

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Марчука Олега Васильовича «Халькогеніди $p(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})$, $d(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$ та $f(\text{PЗМ})$ елементів: взаємодія, структура, властивості», поданої на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Пріоритетним завданням сучасного неорганічного матеріалознавства є пошук нових функціональних матеріалів для потреб електронної техніки з комплексом необхідних фізико-хімічних, електрофізичних та механічних властивостей. Завдяки своїм унікальним властивостям халькогенідні матеріали набули широкого практичного використання в напівпровідниковій техніці, зокрема опто-електроніці, електротехніці, ядерній енергетиці, енергозберігаючих технологіях (хімічні джерела струму, фотовольтаїка, термоелектрика), які забезпечують енергетичну незалежність України. Для покращення електрофізичних та експлуатаційних характеристик халькогенідних робочих елементів перспективним є розширення композиційного складу нових речовин шляхом включення до складу d (перехідних)- та f (PЗМ) металів, які сприяють збільшенню міцності, пластичності, корозійної стійкості. Поєднання в одному матеріалі халькогенідів p -металів IV групи (класичні напівпровідникові матеріали), d -металів (широко використовуються в якості конструкційних матеріалів хімічних джерел струму та термоелектриків) та f -метали (характеризуються специфічними тепловими, електричними, магнітними властивостями) значно розширює можливість отримати надсучасних матеріалів з надзвичайно цікавими функціональними властивостями.

Розширенню кола нових матеріалів сприяють наукові роботи щодо дослідження тернарних, тетрарних та більш складних халькогенідів. Вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у системах $\{\text{R}_2\text{S}_3\} - \{\text{CoS}, \text{NiS}\} - \{\text{SiS}_2, \text{GeS}_2, \text{SnS}_2\}$, $\{\text{R}_2\text{S}_3, \text{R}_2\text{Se}_3\} - \{\text{PbS}, \text{PbSe}\} - \{\text{SiS}_2, \text{SiSe}_2, \text{GeS}_2, \text{GeSe}_2, \text{SnS}_2\}$ і $\{\text{R}_2\text{S}_3, \text{R}_2\text{Se}_3\} - \{\text{R}'_2\text{S}_3, \text{R}'_2\text{Se}_3\} - \{\text{GeS}_2, \text{GeSe}_2\}$ ($\text{R}, \text{R}' - \text{PЗМ}$) та споріднених дозволяє визначити склад проміжних сполук, концентраційні інтервали існування твердих розчинів на їх основі, дослідження кристалічних характеристик сприяє встановленню взаємозв'язку між кристалічною структурою, природою хімічного зв'язку та їх електро-фізичними, оптичними властивостями. Такі наукові дослідження утворюють теоретичні основи щодо цілеспрямованого вибору раціональних складів для одержання нових матеріалів з передбачуваними властивостями для практичного застосування. Все це вказує на те, що дисертаційна робота Марчука Олега Васильовича є **актуальною**, має вагоме як **теоретичне**, так і **практичне** значення.

Актуальність дисертаційної роботи Марчука О.В. засвідчує те, що вона виконана в рамках наукових напрямків кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки у відповідності з державними науково-технічними програмами Міністерства освіти і науки України в рамках держбюджетних тем: «Нові тетрарні халькогенідні речовини: синтез, фазові рівноваги, технологія монокристалів, властивості та застосування», номер

держреєстрації 0100U000241, (2009 - 2011 pp.); «Нові халькогеніди рідкісноземельних металів: синтез, структура та властивості», номер держреєстрації 01130000335 (2013-2015 pp.); «Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості», номер держреєстрації 0117U002303 (2017-2019 pp.); «Синтез, структура та властивості нових тетрарних халькогенідів для термо- та оптоелектроніки», номер держреєстрації 0119U001192 (2019-2021 pp.); «Оптико-спектральні властивості РЗМ-вмісних халькогенідів», номер держреєстрації 0122U000944 (2022-2024 pp.).

Метою дисертаційного дослідження Марчука О.В. було встановлення фізико-хімічних закономірностей взаємодії компонентів, особливостей кристалічних структур та властивостей халькогенідів $p(\text{Si, Ge, Sn, Pb})$, $d(\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ і $f(\text{РЗМ})$ елементів за результатами власних досліджень та на основі критично проаналізованих літературних даних.

Дисертаційна робота на тему «Халькогеніди $p(\text{Si, Ge, Sn, Pb})$, $d(\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ та $f(\text{РЗМ})$ елементів: взаємодія, структура, властивості» складається із анотації українською та англійською мовами, вступу, восьми розділів (наведено аналіз літературних даних, методики експериментального дослідження, представлено результатів теоретичних і експериментальних досліджень та їх обговорення), висновків, переліку використаних літературних джерел та додатків, викладена на 581 сторінках (з них 381 сторінки основного тексту), містить 398 рисунків (73 рисунки у додатках), 500 таблиць (405 таблиць у додатках), 11 додатків. Список використаних джерел складається із 300 найменування.

У *вступі* обґрунтовано актуальності теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, обґрунтовано зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, надано відомості про їхню апробацію та публікацію результатів дисертації.

У *першому розділі* роботи проаналізовано фазові рівноваги у подвійних системах p -, $d(\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ -, $f(\text{РЗМ})$ -метал – халькогени, квазібінарних системах $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{R} - \text{РЗМ}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se}$), $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX}$ ($\text{R} - \text{РЗМ}$, $\text{X} - \text{S, Se}$), $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{MnX}$ ($\text{R} - \text{РЗМ}$, $\text{X} - \text{S, Se}$), $\text{Pb}(\text{Mn})\text{X} - \text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{R}'_2\text{X}_3$ ($\text{R, R}' - \text{РЗМ}$, $\text{X} - \text{S, Se}$), квазітернарних системах $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{MeS} - \text{D}^{\text{IV}}\text{S}_2$ ($\text{R} - \text{РЗМ}$; $\text{Me} - \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$), вказано на спільні риси та відмінності фазоутворення у них. Дано ґрунтовний аналіз кристалохімічних властивостей проміжних бінарних, тернарних та тетрарних сполук, звернуто увагу на значну різноманітність кристалічних структур. Спираючись на відмінності електронної будови атомів p -, d -, f -металів автором, їх кристалічну структуру спрогнозовано можливість утворення у квазіпотрійних системах твердих розчинів на їх основі, а також на існування висока ймовірність утворення нових складних сполук.

Другий розділ присвячено огляду способів синтезу сплавів та монокристалів тернарних та тетрарних сполук, твердих розчинів на їх основі, експериментальних

методів досліджень, які були використані при виконанні дисертаційної роботи. Синтез сплавів досліджуваних систем здійснювались прямим одно- та двохтемпературним методами у вакуумованих кварцових ампулах з наступною гомогенізацією. Для синтезу брали елементарні компоненти високого ступеня чистоти (0,995 і вище масової частки основного компонента), а також проводилась додаткова очистка халькогенів. Фазовий склад зразків, побудова ізотермічних перерізів встановлювали за допомогою рентгенофазового аналізу; визначення кристалічної структури халькогенідів здійснювали рентгеноструктурним аналізом (методи порошку та монокристала); встановлення валентного стану атомів та їх координаційного оточення базувалось на методах квантово-хімічного моделювання; підтвердження структурної досконалості матеріалів здійснювали метод Раманівської спектроскопії; для вивчення електрофізичних властивостей проведено вимірювання температурних залежностей магнітної сприйнятливості та намагніченості. Дослідження походились на сучасних експериментальних установках з використанням сучасних програмних комплексів, а саме: печі типу СШОЛ – 0.1,6/12-МЗ-У4-2 (ТУ 16.531.437-80) із системою регулювання і підтримки температури; дифрактометрах DRON 3М, DRON 4-13 (CuK α - випромінювання, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція у кожній точці 4 с) та монокристальний дифрактометр КМ-4, обладнаний камерою CCD (MoK α -випромінювання, графітовий монохроматор); Раманівські спектри отримували на спектрофотометрі T64000 Jobin Yvon; вимірювання магнітної сприйнятливості та намагніченості халькогенідів проводили на магнетометрі Quantum Design MPMS5 SQUID; для встановлення фазового складу програмний комплекс POWDER CELL, для дослідження кристалічних структур сполук залучено програмно-розрахункові комплекси – WinCSD (методом Рітвельда), SHELXS-97, PLATON, візуалізація кристалічної структури здійснювалася за допомогою пакету програм DIAMOND та VESTA. Все це засвідчує високу **достовірність** одержаних результатів.

У **третьому розділі** наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у двадцяти семи квазіпотрійних системах: $R_2S_3 - CoS - SiS_2$ (R – Y, La, Sm, Tb, Ho, Er), $R_2S_3 - NiS - SiS_2$ (R – Tb, Ho), $R_2S_3 - CoS - GeS_2$ (R – Y, Pr, Ho, Er), $R_2S_3 - NiS - GeS_2$ (R – Y, La, Pr, Er), $R_2S_3 - CoS - SnS_2$ (R – Y, La, Pr, Sm, Tb) і $R_2S_3 - NiS - SnS_2$ (R – Y, La, Pr, Sm, Tb, Ho), що дало можливість побудувати ізотермічні перерізи при 770 К. Для всіх досліджуваних споріднених системах при співвідношенні вихідних компонентів 3 : 1 : 2 утворюються тетрарні сполуки складу $R_6MeSi_2(Ge_2,Sn_2)S_{14}$ ($R_3Me_{0,5}Si(Ge,Sn)S_7$) (Me – Mn, Fe, Co, Ni). Для 92 тетрарних сульфідних сполук рентгенівськими методами монокристала та порошку вивчено кристалічну структуру. Показано, що кристалічна структура синтезованих тетрарних сульфідів належить до структурного типу $La_3Mn_{0,5}SiS_7$ (СП *hP*24, ПГ *P*6₃). Вивчення магнітних властивостей показало, що сполуки типу $R_6MeSi_2(Ge_2,Sn_2)S_{14}$ відносяться до парамагнетикам Кюри-Вейса.

Четвертий розділ присвячений вивченню фазових рівноваг у квазітернарних системах на основі халькогенідів R_2X_3 , PbX і $D^{IV}X_2$ (R – РЗМ; D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se), побудові відповідних ізотермічних перерізів при 770 К, проведенню кристалохімічного аналізу складних халькогенідних сполук, що в них утворюються. Встановлено формування твердих розчинів $Pr_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 - 0,78$), $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0 - 1$), $Sm_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0 - 1$) і $Gd_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x = 0,5 - 0,9$). Проміжні тетраїрні сполуки типу $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ кристалізуються в структурних типах: $La_2PbSi_2S_8$ (СП *hR78*; ПГ *R-3c*), $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (СП *hP23,173*; ПГ *P6_3*), $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП *oP40,26*; ПГ *Pmc2_1*). Сполуки $R_2PbSi_2S(Se)_8$ (R – Ce, Pr і Sm) проявляють сильно залежну від температури парамагнітну поведінку, сполуки $La_2PbSi_2S(Se)_8$ є слабкими діамагнетиками

У **п'ятому розділі** представлено результати фізико-хімічних досліджень сплавів систем квазітернарних систем на основі халькогенідів R_2S_3 , R'_2S_3 , R''_2S_3 , PbS і SiS_2 (R , R' , R'' – РЗМ). Вивчено кристалічну структуру 20 халькогенідних сполук $LaRPbSi_2S_8$ (R – Ce, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er), $CeRPbSi_2S_8$ (R – Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er), $PrRPbSi_2S_8$ (R – Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er), 8 складів твердих розчинів $La_{1,2}Tb_{0,4}Er_{0,4}PbSi_2S_8$, $La_{0,9}Tb_{0,2}Er_{0,9}PbSi_2S_8$, $La_{0,67}Tb_{0,67}Er_{0,67}PbSi_2S_8$, $La_{0,6}Tb_{1,2}Er_{0,2}PbSi_2S_8$, $La_{0,2}Tb_{0,9}Er_{0,9}PbSi_2S_8$, $LaSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi_2S_8$, $CeSm_{0,75}Er_{0,25}PbSi_2S_8$ і $PrSm_{0,25}Er_{0,75}PbSi_2S_8$, які кристалізуються у структурному типі $La_2PbSi_2S_8$ (СП *hR78*; ПГ *R-3c*). Вивчення магнітних властивостей показало, що сполуки типу $LaRPbSi_2S_8$ відносяться до типових парамагнетиків.

У **шостому розділі** наведені результати досліджень фазових рівноваг у системах на основі халькогенідів R_2Se_3 , R'_2Se_3 , $SiSe_2$ і $SiSe$ (R , R' – РЗМ). Рентгенівським методом порошку вивчено кристалічну структуру 2-х селенідів кристалохімічного складу $Y_{1,5}La_{1,5}Si_{1,75}Se_7$ та $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si_{1,75}Se_7$, які належать до структурного типу $Pr_3Si_{1,25}Se_7$ (СП *hP23*; ПГ *P6_3*). Квантово-хімічне моделювання просторової будови показало існування у їх структурі атомів силіцію із двома валентними станами (II і IV).

Сьомий розділ присвячений аналізу взаємодії у системах на основі халькогенідів R_2X_3 , R'_2X_3 і GeX_2 (R , R' – РЗМ; X – S, Se), які характеризуються утворенням граничних твердих розчинів $La_{4-4x}R'_xGe_3S_{12}$ на основі сполуки $La_4Ge_3S_{12}$ (СП *hR38,161*; ПГ *R3c*) шляхом заміщення атомів лантану атомами з меншим радіусом – тербію, диспрозію, ітрію, гольмію та ербію (система $Y_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$). Система $Er_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$ та споріднені до неї характеризуються утворенням тетраїрних сульфідів кристалохімічних складів $Er_{2,34}R_{0,66}Ge_{1,25}S_7$ (R – La, Ce, Pr), кристалічні структури яких належать до структурного типу $Dy_3Ge_{1,25}S_7$ (СП *hP23*; ПГ *P6_3*). У споріднених селеновмісних системах утворення проміжних тетраїрних сполук не зафіксовано.

У **восьмому розділі** наведено обговорення результатів експерименту, дано порівняння досліджених багатокомпонентних систем між собою та із спорідненими, розглянуто закономірності кристалічної та електронної структури складних халькогенідів *p*-, *d*-, *f*(*PЗМ*)- металів, встановлено зміну типу хімічного зв'язку.

Відмінність електронної будови та природи елементарних компонентів при їх поєднанні супроводжується утворенням складних халькогенідів, кристалічна будова яких належить до різних структурних типів. Кристалічна структура бінарних та тернарних РЗМ-вмісних сульфідів належить до восьми структурних типів: α -La₂S₃ (СП *oP*20,72; ПГ *Pnma*), Ho₂S₃ (СП *mP*30,11; ПГ *P2₁/m*), Tb₄Si₃S₁₂ (СП *mP*76; ПГ *P2₁/c*), La₄Ge₃S₁₂ (СП *hR*38,161; ПГ *R3c*), Ce₆Si₄S₁₇ (СП *aP*54; ПГ *P-1*), Dy₃Ge_{1,25}S₇ (СП *hP*24; ПГ *P6₃*), La₂SnS₅ (СП *oP*16,55; ПГ *Pbam*) і Th₃P₄ (СП *cI*28,220; ПГ *I43d*). Показано, що значне локальне спотворення тетраєдрів [SiS₄], [GeS₄] і [SnS₄], які утворюють аніонну групу у досліджуваних сполуках, дозволяє створювати на основі досліджуваних сполук перспективні для практичного використання нелінійно-оптичні матеріали.

Представлені **загальні висновки** відображають новизну одержаних результатів та перспективи їх практичного використання.

Наукова новизна і достовірність результатів дисертаційної роботи Марчука О.В. обґрунтовані чисельними експериментальними даними, одержаними за допомогою сучасних фізико-хімічних, кристалохімічних методів, новітнього устаткування та програмних комплексів. Серед основних результатів роботи, які визначають її **новизну**, можна відмітити:

- Вперше вивчено характер фазових рівноваг та побудовано ізотермічні перетини при 770 К діаграм стану в повному концентраційному інтервалі 55 квазіпотрійних систем {R₂S₃} – {CoS, NiS} – {SiS₂, GeS₂, SnS₂}, {R₂S₃, R₂Se₃} – {PbS, PbSe} – {SiS₂, SiSe₂, GeS₂, GeSe₂, SnS₂} і {R₂S₃, R₂Se₃} – {R'₂S₃, R'₂Se₃} – {GeS₂, GeSe₂} (R, R' – РЗМ) та споріднених.
- Вперше рентгенівськими методами монокристала та порошку вивчено та проаналізовано кристалічну структуру 143складних тернарних та тетрарних халькогенідів *p*-, *d*-, *f*(РЗМ)-металів.
- Вперше встановлено, що:
Квазіпотрійні системи R₂S₃ – MeS – SiS₂, R₂S₃ – MeS – GeS₂ і R₂S₃ – MeS – SnS₂ (R – РЗМ; Me – Co, Ni) характеризуються утворенням тетрарних сполук кристалохімічного складу R₃Me_{0,5}SiS₇, R₃Me_{0,5}GeS₇ і R₃Me_{0,5}SnS₇, кристалічна структура яких належить до структурного типу La₃Mn_{0,5}SiS₇ (ПГ *P6₃*). Вирішальну роль у формуванні цих сполук є стабільність катіонних полієдрів, які утворені атоми РЗМ та сульфуру.

У системах R₂S(Se)₃ – PbS(Se) – SiS(Se)₂ за температури 770 К утворюються сполуки R₂PbSi₂S(Se)₈ (R – La, Ce, Pr, Nd; структурний тип La₂PbSi₂S₈; ПГ *R-3c*), які є стабільними за умови, якщо у формуванні їх структури переважаючу роль відіграють катіонні полієдри [SiS₄] та [SiSe₄].

Системи R₂S₃ – PbS – GeS₂ і R₂Se₃ – PbSe – GeSe₂ представляють собою квазітернарні перерізи відповідних почетверних систем R – Pb – Ge – S і R – Pb – Ge – Se. Селенідні системи характеризуються утворенням тетрарних селенідів кристалохімічних складів R_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se₇, кристалічна структура яких належить

до структурного типу $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ (ПГ $P6_3$). Дані сполуки є стабільними за умови, якщо у формуванні їх структури переважаючу роль беруть участь катіонні октаедри $[PbSe_6]$ та тетраедри $[GeSe_4]$.

Системи $R_2S_3 - PbS - SnS_2$ представляють собою квазібінарні перерізи у концентраційних тетраедрах $R - Pb - Sn - S$. У цих системах за температури 770 К встановлено існування тетрарних сполук $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$ ($R - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Er$ і Tm ; структурний тип $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$; ПГ $Pmc2_1$), які є стабільними за умови, якщо у формуванні їх структури переважаючу роль відіграють октаедри $[PbS_6]$ та $[SnS_6]$.

У квазіпотрійних системах на основі тернарних сполук $R_4Si_3S_{12} - R'_4Si_3S_{12} - Pb_2Si_4S_8$ зафіксовано формування неперервних рядів твердих розчинів $La_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($x = 0 - 2,0$; $R' = Ce, Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$), $Ce_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($x = 0 - 2,0$; $R' = Pr, Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$) і $Pr_{2-x}R'_xPbSi_2S_8$ ($x = 0 - 2,0$; $R' = Sm, Tb, Dy, Y, Ho, Er$). У квазіпотрійній системі на основі тетрарних сполук $La_2PbSi_2S_8 - Tb_2PbSi_2S_8 - Er_2PbSi_2S_8$ утворюються неперервні ряди твердих розчинів. Усі тверді розчини утворюються за механізмом заміщення, а їх кристалічна структура належить до структурного типу $La_2PbSi_2S_8$ (ПГ $R-3c$).

У системах $YLaSe_3 - SiSe_2 - SiSe$ та $YPrSe_3 - SiSe_2 - SiSe$, які є квазіпотрійними перерізами почетверних систем $Y-La-Si-Se$ та $Y-Pr-Si-Se$ встановлено утворення селенідів кристалохімічних складів $Y_{1,5}La_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$ і $Y_{1,5}Pr_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$.

У квазіпотрійних системах $Er_2S_3 - R_2S_3 - GeS_2$ ($R - La, Ce, Pr$) за температури 770 К утворюються тетрарні сульфідні кристалохімічні складів $Er_{2,34}La(Ce,Pr)_{0,66}Ge_{1,25}S_7$, які кристалізуються у структурному типі $Dy_3Ge_{1,25}S_7$.

У квазіпотрійних системах $La_2S_3 - R_2S_3 - GeS_2$ ($R - Er, Ho, Y, Dy, Tb$) за температури 770 К встановлено існування граничних твердих розчинів $La_{4-4x}R_{4x}Ge_3S_{12}$ значної протяжності (до 62-75 моль.%) на основі тернарної фази $La_4Ge_3S_{12}$, які кристалізуються у власному структурному типі (ПГ $R3c$).

- Автором вперше встановлено новий структурний тип $La_2PbSi_2S_8$ (СП $hR78$, ПГ $R\bar{3}c$; $a = 0,93984(6)$ нм, $c = 2,8089(3)$ нм), який є похідним від структури $Eu_3As_2S_8$ (СП $hR78$, ПГ $R\bar{3}c$) та структурний тип $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (СП $oP40$, ПГ $Pmc2_1$), який є похідним від структури $Eu_5Sn_3S_{12}$ (СП $oP40$, ПГ $Pmc2_1$)
- Вперше у кристалічній структурі селенідів кристалохімічного складу $Y_{1,5}R_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$ ($R - La, Pr$) із використанням практичних результатів рентгеноструктурного аналізу та теоретичних квантово-хімічних розрахунків рівноважної просторової будови зарядово-стехіометричних молекулярних моделей підтверджено існування атомів силіцію у двох валентних станах (Si^{II} і Si^{IV}).
- Вперше з позиції положення другого координаційного оточення (ДКО) встановлено, що структурні особливості тетрарного сульфїду $La_2PbSi_2S_8$ вказують на перспективність використання в якості нелінійно-оптичного матеріалу. Також

цілеспрямована ізовалентна заміна La на інші РЗМ метали у структурі $\text{La}_2\text{PbSiS}_8$ розширює коло нових речовин з високими оптичними властивостями.

- Вивчення магнітних властивостей синтезованих халькогенідів показало, що їх магнітні характеристики є адитивними величинами. Сполуки $\text{R}_2\text{PbSi}_2\text{S}(\text{Se})_8$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Pr}$ і Sm) демонструють сильно залежну від температури парамагнітну поведінку, сполуки $\text{R}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{R}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{R}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ та $\text{LaRPbSi}_2\text{S}_8$, $\text{CeRPbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{PrRPbSi}_2\text{S}_8$ є парамагнетиками Кюрі-Вейса. Встановлено, єдиний сульфід $\text{LaYPbSi}_2\text{S}_8$ є діамагнетиком.

Висновки щодо *практичної значимості* виконаних досліджень є обґрунтованими. Одержані результати вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в системах $\{\text{R}_2\text{S}_3\} - \{\text{CoS}, \text{NiS}\} - \{\text{SiS}_2, \text{GeS}_2, \text{SnS}_2\}$, $\{\text{R}_2\text{S}_3, \text{R}_2\text{Se}_3\} - \{\text{PbS}, \text{PbSe}\} - \{\text{SiS}_2, \text{SiSe}_2, \text{GeS}_2, \text{GeSe}_2, \text{SnS}_2\}$ і $\{\text{R}_2\text{S}_3, \text{R}_2\text{Se}_3\} - \{\text{R}'_2\text{S}_3, \text{R}'_2\text{Se}_3\} - \{\text{GeS}_2, \text{GeSe}_2\}$ ($\text{R}, \text{R}' - \text{РЗМ}$), синтезу нових складних халькогенідних сполук та твердих розчинів на їх основі, вивчення кристалічних структур розширюють фундаментальні знання в галузі неорганічної та фізичної хімії щодо особливості взаємодії компонентів в системах на основі халькогенідів p(Si, Ge, Sn, Pb), d(Mn, Fe, Co, Ni) та f(РЗМ) елементів і слугують науковою основою для пошуку перспективних матеріалів з прогнозованими властивостями для потреб електронної техніки. Наведений у роботі аналіз фазових рівноваг у досліджуваних багатокомпонентних системах та зміни кристалохімічних параметрів проміжних складних сполук дає можливість прогнозувати характер фізико-хімічної взаємодії в багатьох інших споріднених системах, а також може бути використаний в якості довідникового матеріалу спеціалістами в галузі неорганічного матеріалознавства (результати досліджень фазових рівноваг представлені в довідниковій літературі по діаграмах стану: Tomashyk V., Feychuk P., Shcherbak L. Ternary alloys based on II – VI semiconductor compounds. London : CRC Press. 2013. 546 p.; Tomashyk V. Ternary alloys based on IV – VI and IV – VI₂ semiconductors. London : CRC Press. 2022. 382 p.; Tomashyk V. Quaternary alloys based on IV – VI and IV – VI₂ semiconductors. London : CRC Press. 2023. 532 p.; Tomashyk V. Multinary alloys based on IV – VI and IV–VI₂ semiconductors. London : CRC Press. 2024. 360 p.). Нецентросиметрична структура переважної кількості синтезованих халькогенідів дозволяє прогнозувати їх практичне використання в якості матеріалів для нелінійної оптики, магнітні характеристики окремих складів твердих розчинів – для розробки нових магнітних матеріалів на основі халькогенідів РЗМ. Кристалохімічні параметри та дифракційні масиви окремих досліджуваних складних халькогенідних сполук поповнили бази даних ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Одержані дисертантом наукові результати впроваджено в навчальний процес підготовки фахівців рівня «магістр» та «PhD докторантів» на кафедрі неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки.

Високий *теоретичний* та *практичний* рівень дисертаційної роботи засвідчує значний список наукових публікацій здобувача – опубліковано 106 наукових праць: 37 статей, 1 Патент України, 3 монографії та 41 тез доповідей на міжнародних та

всеукраїнських конференціях. До 37 статей входять публікації: 15 у наукових журналах, що індексуються міжнародними наукометричними базами Scopus та/або WoS (8 видань Q1, 1 видання Q2, 1 видання Q3 та 1 видання Q4 за класифікацією SCImago Journal Rank), 22 у наукових фахових виданнях України. Публікації автора засвідчують наукову значимість результатів дисертаційного дослідження та їх високу апробацію.

Зміст анотації достатньо повно охоплює основні положення та результати дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота написана логічно, інтерпретація експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні, оформлення відповідає існуючим вимогам, є результатом власних досліджень, не містить елементів фальсифікації, компіляції, плагіату, запозичень та цитувань без відповідного посилання на першоджерело і відповідає вимогам академічної доброчесності. Робота пройшла перевірку на плагіат з використанням програми StrikePlagiarism.

До змісту дисертаційної роботи Марчука О.В. є певні зауваження та побажання, а саме:

1. У дисертаційній роботі автор окрім традиційного наведення формул речовин, наприклад $\text{La}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$, $\text{R}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$, використовує для позначення складних сполук записи, наприклад: $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{Si}(\text{Ge})\text{S}_7(\text{Se}_7)$ (по тексту дисертації), $\text{Y}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$ (стор.76), $\text{Er}_{2,34}\text{R}_{0,66}\text{Ge}_{1,25}\text{S}_7$ (стор.270), $\text{R}_{1,32}\text{Pb}_{1,68}\text{Ge}_{1,67}\text{Se}_7$ (стор.194) та інші. Хімічна сполука повинна характеризуватися сталим цілочисельним співвідношенням атомів елементів у формулі. На мою думку, нецілочисельні значення атомів слід використовувати для представлення «фаз змінного складу», позначення кристалохімічного складу сполуки, окремих складів твердих розчинів, меж існування твердих розчинів на основі певної сполуки. Відповідно склад сполуки $\text{Li}_{0,5}\text{ZrPb}_{0,5}$ слід записати у традиційному виді LiZr_2Pb , сполуки $\text{Li}_{0,6}\text{ZrPb}_{0,4}$ у виді $\text{Li}_3\text{Zr}_5\text{Pb}_2$, сполук типу $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{GeS}_7(\text{Se}_7)$ у виді $\text{R}_6\text{MeSi}_2(\text{Ge}_2)\text{S}_{14}(\text{Se}_{14})$, сполуки $\text{Y}_3\text{Si}_{1,25}\text{S}_7$ у виді $\text{Y}_{12}\text{Si}_5\text{S}_{28}$.

2. Є певні зауваження щодо методів синтезу. Точність зважування на аналітичних терезах ВЛР-200 становить $\pm 0.00015\text{г}$ ($\pm 0.00005\text{г}$ становить середня квадратична похибка зважування). У методиці вказано, що «Температура відпалу була вибрана виходячи з температур плавлення вихідних компонентів, температур плавлення бінарних сполук та евтектик у подвійних системах, що обмежують досліджувані потрійні, температур поліморфного перетворення бінарних сполук», проте така інформація в літературному огляді відсутня. Не вказана тривалість витримки синтезованих сплавів при максимальній температурі 1420К. Чи є достатньою при синтезі сплавів температура 1420К, так як використовуються метали з більш високими температурами плавлення (наприклад Co 1768К, Ni 1728К, Si 1683К, Mn 1517К, Er 1802К, Gd 1588К). Бінарні та тернарні сполуки на їх основі також мають високі температури плавлення, наприклад Gd_4PbSe_7 1430К, Pr_2PbSe_4 1430К.

3. У бінарних системах R–X, окрім сполук R_2X_3 , утворюються бінарні сполуки складів RX, R_5X_7 , RX_2 , в системі Ni–S утворюються сполуки NiS, NiS₂. Яким чином було доведено, що системи R_2S_3 –NiS–SiS₂ (стор.75, 79, 80) є квазітернарними?

4. На основі яких досліджень було встановлено утворення твердого розчину $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}S_4$ ($x = 0 - 0,86$) у системі La_2S_3 –PbS загальних квазітернарних систем La_2S_3 –PbS–Si(Ge)S₂ (рис.4.6, стор.172, рис.4.11, стор.177)? Потребує пояснення факт утворення твердого розчину $La_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x=0-1$) (підтверджено рентгенофазовим аналізом) у системі La_2Se_3 –PbSe, що докорінно змінює взаємодію по відношенню щодо діаграми стану системи, яка представлена в Додатку Б (рис.Б.14, стор.403). Аналогічно це відноситься до утворення твердих розчинів $Sm_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x=0-0,4$) (рис.4.18, стор.183) та $Gd_{2+2/3x}Pb_{1-x}Se_4$ ($x=0,5-0,9$) (рис.4.19, стор.184).

5. Чому на ізотермічному перерізі системі Ho_2Se_3 –PbSe–GeSe₂ (рис.4.20, стор.185) відсутні чотири тернарні сполуки Ho_4GeSe_8 , Ho_2GeSe_5 , $Ho_2Ge_2Se_7$ (з конгруентним характером плавлення при 1430К, 1330К, 1270К відповідно) та $Ho_2Ge_3Se_9$ (утворюється за перитектичною реакцією при 1040К) квазібінарної системи Ho_2Se_3 –GeSe₂, які згідно рис.Б.20 (Додаток Б, стор.406) існують за температур нижчих 770К? Також відсутня область γ -твердих розчинів (до 10 мол.%) на основі бінарного GeSe₂ (рис.Б.20, Додаток Б, стор.406). Аналогічно це можна віднести і до ізотермічного перерізу квазітернарної системи Pr_2S_3 –PbS–GeS₂ (рис.4.13, стор.179), де в системі Pr_2S_3 –GeS₂ не представлена сполука $Pr_2Ge_3Se_9$, яка утворюється за перитектичною реакцією при 963К (рис.Б.19, Додаток Б, стор.406).

6. При представленні закономірностей зміни параметрів елементарних комірок a та c у структурі сполук, а також об'ємів V елементарних комірок для підтвердження на графіках з'єднані між собою перша та остання точки (рис.3.10, 3.11, стор.87 та аналогічні інші графіки). На мою думку слід було провести математичну обробку (лінійаризацію) цих даних та на підставі значень коефіцієнтів парної кореляції (r_{xy}) та середнього квадратичного відхилення (S_y) вказати на високу їх узгодженість між собою (залежність параметрів елементарної комірки від радіуса іонів R^{3+}).

7. У роботі зустрічаються певні неточності при оформленні. Присутні випадки, коли таблиці переносяться на другу сторінку, рисунок та підпис під ним також перенесені на різні сторінки; по-різному представлені поліедри, наприклад [SiS₄] та [Pb 6Se], [Ge 4Se] стор.12 (слід використовувати загальноприйнятий в кристалохімії запис [SiS₄] та [PbSe₆], [GeSe₄]; «... двох сполук $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$ (**R – Y, Ho**)» (стор.344); на стор.131 іонам Mn приписано тривалентний стан, хоча він у сполуках типу $R_3Mn_{0,5}GeS_7$ (правильно $R_6MnGe_2S_{14}$) проявляє заряд Mn^{2+} ; навіть представляти розмірність значень параметрів елементарної комірки та міжатомних відстаней (наприклад стор.154) в нм з точністю до 5-6 знаків після коми (прийнято обмежуватись 4 знаками після коми); рівноваги на ізотермічному перерізі діаграми стану системи Y_2S_3 –PbS–SiS₂ (рис.4.5) в області сполуки SiS₂ представлені штрих-пунктиром, а для системи Y_2S_3 –CoS–SiS₂ (рис.3.2) суцільною лінією; та деякі інші.

Проте вказані зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів дисертаційної роботи Марчука О.В. і не знижують її наукової цінності. Одержаний значний об'єм експериментальних даних, вагомі результати, їх інтерпретація на високому рівні дозволяє вважати дисертаційну роботу *закінченим науковим дослідженням*.

У дисертаційній роботі Марчука О.В. розв'язано важливу проблему в області фізичної хімії та неорганічного хімії, спрямованих на одержання нових функціональних матеріалів з прогнозованими властивостями для потреб електронної техніки на основі комплексного поєднання теоретичних та експериментальних методів у послідовності досліджень: «фазові рівноваги» → «кристалохімія» → «електрофізичні властивості» → «практичне використання».

Дисертаційна робота відповідає спеціальності 02.00.04 – фізична хімія.

Подана до захисту дисертаційна робота Марчука Олега Васильовича «Халькогеніди р(Si, Ge, Sn, Pb), d(Mn, Fe, Co, Ni) та f(РЗМ) елементів: взаємодія, структура, властивості» за науковим рівнем, актуальністю, новизною одержаних результатів та їх інтерпретацією, фундаментальною та практичною значимістю, ґрунтовністю висновків повністю відповідає п. 7, 8 та 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 р. №1197, вимогам Міністерства освіти та науки України до докторських дисертацій, а її автор заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія).

20.11.2024 року

Офіційний опонент:
Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри неорганічної хімії УжНУ

Барчій І.Є.

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

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



Мельник О.О.