

ВІДГУК  
офіційного опонента на дисертаційну роботу  
Мельничук Христини Олегівни  
«СИСТЕМИ НА ОСНОВІ СПОЛУК  $R_2S_3$ ,  $MeS$ ,  $Sn(Si)S_2$  ( $R$  – РЗМ,  $Me$  –  $Pb$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ) :  
ФАЗОВІ РІВНОВАГИ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ СУЛЬФІДНИХ  
ФАЗ»

представленої до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук  
за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія (Природничі науки)

**Актуальність теми** дисертаційної роботи не викликає жодних сумнівів. Вона полягає в потребі розширення й поглиблення досліджень халькогенідів рідкісноземельних металів з метою одержання нових функціональних матеріалів.

Сучасний етап розвитку нових високих технологій передбачає використання різноманітних матеріалів, які б володіли цінними властивостями, перспективними в плані їх подальшого використання у сучасному обладнанні. Перехід у техніці від кількості до якості вимагає пошуку сполук і фаз, які б задовольняли таким високим вимогам. При цьому в сучасній науці крім отримання нових хімічних сполук і фаз є також тенденція досліджувати вже відомі речовини, використовуючи принципово інші методи їх дослідження. Одними з таких сполук є халькогеніди рідкісноземельних металів.

На сучасному етапі розвитку неорганічного, особливо напівпровідникового, матеріалознавства квазітернарні сульфідні системи являють собою невичерпне джерело матеріалів із широким спектром фізичних і фізико-хімічних властивостей, що зумовлює перспективність їх практичного використання, а вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в халькогенідах рідкісноземельних металів, розуміння процесів встановлення в них фазових рівноваг та отримання даних про їх кристалічну структуру що дозволяє розширити коло таких цінних функціональних матеріалів та спрощує їх цілеспрямований пошук.

Необхідність розширення систематичних досліджень у вказаному напрямі доводиться також тим, що ця робота виконувалась в рамках наукового напрямку з досліджень складних напівпровідникових фаз, що проводяться на кафедрі хімії та технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки. Робота виконувалась відповідно до планів держбюджетних тем: «Нові халькогеніди рідкісноземельних металів: синтез, структура та властивості» (2013-2015, № д/р 01130000335) та «Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості» (2017-2019, № д/р 0117U002303).

**Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.** Наукові положення та висновки дисертації Мельничук Х.О. є обґрунтованими. Вони базуються на значному обсязі результатів власних досліджень і підтверджуються публікаціями у фахових вітчизняних та міжнародних наукових виданнях, обговоренням результатів дослідження на українських і міжнародних конференціях, використанням взаємодоповнювальних сучасних фізичних і розрахункових методів дослідження.

**Достовірність і новизна наукових результатів.** Достовірність результатів, одержаних Мельничук Х.О. забезпечена застосуванням в роботі сучасних фізичних та розрахункових методів та порівнянням отриманих результатів з експериментальними даними для аналогічних систем.

Уперше побудовано та проаналізовано десять ізотермічних перерізів квазітернарних систем  $R_2S_3$  –  $MeS$  –  $SnS_2$  ( $R$  –  $Y$ ,  $La$ ,  $Pr$ ,  $Sm$ ,  $Tb$ ;  $Me$  –  $Co$ ,  $Ni$ ) за температури 770 К. Визначено кристалічну структуру тридцяти шести нових тетрарних сполук  $R_3Me_{0,5}SnS_7$  ( $R$  – РЗМ,  $Me$  –  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ) та деяких споріднених. Встановлено існування двадцяти одного нового ряду неперервних твердих розчинів  $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ,  $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$  і  $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$  ( $x = 0 - 2$ ,  $R'$  – РЗМ). Вперше проведено дослідження магнітних властивостей двадцяти сульфідних фаз  $LaR'PbSi_2S_8$ ,  $CeR'PbSi_2S_8$  і  $PrR'PbSi_2S_8$  ( $R'$  – РЗМ).

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані автором результати можуть бути використані як довідковий матеріал у галузі напівпровідникового матеріалознавства, що дозволить проводити прогнозування складу, будови та властивостей нових поліфункціональних матеріалів.

**Характеристика роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаної джерел (168 найменувань). Рукопис має 202 сторінки, він вміщує 91 таблицю (з них 40 в додатках), 84 рисунки.

**Анотація та вступ** за змістом та обсягом цілком відповідають вимогам, які існують до кандидатської дисертації.

У **першому розділі** узагальнені дані літератури про діаграми стану бінарних  $R-S$ ,  $D^{IV}-S$  і  $Me-S$  та квазібінарних  $R_2S_3-MeS$ ,  $R_2S_3-D^{IV}S_2$  і  $MeS-D^{IV}S_2$  ( $R-P3M$ ;  $D^{IV}-Si, Sn$ ;  $Me-Fe, Co, Ni$ ) систем, відомості про кристалічну структуру бінарних сполук  $R_2S_3$ ,  $D^{IV}S_2$ ,  $MeS$  і сполук, що утворюються у квазібінарних  $R_2S_3-MeS$ ,  $R_2S_3-D^{IV}S_2$  і  $MeS-D^{IV}S_2$  системах, короткий огляд характеру взаємодії у квазітернарних системах  $R_2S_3-Fe(Co, Ni)S-Si(Sn)S_2$  та  $R_2S_3-PbS-SiS_2$  ( $R-P3M$ ), а також інформацію про структурні типи бінарних, тернарних та тетрарних сполук.

У **другому розділі** описано характеристики вихідних речовин та методи синтезу зразків досліджених систем. Представлено опис застосованих методів експериментального дослідження.

У **третьому розділі** наведено ізотермічні перерізи діаграм стану десяти сульфідних систем  $R_2S_3-MeS-SnS_2$  ( $R-Y, La, Pr, Sm, Tb$ ;  $Me-Co, Ni$ ) за температури 770 K, що були побудовані за результати рентгенівського фазового аналізу понад 220 сплавів. Також представлено результати вивчення кристалічної структури тридцяти шести нових тетрарних сполук  $R_3Me_{0.5}SnS_7$  ( $R-P3M, Me-Fe, Co, Ni$ ) та споріднених.

У **четвертому розділі** представлено 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  $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$  ( $x=0-2$ ,  $R'-P3M$ ). Методом раманівської спектроскопії проаналізовано структурну досконалість окремих складів твердих розчинів  $Ce_{0.5}R'_{1.5}PbSi_2S_8$  і  $Pr_{1.5}R'_{0.5}PbSi_2S_8$  ( $R'-Tb, Y, Er$ ). Отримано температурні залежності молярної магнітної сприйнятливості та оберненої молярної магнітної сприйнятливості для тетрарних фаз складу  $LaR'PbSi_2S_8$  ( $R'=Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho$  або  $Er$ ),  $CeR'PbSi_2S_8$  ( $R'=Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho$  або  $Er$ ) та  $PrR'PbSi_2S_8$  ( $R'=Sm, Tb, Dy, Y, Ho$  або  $Er$ ).

Необхідно констатувати, що наукові положення та висновки, сформульовані в дисертаційній роботі Мельничук Христини Олегівни, у достатній мірі обґрунтовані при аналізі літературних даних, описі отриманих автором експериментальних результатів та запропонованих узагальнень. Достовірність експериментальних даних базується на використанні сучасних методів дослідження та обробки результатів.

Результати отримані в роботі мають не лише фундаментальне, але й практичне значення, оскільки відомості про ізотермічні перерізи досліджених квазітернарних систем, межі твердих розчинів, кристалічну структуру нових тетрарних сполук і фаз можуть бути використані як довідковий матеріал у галузі напівпровідникового матеріалознавства, що дозволять проводити прогнозування складу та методів отримання нових матеріалів. Результати та висновки роботи можна використати для прогнозування характеру фізико-хімічної взаємодії в системах-аналогах.

Узагальнюючи, можна сказати, що Мельничук Х. О. виконане значне за обсягом наукове дослідження, яке позбавлене суттєвих недоліків, але до якого можна поставити наступні запитання та зробити ряд зауважень:

1. Існує певного роду неузгодженість в переліку  $P3M$  у меті і завданні, предметі дослідження та використаних вихідних речовинах, а саме у зазначеній меті і завданні дослідження (стор.6) я якості  $PME$  які зазначено  $R-Y, La, Pr, Sm, Tb$ , у той же час у предметі дослідження  $R-Y, La, Ce, Pr, Tb$ , крім того у відомостях

- про особистий внесок здобувача стор.8 ще фігурує й Er. У п. 2.1 розділу 2 стор. 38 зазначено ще більший перелік РЗМ а саме: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er.
2. Що було підставою для обрання температури 770 К як статичної для проведення синтезу досліджуваних сполук та фаз?
  3. Відсутня детальна інформація, як визначався хімічний склад кінцевих тетраарних сполук і фаз. Незрозуміло, чи проводився хімічний аналіз.
  4. Рисунок 3.2 а) Хімічний та фазовий склад сплавів системи  $\text{La}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$  за температури стор. 46 містить запис мол. %  $\text{Er}_2\text{S}_3$ .
  5. Жоден з рисунків дифрактограм чи то таблиці не містять інформації щодо індексів Міллера (h,k,l).
  6. Термін  $\delta$  - міжатомна відстань з переліку умовних скорочень (стор.4) у тексті роботи замінено на термін міжатомна віддаль (стор. 59, 73, 109).
  7. У роботі трапляються описки проте слід зазначити, що їх кількість мізерна.

Вказані недоліки носять дискусійний або доповнювальний характер і не знижують високої наукової вартості дисертаційної роботи Мельничук Х.О. Аналіз змісту дисертації, автореферату та друкованих робіт автора за темою дисертаційної роботи показав високу достовірність викладених експериментальних даних, зроблених автором висновків та рекомендацій. Автореферат дисертації та друковані роботи автора за темою дисертаційної роботи повністю відображають її основний зміст.

**Підсумкова оцінка дисертаційної роботи.** Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота «Системи на основі сполук  $\text{R}_2\text{S}_3$ ,  $\text{MeS}$ ,  $\text{Sn}(\text{Si})\text{S}_2$  (R – РЗМ, Me – Pb, Fe, Co, Ni): фазові рівноваги, кристалічна структура і властивості сульфідних фаз» відповідає всім вимогам п.п. 9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 зі змінами, внесених згідно з Постановою КМУ № 656 від 19.08.2015, щодо кандидатських дисертацій, а її автор - Мельничук Х.О. заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія.

Проректор з навчально-методичної та виховної роботи Житомирського державного університету імені Івана Франка, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії



В.В. Чумак