

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

МАРЧУКА Олега Васильовича «Халькогеніди $p(\text{Si, Ge, Sn, Pb})$, $d(\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ та $f(\text{РЗМ})$ елементів: взаємодія, структура, властивості»,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Актуальність теми дисертаційної роботи

Розробка новітніх матеріалів з наперед заданим набором функціональних параметрів потребує глибокого дослідження їх структури та фізико-хімічних властивостей в залежності від складу, температури та інших параметрів і є одним із основних завдань сучасного неорганічного матеріалознавства. Це стимулює дослідників до пошуку нових потрійних та більш складних неорганічних сполук з якісно-новими властивостями. Серед великого різноманіття матеріалів особливий інтерес становлять складні халькогеніди, для яких характерна анізотропія властивостей. Такі напівпровідникові матеріали можуть знайти широке практичне використання при виготовленні акусто-, електрооптичних та нелінійнооптичних пристроїв. Присутність рідкоземельних металів (РЗМ) в складі багатокомпонентних фаз може покращити магнітні та електричні властивості матеріалів. Відомо, що отримання чистих РЗМ є складним завданням, яке потребує значних фінансових та часових ресурсів. Можливість синтезу матеріалів з одночасною присутністю декількох РЗМ є важливим фактором здешевлення технології отримання нецентросиметричних матеріалів з цікавими фізико-хімічними властивостями. Окрім того, використання складних халькогенідів є більш екологічно безпечним у порівнянні з іншими матеріалами, що містять токсичні складові. Такий підхід сприяє зменшенню негативного впливу на довкілля та розвитку раціонального природокористування. У представленій дисертаційній роботі значна увага приділена вивченню кристалічної структури сполук, оскільки електрофізичні, оптичні властивості

твердотільних матеріалів дуже чутливі до їх будови – як елементів макроструктури (кристалічної будови, типу хімічного зв'язку) так і мікроструктури (величини відхилення від стехіометрії, наявності дефектів тощо). Зазначена вище інформація необхідна як для прогнозування властивостей нових, раніше невідомих матеріалів, так і для розробки науково-обґрунтованих технологій синтезу, що забезпечують одержання зразків з відтворюваними в часі експлуатаційними властивостями. Тому тема дисертаційного дослідження Марчука О.В., яка спрямована на вивчення фізико-хімічних закономірностей взаємодії халькогенідів $p(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})$, $d(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$ та $f(\text{PЗМ})$ елементів, аналізу кристалічної структури сполук та твердих розчинів, що утворюються у системах на їхній основі, є **безумовно актуальною**, має вагоме **теоретичне і практичне** значення.

Актуальність теми підтверджується тим, що вона виконувалась на кафедрі неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки у рамках держбюджетних тем: «Нові тетрарні халькогенідні речовини: синтез, фазові рівноваги, технологія монокристалів, властивості та застосування», номер держреєстрації 0100U000241, (2009 - 2011 рр.); «Нові халькогеніди рідкісноземельних металів: синтез, структура та властивості», номер держреєстрації 01130000335 (2013-2015 рр.); «Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості», номер держреєстрації 0117U002303 (2017-2019 рр.); «Синтез, структура та властивості нових тетрарних халькогенідів для термо- та оптоелектроніки», номер держреєстрації 0119U001192 (2019-2021 рр.); «Оптико-спектральні властивості РЗМ-вмісних халькогенідів», номер держреєстрації 0122U000944 (2022-2024 рр.). Внесок Марчука О.В. у виконання цих робіт є значним.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі, їх достовірність

Сформульовані у роботі наукові положення, висновки та рекомендації обґрунтовані ретельним аналізом результатів теоретичних та експериментальних досліджень, наведених у сучасній науковій літературі. Одержані результати і висновки не суперечать сучасним уявленням фізики та фізичної хімії. Поставлене в дисертаційній роботі наукове завдання виконано повністю, інтерпретація результатів проведена на високому науковому рівні.

Наукова новизна одержаних результатів

В результаті проведення досліджень автором одержано низку нових результатів. На мою думку найважливіші з них такі:

- вивчено характер взаємодії халькогенідів шляхом побудови ізотермічних перерізів діаграм стану для 55 квазіпотрійних систем, вихідними компонентами яких є халькогеніди $p(\text{Si, Ge, Sn, Pb})$, $d(\text{Co, Ni})$ та $f(\text{РЗМ})$ елементів;

- для 143 халькогенідів визначено кристалічну структуру: проведено повні структурні уточнення на основі 45 масивів дифракційних даних від полікристалічних зразків і 98 масивів від монокристалів;

- проведено квантовохімічний розрахунок рівноважної просторової будови окремих фрагментів структури халькогенідів $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$, $\text{R}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$ ($\text{R} - \text{La, Ce, Sm, Gd, Y}$);

- встановлено магнітні характеристики низки почетвірних сполук;

- проведено систематику і кристалохімічний аналіз структур синтезованих халькогенідів.

Практична цінність отриманих результатів

Наукові положення дисертаційної роботи є суттєвим внеском у фізичну хімію халькогенідів. Практична значимість роботи полягає у наступному:

- результати проведених досліджень розширюють фундаментальні знання про взаємодію халькогенідів $p(\text{Si, Ge, Sn, Pb})$, $d(\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ та $f(\text{РЗМ})$ елементів; удосконалено методики синтезу окремих почетвірних

сполук (отримано патент “Спосіб одержання сполук халькогенідних систем”), що є цінною інформацією для синтезу однофазних зразків;

- відомості про ізотермічні перерізи досліджених квазіпотрійних систем, межі твердих розчинів і кристалічну структуру нових халькогенідів становлять довідниковий матеріал для фахівців у галузі напівпровідникового матеріалознавства;

- нецентросиметрична структура переважної кількості синтезованих халькогенідів дозволяє прогнозувати їх як матеріали для нелінійної оптики;

- магнітні характеристики окремих складів твердих розчинів можна використовувати для розробки нових магнітних матеріалів на основі халькогенідів РЗМ.

Структура дисертації класична. Робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, восьми розділів, загальних висновків, списку використаних у роботі літературних джерел та 11 додатків. Матеріал викладено на 581 сторінці, з них основного тексту – 381 сторінка. Окремо варто зазначити цінність дисертаційної роботи як наукової довідкової літератури, з огляду на наявність у ній великої кількості ілюстрацій (398) та таблиць (500). Список цитованих літературних джерел нараховує 300 найменувань. Зміст автореферату в повній мірі відображає основні положення дисертаційної роботи. Загалом, дисертаційна робота складає приємне враження, стиль написання відповідає вимогам до наукових робіт, а оформлення – затвердженим правилам.

У **вступі** автор розкриває актуальність роботи, зв'язок її з науковими темами, визначає мету і завдання, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Тут же представлено особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів роботи, короткі відомості про структуру та обсяг роботи.

У **першому розділі** проаналізовано літературні відомості щодо тематики досліджень. Автором представлено опис структурних типів сполук, що утворюються в численних подвійних та квазіподвійних

системах. Типові діаграми стану систем, у яких утворюються подвійні та потрійні халькогеніди $p(\text{Si, Ge, Sn, Pb})$, $d(\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ та $f(\text{PЗМ})$ елементів наведено у Додатку Б. Викладена інформація стосується проблематики дослідження, носить стислий та вичерпний характер. Стиль написання є чітким. Зроблено висновок, що досліджуваним подвійним та потрійним сполукам властива значна різноманітність кристалічних структур, а, отже, існує велика ймовірність утворення нових сполук та твердих розчинів.

У **другому розділі** наведено дані щодо рівня чистоти вихідних речовин, описано методики синтезу і термічної обробки зразків. В стислій формі описано методики рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу, визначення кристалічної структури методом монокристалу та порошку, обчислення з визначення та уточнення кристалічної структури, квантовохімічний розрахунок рівноважної просторової будови окремих фрагментів структури халькогенідів. Описано також методики дослідження магнітних властивостей сполук, отримання Раманівських спектрів.

У **третьому розділі** наведено результати вивчення фазових рівноваг для 27 квазіпотрійних систем $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SiS}_2$ ($\text{R} - \text{Y, La, Sm, Tb, Ho, Er}$), $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SiS}_2$ ($\text{R} - \text{Tb, Ho}$), $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{GeS}_2$ ($\text{R} - \text{Y, Pr, Ho, Er}$), $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{GeS}_2$ ($\text{R} - \text{Y, La, Pr, Er}$), $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{SnS}_2$ ($\text{R} - \text{Y, La, Pr, Sm, Tb}$) і $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{NiS} - \text{SnS}_2$ ($\text{R} - \text{Y, La, Pr, Sm, Tb, Ho}$), для яких на основі аналізу літературних даних та результатів рентгенофазового аналізу синтезованих та відпалених за температури 770 К ~450 сплавів вперше вивчено фазові рівноваги в 27 квазіпотрійних системах та побудовано діаграми стану цих систем у вигляді ізотермічних перерізів. Окрім того, синтезовано 92 почетвірні сполуки та методами монокристалу та порошку визначено їх кристалічну структуру. Встановлено, що кристалічна структура синтезованих почетвірних сульфідів належить до структурного типу $\text{La}_3\text{Mn}_{0,5}\text{SiS}_7$ (СП $hP24$, ПГ $P63$). З аналізу температурних залежностей магнітної сприйнятливості і намагніченості зроблено висновок про антиферомагнітне впорядкування у сполуках $\text{Dy}_3\text{Mn}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{Tb}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$,

$\text{Dy}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{Tm}_3\text{Fe}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{Gd}_3\text{Co}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{Gd}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{Dy}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$, $\text{Er}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$ і $\text{Tm}_3\text{Ni}_{0,5}\text{GeS}_7$.

У **четвертому розділі** вперше встановлено утворення протяжних твердих розчинів за $T = 770$ К у системах $\text{R}_2\text{X}_3 - \text{PbX}$ ($\text{X} - \text{S}, \text{Se}$). Характер фізико-хімічної взаємодії халькогенідів R_2X_3 , PbX і $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{R} - \text{PЗМ}$; $\text{D}^{\text{IV}} - \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$) вивчено шляхом побудови двадцяти ізотермічних перерізів у системах $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SiS}_2$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{La}, \text{Er}$), $\text{R}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{SiSe}_2$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{La}$), $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{GeS}_2$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}$), $\text{R}_2\text{Se}_3 - \text{PbSe} - \text{GeSe}_2$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$) і $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{PbS} - \text{SnS}_2$ ($\text{R} - \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Er}$) за температури 770 К. Встановлено, що кристалічна структура сполук R_2PbSiS_8 є похідною від структури $\text{Eu}_3\text{As}_2\text{S}_8$ (ПГ $R-3c$, СП $hR78$), а кристалічна структура сполук $\text{R}_2\text{Pb}_3\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ є похідною від структури $\text{Eu}_5\text{Sn}_3\text{S}_{12}$ (СП $oP40,26$; ПГ $Pmc21$). За результатами вимірювань магнітних властивостей почетвірних сполук зроблено висновки про приналежність їх до певних класів магнетиків.

П'ятий розділ присвячений вивченню систем на основі халькогенідів R_2S_3 , $\text{R}'_2\text{S}_3$, $\text{R}''_2\text{S}_3$, PbS і SiS_2 ($\text{R}, \text{R}', \text{R}'' - \text{PЗМ}$). Зокрема, вперше синтезовано та рентгенівськими методами порошку та монокристала вивчено кристалічну структуру 28 складних халькогенідів, які містять атоми різних PЗМ. За проведеними розрахунками координат атомів, їх теплових параметрів і міжатомних віддалей, а також їх аналізу, встановлено приналежність кристалічної структури синтезованих складних сульфідів до структурного типу $\text{La}_2\text{PbSi}_2\text{S}_8$ (СП $hR78$; ПГ $R-3c$). На основі аналізу температурних залежностей оберненої магнітної сприйнятливості халькогенідів $\text{LaR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$), $\text{CeR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$) і $\text{PrR}'\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$) встановлено, що вони є парамагнетиками.

У **шостому розділі** наведено результати вивчення взаємодії халькогенідів R_2Se_3 , $\text{R}'_2\text{Se}_3$, SiSe_2 і SiSe у потрійних системах $\text{YLaSe}_3 - \text{SiSe}_2 - \text{SiSe}$ та $\text{YPrSe}_3 - \text{SiSe}_2 - \text{SiSe}$ за температури 770 К. Здійснено квантово-хімічне моделювання структури $\text{Y}_{1,5}\text{La}_{1,5}\text{Si}_{1,75}\text{Se}_7$. Встановлено, що

результати моделювання добре узгоджуються з результатами кристалографічного розрахунку міжатомних віддалей.

У **сьомому розділі** наведено результати вивчення взаємодії компонентів у системах на основі халькогенідів R_2X_3 , R'_2X_3 і GeX_2 (R, R' – РЗМ; X – S, Se), шляхом побудови ізотермічних перерізів діаграм стану систем $Y_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$, $Y_2S_3 - Pr_2S_3 - GeS_2$, $Er_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$ та $Er_2S_3 - Pr_2S_3 - GeS_2$ за $T = 770$ К. З'ясовано, що тверді розчини $La_{4-4x}R'_xGe_3S_{12}$ утворюється шляхом заміщення атомів лантану атомами тербію, диспрозію, ітрію, гольмію та ербію з меншим радіусом. У системі $Er_2S_3 - La_2S_3 - GeS_2$ та споріднених встановлено утворення почетвірних сульфідів $Er_{2,34}R_{0,66}Ge_{1,25}S_7$ (R – La, Ce, Pr) та приналежність їх кристалічної структури до структурного типу $Dy_3Ge_{1,25}S_7$ (СП *hP23*; ПГ *P63*). У селеновмісних системах формування почетвірних сполук не встановлено.

Восьмий розділ присвячено особливостям кристалічної структури і взаємодії халькогенідів *p*-, *d*- та *f*-елементів. Зокрема, проаналізовано результати експериментальних досліджень та літературні дані про кристалічну будову та взаємодії халькогенідів у системах: $R_2S_3 - MeS - SiS_2$ (R – РЗМ; Me – Co, Ni), $R_2S_3 - MeS - GeS_2$ (R – РЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni), $R_2S_3 - MeS - SnS_2$ (R – РЗМ; Me – Fe, Co, Ni) та $R_2X_3 - PbX - D^{IV}X_2$ (D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se). Для переважної більшості халькогенідів $R_3Me_{0,5}GeS_7$ експериментально визначені величини довжин зв'язків $\delta(R-S)_1$, $\delta(R-S)_2$, $\delta(R-S)_3$ і $\delta(R-S)_4$ знаходяться в діапазоні між довжиною зв'язку $\delta(R-S)$. Величини $\delta(R-S)_5$ є близькими до сум іонних радіусів. Величини $\delta(R-S)_6$, $\delta(R-S)_7$ та $\delta(R-S)_8$ є більшими за довжину зв'язку $\delta(R-S)$, що розрахована як сума іонних радіусів. Вперше описано кристалічну структуру сполуки La_2PbSiS_8 . Зроблено висновок, що усі синтезовані халькогеніди мають нецентросиметричну кристалічну структуру, а тому є перспективними об'єктами для нелінійно-оптичних досліджень.

У **додатках** розміщено: список опублікованих робіт за темою дисертації (А) та таблиці і рисунки з експериментальними даними (Б)-(М).

Представлені **висновки** стосуються усіх етапів роботи та повною мірою відображають новизну одержаних результатів.

У тексті дисертації не виявлено ознак академічного плагіату, фабрикації та фальсифікації.

Повнота викладу основних результатів

Основні результати роботи опубліковано у **106** наукових друкованих працях, зокрема: 14 статей в наукових виданнях, що індексуються наукометричними базами даних Scopus та Web of Science (11 наукових праць з кватилів Q1, Q2), 16 статей у фахових хімічних журналах України категорії Б, розділ в монографії у закордонному виданні (індексується у Scopus), дві монографії, сім додаткових статей та 65 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних конференціях. Наукову новизну захищено патентом України.

Висновки дисертації сформульовано чітко. Основні положення дисертації та автореферату ідентичні.

Положення, наукові результати та висновки, що виносились на захист кандидатської дисертації не виносяться на захист докторської дисертації.

Дискусійні питання та зауваження щодо змісту дисертації

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

1. У Розділі 2 Методика експерименту на стор. 74 зазначено: *«Присутність чи відсутність сторонньої фази перевіряли методами рентгеноструктурного аналізу»*. Чи використовували для підтвердження складів синтезованих сполук інші методи досліджень? Зокрема, хоча б для кількох зразків варто було б здійснити вивчення морфології їхньої поверхні та визначити елементний склад методами скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної X-променевої спектроскопії. Окрім того, на думку опонента, зазначене речення більш коректно записати у такій редакції: *«Присутність чи відсутність сторонньої фази перевіряли методами рентгенофазового аналізу»*.

2. На стор. 186-187 описано технології синтезу сполук, зокрема $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$. Зазначено: «Із зразка стехіометричного складу $\text{Ce}_6\text{Si}_4\text{Se}_{17}$ був відібраний монокристал невеликого розміру (0,16x0,15x0,07 мм), якість якого була перевірена на електронному мікроскопі Phillips 515». Про використання даного методу дослідження та приладу варто було б зазначити в Розділі 2 Методика експерименту.

3. На думку опонента доцільно було б окрім магнітних дослідити і інші фізичні властивості зразків. Зокрема, на стор. 310 описуючи структуру халькогенідів $\text{R}_3\text{Me}_{0,5}\text{GeS}_7$ (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni) дисертантом зазначено: «Оскільки ПСТ 2а заповнена на 50 %, то можна говорити про те, що в цих колонах кожна друга ПСТ є порожньою. Сполуки, у структурі яких є такі структурні елементи, можуть мати практичне використання. Наприклад, такі речовини можуть використовуватись в ролі твердих електролітів. Їх провідність можна стимулювати за рахунок міграції іонів металу по пустих позиціях.». На даний час особливо актуальною є розробка нових матеріалів які б у твердому стані володіли значною іонною провідністю. Однією з необхідних умов високої провідності матеріалу є наявність у структурі каналів (бажано тривимірних) для міграції рухливих іонів. Дисертантом встановлено, що такими особливостями структури володіють зазначені халькогеніди. Це зауваження слід розглядати як побажання щодо одного з можливих напрямків наступних наукових досліджень.

4. По тексту дисертації зустрічаються певні неточності. Зокрема, на стор. 140 зазначено: «Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{R}_2\text{S}_3 - \text{CoS} - \text{GeS}_2$ за температури 770 К [197] представлено на рисунках 3.37 - 3.41». Посилання [197] стосується системи за участі елемента IV групи Sn, а не як зазначено в тексті Ge. На рис. 4.25 та 4.26 (стор. 190) не вказано які позначення відповідають складам досліджуваних сполук (див., для прикладу, позначення на рис. 4.24). У авторефераті відсутнє текстове посилання на рис. 24.

Загалом, висловлені зауваження та побажання не зменшують загального позитивного враження від дисертаційної роботи та носять рекомендаційний характер.

Заклучна оцінка дисертаційної роботи

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача доктора хімічних наук **Марчука Олега Васильовича** на тему «Халькогеніди $p(\text{Si, Ge, Sn, Pb})$, $d(\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ та $f(\text{PЗМ})$ елементів: взаємодія, структура, властивості» виконана на високому науковому рівні, є завершеним в межах поставлених завдань науковим дослідженням, в якому отримано нові, достовірні, одержані особисто здобувачем науково-обґрунтовані результати. Робота відповідає принципам академічної доброчесності. За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом отриманих результатів, глибиною їхнього аналізу 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.

Офіційний опонент:

завідувач кафедри хімії та фізики
Національного університету водного
господарства та природокористування
доктор хімічних наук, професор



Микола МОРОЗ

Особистий підпис проф. Миколи Мороза засвідчую:

Учений секретар Національного університету
водного господарства та природокористування
канд. с.-г. наук, доцент



Зоя САСЮК