % в глибину концентраційного трикутника) та на основі HTM-CuInSe_2 (ε -тверді розчини протяжністю до 6 мол. % в системі $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ і до 10 мол. % в глибину концентраційного трикутника).

У **четвертому розділі**, який є найбільшим за об'ємом, розглядаються результати дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$. В системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ зафіксоване утворення неперервних рядів твердих розчинів (НРTP) між $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ та $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$, зразки яких проіндексовані в гексагональній сингонії (ПГ $P6_3$). Вперше за результатами РФА встановлено, що у системах $\text{Pr}(\text{Ho})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ при 770 К також утворюються НРTP. Всі зразки проіндексовані в гексагональній сингонії (ПГ $P6_3$), з прямолінійними змінами параметрів елементарних комірок.

У системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ при 770 К за допомогою методу монокристалу вперше встановлено існування нової тетрарної фази складу $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$, яка кристалізується в моноклінній сингонії (ПГ $C2/m$) у власному структурному типі. Також виявлено існування ізоструктурних до цієї фази сполук з Y, Er та Yb. Крім того, було знайдено нову тернарну фазу $\text{Er}_{3,36}\text{In}_{4,64}\text{S}_{12}$ (ПГ $P12/m_1$). Розчинність на основі вихідних компонентів та тернарних сполук не перевищує 2 мол. %.

За результатами РФА побудовано ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ при 670 К та $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ при 770 К. Вперше методом порошку досліджено кристалічну структуру нових тетрарних сполук $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$, $\text{CuGa}_2\text{Se}_3\text{I}$, $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Cl}$ та $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$, що кристалізуються в тетрагональній сингонії в структурному типі $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$ (ПГ $I-4$).

Встановлена область склоутворення в системі $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$, протяжністю всередину концентраційного трикутника 5 мол. % AgBr та $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$, протяжністю всередину концентраційного трикутника 2 мол. % CuI. За результатами ДТА визначені температурні характеристики стекол

За кімнатної температури досліджено спектри оптичного поглинання стекол системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl(I)}$ різних складів в діапазоні 4000-10500 Å. Стекла є прозорими у видимому діапазоні і містять вузькі смуги поглинання в зразках легованих Ербієм. Збільшення вмісту Ербію приводить до зростання максимумів поглинання. У зразках з AgCl інтенсивність максимумів поглинання вища, ніж з AgI. Встановлено, що додавання AgCl(I) збільшує прозорість стекол у видимому та близькому інфрачервоному діапазоні.

У **п'ятому розділі** проведено обговорення одержаних результатів: проаналізовано особливості взаємодії компонентів у системах на основі сполук $\text{A}_2^{\text{I}}\text{X}$, $\text{B}_2^{\text{III}}\text{X}_3$, R_2X_3 , $\text{A}^{\text{I}}\text{Y}$ ($\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu, Ag}$; $\text{B}^{\text{III}} - \text{Ga, In}$; $\text{R} - \text{Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb}$; $\text{X} - \text{S, Se}$; $\text{Y} - \text{Cl, Br, I}$) та споріднених до них; показано кристалохімічні закономірності формування структур нових сполук; пояснено області склоутворення та температурні характеристики стекол.

Висновки повністю відображають отримані результати проведених досліджень. **Зміст автореферату** відповідає змісту дисертаційної роботи, що відображено у 16 публікаціях дисертантки (4 статті у національних, 1 стаття в закордонному фаховому виданні, 11 тез доповідей на наукових міжнародних та вітчизняних конференціях), які додатково відображають наукові положення дисертації.

Практична значимість виконаних досліджень є цілком обґрунтованою. Одержані результати щодо характеру взаємодії, синтезу нових тернарних та тетрарних сполук та твердих розчинів на їх основі, вивчення їх кристалічних структур і властивостей є науковою основою для цілеспрямованого пошуку перспективних матеріалів з прогнозованими властивостями для потреб електронної техніки, розширюють знання про закономірності взаємодії у багатокомпонентних системах.

Представлені результати по ізотермічних перерізах квазіпотрійних систем, політермічних перерізах, проєкціях поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем доповняють довідникову базу для проведення досліджень в області неорганічної хімії, допоможуть обрати технологію отримання монокристалів тетрарних фаз, твердих розчинів на основі тернарних сполук. Дані по кристалічних структурах сполук будуть використані для поповнення баз даних, при проведенні кристалохімічних досліджень споріднених систем та в області напівпровідникового матеріалознавства. Порівняння впливу різних атомів галогенів на термічні параметри стекол та їх фізичні параметри дозволить оптимально підібрати компонентний склад з додаванням йонів Er^{3+} та відкрити перспективу використання цих матеріалів в ролі детекторів, оптичних аналізаторів, фотоперетворювачів, приймачів видимої та ІЧ-області спектра.

Підсумовуючи, можна сказати, що Козак В.С. виконала значну за обсягом наукову роботу, яка позбавлена суттєвих недоліків, проте до змісту дисертаційної роботи є певні зауваження та побажання:

1. По літературному огляді. *а)* Чому в літературному огляді поряд із кристалохімічними характеристиками деяких бінарних сполук не наведено даних для таких стабільних сполук як GaS, GaSe, InS, In_5S_6 , In_3S_4 , InSe, In_2Se , In_5Se_6 тощо. *б)* При огляді подвійних систем РЗМ-S відсутні згадки про цілий ряд сполук, що в них утворюються: YbS_2 , $\text{Yb}_{0.88}\text{S}$, LaS_2 , La_3S_4 . Подібна ситуація із квазібінарними системами. Зокрема, при огляді системи $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{In}_2\text{Se}_3$ немає даних про утворення фаз складу: $\text{Cu}_2\text{In}_4\text{Se}_7$, $\text{Cu}_{14}\text{In}_{16.7}\text{Se}_{32}$, $\text{Cu}_4\text{In}_9\text{Se}_{16}$ та $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$. *в)* Чому в таблиці 1.8 (с. 27-28) наводяться кристалографічні характеристики лише окремих сполук систем $\text{In}_2\text{S}_3 - (\text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb})_2\text{S}_3$?
2. У методиках щодо синтезу зразків для дослідження (с. 33-35, розділ 2.1) не вказано, яким чином проводився контроль складу отриманих зразків, адже хімічний склад утворених нових фаз можна встановити тільки аналітичними методами або з використанням електронної дисперсійної рентгеноскопії.
3. У розділі 2.3.2 при описі дослідження сполук методом монокристалу не наведено формул для обчислення фактору розбіжності R_1 , зваженого фактору розбіжності ωR_2 , теплових коливань атомів.
4. Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}(\text{Er})_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$, $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ побудовано лише за результатами

рентгенівського фазового аналізу, хоча інші системи досліджувалися також методом диференційного термічного аналізу. Чим пояснюється така вибірковість?

5. Наведення фотографій мікроструктур всіх синтезованих сполук значно б унаочило результати дослідження.

6. При представленні ізотермічного перерізу квазіпотрійної системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$ (с. 80) йде посилення на розділ 3.3.1, в якому мали б пояснюватися причини її дослідження, хоча сам розділ в дисертації відсутній.

7. Рисунки 5.3, 5.4, 5.7 повністю дублюють рисунки 3.8 і 3.21, 3.9 і 3.22, 4.2 і 4.4 відповідно, які наведені в розділах 3 і 4 дисертаційної роботи і є неінформативними.

8. В тексті дисертації зустрічаються певні неточності, русизми та друкарські помилки (с. VI анотації «Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати»; с. VII анотації, с. 10, с. 154 «міжнародна конференція»; с. 7 «внутріцентровими переходами»; с. 121 «на данному етапі»; с. 34 «взірці в у насичений водний розчин» с. 36 «стекла характеризуються відсутністю області»; с. 42 «при співвідношенні компонентів»; с. 86 «одношапочну тригональну призму»; с. 131 «загальні формули».

Вищезазначені зауваження та побажання не мають принципового характеру, не стосуються основних положень і не зменшують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи здобувачки.

За актуальністю, науковою новизною, теоретичним та практичним значенням, обґрунтованістю і достовірністю висновків *дисертаційна робота «Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах на основі сполук A^I_2X , $B^{III}_2X_3$, R_2X_3 , A^IY ($A^I - \text{Cu, Ag}$; $B^{III} - \text{Ga, In}$; $R - \text{Y, La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb}$; $X - \text{S, Se}$; $Y - \text{Cl, Br, I}$) та властивості проміжних фаз і стекел» відповідає вимогам пунктів 9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року із змінами, внесеними постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р., №1159 від 30 грудня 2015 р., № 567 від 27 липня 2016р., № 943 від 20 листопада 2019 р. та № 607 від 15 липня 2020 р. щодо кандидатських дисертацій, а її авторка, **Козак Валентина Степанівна** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.*

05.03.2021 р.

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри хімії Івано-Франківського
національного медичного університету

А.О. Стецьків

Підпис д.х.н., професора Стецьківа А.О. засвідчую:


Учений секретар

Івано-Франківського національного

медичного університету

к.мед.н., доцент




Р.З. Ган