ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Мороза Миколи Володимировича «Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі», що подана на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 - фізична хімія

Дисертаційна робота Мороза Миколи Володимировича є суттєвим внеском у розвиток одного з найактуальніших напрямів сучасної фізичної хімії: систематичне дослідження термодинамічних властивостей халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів і складних систем на їх основі для створення та прогнозування властивостей нових матеріалів, що мають перспективи застосування як напівпровідники, фотоелектричні перетворювачі або складові частини електрохімічних елементів різного призначення.

Актуальність теми роботи.

Сучасний поступ людства, зокрема розвиток промисловості і техніки, постійно висуває нові вимоги до якості матеріалів, що застосовуються в цих галузях. На теперішний час задовольнити ці вимоги в межах простих хімічних сполук, однофазних або однокомпонентних матеріалів практично неможливо, тому створення нових матеріалів на основі композитів, твердих розчинів і складних сполук є актуальною задачею сьогодення. Успішність подібних розробок неможлива без знання фазових діаграм, термодинамічних властивостей компонентів системи, і складу сполук, що в ній утворюються. Вказана вище інформація є необхідною для прогнозування властивостей нових, раніше невідомих матеріалів, розробки стабільних технологій, що забезпечують одержання відповідних матеріалів з відтворюваними експлуатаційними властивостями.

Тому актуальність даної роботи, що має на меті визначення термодинамічних властивостей, фазового складу та умов синтезу багатоелементних халькогенідів та халькогалогенідів перехідних металів, є безсумнівною.

Актуальність теми підтверджується тим, що вона виконувалась у межах бюджетних тем «Нанокомпозитні та наноструктуровані системи з каталітичними властивостями» (2017-2019 рр., № держреєстрації 0117U001235), «Синтез, фізико-хімічні та термодинамічні властивості нанорозмірних та наноструктурованих матеріалів для електрохімічних систем» (2020-2022 рр., № держреєстрації 0120U102184), «Наукові та експериментальні основи виготовлення композитних оксидних, халькогенідних матеріалів з пролонгованим ресурсом експлуатації» (2021-2022 рр., № держреєстрації 0121U109620), «Синтез та дослідження фізико-хімічних властивостей макро- та нанорозмірних оксидних, халькогенідних та халькогалогенідних напівпровідникових сплавів» (2019-2023 рр., № держреєстрації 0119U000582), у яких дисертант брав безпосередню участь як відповідальний виконавець або науковий керівник.

Частина роботи проводилась в межах міжнародних грантів (Johan Gadolin Scholarship Programme (2017 р.) та ÅA-spets PCC, № 28500189, 2017–2018 рр.), що свідчить про зацікавленість міжнародної наукової спільноти у подібних дослідженнях.

Істотною оцінкою актуальності та наукової цінності роботи є і визнання, що одержав дисертант: за проведені дослідження він отримав Премію Верховної Ради України найталановитішим молодим ученим в галузі фундаментальних і прикладних досліджень (2015 р.).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі, їх достовірність.

Сформульовані у роботі наукові положення, висновки та рекомендації достатньо обґрунтовані ретельним аналізом результатів теоретичних та експериментальних досліджень, наведених у сучасній науковій літературі з фізичної хімії сполук на основі халькогенідів.

Достовірність результатів досліджень, представлених у дисертації, забезпечується використанням таких надійних методів синтезу вихідних сполук та сумішей, як прямий однотемпературний метод синтезу, низькотемпературний синтез рівноважного набору фаз в позитивному електроді електрохімічної комірки, а також загальновизнаних методів фізико-хімічного аналізу, серед яких: рентгеноструктурний фазовий аналіз, диференційний термічний аналіз, диференційна скануюча калориметрія та термогравіметричний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійний рентгенівський аналіз, метод електрорушійних сил, термодинамічний аналіз.

Одержані результати і висновки не суперечать сучасним уявленням фізики і фізичної хімії.

Наукова новизна одержаних результатів.

В результаті проведення досліджень автором одержано низку нових результатів. На мою думку найважливіші з них такі:

1. З застосуванням методів фізико-хімічного аналізу з’ясовано механізми формування, температурні та концентраційні інтервали існування низки тернарних і тетрарних сполук на основі халькогенідів та халькогалогенідів перехідних металів та розраховано їх термодинамічні характеристики.
2. Запропоновано новий метод з’ясування рівноважності фазового стану окремих неорганічних сполук за умов, коли існують кінетичні перешкоди досягненню стану термодинамічної рівноваги, який полягає у зіставленні значень ЕРС електрохімічних комірок з різними співвідношеннями гетерофазних сумішей позитивних електродів при низькотемпературному синтезі фаз. З використанням цього методу з’ясовано рівноважний фазовий склад низки ділянок багатоелементних систем на основі халькогенідів перехідних металів за T<600 К.
3. Встановлено особливість поліморфізму низки сполук на основі халькогенідів перехідних металів, що існують в двох температурних

інтервалах *T–x* простору відповідних систем, розділених двофазною областю.

4. В позитивних електродах електрохімічних комірок здійснено низькотемпературний (*T*<600 К) синтез рівноважного набору фаз окремих ділянок концентраційного простору систем на основі халькогенідів та халькогалогенідів перехідних металів.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання.

Наукові положення дисертаційної роботи є суттєвим внеском у фізичну хімію халькогенідів та халькогалогенідів перехідних металів, напрацьований матеріал суттєво розширює експериментальну наявну базу (термодинамічні дані, особливості фазових діаграм тощо).

Практична значимість роботи полягає у наступному:

1. Одержані дані щодо фазових рівноваг та термодинамічних властивостей халькогенідів і халькогалогенідів перехідних металів можуть бути використані для розробки методів та вибору умов синтезу нових напівпровідникових матеріалів із заданим набором фізико-хімічних властивостей. Вони можуть слугувати вихідним матеріалом для подальшого моделювання фазового простору багатоелементних систем. Отримані наукові результати можуть бути використані у навчальному процесі (10 Природничі науки).
2. Запропоновано новий метод визначення термодинамічної стійкості сполук за *T*<600 К у спосіб використання їх як складових гетерофазної суміші позитивного електроду ЕХК.
3. Розроблений варіант низькотемпературного електрохімічного синтезу у потенціалвизначаючих електрохімічних процесах може бути застосований для отримання нових складних напівпровідникових матеріалів при відносно низьких температурах (*T*<600 К).

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях, ідентичність автореферату і основних положень дисертації.

Основні положення дисертації опубліковані в 39 наукових публікаціях, з них: 1 розділ у монографії, 22 статі у фахових виданнях (з них 18 – у виданнях, що реферуються міжнародними науковими базами).

Результати роботи пройшли апробацію на наукових конференціях різного рівня (16 доповідей). Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук.

Зміст наукових праць правильно відтворює основні результати досліджень і відповідає положенням новизни роботи і її висновкам.

Зміст автореферату є ідентичним до змісту дисертації та достатньо повно відображає основні положення та висновки дисертації.

Зв’язок докторської дисертації з кандидатською

Положення, наукові результати та висновки, що виносились на захист кандидатської дисертації, не виносяться на захист докторської дисертації.

Аналіз змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Мороза Миколи Володимировича включає анотації двома мовами, вступ, сім розділів, висновки, список використаних джерел та 3 додатки. Загальний обсяг дисертації становить 312 сторінок і містить 98 рисунків та 109 таблиць, список використаних літературних джерел складається із 450 найменувань.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, показано зв'язок роботи з науковими програмами, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено об'єкт і предмет, наведено методи досліджень, показано наукову новизну отриманих результатів, практичне значення роботи, відзначено особистий внесок здобувача, наведено дані щодо публікацій та апробацію досліджень, що лягли в основу роботи.

У першому розділі проаналізовано літературні джерела за темою дисертації. Наведено дані про фазові рівноваги в багатокомпонентних системах на основі халькогенідів та халькогалогенідів перехідних металів, описано їх основні термодинамічні властивості. З 345 джерел літературного огляду, що охоплюють майже сторіччя, 140 відносяться до 21 століття, що вказує на високу поточну інтенсивність досліджень у напрямі, вибраному дисертантом. З аналітичного огляду витікає необхідність подальшого більш ретельного вивчення багатоелементних систем з огляду на відсутність достовірної інформації щодо їх властивостей.

У другому розділі наведено дані щодо рівня чистоти вихідних речовин, описано методики синтезу кристалічних сполук та стекол, а також фізико-хімічні методи досліджень, що проводились у роботі.

У третьому розділі проведено обговорення основних експериментальних методів досліджень термодинамічних властивостей сплавів. Основною перевагою використаного в роботі методу ЕРС є пряме вимірювання хімічного потенціалу одного з компонентів системи, що дозволяє зменшити експериментальні похибки. Показано, що ключовою умовою використання даного методу є склад матеріалу іоноселективної мембрани. Описано алгоритм математичної обробки експериментальних даних, схему розрахунку значень і похибок величин ЕРС електрохімічних комірок та основних термодинамічних функцій сполук.

У четвертому розділі розглянуто термодинамічні властивості халькогенідів систем Ag–Fe–{Ge, Sn, Pb}–{S, Se, Te} та фазові рівноваги на їхній основі.

Доведено існування в них характерних сполук, термодинамічні характеристики яких розраховано за даними методу ЕРС.

Встановлено особливості поведінки високо- та низькотемпературних модифікацій одержаних сполук в умовах досліджень, розраховано ентальпії поліморфних перетворень і залежності теплоємності від температури.

У п'ятому розділі розглянуто термодинамічні властивості халькогенідів систем Ag–{Zn, Cd, Pb}–{Ge, Sn}–{S, Se, Te} та фазові рівноваги на їхній основі.

Досліджено фазові рівноваги в системі Ag–Zn–Ge–S. За температурними залежностями ЕРС електрохімічних комірок розраховано основні термодинамічні функції Ag_2ZnGeS_4, доведено що ця сполука має стехіометричний склад, а інші сполуки області $ZnS–Ag_2GeS_3–Ge–GeS_2$ є термодинамічно стабільними при T<600 К.

Здійснено триангуляцію концентраційного простору системи Ag–Ge–Pb–S в частині $Ag_8GeS_6–Ge–GeS_2–PbS$. Встановлено метастабільний механізм кристалізації тетрарних розплавів перерізу $Ag_8GeS_6–PbS$. Методом ЕРС розраховано основні термодинамічні функції сполук Ag_2PbGeS_4, $Ag_{0,5}Pb_{1,75}GeS_4$ та граничного твердого розчину $Ag_{6,48}Pb_{0,19}Ge_{0,81}S_{5,05}$.

Здійснено поділ системи Ag–Cd–Sn–Se в частині $Ag_2Se–CdSe–SnSe–Se$ на дво-, три- та чотирифазні області за T<600 К. Єдиною проміжною тетрарною сполукою є $Ag_2CdSnSe_4$. Розраховано основні термодинамічні функції сполук Ag_2Se, SnSe, $CdSnSe_3$, Ag_8SnSe_6, $AgSnSe_2$ і $Ag_2CdSnSe_4$ та підтверджено їх термодинамічну стабільність при T<600 К.

У шостому розділі розглянуто термодинамічні властивості халькогалогенідів систем Ag–{S, Te}–{Cl, Br} та фазові рівноваги на їхній основі.

Показано, що в інтервалі $0≤x≤0,5$ твердий розчин $Ag_3SBr_{1-x}Cl_x$ є метастабільним за кінетичними причинами. Концентраційні межі однофазної області системи $Ag_3SBr_{1-x}Cl_x$ в рівноважному стані оцінені інтервалом $0,15≤x≤0,37$.

Здійснено низькотемпературний синтез рівноважних наборів фаз за участі тернарних сполук з метастабільної суміші Ag, Te та AgCl. Встановлено існування сполуки $Ag_{19}Te_6Cl_7$ при T<600 К. Методом ЕРС розраховано значення основних термодинамічних функцій тернарних сполук $Ag_{19}Te_6Cl_7$, $Ag_{10}Te_4Cl_3$, Ag_5Te_2Cl та $Ag_{23}Te_{12}Cl$.

В системі $Ag_2Te–Te–AgBr$ методом ЕРС розраховано значення основних термодинамічних функцій тернарних сполук $Ag_{19}Te_6Br_7$, Ag_3TeBr, Ag_5Te_2Br, $Ag_{10}Te_4Br_3$ та $Ag_{23}Te_{12}Br$. За виключенням Ag_5Te_2Br, всі сполуки є термодинамічно стабільними при T<600 К.

У сьомому розділі розглянуто термодинамічні властивості халькогалогенідних суперіонних сполук систем Ag–Hg–Se–I, Ag–Sn–Se–Br та фазові рівноваги на їх основі.

Побудовано фазові діаграми систем $Ag_2Se–HgI_2$ та $HgI_2–Se$, з'ясовано механізм формування суперіонної сполуки $Ag_4HgSe_2I_2$ і вперше розраховано її стандартні термодинамічні властивості.

Рівноважний фазовий простір системи Ag–Sn–Se–Br характеризується формуванням тетрарної сполуки Ag_7SnSe_5Br при T<520 К, сполука отримана вперше в позитивному електроді електрохімічної комірки.

Визначено енергію Ґіббса, ентальпію утворення та ентропію сполук Ag_8SnSe_6 і Ag_7SnSe_5Br системи Ag–Sn–Se–Br. Кристалічна ґратка фази Ag_8SnSe_6, легованої бромом, характеризується більшим набором елементів симетрії порівняно з ґраткою тернарної фази.

Висновки дисертації відповідають її змісту і повною мірою висвітлюють основні наукові результати.

Додатки містять дані досліджень методом диференціального хімічного аналізу, вимірювань ЕРС електрохімічних комірок і список праць, опублікованих за темою дисертації.

Робота відповідає паспорту спеціальності «02.00.04 - фізична хімія».

Дисертаційна робота не містить ознак академічного плагіату.

Зауваження і запитання до дисертаційної роботи і автореферату.

1. Наукова новизна, положення 5. Друге речення фактично є висновком з роботи.
2. Практичне значення, пункт 3. Це, безперечно, наукова новизна.
3. Дисертація, стор. 106, автореферат, стор.9: «За межами R(Ag^+) вихідний метастабільний склад ПЕ залишається практично незмінним, виконуючи роль електронного провідника при подальших вимірюваннях ЕРС. Виокремити рівноважну суміш фаз з ділянки R(Ag^+) для ХФА неможливо через її незначну кількість». Оскільки процес лежить в основі низькотемпературного електрохімічного синтезу, чи є міркування, як одержувати «значну кількість» стабільної фази?
4. Дисертація, стор. 124, автореферат, стор.13. Продукти розкладання Ag_2FeSnS_4 і $Ag_2FeSn_3S_8$ крім сірки не вказані, чи їх ідентифікували? Який рівень чистоти аргону.
5. Дисертація, стор. 127, автореферат, стор.14, Рис. 6. Чи є втрата маси на нижньому рисунку 0,02 мас.% значимою (питання до чистоти аргону).
6. Тут же, яким чином визначали тривалість витримки 72 год (3 доби). Чи є цей час достатнім для всіх систем.
7. Дисертація розд.7. Температура кипіння HgI_2 – 623 К. Чи не впливало випаровування HgI_2 з суміші на її склад (при концентраціях вище 33,3 мол.% у розплаві є вільний HgI_2 у суміші з $Ag_4HgSe_2I_2$)

Зауваження до автореферату

1. У шостому розділі…Система Ag–S–Cl–Br. «в декількох концентраційних ($0 \le x \le 0,4$; $0 \le x \le 0,5$) та температурних ($370 \le T/K \le 395$; $465 \le T/K \le 490$) інтервалах». Другий (ширший) концентраційний інтервал включає перший. З дисертації (розділ 6) стає зрозумілим, що перший інтервал концентрацій досліджено у першому температурному інтервалі, а другий – у другому.
2. Висновки. «8. … Суперіонну сполуку Ag_7SnSe_5Br вперше отримано низькотемпературним синтезом із метастабільних сумішей Ag, Se, AgBr та SnSe, приналежних ділянкам $AgSnSe_2$–AgBr–Ag_7SnSe_5Br–SnSe та Ag_7SnSe_5Br–Ag_8SnSe_6–SnSe–AgBr. Синтез здійснено в позитивних електродах електрохімічних комірок». В авторефераті про це не йдеться. В дисертації отримано тільки дані, що вказують на її існування.
3. Стор.26. Абзац перед висновками: «Співпадіння розрахованих та літературних значень Δ_fG Ag_8SnSe_6 підтверджує існування в рівноважному концентраційному просторі системи Ag–Sn–Se–Br сполуки Ag_7SnSe_5Br за $T<520$ К». Яким чином дані першої сполуки підтверджують існування іншої. Це треба пояснити.

Зауваження до тексту дисертації

1. Стор.38. Посилання 133 (власну роботу, що є складовою дисертації), автор використовує у літературному огляді як джерело, а в розділі 5.3 обговорює її результати. Краще було б використати її тільки в останньому випадку і зіставити з іншими літературними даними.
2. Стор. 75. Рівень чистоти 99,5 % (менше, ніж 3N) відповідає ч.д.а. і навряд чи може вважатись високим рівнем чистоти.
3. Стор.105. Який опір електрохімічної комірки?
4. Стор.128. Отриману різницю температур поліморфного перетворення можна пояснити тим, що розкладання $Ag_2FeSn_3S_8$ відбувається в умовах різного зовнішнього тиску.

Неузгодженості, помилки:

1. Дисертація, стор. 75, нижній абзац. Речення «Халькогеніди GeS_2, $GeSe_2$ …» незрозуміле.
2. Дисертація, стор. 106, автореферат, стор.8: «В R(Ag^+) катіони срібла не взаємодіють із складовими ПЕ, тобто не є фазою». Катіони не можуть бути фазою.
3. Помилки: стор. 218: «фази насичені елементом зазначеним в дужках» – пропущено кому. Стор. 256, висновок 4: «Кристалічна ґратка фази Ag_8SnSe_6 легованої бромом характеризується …», пропущено коми (дієприкметниковий зворот).

Проте наведені зауваження не зменшують загального позитивного враження від дисертаційної роботи, не знижують її наукового та практичного значення. Матеріал дисертації викладено грамотною мовою, чітко та логічно, отримані результати мають наукову та практичну цінність для фізичної хімії.

На основі викладеного вище можна зробити такі висновки щодо роботи М.В. Мороза «Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі»:

1. Дисертаційна робота Мороза Миколи Володимировича є закінченою науковою працею, в якій запропоновано вирішення актуальної проблеми систематичного дослідження термодинамічних властивостей халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів для створення та прогнозування властивостей нових перспективних матеріалів.
2. За актуальністю теми, обсягом, достовірністю та рівнем апробації отриманих експериментальних результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертаційна робота М.В. Мороза «Термодинамічні властивості халькогенідів та халькогалогенідів деяких перехідних металів та фазові діаграми систем на їхній основі» повністю відповідає усім вимогам, які пред’являються п.п. 9, 10 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 щодо докторських дисертацій (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.), та всім вимогам МОН України до докторських дисертацій.

3. Дисертаційна робота відповідає Паспорту спеціальності «02.00.04 - фізична хімія» за пунктами: «Хімічна термодинаміка й фазові рівноваги в хімічних системах» та «Вплив фізичних факторів - температури, тиску, ультрафіолетового, інфрачервоного, радіаційного та інших видів випромінювання, електричного та магнітного полів тощо на хімічні процеси».
4. Здобувач – Мороз Микола Володимирович – заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 - фізична хімія.

Офіційний опонент:
доктор хімічних наук, професор,
завідувач лабораторії синтезу сцинтиляційних матеріалів
Інституту сцинтиляційних матеріалів
НАН України В.Л. Чергинець

Особистий підпис д.х.н. Чергинця В.Л. засвідчую

Заступник директора
Інституту сцинтиляційних матеріалів
НАН України з наукової роботи,
д.т.н., с.д. А.Ю. Бояринцев

УКРАЇНА
Інститут сцинтиляційних матеріалів Національної академії наук України
№23756522
м. ХАРКІВ