

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Остап'юка Тараса Анатолійовича «Фазові рівноваги та властивості проміжних фаз у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Cd}(\text{Pb})\text{Se}-\text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ і $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ та споріднених)», представленій на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Одним із пріоритетних напрямків сучасного неорганічного матеріалознавства являється цілеспрямований пошук нових матеріалів, які володіють комплексом необхідних електрофізичних властивостей для потреб електронної техніки. На сучасному етапі розвитку суспільства значна увага науковців спрямована на розробку матеріалів, які використовуються в якості альтернативних джерел енергії. Серед них велику групу утворюють термоелектричні перетворювачі, які здатні генерувати електричну енергію з теплової. В якості сучасних промислових термоелектричних матеріалів широко використовуються бінарні сполуки PbTe , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 . Наукові дослідження показали, що високими показниками термоелектричної ефективності володіють складні напівпровідникові сполуки, які утворюються в квазіпотрійних халькогенідних системах на основі d-елементів I, II груп, p-елементи IV, V груп ПС. Створення наукових основ пошуку нових складних халькогенідних неорганічних сполук, твердих розчинів та евтектичних сумішей на їх основі, встановлення оптимальних технологічних умов одержання полі- та монокристалічних зразків, встановлення залежності «фізико-хімічний аналіз – структура – властивості» дозволяє цілеспрямовано підійти до проблеми створення нових перспективних функціональних матеріалів для практичного використання. Це потребує розуміння фазових перетворень у багатокомпонентних систем і вивчення взаємодії компонентів в залежності від зміни складу та температури, що дає змогу встановити фазовий склад досліджуваних сумішей, умови зміщення рівноваги в бік утворення необхідних продуктів з передбачуваними характеристиками. Саме тому дослідження, якому присвячена дисертаційна робота Остап'юка Т.А. є **актуальним**, має як **фундаментальне**, так і **практичне** значення.

Дисертаційна робота Остап'юка Т.А. виконана в рамках наукового напрямку кафедри хімії та технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки (тепер Волинський національний університет) та наукових планів держбюджетних тем «Синтез, ріст кристалів та властивості нових складних халькогенідних матеріалів твердотільної електроніки» (№ ДР 0109U000574, 2009-2011), «Одержання та властивості нових тетрарних халькогенідів для оптоелектроніки і нелінійної оптики» (№ ДР 0112U002159, 2012-2013), «Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості» (№ ДР 0117U002303, 2017-2019).

Дисертаційна робота Остап'юка Т.А. «Фазові рівноваги та властивості проміжних фаз у системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Cd}(\text{Pb})\text{Se}-\text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ і $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$

та споріднених)» складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Робота викладена на 165 сторінках (6 сторінок додатків), містить 93 рисунка (1 у додатках), 24 таблиці (2 у додатках). Список використаних літературних джерел нараховує 154 найменування.

У *вступі* дано обґрунтування актуальності теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

В *першому розділі* роботи детально проаналізовано характер фізико-хімічної взаємодії у бінарних системах A^I-Se (A^I-Cu, Ag), $C^{IV}-Se$ ($C^{IV}-Ge, Sn$), D^V-Se (D^V-As, Sb), $Cd(Pb)-Se$, квазібінарних перерізах $Cd(Pb)Se$, (A^I-Cu, Ag), $A^I_2Se-C^{IV}Se_2(D^V_2Se_3)$ ($C^{IV}-Ge, Sn$; D^V-As, Sb), $C^{IV}Se_2-Sb_2Se_3$, $Cd(Pb)Se-D^V_2Se_3$, проаналізовано кристалічну структуру бінарних та тернарних проміжних сполук, їх електрофізичні властивості.

Другий розділ присвячено описанню методик експериментальних досліджень, що використовувались при виконанні дисертаційної роботи. Усі синтези проводили прямим однотемпературним методом у шахтній печі з автоматичним регулюванням температури $\pm 1K$ із елементарних компонентів високого ступеня чистоти (не нижче 99,99%). Дисертантом використано класичні методи фізико-хімічного аналізу – диференціальний термічний (ДТА), рентгенофазовий (РФА), мікроструктурний (МСА) аналізи, одержання монокристалів розчин-розплавним методом, устаткування щодо вимірювань електрофізичних властивостей (коефіцієнту термо-е.р.с., питомої електропровідності). Вивчення кристалічної структури проводили методом монокристалу (дифрактометр Xcalibur, Atlas) та порошку (дифрактометр ДРОН-4-13) з використанням пакетів розрахункових програм PDWin-2, PowderCell-2.4, WinCSD, SHELX-97, представлення структур за допомогою Diamond, що підтверджує *достовірність* одержаних результатів.

У *третьому розділі* представлені результати щодо вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійних системах типу $A^I_2Se-C^{IV}Se_2(B^{II}Se)-D^V_2Se_3$ (A^I-Cu, Ag ; $B^{II}-Cd, Pb$; $C^{IV}-Ge, Sn$; D^V-As, Sb). На основі досліджень квазібінарних та політермічних перерізів було побудовано ізотермічні перерізи та проекції поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем $Cu_2Se-Ge(Sn)Se_2-Sb_2Se_3$, $Ag_2Se-Ge(Sn)Se_2-Sb_2Se_3$, $Cu_2Se-CdSe-Sb_2Se_3$, $Cu_2Se-PbSe-As_2Se_3$, $Ag_2Se-PbSe-Sb_2Se_3$, встановлено утворення проміжних тернарних, тетрарних сполук, границь формування твердих розчинів на основі складних сполук, характер та координати рівноважних нонваріантних процесів, хід ліній моноваріантних рівноваг, що надає можливість вибрати раціональні склади та технологічні умови вирощування монокристалів. Представлені результати щодо вивчення кристалічної структури сполук Cu_2SnSe_3 , $Cu_{10.302}Zn(Cd,Fe,Co,Ni)_{1.848}As(Sb)_4S(Se)_{13}$, $Cu_{10.26}Mn_{1.92}As_4S_{13}$, $Cu_{10.32}Co_{1.8}As_4S_{13}$. Вивчено електрофізичні та термоелектричні властивості (тип провідності, питомої електропровідності, коефіцієнту термо-е.р.с. та термоелектричної потужності) твердих розчинів на основі $AgSbSe_2$ та $PbSe$.

У *четвертому розділі* представлено узагальнення та обговорення результатів фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2(\text{Sb}_2)\text{Se}_3$ щодо утворенню проміжних сполук та меж формування граничних твердих розчинів на їх основі. З кристалохімічних позицій проаналізовано наявність трьох поліморфних модифікацій сполуки Cu_2SnSe_3 – кубічної високотемпературної та двох моноклінних низькотемпературних.

Зроблені автором *висновки* є ґрунтовними і відображають сутність одержаних результатів.

Наукові результати дисертаційної роботи Остап'юка Т.А. мають пріоритетний характер як в області неорганічної хімії, так і матеріалознавства (технології одержання нових матеріалів). Основні положення дисертаційної роботи, наукова новизна і достовірність її результатів обґрунтовані, базуються на експериментальних даних, які були одержані дисертантом за допомогою сучасних методів аналізу. Серед основних положень роботи, що визначають її *новизну*, можна відмітити такі:

- Вперше вивчено характер фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійних системах $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Cd}(\text{Pb})\text{Se}-\text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$. Вперше побудовані діаграми стану 9 квазібінарних та 14 політермічних перерізів, що дало можливість встановити утворення проміжних тернарних та тетрарних сполук, їх характер плавлення.
- Вперше побудовано 7 ізотермічних перерізів квазіпотрійних систем $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Cd}(\text{Pb})\text{Se}-\text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$, що дало можливість встановити межі існування трьох-, двох- та однофазних полів при температурах 620 К та 570 К.
- Вперше побудовано 4 проекції поверхонь ліквідусу на концентраційний трикутник квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$. Встановлені області первинної кристалізації фаз, характер процесів і координати нон- і моноваріантних рівноваг.
- Вперше методом порошку визначена кристалічна структура тетрарних сполук $\text{Cu}_{10.302}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_{1.848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$.
- Методом монокристалу визначена кристалічна структура сполук Cu_2SnSe_3 , $\text{Cu}_{10.26}\text{Mn}_{1.92}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10.32}\text{Co}_{1.8}\text{As}_4\text{S}_{13}$.
- Розроблені технологічні умови та методом спрямованої кристалізації з розплаву вирошено монокристали сполук AgSbSe_2 , PbSe та твердих розчинів на їх основі складів $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$, $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$, $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$, $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$, $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$, $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$. На монокристалічних зірцях визначені типу провідності, значення питомої електропровідності (при $T=300$ К), коефіцієнту термо-ерс. Досліджено залежність термоелектричної потужності (ZT) від складу твердого розчину.

Висновки здобувача щодо *практичної значимості* виконаних досліджень є цілком обґрунтованими. Наведений у роботі аналіз фазових рівноваг у системах $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se}-\text{Cd}(\text{Pb})\text{Se}$, $(\text{A}^{\text{I}}-\text{Cu}, \text{Ag})$, $\text{A}^{\text{I}}_2\text{Se}-\text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2(\text{D}^{\text{V}}_2\text{Se}_3)$ ($\text{C}^{\text{IV}}-\text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{D}^{\text{V}}-\text{As}, \text{Sb}$), $\text{C}^{\text{IV}}\text{Se}_2-$

Sb_2Se_3 , $\text{Cd}(\text{Pb})\text{Se}-\text{D}^{\text{V}}_2\text{Se}_3$ дає можливість прогнозувати характер фізико-хімічної взаємодії в багатьох інших споріднених квазіпотрійних системах за участю халькогенідів d-металів I-II груп та p-металів IV, V груп ПС, а також може бути використаний в якості довідникового матеріалу спеціалістами в галузі неорганічного матеріалознавства. Одержані результати щодо характеру фізико-хімічної взаємодії, синтезу нових тернарних, тетрарних сполук та твердих розчинів на їх основі, вивчення їх кристалічних структур і властивостей є науковою основою для цілеспрямованого пошуку перспективних матеріалів з прогнозованими властивостями для потреб електронної техніки, розширюють знання про закономірності взаємодії у багатокомпонентних системах. Вивчення електрофізичних властивостей твердих розчинів на основі AgSbSe_2 та PbSe вказують на перспективність їх використання в якості термоелектричних матеріалів для робочих елементів напівпровідникової електроніки. Також, на мою думку, результати щодо фізико-хімічного аналізу в квазіпотрійних системах повинні бути використані у курсах спеціальних дисциплін для студентів та аспірантів у галузі хімії твердого тіла.

Інтерпретація результатів експериментальних досліджень дисертантом проведена на належному науковому рівні, а дисертаційна робота написана логічно, її оформлення відповідає існуючим вимогам.

Зміст автореферату достатньо повно відображає основні положення та результати дисертаційної роботи. Результати належно апробовані і представлені в наукових публікаціях дисертанта. За матеріалами роботи опубліковано 17 наукових праць, з них 7 статей (6 статей у фахових виданнях України, 1 стаття у наукових періодичних виданнях, які входять до науково-метричних баз Scopus, Web of science), 10 тез доповідей на наукових конференціях.

Щодо змісту дисертаційної роботи Остап'юка Т.А. є певні зауваження та побажання, а саме:

1. Представлення складів бінарних, тернарних та тетрарних фаз з назвою їх терміном «хімічні сполуки» у записі (наприклад) Cu_{2-x}Se , $\text{Cu}_{10.302}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_{1.848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$, $\text{Cu}_{10.26}\text{Mn}_{1.92}\text{As}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{10.32}\text{Co}_{1.8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ та інших є дещо некоректним. Хімічна сполука характеризується цілочисельним співвідношенням атомів елементів у формулі сполуки. Нецілочисельні значення для атомів у формулі використовують для позначення кристалохімічного складу, для представлення граничних твердих розчинів фази на основі певної сполуки, а також сполук змінного складу.

2. По літературному огляду. а) Дещо не коректно наведений опис розчинення Селену в сполуці Cu_2Se (стор.12-13, рис.1.1). По-перше з опису випливає, що твердий розчин на основі Cu_2Se є одностороннім; по-друге Se розчиняється в сполуці Cu_2Se тільки при температурах вищих за 652 К, нижче із зменшенням температури в Cu_2Se розчиняються послідовно β -, α - CuSe та Cu_3Se_2 . б) Для сполуки GeSe вказується на наявність двох/трьох поліморфних модифікацій (стор.17-18), а на представленій діаграмі стану системи Ge-S вони (рис.1.5) вони відсутні. в) Чому в

літературному огляді поряд із кристалохімічними характеристиками бінарних сполук не наведено даних для таких стабільних сполук CuSe , CuSe_2 , Cu_3Se_2 , SnSe , Cu_3AsSe_4 тощо. г) Для якої бінарної сполуки відноситься представлений на рис.1.11 (стор.24) поліморфізм при 401 К, який також не описаний при представленні фазових рівноваг в системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{PbSe}$. д) При характеристиці фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ не акцентовано увагу на розбіжності у формуванні проміжних тернарних сполук з інконгруентним характером плавлення Cu_8GeSe_6 та Cu_6GeSe_5 (сполука взагалі не згадується), наявності або відсутності поліморфного перетворення сполуки Cu_2GeSe_3 , на рис.1.16 (стор.27) поліморфізм сполуки Cu_2SnSe_3 представлено не правильно (порушується правило фаз Гіббса).

3. По методикам експериментальних досліджень. а) Чи є достатнім для проведення досліджень методами ДТА, РФА, МСА маса синтезованих зразків в 1-2 г? б) При описі РСА методом порошку не згадано метод Рітвельда (метод повнопрофільного аналізу порошкограм), який широко застосовувався при структурних дослідженнях в дисертації (вказуються тільки пакети використаних програмних комплексів).

4. На основі яких даних було побудовано моноваріантні лінії первинної кристалізації (ліквідус) сполуки Cu_2GeSe_3 (стор. 61, рис.3.4) та сумісної кристалізації $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3+\text{Sb}_2\text{Se}_3$ в області концентрацій 60-70 мол.% CuSbSe_2 . На мою думку для коректного представлення результатів ДТА та РФА слід було синтезувати «ключовий» склад сплаву 66.67 мол.% CuSbSe_2 (перетин політермічного перерізу з квазібінарним перерізом $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3+\text{Sb}_2\text{Se}_3$).

5. Звідки береться однофазне поле бінарного Cu_2Se (стор.63, рис.3.5 поле 15 та стор.64, рис.3.6 поле 19). Не вже область гомогенності сполуки Cu_2Se за температур вище 1050 К сягає 20 мол.%?

6. На основі яких даних були визначені точні координати нонваріантних евтектичних та перитектичних процесів, хід ліній моноваріантних рівноваг та ізотерми на проєкціях поверхонь ліквідуса на концентраційний трикутник квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$ (в більшості випадків в області концентрацій основних процесів відсутні синтезовані сплави)?

7. Не є зрозумілим, який склад сполук використовував дисертант для встановлення кристалічної структури? На стор.97 вказується що були синтезовані «...зразки тетраарних сполук складів $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}(\text{Cd,Fe,Co,Ni})_x\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$, $x=1.848...$ », а дано кристалохімічні характеристики для складів $\text{Cu}_{10.302}\text{Zn}(\text{Cd,Fe,Co,Ni})_{1.848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$ (стор.103, табл.3.5) (вміст Cu повинен складати $12-1.848=10.152$). Чому, наприклад, не для сполуки $\text{Cu}_{12}\text{CdSb}_4\text{Se}_{13}$, а для складу в області гомогенності даної сполуки?

8. Щодо системи $\text{PbSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ (стор.123, рис.3.45). На мою думку, якщо на діаграмі стану приведені області гомогенності для вихідних бінарних сполук, то слід було представити і області гомогенності для проміжних тернарних сполук PbSb_2Se_4 (конгруентна сполука) та $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ (інконгруентна сполука). Крім того, на поясненні

фазових областей у підписі до рис.3.45 відсутнє поле 9, поля 3-8 не відповідають фазовому складу на діаграмі стану.

9. У роботі зустрічаються певні неточності, описки, невдалі вирази. На діаграмах стану ряду квазібінарних систем та політермічних перерізів не представлені області розчинності в твердому стані на основі вихідних компонентів та проміжних сполук (наприклад рис.3.38-3.41 стор.113-117), хоча на більшості інших області гомогенності представлені (наприклад рис.3.28 стор.92). Дисертант пише (стор.16) «...Плюмбум належить до IV групи Періодичної системи, ступінь окиснення +2 для нього не характерна і халькогеніди типу PbX_2 не утворюються...» (скоріше за всього йдеться про ступінь окиснення +4). Невдалий вираз «...зняті дифрактограми, на яких виявилось по одному рефлексу, що підтверджує їх монокристалічність» (по-перше наявність одного рефлексу не доводить факт монокристалічності, по-друге на дифрактограмах присутні багато інших рефлексів Додаток В рис В.1).

Однак, вказані зауваження не стосуються основних положень дисертаційної роботи Остап'юка Т.А., носять дискусійний характер і не знижують її наукової цінності.

Загалом, дисертаційна робота є *завершеною науковою працею*, яка вносить вагомий вклад у розвиток сучасної неорганічної хімії.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота Остап'юка Тараса Анатолійовича «Фазові рівноваги та властивості проміжних фаз у системах $Cu(Ag)_2Se-Cd(Pb)Se-As(Sb)_2Se_3$ і $Cu_2Se-Ge(Sn)Se_2-Sb_2Se_3$ та споріднених)» за об'ємом, науковим рівнем, актуальністю, новизною одержаних результатів та ґрунтовністю висновків відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567, що ставляться до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

17.11.2020 року

Офіційний опонент:

завідувач кафедри неорганічної хімії

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,

доктор хімічних наук, професор

Барчій І.Є.

Підпис доктор хімічних наук, професора Барчія І.Є. засвідчую:

Вчений секретар

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»

к.т.н., доцент



Мельник О.О.