

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Левковця Сергія Івановича
**“Фазові рівноваги, кристалічна структура та властивості проміжних фаз
в системах $2Tl + Hg(Pb)Br_2 \leftrightarrow 2TlBr + Hg(Pb)I_2$ та споріднених”**,
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за
спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Актуальність теми дисертації. Дисертаційна робота Левковця С. І. *“Фазові рівноваги, кристалічна структура та властивості проміжних фаз у системах $2Tl + Hg(Pb)Br_2 \leftrightarrow 2TlBr + Hg(Pb)I_2$ та споріднених”* присвячена вивченню взаємодії компонентів у зазначених системах, шляхом побудови діаграм стану квазібінарних та політермічних перерізів, проєкцій поверхні ліквідуса та ізотермічних перерізів, встановленню або уточненню кристалічної структури виявлених тернарних та тетрарних фаз, вирощуванню монокристалів окремих фаз та дослідженню їх фізико-хімічних параметрів.

Виходячи з аналізу стану досліджень взаємодії компонентів у квазіпотрійних взаємних системах, представлені результати є актуальними, оскільки суттєво збільшують кількість матеріалів для практичного використання в напівпровідникових технологіях.

Про актуальність проблематики досліджень свідчить зв'язок дисертаційної роботи з державними науково-дослідними роботами в пріоритетних напрямках розвитку науки і техніки в Україні, а саме держбюджетною тематикою кафедри неорганічної та фізичної хімії Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки: «Нові складні галогенідні матеріали для детекторів іонізуючого випромінювання» (2014 – 2016, № держреєстрації 0115U002346).

Представлена дисертаційна робота викладена на 249 сторінках тексту, містить 49 таблиць (з них 35 у додатках) та 162 рисунки (з них 36 у додатках). Список літературних джерел включає 183 найменування. Структура дисертації відповідає вимогам МОН України до робіт такого

рівня. Вона складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, основної частини, яка розділена на 6 розділів (огляд літератури, методика експерименту, трьох розділів, у яких висвітлені результати експерименту та обговорення результатів), висновків, переліку використаних літературних джерел та додатків.

У *вступі* надано обґрунтування актуальності дисертаційного дослідження, вказано на зв'язок з науковими програмами у відповідності до яких виконувалась дисертація, визначена мета і завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження, представлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Вказано на особистий внесок здобувача та результати апробації результатів роботи, відомості щодо публікацій, структуру і обсяг роботи.

Перший розділ присвячено обговоренню літературних даних за темою дисертації. Автором описано діаграми стану подвійних та квазіподвійних систем, де утворюються бінарні та тернарні галогеніди, які є вихідними компонентами досліджуваних систем, а також кристалічна структура бінарних та тернарних галогенідів. Викладена інформація стосується проблематики дослідження, носить вичерпний характер. Проведено ґрунтовний аналіз літературних даних, на основі якого встановлено, що бінарні та тернарні галогеніди є перспективними матеріалами для нелінійної оптики і детекторів іонізуючого випромінювання. Встановлено, що у вибраних для дослідження квазіпотрійних взаємних системах, повинна утворюватися значна кількість нових тетрарних фаз і неперервних рядів твердих розчинів з перспективними властивостями.

У *другому розділі* наведено методики експериментальних досліджень. Для виготовлення сплавів використано очищені зонною перекристалізацією або сублімацією бінарні галогеніди. Слід відзначити труднощі синтезу та очистки талій(І) йодиду і плюмбум(ІІ) броміду. Детально описано методики експериментальних досліджень: методи фізико-хімічного аналізу (диференційно-термічний, рентгенівський і мікроструктурний аналізи),

методи отримання монокристалів проміжних фаз, методи вимірювання фізичних властивостей (оптичні властивості, рентгенівська фотоелектронна та емісійна спектроскопії), методи вимірювання нелінійно-оптичних властивостей (дослідження генерації другої гармоніки, вимірювання двофотонного поглинання, вимірювання п'єзоелектричного ефекту, вимірювання фотоіндукованого двопротонезаломлення).

Третій розділ присвячено результатам експериментального дослідження квазіпотрійних взаємних систем Tl, Hg (Pb) || Br, I. Автором уточнено усі обмежуючі системи: $\text{HgBr}_2 - \text{TlBr}$, $\text{HgI}_2 - \text{TlI}$, $\text{HgI}_2 - \text{HgBr}_2$, $\text{TlBr} - \text{TlI}$, $\text{PbBr}_2 - \text{TlBr}$, $\text{PbI}_2 - \text{TlI}$, $\text{PbBr}_2 - \text{PbI}_2$. Вперше на великій кількості сплавів досліджено фазові рівноваги у вище вказаних системах, побудовано 2 ізотермічні, 23 політермічні перетини та дві проекції ліквідусу на концентраційних чотирикутників взаємних систем $2\text{TlI} + \text{HgBr}_2 \leftrightarrow 2\text{TlBr} + \text{HgI}_2$ і $2\text{TlI} + \text{PbBr}_2 \leftrightarrow 2\text{TlBr} + \text{PbI}_2$. Встановлено координати нонваріантних точок. Виходячи з наведених результатів, можна стверджувати про високий рівень проведеної експериментальної роботи.

У *четвертому розділі* систематизовано результати розрахунку кристалічних структур тернарних і тетрарних галогенідів: Tl_4HgBr_6 , Tl_4HgI_6 , TlHgCl_3 , TlHgBr_3 , $\text{Tl}_5\text{Hg}_2\text{Br}_5\text{I}_4$, $\text{Tl}_5\text{Hg}_2\text{Cl}_5\text{I}_4$, Tl_3PbI_5 , TlPbI_3 , $\text{Pb}_5\text{Br}_6\text{I}_4$, кристалічних структур твердих розчинів $\text{TlPb}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$, $\text{Tl}_3\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)$ та β -твердого розчину квазіпотрійної взаємної системи $2\text{TlI} + \text{HgBr}_2 \leftrightarrow 2\text{TlBr} + \text{HgI}_2$. У квазібінарних обмежуючих системах підтверджено існування 9 тернарних сполук, а склад сполуки TlPbBr_3 уточнено до Tl_2PbBr_4 . У взаємних системах Tl, Hg (Pb) || Br, I вперше знайдено 5 тетрарних сполук: $\text{Tl}_4\text{HgBr}_4\text{I}_2$, $\text{Tl}_5\text{Hg}_2\text{Br}_5\text{I}_4$, $\text{Tl}_5\text{Hg}_2\text{Cl}_5\text{I}_4$, $\text{Tl}_2\text{Hg}_2\text{Br}_3\text{I}_3$, $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$. Для тетрарних сполук $\text{Tl}_4\text{HgBr}_4\text{I}_2$ (500 K), $\text{Tl}_5\text{Hg}_2\text{Br}_5\text{I}_4$, $\text{Tl}_5\text{Hg}_2\text{Cl}_5\text{I}_4$, $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ та твердих розчинів $\text{TlPb}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ ($x = 2,0 \div 4,5$) і $\text{Tl}_3\text{Pb}(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)$ встановлено координати атомів та їх теплові параметри. Одержані експериментальні результати є систематизовані у вигляді таблиць, які представлені як в основному тексті дисертаційної роботи, так і у додатках до дисертації.

У *п'ятому розділі* описано методики вирощування монокристалів тернарних та тетрарних галогенідів: $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$, Tl_4HgBr_6 , Tl_4HgI_6 , TlHgCl_3 , TlHgBr_3 , Tl_3PbI_5 , $\text{Pb}_5\text{Br}_6\text{I}_4$, TlPbI_3 та твердих розчинів $\text{TlPb}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$: $\text{TlPb}_2\text{Br}_3\text{I}_2$, $\text{TlPb}_2\text{Br}_{2,5}\text{I}_{2,5}$, $\text{TlPb}_2\text{Br}_2\text{I}_3$, $\text{TlPb}_2\text{Br}_{1,5}\text{I}_{3,5}$, $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$, $\text{TlPb}_2\text{Br}_{0,5}\text{I}_{4,5}$ та $\text{Tl}_3\text{PbBr}_{2,5}\text{I}_{2,5}$. Наведено результати розрахунку електронної структури одержаних монокристалів і твердих розчинів $\text{TlPb}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ ($x = 2,0 \div 4,5$), $\text{Tl}_3\text{PbBr}_{2,5}\text{I}_{2,5}$. Для сполук $\text{Tl}_5\text{Hg}_2\text{Br}_5\text{I}_4$ і $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ розраховано значення функції локалізації електронів та загальну і часткову щільність станів. За спектральним розподілом коефіцієнта поглинання в області фундаментального поглинання для отриманих монокристалів визначено ширину забороненої зони та її залежність від температури в інтервалі 100 – 300 К. Для окремих монокристалів приведено та проаналізовано результати дослідження двофотонного поглинання (Tl_4HgBr_6), фотоіндукованого двоприменезаломлення (Tl_4HgI_6 , TlPbI_3) відбивної здатності поверхні ($\text{TlPb}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ ($x = 2,0 \div 4,5$)) і температурної залежності фотоіндукованої п'єзоелектрики ($\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$, $\text{Tl}_3\text{PbBr}_{2,5}\text{I}_{2,5}$).

Шостий розділ є обговоренням результатів, він складається із трьох підрозділів: закономірності взаємодій компонентів у системах $\text{Hg(Pb)Hal}_2 - \text{TlHal}$ ($\text{Hal} - \text{Cl, Br, I}$) та $2\text{TlBr} + \text{Hg(Pb)I}_2 \leftrightarrow \text{Hg(Pb)Br}_2 + 2\text{TlI}$, особливості кристалічної та електронної структури тернарних та тетрарних фаз і характеристика оптичних властивостей тернарних і тетрарних фаз. Наведено аналіз характеру взаємодії у досліджених системах та порівняння ртутієвмісної системи з плюмбумовмісною. Виділено закономірності у характері їх взаємодії. Встановлено, що координаційне оточення атомів Меркурію в тернарних та тетрарних галогенідах майже не змінюється і в основному октаедричне; координаційне оточення атомів Плюмбуму – тригональні призми з різним числом додаткових атомів. Лише в сполуці TlPbI_3 координаційне оточення атома Плюмбуму є октаедричним.

За результатами рентгенівської електронної спектроскопії встановлено, що усі одержані монокристали мають низьку гігроскопічність. Однак

бомбардування іонами Ar^+ поверхні кристалів $\text{Tl}_4\text{HgHal}_6$ ($\text{Hal} - \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) енергії викликає різке зниження вмісту Hg у приповерхневих шарах даних кристалів. Встановлено, що поверхня кристалу Tl_3PbI_5 володіє високою стійкістю до опромінення, а поверхні сполук TlPbI_3 та $\text{Pb}_5\text{Br}_6\text{I}_4$ виявляють чутливість до опромінення, проте бомбардування не впливає на стехіометрію у верхніх шарах цих кристалів.

Зроблені автором **висновки** стосуються усіх аспектів роботи та відображають сутність одержаних результатів.

Практичне значення результатів. Отримані результати важливі для спеціалістів, які працюють в області неорганічної хімії, матеріалознавства та кристалохімії. Результати досліджень фізико-хімічної взаємодії у системах квазіпотрійних взаємних систем $\text{Tl}, \text{Hg} (\text{Pb}) \parallel \text{Br}, \text{I}$ можуть бути цінними при вивченні споріднених квазіпотрійних системах $\text{Tl} (\text{Cu}, \text{Ag})\text{--Hg}(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})\text{--Hal}$, пошуку нових тернарних сполук та твердих розчинів на їх основі. Досліджені проміжні сполуки можуть бути використані для розробки нових функціональних матеріалів напівпровідникової техніки в якості оптичних фільтрів, лазерів. Здобувачем отримано 10 патентів України. Одержані результати щодо вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії (ізотермічні перерізи діаграм стану систем), кристалічної та електронної структури проміжних сполук та твердих розчинів, можуть бути використані при викладанні спеціальних навчальних дисциплін на кафедрі неорганічної та фізичної хімії Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки.

На завершення необхідно додати, що перед дисертантом було поставлене завдання, яке передбачало досить великий об'єм експериментальної та теоретичної роботи. Завдання носило комплексний характер і вимагало від дослідника різнопланової фахової підготовки та ретельності при його виконанні. В цілому, дисертаційна робота Левковця Сергія Івановича справляє позитивне враження, вона виконана на високому

науковому рівні, містить значний об'єм експериментальних досліджень, результати викладені в ній є аргументованими.

Основні результати роботи опубліковані у 45 наукових публікаціях, із яких 14 – статті у фахових вітчизняних та зарубіжних журналах (з них 10 у виданнях із імпаکت-фактором). Вони пройшли належну апробацію на наукових конференціях (21 доповідь), в тому числі міжнародних. Зміст автореферату в повній мірі відображає основні положення дисертаційної роботи. Стиль написання є чітким, а сама робота добре оформлена і відповідає існуючим вимогам.

До змісту дисертаційної роботи Левковця С.І. є певні зауваження:

1. На мій погляд, представлений у літературному огляді аналіз діаграм стану бінарних та квазібінарних хлоровмісних систем є зайвим, адже ця інформація не використовувалась в експериментальній частині та при обговоренні результатів.

2. В розділі 2 не наведено способу одержання сполуки $Tl_5Hg_2Cl_5I_4$, кристалічну структуру якої досліджено в підрозділі 4.6.

3. На рис. 3.28 розділу 3 на складі сполуки Tl_4PbI_6 , яка є ендотермічною, та для близьких до неї складах зі сторони TlI відсутні експериментальні точки (при ~ 555 K), що могли би підтвердити її термічний розклад: $Tl_4PbI_6 \leftrightarrow \beta\text{-TlI} + Tl_3PbI_5$.

4. У взаємній системі Tl, Hg || Br, I склад тетрарної сполуки (I) представляється двома формулами: $Tl_2Hg_2Br_3I_3$ (в основному) та $TlHgBr_{1,5}I_{1,5}$ (3.1.2.11. Переріз $HgI_2 - TlHgBr_{1,5}I_{1,5}$, стор. 55). Бажано було б обрати ту, яка описує склад сполуки з використанням цілих значень індексів.

5. У першому абзаці розділу 5 (стор. 110) не коректно описано одержання монокристалів. Метод Бріджмена-Стокбаргера це і є метод спрямованої (чи напрямленої) кристалізації (методика вирощування цим методом наведена в підрозділі 2.4). Тому у випадку конгруентних сполук вирощування монокристалів проводиться з розплаву, а для сполук з інконгруентним типом плавлення – з розчину або розчину-розплаву.

6. Робота містить незначну кількість стилістичних помилок та неточностей:

- на стор. 13 вказана система TlBr-Tl замість бінарної Tl-Br ;
- у списку літератури посилання [11] є некоректним: в наведеному журналі (Z. Kristallogr. – 2004. – V. 219. – P. 348–358) міститься стаття з іншою назвою, що стосується системи Tl-I , а не Tl-Br , та ідентична посиланню [15], а назва статті співпадає з джерелом [5];
- рисунок 3.10 у представленому вигляді є малоінформативним.

Зроблені зауваження ні в якій мірі не зменшують наукової цінності представленої роботи. Дисертаційна робота Левковця Сергія Івановича “Фазові рівноваги, кристалічна структура та властивості проміжних фаз у системах $2\text{Tl} + \text{Hg(Pb)Br}_2 \leftrightarrow 2\text{TlBr} + \text{Hg(Pb)I}_2$ та споріднених”, за актуальністю теми, обсягом та рівнем виконаних досліджень, науковою новизною, практичним значенням отриманих результатів і висновків відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

19 вересня 2019 року

Офіційний опонент:

Професор кафедри загальної хімії та полімерів
Одеського національного університету
імені І.І. Мечникова,
доктор хімічних наук, професор

 О. Е. Марцинко

Підпис О.Е. Марцинко засвідчую.

Вчений секретар
ОНУ імені І.І. Мечникова



 С.В. Курандо