

ВІДГУК

офіційного опонента на кандидатську дисертацію **Мельничук Христини Олегівни « Системи на основі сполук R_2S_3 , MeS , $Sn(Si)S_2$ ($R - PЗМ$, $Me - Pb, Fe, Co, Ni$): фазові рівноваги, кристалічна структура і властивості сульфідних фаз»** представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

В дисертаційній роботі Мельничук Х.О. **вперше** досліджено характер взаємодії фаз у системах на основі сполук R_2S_3 , $Sn(Si)S_2$, MeS ($R - PЗМ$, $Me - Pb, Fe, Co, Ni$) та кристалічна структура сполук, що в цих системах утворюється, і досліджено магнітні властивості отриманих матеріалів на основі деяких сульфідних фаз.

Серед великої кількості функціональних матеріалів сульфід Fe, Co, Ni виділяються унікальним набором оптичних, фотоелектричних й електрофізичних властивостей, що зумовлює їхнє широке застосування в радіоелектроніці, оптоелектроніці та лазерній техніці. Ці матеріали використовуються в різних галузях промисловості, зокрема, при виготовленні різноманітних оптичних приладів мають високу механічну і термічну стійкість, широку область прозорості в оптичному діапазоні, високий показник заломлення. Додавання рідкісноземельного елемента до такого матеріалу збільшує його температуру плавлення, що є одним із важливих параметрів його стійкості та «довговічності». Відомо також, що рідкісноземельні елементи здатні утворювати значну кількість сполук та багатокомпонентних фаз, що характеризуються широким спектром стехіометричного складу та різноманітністю кристалічних структур. Враховуючи, що розділенням РЗМ відноситься до високовартісних технологій, то дослідження систем за участі декількох РЗМ представляє перспективний напрямок наукових студій і може мати **практичне значення** за рахунок здешевлення матеріалів. Тому виконання поставлених завдань є комплексним, важливим і своєчасним, а мета і поставлені завдання – актуальними.

Дисертаційна робота Мельничук Христини Олегівни виконана на кафедрі хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки в

рамках наукового напрямку з дослідження складних напівпровідникових фаз. Робота виконувалась відповідно до планів двох держбюджетних тем.

Загальний обсяг дисертації викладений на 215 сторінках, з яких основний текст складає 131 сторінка. Робота містить 91 таблицю і 84 рисунки. Структура дисертації відповідає вимогам МОН України до кандидатських дисертацій. Вона складається з анотації українською та англійською мовами, змісту, переліку умовних скорочень, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 168 найменувань. Додаток вміщує список публікацій здобувача; повний обсяг координат; ізотропні параметри зміщення та міжатомні відстані; координаційні числа атомів у структурі досліджених сполук.

У *вступі* авторка розкриває актуальність роботи, зв'язок її з науковими програмами, визначає мету і завдання роботи, наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. Представлено: особистий внесок здобувача; відомості про апробацію результатів; структуру і обсяг роботи. Тут же визначені об'єкти, предмет та методи дослідження.

В *першому розділі* під загальною назвою «Літературний огляд» на 27 сторінках викладено: літературні дані про діаграми стану бінарних та квазібінарних систем; відомості про кристалічну структуру сполук, що утворюються у квазібінарних системах; короткий огляд характеру взаємодії у квазітернарних системах, а також інформацію про структурні типи відомих бінарних, тернарних та тетрарних сполук. У висновках з літературного огляду зроблено прогноз перспектив досліджень.

У *другому розділі* приведені характеристики вихідних речовин та методики експериментальної роботи. Описано метод синтезу та термічної обробки сплавів. Для побудови ізотермічних перерізів діаграм стану та вивчення кристалічної структури застосовувались рентгенівські методи порошку та монокристалу. Про **достовірність** отриманих результатів свідчить використане в роботі сучасне обладнання таке як піч типу СШОЛ – 0.1,6/12-МЗ-У4-2, порошковий дифрактометр ДРОН 4-13, автоматичний монокристальний дифрактометр КМ-4 з камерою CCD, спектрометр Т64000 Jobin Yvon, мікроскоп Olympus та

магнетометр Quantum Design MPMS5 SQUID. Обрахунки проводилися за допомогою загально прийнятих програм: SHELXL-2014/7, PLATON та WinCSD.

У третьому розділі представлено ізотермічні перерізи діаграм стану десяти сульфідних систем $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ ($R - Y, La, Pr, Sm, Tb$; $Me - Co, Ni$) та результати вивчення кристалічної структури тридцяти шести нових тетрарних сполук $R_3Me_{0,5}SnS_7$ ($R - P3M, Me - Fe, Co, Ni$) та споріднених. На основі аналізу літературних даних про кристалічну структуру трьох тетрарних сполук і власних результатів вивчення кристалічної структури сполук $R_3Fe_{0,5}SnS_7$, $R_3Co_{0,5}SnS_7$, $R_3Ni_{0,5}SnS_7$ ($R - Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho$), $R_3Co_{0,5}SiS_7$ ($R - Sm, Tb, Dy$) і $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ ($R - Tb, Dy, Ho$) встановлені певні закономірності в рядах $Fe \rightarrow Co \rightarrow Ni$ і $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$.

У четвертому розділі приведено результати дослідження кристалічної структури та магнітних властивостей неперервних рядів твердих розчинів $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$, $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ і $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($x = 0-2$, $R' - P3M$). Встановлено вплив різного співвідношення P3M на властивості синтезованих матеріалів, для чого було використано раманівську спектроскопію. Вивчено магнітні властивості сульфідних фаз складу $LaR'PbSi_2S_8$, $CeR'PbSi_2S_8$ і $PrR'PbSi_2S_8$ ($R' - P3M$).

Зроблені в роботі **висновки** стосуються усіх етапів роботи, є лаконічними і відображають суть одержаних результатів. Наукові положення і висновки дисертації в достатній мірі **обґрунтовані**.

Основні результати роботи опубліковані у 26 наукових публікаціях, з яких 5 статей у наукових фахових і 2 в міжнародних виданнях. Результати дослідження пройшли ґрунтовну апробацію на наукових конференціях, що відображено в 19 тезах доповідей, в тому числі 9 – міжнародних.

Зміст автореферату в повній мірі відображає основні положення дисертаційної роботи. Стиль написання відповідає вимогам наукового викладу, робота є фахово оформлена. Автореферат та публікації в достатній мірі відображають результати та основні положення дисертаційної роботи, оформлення дисертації відповідає вимогам затвердженим Атестаційною комісією Міністерства освіти і науки України.

Проте до роботи є кілька побажань і зауважень:

- 1) У літературному огляді представлено структурні дані (координати атомів) для відомих бінарних, тернарних та тетрарних сполук, але аналогічні результати експерименту, отримані дисертанткою особисто, не представлені в основному тексті дисертації, а винесені до додатку. Натомість власні аналогічні результати, які складають певну частку наукової новизни, тим більше мали б бути відображеними в основній частині роботи.
- 2) Варто було б більш детально описати ампульний синтез зразків хоча б при максимально високій (1420 K) температурі.
- 3) Сумнівним видається твердження, що сполука $\text{Sm}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ (ст.47) має щільну гексагональну упаковку атомів.
- 4) Не зрозумілим (не достатньо аргументованим) є твердження: «Атоми Ni мають 6 вакантних координаційних позицій і схильні в структурах до октаедричної укладки, що відіграє вагоме значення в утворенні нових структур» (ст. 49).
- 5) Із тексту невідомо яким чином «Наявність атомів Тербію стабілізує рівновагу між тетрарною сполукою $\text{Tb}_3\text{Co}_{0,5}\text{SnS}_7$ та SnS_2 » (ст. 48).
- 6) Зустрічаються неточності: написано «CSD» замість «WinCSD»; при описі методики експерименту для порошкограм вказано інтервал сканування $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$ (ст. 49), а насправді всі дифрактограми зняті мінімум до $100^\circ 2\Theta$; вказана точність зважування на аналітичних терезах $\pm 0,00005$ г для ВЛР-200 є сумнівною.

Загалом, зауваження та побажання не применшують позитивного враження від дисертаційної роботи та носять дискусійний або рекомендаційний характер. Представлена на відгук дисертація є завершеним науковим дослідженням, направленим на вирішення важливої проблеми в неорганічній хімії. Дисертація написана доступно та є добре візуалізована.

Дисертаційна робота Мельничук Х.О. відповідає спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія. У публікаціях та в авторефераті здобувача в достатній мірі відображені основні положення дисертації.

Таким чином, за актуальністю, науковою новизною, теоретичним і практичним значенням, обґрунтованістю й достовірністю висновків, а також оформленням дисертація **Мельничук Христини Олегівни « Системи на основі сполук R_2S_3 , MeS , $Sn(Si)S_2$ ($R - PЗМ$, $Me - Pb, Fe, Co, Ni$): фазові рівноваги, кристалічна структура і властивості сульфідних фаз»** відповідає вимогам пунктів 9, 11, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі змінами, внесеними постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 р., № 1159 від 30 грудня 2015 р. та № 567 від 27 липня 2016 р. щодо кандидатських дисертацій, а її авторка Мельничук Х.О. заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

12.03.2021 року

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук, професор кафедри біологічної та загальної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. С.З. Гжицького



Федорчук А.О.

Підпис професора Федорчука А.О. засвідчую:

Вчений секретар Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького



Мазур І.Я.