

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Климович Олени Сергіївни** «**Фазові рівноваги та склоутворення у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$** », представлені на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Дисертаційна робота Климович О. С. присвячена актуальній проблемі неорганічної хімії – пошуку нових та вдосконалення вже існуючих функціональних матеріалів з набором необхідних хімічних, фізичних та експлуатаційних характеристик та є одним з пріоритетних напрямків сучасної хімії. Важливим етапом розробки неорганічних матеріалів є дослідження закономірностей фізико-хімічної взаємодії в багатокомпонентних системах, вивчення структури та фізичних властивостей отриманих фаз, що також дозволяє робити теоретичні узагальнення та систематизацію знань в області неорганічної хімії та сучасного матеріалознавства. Складні халькогеніди, що утворюються в системах $\text{Ge}(\text{Sn})\text{-As-Se}$, відіграють важливу роль в області нелінійної оптики, оптоелектроніки та ІЧ-приладобудування. Стекла системи Ge-As-Se відносяться до широковідомих та комерційно перспективних матеріалів. У порівнянні з оксидними чи галогенідними, халькогенідні стекла відомі завдяки великій прозорості в ІЧ-частині спектру. Вони також використовуються для генерації суперконтинууму завдяки високому нелінійному індексу заломлення та високій оптичній нелінійності, приблизно в 500 разів вищій за силікатне скло. Стекла системи Ge-As-Se володіють такою в'язкістю, яка спрощує виготовлення волокон з високим критерієм добротності. Крім того, з халькогенідних стекел виготовляють іон-селективні мембрани для визначення Ag^+ , Cu^{2+} , Pb^{2+} та Fe^{3+} .

Отже, все вищенаведене обумовлює високий інтерес до квазіпотрійних систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ та необхідність їх дослідження як у стабільному, так і метастабільному станах, яке дозволить встановити температуру ліквідусу в цих системах, хід фазових рівноваг, окреслити межі областей склування і межі можливих змін складів стекел, а отже, змін їх хімічних, фізико-хімічних та фізичних параметрів, сприятиме їхньому практичному використанню. Все це вказує на те, що дисертаційна робота Климович Олени Сергіївни є **актуальною**, має вагоме як **фундаментальне**, так і **практичне** значення.

Про важливість і актуальність дисертаційної роботи Климович О. С. свідчить, зокрема, і те, що роботу виконано у відповідності до наукових програм Міністерства освіти і науки України. Робота виконувалась в рамках держбюджетних тем: «Гетерогенні рівноваги складних халькогенідних систем: синтез, технологія монокристалів, стекел, композитів і їх властивості» (№ ДР 0100U000241), «Нові тетрарні халькогенідні речовини: синтез, фазові рівноваги, технологія монокристалів, властивості та застосування» (№ ДР 0103U000274), «Одержання та властивості нових тетрарних халькогенідів для оптоелектроніки і нелінійної оптики» (№ ДР 0112U002159), «Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості» (№ ДР 0117U002303). В межах вказаних тем здобувач проводила експериментальні дослідження. Авторка поставила собі за мету вивчити характер фізико-хімічних взаємодій у квазіпотрійних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, дослідити структури проміжних фаз, визначити області склоутворення, дослідити фізико-хімічні властивості стекел, характеристичні температури, оптичні властивості (спектральний розподіл коефіцієнта поглинання, температурну залежність коефіцієнта поглинання) та нелінійно-оптичні властивості отриманих стекел.

Дисертаційна робота Климович О. С. «Фазові рівноваги та склоутворення у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ » складається з анотації двома мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Вона викладена на 150 сторінках (з них – 118 сторінок основного тексту, 7 сторінок у додатках), містить 78 рисунків (з них – 1 у додатках), 26 таблиць (з них – 9 у додатках). Список використаних джерел нараховує 186 найменувань.

У вступі авторка обґрунтувала актуальність теми дослідження, сформулювала мету роботи, визначила задачі, висвітлила наукову новизну та відповідність поставлених завдань рівню кандидатської дисертації в галузі хімічних наук, зокрема неорганічної хімії. Також зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами та темами кафедри хімії та технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки.

У першому розділі представлені літературні відомості про фазові рівноваги та склоутворення в бінарних $\text{Cu}(\text{Ag})-\text{Se}$, $\text{Ge}(\text{Sn})-\text{Se}$, $\text{As}-\text{Se}$ та квазібінарних $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ системах і кристалографічні характеристики сполук, що в них утворюються. Крім того наведено відомості про взаємодію у раніше досліджених квазіпотрійних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{X}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{X}_2-\text{As}_2\text{X}_3$, де $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$, та зроблено огляд літератури щодо нелінійно-оптичних властивостей халькогенідних стекел. Проаналізована

необхідність та цінність детального дослідження систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ у стабільному та метастабільному станах.

У **другому розділі** описано характеристики вихідних речовин, методи синтезу зразків та методики експериментальних досліджень, що використовувались при виконанні дисертаційної роботи. Дослідження походились на експериментальних установках із використанням сучасних методів: диференційного термічного аналізу (ДТА), рентгенофазового (РФА) та рентгеноструктурного (РСА) аналізів. Обробку дифрактограм та ідентифікацію сполук здійснювали комплексом програм PDWin 2.0 та POWDER CELL-2.4. Визначення кристалічної структури проводили з використанням комплексу програм WinCSD. Мікроструктурний аналіз (МСА) зразків проводили на металмікроскопі ММУ-3, мікротвердість визначали на мікротвердометрі ПМТ-3. Дослідження спектрів поглинання стекол проводили на монохроматорі МДР-208. Для дослідження генерації третьої гармоніки стекол використовувався лазер із довжиною хвилі 4620 нм та частотою повторення 10 Гц.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження квазіпотрійних систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, у стабільному та метастабільному станах. За результатами РФА та МСА при 513 К побудовані ізотермічні перерізи систем $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$, та їхні проекції поверхонь ліквідусу. Методом рентгенівської дифракції порошку визначено кристалічні структури тернарної AgAs_3Se_5 та тетрарної $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ сполук. Визначено характерні температури розм'якшення, кристалізації та плавлення отриманих склоподібних зразків. За результатами дослідження були визначені області склоутворення в системах $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$. Для зразків усіх цих трьох систем виміряно мікротвердість та характеристичні температури T_g , T_c , T_m . Розраховані приведені температури склування для систем $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ та $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$. Досліджено спектри оптичного поглинання склоподібних зразків квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ по ізоконцентрах 60 мол.% As_2Se_3 , 5 мол. % Cu_2Se та 15 мол.% Cu_2Se . За результатами спектрального розподілу коефіцієнта поглинання оцінено їх ширину енергетичної щілини E_g при температурі 292 К. Також досліджено енергетичну залежність коефіцієнта поглинання світла при різних температурах. З енергетичної залежності коефіцієнта поглинання та правила Урбаха визначена характеристична енергія, що описує ступінь розмиття краю поглинання і визначає міру розупорядкування матеріалу. Досліджена залежність генерації третьої гармоніки (ГТГ) від температури для склоподібних зразків системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ по ізоконцентраті 60 мол. % As_2Se_3 для фундаментальних значень довжини хвилі 4,6 мкм.

У четвертому розділі проаналізовано особливості взаємодії компонентів та особливості склоутворення у досліджених системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ і споріднених, також розглянуті особливості кристалічної структури досліджених сполук. Показано, що у досліджених системах різна кількість і природа сполук, що утворюються у квазібінарних системах, визначає різний характер рівноваг на ізотермічних перерізах. У досліджених купрумвмісних системах відсутні тетрарні сполуки, так і значні області гомогенності на основі бінарних та тернарних сполук, в силу відмінностей кристалічних структур цих сполук. Характер двофазних рівноваг в аргентумвмісних системах відрізняється від купрумвмісних систем, а різниця між германійвмісною та станумвмісною системою обумовлена кристалохімічною природою атомів Sn та Ge.

Аналіз кристалічної структури сполук AgAs_3Se_5 та $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ показав, що вони близькоспоріднені до структури AgAsSe_2 . У структурі сполуки AgAs_3Se_5 шари атомів Se гексагональної топології розташовані за мотивом найщільнішої упаковки з послідовністю шарів ABC у якій залишаються незаповненими $1/5$ октаедричних пустот, а у структурі сполуки $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ залишаються незаповненими $1/4$ октаедричних пустот. Координаційними многогранниками атомів в обох сполуках є октаедри або похідні від них. Запропонована серія сполук з набором параметрів елементарної комірки: $a(b); nc$, де $a(b) \approx 0,4$ нм, $c \approx 1,0$ нм, $n = 1; 2; 3 \dots$. Сполуки AgAsSe_2 , $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$, AgAs_3Se_5 утворюються при $n = 2, 4, 5$, при цьому структуру сполуки $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$ розглядається як проміжна між структурами AgAsSe_2 і AgAs_3Se_5 .

У роботі проаналізовано особливості склоутворення в системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ та споріднених в залежності від складу та проведений аналіз значення ширини енергетичної щілини склоразривів в $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$. Рекомендовані певні зразки системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ для дослідження нелінійно-оптичних властивостей. Обговорені області склоутворення, що поширюються у відповідні концентраційні трикутники вздовж моноваріантних кривих, які прямують до потрійних евтектичних точок, що обумовлюється так званим «законом евтектик».

Висновки повністю відображають отримані результати проведених досліджень. Зміст автореферату повністю відповідає змісту дисертаційної роботи, що відображено у 16-ти публікаціях дисертантки, (5 статей в національних та 2 статті в закордонних фахових журналах, тези 9 доповідей на наукових конференціях).

Дисертаційна робота написана логічно, представлення результатів є високої якості (особливо фазові рівноваги, проекції ліквідусу, політермічні перерізи), інтерпретація

експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні, її зміст і оформлення відповідає існуючим вимогам.

Проте до роботи є декілька зауважень:

1. Огляд літератури проведений не достатньо критично. Зібраний великий обсяг даних, проте місцями наведені результати різних авторів, які часто суперечать одні одним (наприклад розділ 1.2.1 та ін.). Наведені у таблицях кристалохімічні характеристики містять часом застарілі характеристики сполук, які пізніше були виправлені. Наприклад у табл. 1.1 наведені результати 4-х досліджень сполуки α -Cu₂Se і для β -Ag₂Se – результати трьох досліджень. У тексті цього розділу необхідно було би зробити відповідні уточнення в тексті на які данні слід спиратися.

2. У висновках із літературного огляду значна частина зосереджена на обговоренні кристалічних структур та типів хімічних зв'язків у структурах Ag₂Se₃, GeSe₂, SnSe₂, однак відповідний розділ про кристалічні і електронні структури відсутній.

3. Із експериментальної частини не зрозуміло у якій формі використовувалися металеві елементи для проведення синтезів – у вигляді порошку чи кусків і як при цьому запобігали уникненню реакції поверхні Cu, Ag із киснем атмосфери?

4. У третьому розділі представлені дослідження квазібінарних систем GeSe₂-As₂Se₃, SnSe₂-As₂Se₃ та ін. На основі яких експериментальних даних зроблені висновки про різні розчинності на основі вихідних сполук? Наприклад: для системи GeSe₂-As₂Se₃ вона є нижчою за 4 мол. %; для Cu₂GeSe₃-As₂Se₃ вона є нижчою за 2 мол. %.

5. Деякі отримані результати не узгоджуються із літературними даними. За даними з літературного огляду поліморфне перетворення сполуки α -Cu₂Se ↔ β -Cu_{2-x}Se відбувається при 396 К і температура якого зменшується із збільшенням вмісту селену у ВТМ. За результатами дослідження системи Cu₂Se – GeSe₂ – As₂Se₃ при 513 К проте виявлена фаза α -Cu₂Se. Інша, тернарна сполука Cu₈GeSe₆ плавиться інконгруентно при 1083 К та відоме її поліморфне перетворення α -Cu₈GeSe₆ ↔ β -Cu₈GeSe₆, що проходить при 328 К. При проведенні досліджень ізотермічного перерізу системи Cu₂Se – GeSe₂ – As₂Se₃ при 513 К виявлено також її НТМ. Що може бути причиною таких результатів?

6. Згідно досліджень кристалічної структури та хімічного аналізу приведених у літературі [101] та власних досліджень наведених у розд. 3.1.7 замість раніше відомої фази складу CuAsSe₂ коректно використовувати формулу Cu₇As₆Se₁₃.

7. При розрахунку кристалічних структур сполук Ag₂SnAs₆Se₁₂ і AgAs₃Se₅ авторами запропонована спільна заселеність ПСТ 6с $M=0,333Ag+0,167Sn+0,500As$ і відповідно для тернарної сполуки $M=0,5Ag+0,5As$. Як, окрім результатів базованих на

рентгенівській дифракції, підтверджений склад сполук? Який розподіл зарядів виникає у аніонній і катіонній частинах кристалічної структури при запропонованій будові цих двох кристалічних структур і чи можливе, як вказує авторка, положення катіонів бути заповненим різними за природою атомами Ag і As? Що приводить до такої радикальної сумісності елементів?

8. Наведення у додатках фотографій синтезованих ключових зразків їхніх мікроструктур, дифрактограм та кривих ДТА значно би унаочнило результати дослідження приведені у дисертаційній роботі.

Вказані зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів дисертаційної роботи Климович О.С. і не знижують її наукової цінності. Одержані результати та їх інтерпретація, які пройшли належну апробацію на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях, дозволяє вважати дисертаційну роботу **закінченим науковим дослідженням**. Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота **Климович Олени Сергіївни «Фазові рівноваги та склоутворення у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ »**, 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, № 1159 від 30.12.2015, 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.

Офіційний опонент: доктор хімічних наук,
провідний науковий співробітник
Львівського національного університету
імені Івана Франка

В. С. Бабіжецький

Підпис д. х. н. Бабіжецького В. С. засвічую.

Учений секретар

Львівського національного університету

імені Івана Франка, доц.



О. С. Грабовецька