

ВІДГУК

офіційного опонента 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 стекел»,

що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Актуальність теми дисертації. Загальновідоме широке практичне застосування напівпровідникових матеріалів, тому систематичне дослідження нових представників цього класу сполук та вдосконалення вже існуючих має вагоме наукове значення.

Так сполуки $CuGaSe_2$, $CuInS_2$, $CuInSe_2$ та $CuAlSe_2$ виступають поглиначами в тонких плівках сонячних елементів. У низці публікацій повідомляють про переваги використання CuI як селективного контакту для покращення ефективності перетворення енергії в сонячних елементах на основі полімерів.

Особливу увагу привертають склоподібні напівпровідники, в яких, окрім ковалентно сполучених атомів, існують полярні угруповання іонів. В таких матеріалах зв'язок між групами атомів та іонів здійснюється за рахунок короткодійних ковалентних та ван-дер-ваальсівських сил. На основі аморфних напівпровідників виготовляють елементи оптоелектронної техніки та волоконної оптики інфрачервоного діапазону. Зокрема, халькогалогенідні стекла систем, які утворюються сполуками Ga_2S_3 , La_2S_3 , Pr_2S_3 , CuI , $AgCl(Br, I)$ характеризуються високим коефіцієнтом пропускання інфрачервоного випромінювання, що сприяє їхньому використанню як матеріалів інфрачервоної оптики та завдяки високій іонній провідності іонів Ag^+ — у якості твердотільних електролітів.

Тому, враховуючи усе сказане вище та системний підхід до вирішення наукових проблем, який давно практикується на кафедрі хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки, актуальність теми, її фундаментальне та практичне значення не викликають сумнівів.

Зміст дисертації. 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 виконувалась 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 анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (215 найменувань) та додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи викладений на 167 сторінках, містить 47 таблиць і 71 рисунок.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, поставлено мету та завдання досліджень, визначено їхній об'єкт і предмет, перелічено застосовані методи дослідження, відображено наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів, подано інформацію про їхню апробацію на наукових конференціях різного рівня.

У **першому розділі** наведено літературні дані по діаграмах стану бінарних та квазібінарних систем, які є складовими досліджуваних квазіпотрійних систем, зібрано кристалохімічні дані щодо сполук та фаз, які в них утворюються. Також подано відому інформацію щодо склоутворення у системах на основі халькогенідів рідкісноземельних елементів $Ga_2S_3 - P_3M_2S_3$ та охарактеризовано оптичні властивості відомих стекол. Це дозволило зробити деякі припущення щодо характеру взаємодії компонентів у досліджуваних квазіпотрійних системах.

У **другому розділі** приведено характеристики вихідних речовин, детально описано методи синтезу кристалічних та склоподібних зразків. Для дослідження одержаних зразків використовували диференційно-термічний аналіз (*проводився на установці, до складу якої входить піч з регульованим нагрівом «Термодент», двохкоординатний самописець Н307-1 і блок підсилення Pt/Pt-Rh термопар*), рентгенівський фазовий та структурний аналізи (*масиви даних отримували на порошковому дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK α -випромінювання) та монокристальному дифрактометрі КМ-4 з камерою CCD (MoK α -випромінювання, графітовий монохроматор); для розрахунків використовували пакети програм PDWin 2.0, POWDER CELL-2.4, WinCSD та SHELXL-2018*), локальний рентгеноспектральний аналіз (якісний та кількісний склад визначався за допомогою обладнання «EDAX» компанії «Siemens» в Інституті низьких температур і структурних досліджень ПАН, Вроцлав, Польща). Дослідження спектрів оптичного поглинання проводили на базі монохроматора МДР-206 із використанням кремнієвого фотоприймача при кімнатній температурі. Отже, наведений перелік методів дослідження, використаного наукового обладнання та програмного забезпечення для обробки даних та проведення розрахунків засвідчує **достовірність** одержаних результатів.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження фізико-хімічної взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$. На основі досліджень квазібінарних та політермічних перерізів було побудовано ізотермічні перерізи при 770 К та проекції поверхонь ліквідусу цих квазіпотрійних систем. В системі зафіксоване існування тетрарних сполук $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ та $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$, що були проіндексовані в кубічній сингонії.

У **четвертому розділі** представлено результати дослідження фізико-хімічної взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах, які утворені сполуками $\text{Ga}(\text{In})_2\text{S}_3, \text{P3M}_2\text{S}_3$ та A^1Y , де $\text{P3M} - \text{La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb}$, $\text{A}^1 - \text{Cu, Ag, Y} - \text{Cl, Br, I}$.

Для системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ за результатами рентгенофазового аналізу (РФА) побудовано ізотермічний переріз при 770 К. Для нього характерна досить значна область гомогенності на основі сполуки GaInS_3 та зафіксоване утворення неперервного ряду твердих розчинів між $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$ та $\text{La}_3\text{In}_{1,67}\text{S}_7$, який можна представити формулою $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67-x}\text{In}_x\text{S}_7$ ($x = 0 - 1,67$). Його зразки проіндексовано в гексагональній сингонії, пр. гр. $P6_3$. Аналогічні неперервні ряди твердих розчинів виявлено у системах $\text{La}_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7 - \text{Pr}(\text{Ho})_3\text{Ga}_{1,67}\text{S}_7$.

Ще один ізотермічний переріз при 770 К побудовано для системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3$. В ній зафіксоване існування нової тернарної сполуки $\text{Er}_{3,36}\text{In}_{4,64}\text{S}_{12}$, яка є ізоструктурною до $\text{Tb}_3\text{In}_5\text{S}_{12}$ (пр. гр. $P2_1/m$), та нової тетрарної — $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$, яка кристалізується у власному структурному типі (пр. гр. $C2/m$). Кристалічну структуру $\text{Ga}_{2,98}\text{In}_{2,66}\text{Er}_{4,37}\text{S}_{15}$ та ізоструктурних до неї сполук з Y, Tm та Yb було встановлено методом монокристалу.

За результатами РФА було побудовано ізотермічні перерізи систем $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{CuI}$ при 770 К та $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ при 670 К. В обидвох системах встановлено існування нових сполук $\text{CuGa}_2\text{S}_3\text{I}$ та $\text{AgGa}_2\text{S}_3\text{Br}$. Методом порошку досліджено кристалічну структуру 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 $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$. Усі вони кристалізуються у структурному типі $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$ (пр. гр. $I\bar{4}$).

Досліджено склоутворення у системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ і $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ та методом ДТА визначено характеристичні температури склоподібних зразків, а також пораховано константи Гроби. Для стекол систем $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{I})$ та $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{AgI}$ поміряно оптичні властивості (спектри поглинання в діапазоні 4000–10500 Å).

П'ятий розділ присвячено обговоренню результатів досліджень. Зокрема, проведено порівняння досліджених квазіпотрійних систем між собою та з дослідженими раніше; розглянуто структурні типи, в яких кристалізуються сполуки систем, та їхні особливості; проаналізовано

особливості властивостей отриманих стекел та розглянуто перспективи їхнього практичного застосування.

Роботу завершують **Висновки**, які налічують 5 пунктів, безпосередньо впливають з отриманих результатів, сформульовані конкретно і повністю відображають результати проведених досліджень.

Висока **ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій** дисертантки може бути оцінена, не лише застосуванням апробованих у всьому світі методів синтезу та досліджень, а й їхньою апробацією на чисельних конференціях різного рівня. Зокрема, на IX Міжнародній науковій конференції «Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси і матеріали» (Луцьк), The 60th Koneversatorium Krystalograficzne Polish Krystallographic Meeting (Вроцлав, Польща) та XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Львів).

Наукова новизна досліджень та отриманих результатів полягає у тому, що в ній вперше:

- вивчено характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Se}) - \text{In}_2\text{S}(\text{Se})_3 - \text{CuI}$, для яких встановлено характер протікання моно- та нонваріантних процесів, побудовано 6 діаграм стану, 8 політермічних та 2 ізотермічні перерізи діаграм стану, 2 проекції поверхонь ліквідусу;
- за результатами дослідження фізико-хімічної взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах, які утворені сполуками $\text{Ga}(\text{In})_2\text{S}_3, \text{P3M}_2\text{S}_3$ та A^1Y (P3M — La, Pr, Ho, Er, Tm, Yb, A^1 — Cu, Ag, Y — Cl, Br, I), побудовано 3 ізотермічні перерізи, встановлено існування 4 неперервних рядів твердих розчинів;
- методом монокристалу досліджена кристалічна структура нових тетрарних фаз загальної формули $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Y}(\text{Er}, \text{Yb})_{2(2+y-z)}\text{S}_{15}$, $\text{Ga}_{2(2-x)}\text{In}_{2(1+x-y+z)}\text{Tm}_{2(2+y)}\text{S}_{15}$, які кристалізуються у власному структурному типі (пр. гр. $C2/m$) та методом порошку досліджено кристалічну структуру 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 $\text{AgGa}_2\text{Se}_3\text{Br}$, які кристалізуються у структурному типі $\text{CuIn}_2\text{Te}_3\text{Cl}$ (пр. гр. $I\bar{4}$);
- встановлено області склоутворення у системах $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{S}_3 - \text{CuI}$ і $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ та методом ДТА визначено характеристичні температури склоподібних зразків, а для стекел систем $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgCl}(\text{I})$ та $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{Er}_2\text{S}_3 - \text{AgI}$ поміряно оптичні властивості.

Практичне значення роботи. В роботі отримано важливі фундаментальні результати, які є науковою основою пошуку нових функціональних матеріалів з прогнозованими властивостями для сучасної техніки. Відомості про діаграми стану квазіпотрійних систем, характер та координати рівноважних

нонваріантних процесів, хід ліній моноваріантних рівноваг (що надає можливість вибрати раціональні склади та технологічні умови вирощування монокристалів), кристалічні структури нових тернарних та тетрарних сполук, області існування склоподібних станів, їхню структуру та властивості, безсумнівно, увійдуть у довідники та бази даних з неорганічного матеріалознавства.

Повнота відображення дисертації у наукових працях. Опубліковані 5 статей (4 статті у фахових виданнях України та 1 у науковому виданні, що входить до науково-метричних баз Scopus та Web of Science), 11 тез доповідей на конференціях різного рівня та автореферат повністю відображають основні положення дисертаційної роботи.

Проте до роботи є декілька зауважень:

1. Діаграми стану систем Cu–S та Cu–Se є досить складними та неодноразово досліджувалися різними авторами. З підпису до рис. 1.1 не зрозуміло якій версії надано перевагу. Але дивує чому не було подано версії діаграм, які були узгоджені APDIC (The Alloy Phase Diagram International Commission) і опубліковані у Chakrabarti, D.J., Laughlin, D.E. The Cu-S (Copper-Sulfur) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 4, 254 (1983) та Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio (1990)? У цих версіях дійшли згоди щодо областей гомогенності та поліморфних перетворень бінарних сполук Cu_2S та Cu_2Se . У останньому довіднику подано і діаграму стану системи Yb–S у концентраційному інтервалі 20–100 ат.% Yb.
2. На с. 18 автор зазначає, що «сполуки типу $\text{P3M}_2\text{S}_3$, як правило мають по три поліморфних модифікації», але у таблиці 1.4 подано кристалохімічні дані лише для однієї модифікації кожної сполуки (лише для Ho_2S_3 подано дві модифікації) та не зазначено її тип. Взагалі, було б корисно у подібних таблицях зазначати і структурні типи, у яких кристалізуються поліморфні модифікації сполук.
3. У методиці експерименту не аргументовано, чому температура гомогенізуючого відпалу для зразків системи $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{AgBr}$ становила 670 K, тоді як для усіх інших — 770 K.
4. З результатів експерименту не зрозуміло яким чином було встановлено межі області гомогенності сполук $\text{CuIn}_2\text{S}_3\text{I}$ (розділ 3.1.1, ст. 42) та $\text{CuIn}_2\text{Se}_3\text{I}$ (розділ 3.2.1, ст. 57). Якщо рентгенофазовим, то вартувало б подати у додатку Б графіки зміни параметрів елементарних комірок цих сполук для зразків, у яких вони присутні.
5. Для остаточного встановлення точки евтектоїдної взаємодії при температурі 890 K можливо вартувало б у системі $\text{Cu}_3\text{InSe}_3 - \text{«Cu}_3\text{SeI»}$

синтезувати ще один зразок з малим вмістом «Cu₃SeI». Він би не завадив і для уточнення меж полів у складній ділянці між 1173 К та температурою плавлення сполуки Cu₃InSe₃. Подібна ситуація і у системі «Cu₃SeI» – CuIn₂Se₃I, де б не завадив ще один зразок з великим вмістом CuIn₂Se₃I.

6. У таблицях з результатами EDAX аналізу не подано стандартні відхилення для усереднених значень вмісту елементів у сполуках, а у таблицях 4.8, 4.12 подано помилкові дані.
7. Отримані технологічні характеристики стекел систем Ga₂S₃ – La₂S₃ – AgBr(Cl,I) не проаналізовано так детально, як це було зроблено для стекел системи Ga₂S₃ – La_{1,8}Pr_{0,2}S₃ – CuI.
8. Не зрозуміло для чого було дублювати рисунки з ізотермічними перерізами та проекціями поверхонь ліквідусу досліджених систем у розділі «Обговорення результатів». Узагальнені дані вартувало б подати у вигляді графіків чи зведених таблиць.
9. Хоча робота оформлена охайно, в ній все-таки трапляються помилки та невдалі вирази:
 - автор поперемінно вживає «теплові параметри атомів», «температурні поправки...», «параметри зміщення атомів...»;
 - «час засвітки» стосовно режиму роботи дифрактометра (с.39);
 - «було встановлено існування нової тетрарної фази, яка мала набір відбить, що вказував на орієнтовний склад Ga₄In₂Er₄S₁₅» (с.82) — набір відбить не може вказувати на склад сполуки;
 - у таблицях 4.1, 4.5, 4.9, 4.13 з кристалографічними характеристиками та деталями обрахунку структур сполук методом монокристалу розміри монокристалів помилково подано у ангстремах;
 - підписи рисунків 4.9 та 4.16 невдалі — мали б бути «проекції елементарних комірок...».

Висновок. Зроблені зауваження та пропозиції не стосуються основних положень дисертації Козак В.С. і не применшують її наукової та практичної цінності. Робота в цілому написана грамотно, результати досліджень добре систематизовано, судження у розділі «Обговорення результатів» є обґрунтованими. Використання комплексу міжнародно апробованих методів дослідження привело до отримання достовірних і важливих наукових результатів, які пройшли належну апробацію на конференціях різного рівня. Загалом, дисертаційна робота є завершеним науковим дослідженням.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота 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» за об'ємом, науковим рівнем, актуальністю, новизною отриманих результатів та теоретичних узагальнень повністю відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 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 р. щодо кандидатських дисертацій, а її авторка заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

10.03.2021 р.

Офіційний опонент,
доцент кафедри безпеки життєдіяльності
Львівського національного університету
імені Івана Франка,
кандидат хімічних наук, доцент



Я. В. Галаджун

Підпис к.х.н., доцента Галаджуна Я. В. засвідчую:

Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка, доцент



О. С. Грабовецька