

## ВІДГУК

офіційного опонента, кандидата хімічних наук, провідного наукового співробітника Белан Богдани Дмитрівни 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», подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертаційна робота присвячена вивченню фазових рівноваг, та дослідженню кристалічної структури та властивостей проміжних фаз у системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  та споріднених.

**Актуальність теми дисертаційної роботи.** Сучасний рівень розвитку науки і техніки ставить особливі вимоги до матеріалознавства, що стимулює пошук нових функціональних матеріалів з комплексом необхідних фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей. Для цього потрібно проводити подальші теоретичні та експериментальні роботи. Серед складних напівпровідникових систем важливе місце займають квазіпотрійні халькогенідні системи, утворені бінарними напівпровідниковими сполуками, компонентами яких виступають d-елементи I, II груп, p-елементи IV, V груп Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва та халькогени. Сполуки типу  $\text{PbX}$ ,  $\text{Sb}_2\text{X}_3$ ,  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{X}_2^{\text{VI}}$ , де  $\text{A}^{\text{I}} - \text{Cu}, \text{Ag}$ ;  $\text{B}^{\text{V}} - \text{As}, \text{Sb}$ ;  $\text{X} - \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  характеризуються високим коефіцієнтом термоелектричної добротності, але пошук перспективних сполук з високоефективними термоелектричними властивостями, які дозволять замінити традиційні термоелектричні матеріали на основі токсичного свинцю і малопоширеного телуру, триває постійно. Важливим напрямком на сьогодні є ускладнення досліджуваних систем і, відповідно, речовин, які в них утворюються. Властивості напівпровідників пов'язані з хімічним складом, оскільки це визначає характер хімічного зв'язку між атомами речовини і тип кристалічної структури сполуки. Теоретичною базою для отримання сполук, сплавів та різноманітних композиційних матеріалів є побудова діаграм стану відповідних систем, які відображають характер взаємодії компонентів, фазовий склад сплавів, дають необхідні відомості про сумісність окремих елементів при різних температурах та ін., тому такі дослідження є актуальними.

Систематичне дослідження систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  не проводилося. Отримані результати доповнять довідникову базу, що буде використано при проведенні кристалохімічних досліджень споріднених систем та в області напівпровідникового матеріалознавства. Діаграми стану досліджених квазібінарних систем дозволять обрати методику отримання монокристалічних зразків. Обираючи склад твердих розчинів в системі  $\text{AgSbSe}_2 - \text{PbSe}$  на основі  $\text{AgSbSe}_2$  та  $\text{PbSe}$  можна

плавно змінювати електричні та термоелектричні властивості монокристалів, що має перспективу при розробці різних термоелектричних приладів. Отже, одержані в роботі результати можуть мати практичне застосування.

Робота виконувалася на кафедрі хімії та технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки у відповідності до науково-тематичних програм Міністерства освіти і науки України відповідно до 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).

**Наукова новизна одержаних результатів.** За результатами роботи вперше побудовано сім ізотермічних перерізів систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  при 620 К,  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К та 570 К, дев'ять діаграм стану та 14 політермічних перерізів систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Вперше визначені області первинної кристалізації фаз, типи і координати нон- і моноваріантних рівноваг, в результаті чого було побудовано чотири проекції поверхонь ліквідусу систем  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  на концентраційний трикутник. Методом монокристалу вперше була визначена кристалічна структура тетрарних сполук  $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ . Методом порошку вперше визначена кристалічна структура сполук  $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_x\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$ ,  $x=1,848$ . З області первинної кристалізації твердих розчинів на основі  $\text{AgSbSe}_2$  та  $\text{PbSe}$  були вперше отримані монокристали складів  $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$ ;  $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$ ;  $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$ ;  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$ ,  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ;  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$ , для яких були виміряні питома електропровідність ( $T=300$  К), коефіцієнт термо-ерс., тип провідності.

**Практичне значення одержаних результатів.** Результати по ізотермічних перерізах квазіпотрійних систем, політермічних перерізах, проекціях поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем доповняють довідникову базу в області напівпровідникового матеріалознавства. Побудовані діаграми стану дозволяють обрати методики отримання монокристалічних зразків бінарних, тернарних та тетрарних сполук.

**Достовірність** отриманих у роботі результатів забезпечується використанням сучасних методів дослідження, таких як ДТА, РФА, РСА. Дослідження проведені на сучасній рентгенівській апаратурі з широким використанням комп'ютерних програм. Для окремих монокристалічних зразків виміряли тип провідності, коефіцієнт термо-ерс., питому електропровідність, використовуючи апробовані методики.

**Обґрунтованість** наукових положень та висновків дисертації базується на достатньо великому обсязі експериментальних даних, їх всебічному аналізі у рамках сучасних підходів та наукових положень.

**Оцінка змісту дисертації.** Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Вона викладена на 165 сторінках (з них – 6 у додатках), містить 93 рисунки (з них – 1 у додатках), 24 таблиці (з них – 2 у додатках). Список використаних джерел нараховує 154 найменування.

У *вступі* наведено актуальність вибраної теми, поставлено мету та основні завдання дослідження, обґрунтовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, подано відомості про апробацію роботи.

У *першому розділі* проведено огляд літературних даних по бінарних, та квазібінарних системах. Встановлено, що систематичне вивчення квазіпотрійних систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  не проводилось.

У *другому розділі* описано методики експериментальних досліджень. Синтез здійснювався прямим однотоптурним методом з простих речовин. Монокристали  $\text{AgSbSe}_2$ ;  $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$ ;  $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$ ;  $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$ ;  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{160}$ ;  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ;  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$ ;  $\text{PbSe}$  вирощували горизонтальним методом Бріджмена у двозонній печі, ДТА проводили в печі регульованого нагріву “Термодент” з приєднаним двохкоординатним самописцем Н307-1. На ДРОН-4-13 ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) отримували дифрактограми для РФА, РСА, які обробляли використовуючи PDWin, PowderCell-2.4, WinCSD. Для розрахунку та уточнення структур  $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$  дослідження проводили на монокристальному дифрактометрі Xcalibur, Atlas. Отримані Патерсонівськими чи прямими методами моделі кристалічних структур уточнювали програмою SHELX-97. Масив даних для  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  отримували на дифрактометрі CrysAlis CCD; обробляли CrysAlis RED; розшифровували та уточнювали структуру з допомогою SHELXS-97; структури зображали з допомогою DIAMOND. Представлені методики дослідження типу провідності, коефіцієнту термо-е.р.с., питомої електропровідності.

У *третьому розділі* представлено результати дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  і  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Представлені ізотермічні перерізи систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  при 620 К,  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К та 570 К, досліджені діаграми стану та політермічні перерізи систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ , проекції поверхонь ліквідусу систем  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  на концентраційний трикутник. Наведені результати дослідження кристалічних структур нових сполук  $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$  (метод монокристулу), кристалічної структури сполук  $\text{Cu}_{12-x}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_x\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$ ,  $x=1,848$  (метод порошку). Наведені результати вимірювання питомої електропровідності ( $T=300$  К), коефіцієнту термо-е.р.с., типу провідності монокристалів складів  $\text{Ag}_{90}\text{Sb}_{90}\text{Pb}_{10}\text{Se}_{190}$ ;  $\text{Ag}_{80}\text{Sb}_{80}\text{Pb}_{20}\text{Se}_{180}$ ;  $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{70}\text{Pb}_{30}\text{Se}_{170}$ ;  $\text{Ag}_{65}\text{Sb}_{65}\text{Pb}_{35}\text{Se}_{165}$ ,  $\text{Ag}_8\text{Sb}_8\text{Pb}_{92}\text{Se}_{108}$ ;  $\text{Ag}_5\text{Sb}_5\text{Pb}_{95}\text{Se}_{105}$ .

У *четвертому розділі* проведено обговорення результатів дослідження та порівняння характеру взаємодії у подібних квазіпотрійних системах

спираючись на літературні дані, а саме у системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$ . Також проаналізовані особливості кристалічної структури  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . Відмічено, що атоми Se у всіх модифікаціях вкладаються в кубічну найщільнішу упаковку ABC. Було встановлено, що НТМ- $\text{Cu}_2\text{Se}$  є спорідненою до розшифрованої в цій роботі моноклінної структури  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ . З порівняння літературних відомостей та власних результатів дослідження квазіпотрійних систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  відмічено, що досліджуваним системам не характерне утворення твердих розчинів на основі як вихідних, так і проміжних сполук. Порівнюючи купрум- та аргентумвмісні системи, відмічається різний характер триангулюючих рівноваг в  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  та відповідних аргентумвмісних, що пов'язано з різною кількістю сполук та характером їх утворення в цих системах.

Відмічається утворення фаз у системі з Cd зі структурою тетраедриду, виходячи з порівняння систем з  $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$  ( $\text{B}^{\text{II}} - \text{Cd}, \text{Pb}$ ),  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ ;  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ . Крім того, відмічається розчинність на основі  $\text{AgSbSe}_2$  в  $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{PbSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ , що пояснюється подібністю кристалічних структур  $\text{AgSbSe}_2$  та  $\text{PbSe}$ . На думку автора, знання температур моно- і нонваріантних процесів на проекції поверхні ліквідусу спростить технологію отримання монокристалів сполук в даних системах для проведення подальших досліджень.

**Висновки** повністю відображають отримані результати проведених досліджень, які достатньо висвітлені у 17 роботах, в тому числі 6 статтях в національних та 1 статті у закордонному фаховому журналі, що входить до наукометричної бази даних Scopus, 10 тезах доповідей на наукових конференціях. Зміст автореферату в повній мірі відображає зміст дисертаційної роботи. У авторефераті висвітлені усі нові наукові положення та відображений основний масив отриманих автором експериментальних результатів.

Водночас до дисертаційної роботи Остап'юка Тараса Анатолійовича виникли певні **зауваження**, а саме:

1. В актуальності роботи вказується необхідність пошуку перспективних сполук з високоефективними термоелектричними властивостями, щоб замінити традиційні термоелектричні матеріали на основі токсичного Pb. В пункті 6 Висновку ж говориться про максимальне значення термоелектричної добротності, отримане саме для  $\text{PbSe}$  ( $ZT = 0,42$ ). Залишається незрозумілим, чи вдалося дослідникам покращити характеристики вже відомого плюмбум селеніду.
2. Недостатньо обґрунтованим є вибір температур відпалу систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Cd}(\text{Pb})\text{Se} - \text{As}(\text{Sb})_2\text{Se}_3$  при 620 К,  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  при 620 К та 570 К.
3. Чи уточнювався елементний склад монокристалів  $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ , наприклад, методом EDAX аналізу?

4. Не зовсім зрозуміло, як обиралися склади  $\text{Cu}_{10,302}\text{Zn}(\text{Cd},\text{Fe},\text{Co},\text{Ni})_{1,848}\text{As}(\text{Sb})_4\text{S}(\text{Se})_{13}$  для дослідження структур сполук методом порошку. Спершу потрібно було б навести результати дослідження для  $\text{Cu}_{10,26}\text{Mn}_{1,92}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{10,32}\text{Co}_{1,8}\text{As}_4\text{S}_{13}$ , отримані методом монокристалу, а потім методом порошку для інших.
5. Інформацію про структуру  $\text{Cu}_2\text{Se}$  [154], яка використовується в обговоренні і вперше там подається потрібно було б навести раніше в літературному огляді.
6. На схемах Вееля для систем  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{GeSe}_2 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  (рис. 3.10),  $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$  (рис. 3.4) в загальному, нонваріантні процеси розміщені не за зниженням температур їх перебігу.
7. Присутні помилки друку, невдалі вирази. Наприклад, на ст. 16 літературного огляду говориться, що ступінь окиснення +2 не характерна для  $\text{PbSe}$ , хоча з подальшої інформації зрозуміло, що мова йшла про +4 («...і халькогеніди типу  $\text{PbX}_2$  не утворюються»). На рис. 1.2б відсутні позначення полів на діаграмі стану. В обговоренні на ст. 136, 137 одне і те ж речення повторюється двічі і т.д.

Вказані зауваження не стосуються основних положень і не зменшують наукову і практичну цінність дисертаційної роботи здобувача.

**Загальний висновок по дисертаційній роботі.** Дисертаційна робота 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» є завершеною науковою працею, зміст дисертації відповідає визначеній темі та поставленим завданням.

В авторефераті розкрито основні наукові положення дисертаційної роботи, показано їхню апробацію, публікації та практичне значення. Зміст автореферату ідентичний основним положенням і висновкам дисертаційного дослідження. Опубліковані автором праці та автореферат повною мірою відображають основні положення дисертаційної роботи.

Напрямок дисертаційного дослідження відповідає профілю спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія. Враховуючи актуальність, високий дослідницький рівень, ступінь обґрунтованості наукових положень, практичну значимість результатів, їхню достовірність та наукову новизну, повноту викладу в опублікованих працях, вважаю, що представлена дисертаційна робота відповідає вимогам пунктів 9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановами Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013 р зі змінами, внесеними постановами Кабінету Міністрів України

№656 від 19 серпня 2015 р, №1159 від 30 грудня 2015 р та 567 від 27 липня 2016 р щодо кандидатських дисертацій, а її автор – Остап'юк Тарас Анатолійович – заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент:  
кандидат хімічних наук  
провідний науковий співробітник  
кафедри неорганічної хімії  
Львівського національного університету  
імені Івана Франка

Белан Богдана Дмитрівна

Підпис провідного наукового співробітника кафедри неорганічної хімії  
Львівського національного університету імені Івана Франка Белан Богдани  
Дмитрівни засвідчую:

Вчений секретар Львівського національного університету імені Івана Франка

Грабовецька Ольга Сергіївна

