

## ВІДГУК

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

Дисертаційна робота Олени Сергіївни Климович присвячена вивченню взаємодії у квазіпотрійних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$  з метою дослідження структури проміжних фаз, визначення областей склоутворення, дослідження фізико-хімічних, оптичних та нелінійно-оптичних властивості стекол, що утворюються у даних системах. Складні халькогеніди, що утворюються в системах  $\text{Ge}(\text{Sn})-\text{As}-\text{Se}$ , відіграють важливу роль в області нелінійної оптики, оптоелектроніки та ІЧ-приладобудування завдяки великій прозорості в ІЧ-частині спектру (до 13 мкм для селенідів). Можливості виготовлення оптичних волокон з високим критерієм добротності. Крім того, з халькогенідних стекол виготовляють іон-селективні мембрани для визначення  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  та  $\text{Fe}^{3+}$ . Додаток  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}$  до стекол  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  може підвищити їх провідність, що зробить їх цікавими для подальших досліджень в цьому напрямку. Вищенаведене обумовлює високий інтерес до квазіпотрійних систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  та необхідність їх дослідження як у стабільному, так і метастабільному станах. Такі дослідження дозволять встановити температуру ліквідусу в цих системах, хід фазових рівноваг, окреслити межі областей склування і границі можливих змін складів стекол, а отже, змін їх хімічних, фізико-хімічних та фізичних параметрів, що дає можливість отримувати матеріали з передбачуваними характеристиками. Саме тому дисертаційна робота Олени Сергіївни Климович є **актуальною** і має як **фундаментальне**, так і **прикладне значення**.

Дисертаційна робота Климович О.С. виконана у рамках наукового напрямку кафедри хімії та технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки у відповідності до наукових програм Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетних тем: «Гетерогенні рівноваги складних халькогенідних систем: синтез, технологія монокристалів, стекол, 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 указаних тем здобувач проводила експериментальні дослідження.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у тому, що дисертантка вперше побудувала 4 ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  при 513 K, 6 діаграм стану квазіподвійних систем, 11 політермічних перерізів систем  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ , проекції поверхонь ліквідусу 3-х систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  на концентраційний трикутник, координати нонваріантних точок і характер моно- і нонваріантних процесів, що відбуваються у досліджуваних системах. Вперше встановлено існування тетрарної сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  та досліджено кристалічну структуру сполук  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  методом порошку. Вперше встановлені області склоутворення у системах  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  при загартуванні від 1073 K та визначені характеристичні температури отриманих склоподібних зразків, їх мікротвердість, досліджені оптичні властивості (спектральний розподіл коефіцієнта поглинання, температурна залежність коефіцієнта поглинання) та нелінійно-оптичні властивості стекл (температурна залежність генерації третьої гармоніки) системи  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ .

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані автором результати досліджень ізотермічних, політермічних перерізів, проекцій поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем доповнять довідникову базу в області неорганічної хімії та матеріалознавства, а також є важливою інформацією для прогнозування характеру взаємодії у системах аналогічного типу. Інформація про кристалічні структури сполук доповнить бази даних та може бути використана при проведенні кристалохімічних досліджень споріднених систем, обговоренні і систематизації отриманих результатів, що розширить знання в області неорганічної хімії та напівпровідникового матеріалознавства. Знання діаграм стану досліджених квазібінарних систем та проекцій поверхонь ліквідусу квазіпотрійних систем дозволить обрати оптимальну методику отримання монокристалічних зразків (знизити температуру початку кристалізації монокристалів бінарних чи тернарних сполук) та стекл, зокрема, знизити температуру їх гарту. Зразки системи  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$  у склоподібному стані можна використовувати як перспективні матеріали для генерації третьої гармоніки та досліджень нелінійно-оптичних властивостей.

**Достовірність** отриманих результатів забезпечується використанням у роботі сучасних фізико-хімічних методів аналізу: диференційний термічний, рентгенофазовий, рентгеноструктурний та мікроструктурний аналізи, вимірювання мікротвердості, спектрів поглинання та сигналу ГТГ, а також адекватною обробкою отриманих даних.

**Обґрунтованість** наукових положень та висновків дисертації базується на достатньо великому об'ємі експериментальних даних, їх всебічному аналізі в рамках сучасних підходів та наукових положень.

**Оцінка змісту дисертації.** Дисертаційна робота 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** обґрунтована *актуальність теми, сформульована мета і задачі дослідження*, зазначена наукова новизна та практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** роботи представлені і детально проаналізовані літературні відомості про характер взаємодії та склоутворення у подвійних  $\text{Cu}(\text{Ag})\text{-Se}$ ,  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{-Se}$ ,  $\text{As-Se}$  та квазіподвійних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-As}_2\text{Se}_3$ , кристалографічні характеристики сполук, що в них утворюються. Наведено відомості про взаємодію у раніше досліджених квазіпотрійних системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{X-Ge}(\text{Sn})\text{X}_2\text{-As}_2\text{X}_3$ , де  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ , та зроблено огляд літератури щодо нелінійно-оптичних властивостей халькогенідних стекол. Узагальнюючи літературні дані, дисертантка зробила обґрунтовані висновки щодо детального дослідження систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$  у стабільному та метастабільному станах.

У **другому розділі** подано характеристики вихідних речовин, методики синтезу та експериментальних досліджень, використаних при виконання роботи. Зокрема, дисертантка використовувала сучасні методи фізико-хімічного аналізу: диференційний термічний (ДТА), рентгенофазовий (РФА), рентгеноструктурний (РСА) та мікроструктурний аналізи, вимірювання мікротвердості, спектрів поглинання та сигналу ГТГ. Наведено використання комплексу програм (PDWin 2.0, POWDER CELL-2.4, WinCSD) для обробки отриманих даних РФА та РСА, методики та режими оптичних та нелінійно-оптичних досліджень.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження квазіпотрійних систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$  у стабільному та метастабільному станах. Побудовано ізотермічні перерізи 4-х квазіпотрійних систем при 513 К. За даними ДТА, РФА, МСА побудовані 6 діаграм стану квазіподвійних систем, 11 політермічних перерізів систем  $\text{Cu}_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$ , проєкції поверхонь ліквідусу 3-х систем  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$  на концентраційний трикутник. Встановлені координати нонваріантних точок і характер моно- і нонваріантних процесів, що відбуваються у досліджуваних системах.

Вперше встановлено існування тетрарної сполуки  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  та досліджено кристалічну структуру сполук  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  та  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  методом порошку. Вперше встановлені області склоутворення в системах  $\text{Cu}_2\text{Se-Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$  та  $\text{Ag}_2\text{Se-SnSe}_2\text{-As}_2\text{Se}_3$  при загартуванні від 1073 К та визначені характеристичні температури отриманих склоподібних зразків, їх мікротвердість, досліджені оптичні властивості (спектральний розподіл

коефіцієнта поглинання, температурна залежність коефіцієнта поглинання) та нелінійно-оптичні властивості стекл (температурна залежність генерації третьої гармоніки) системи  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{As}_2\text{Se}_3$ .

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 відмінності взаємодії у системах за участю селенідів купруму та аргентуму, що пояснено різною кількістю та характером утворення тернарних сполук у квазіподвійних системах. Проведено аналіз кристалічної структури сполук  $\text{AgAs}_3\text{Se}_5$  та  $\text{Ag}_2\text{SnAs}_6\text{Se}_{12}$  та їх близьку спорідненість з кристалічною структурою  $\text{AgAsSe}_2$ .

Обґрунтовано відмінності у склоутворенні у германійвмісних та станумвмісних системах. Зокрема, висока здатність германійвмісних сплавів до склоутворення на відміну від станумвмісних, що мають підвищену схильність до кристалізації, пояснюється збільшенням металізації зв'язку при переході від Ge до Sn.

**Висновки** роботи повністю відображають отримані результати проведених досліджень, котрі достатньо вичерпно висвітлені у 16 наукових працях, а саме: 7 статей, дві з яких індексуються у наукометричних базах даних та 9 тез доповідей на наукових конференціях різних рівнів.

Зміст автореферату у повній мірі відображає зміст дисертаційної роботи. У авторефераті відображені усі нові наукові положення та висвітлений основний масив отриманих експериментальних результатів.

Водночас до дисертаційної роботи Климович О.С. виникли певні зауваження:

1. Викликає запитання розділ 1.3.2, в якому описано системи  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{S}-\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2-\text{As}_2\text{S}_3$ , адже сульфурвмісні системи не є об'єктом даного дослідження.
2. У розділі 2.2.4. Вимірювання мікротвердості. некоректно приведена розмірність діагоналі відбитку пірамідки (або  $d = d' \cdot 0,315 \cdot 10^{-3}$  мм, або  $d = d' \cdot 0,315 \cdot 10^{-6}$  м).
3. На рисунках 3.8, 3.17, 3.26 (ізотермічні перерізи відповідних квазіпотрійних систем при 513 К) доцільно було би вказати склади відповідних одно-, дво- і трифазних полів (інформативність цих рисунків була б вищою).
4. У розділі 3.6.1 є посилання на вигляд диференційних кривих нагрівання у додатку Б, але там вони відсутні.
5. На рис.3.44 відсутня вертикальна вісь з масштабом ГТГ, хоч підпис до неї присутній. Рис. 4.7 розділений на дві сторінки, що погіршує його інформативність і суперечить правилам оформлення.

6. Неясно, що автор розуміє під «дещо гіршими термічними характеристиками стекол» (с.117).
7. В роботі зустрічаються окремі описки, невдалі вирази («вакуумний синтез», «характер фізико-хімічних взаємодій» тощо), однак їх кількість незначна.

Наведені зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів, не мають принципового характеру і не зменшують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи здобувача.

**Загальний висновок по дисертаційній роботі.** Вважаю, що дисертаційна робота Олени Сергіївни Климович «Фазові рівноваги та склоутворення у системах  $\text{Cu}(\text{Ag})_2\text{Se} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2 - \text{As}_2\text{Se}_3$ » є **завершеною науковою працею**, відповідає спеціальності 02.00.01 – неорганічна хімія. За актуальністю, науковою новизною, теоретичним і практичним значенням, обґрунтованістю й достовірністю висновків, а також оформленням дисертація відповідає вимогам *пунктів* 9, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року 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 заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент,  
доцент кафедри неорганічної хімії  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»  
кандидат хімічних наук, доцент

Кохан О.П.

Підпис к.х.н., доцента Кохана О.П. засвідчую:

Вчений секретар  
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»  
кандидат технічних наук, доцент



Мельник О.О.