

ВІДГУК

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”, що подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертаційна робота **МАРЧУКА** Олега Васильовича присвячена встановленню основних фізико-хімічних закономірностей взаємодії халькогенідів $p(\text{Si, Ge, Sn, Pb})$, $d(\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ та рідкісноземельних елементів. Необхідно відзначити, що розвиток фундаментальних наук і технічний прогрес безпосередньо пов'язані із досягненнями в матеріалознавчих дослідженнях, а систематичні дослідження багатоконпонентних систем з метою побудови діаграм стану, пошуку нових сполук, встановлення умов їх утворення, вивчення кристалічних структур і властивостей цих сполук є необхідною умовою поповнення бази нових матеріалів з наперед заданими властивостями. Серед багатоконпонентних систем важливе місце належить системам, які містять рідкісноземельні метали. Все це свідчить про те, що виконана дисертаційна робота є надзвичайно актуальною, оскільки сучасний науково-технічний розвиток вимагає постійного пошуку та освоєння нових матеріалів, що відповідають вимогам сучасної техніки.

У першому розділі автором проведено огляд літературних відомостей, що стосуються кристалічної структури бінарних сполук R_2X_3 , PbX , $D^{IV}X_2$, MeX (R – РЗМ; D^{IV} – Si, Ge, Sn ; Me – Mn, Fe, Co, Ni ; X – S, Se) і сполук, що утворюються у квазібінарних R_2X_3 – PbX (MeX , $D^{IV}X_2$), PbX – $D^{IV}X_2$, MeX – $D^{IV}X_2$, R_2X_3 – $R_2'X_3$ та потрійних R_2S_3 – MeS – $D^{IV}S_2$ системах. Узагальнено та систематизовано інформацію про структурні типи бінарних, тернарних і тетрарних сполук. Літературний огляд завершують цікаві висновки, які дали можливість авторові обґрунтувати вибір предмету дослідження.

Другий розділ присвячено висвітленню характеристик вихідних речовин та методів синтезу зразків досліджуваних систем та халькогенідних сполук. Описано використані методи експериментального дослідження: рентгенівський фазовий та рентгеноструктурний аналіз, рентгенівські методи порошку та монокристалу, розрахунок кристалічних структур сполук та окремих складів твердих розчинів, квантовохімічне моделювання кристалічної структури, метод раманівської спектроскопії та вимірювання магнітних властивостей отриманих сполук.

У третьому розділі наведено результати вивчення фазових рівноваг для двадцяти семи квазіпотрійних систем, для яких на основі аналізу літературних даних та результатів РФА синтезованих і відпалених при 770 К побудовано ізотермічні перерізи, які представляють собою один із можливих перерізів у концентраційних тетраедрах $R\text{-Co(Ni)-Si(Ge, Sn)-S}$. У вказаних та споріднених системах при співвідношенні вихідних компонентів 3 : 1 : 2 утворюються тетрарні сполуки $R_3Me_{0,5}SiS_7$ ($Me - Co, Ni$), $R_3Me_{0,5}GeS_7$ ($Me - Mn, Fe, Co, Ni$), $R_3Me_{0,5}SnS_7$ ($Me - Fe, Co, Ni$). Для 92 тетрарних сполук рентгенівськими методами монокристалу та порошку досліджено кристалічну структуру.

У четвертому розділі наведено результати вивчення взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах на основі халькогенідів R_2X_3 , PbX і $D^{IV}X_2$. Встановлено, що в квазібінарних системах $PbS\text{-}Pr_2S_3$ та $PbSe\text{-}La_2Se_3(Sm_2Se_3)$ утворюються тверді розчини. Побудовано 20 ізотермічних перерізів при 770 К у системах $R_2S_3\text{-}PbS\text{-}SiS_2$, $R_2Se_3\text{-}PbSe\text{-}SiSe_2$, $R_2S_3\text{-}PbS\text{-}GeS_2$, $R_2Se_3\text{-}PbSe\text{-}GeSe_2$ та $R_2S_3\text{-}PbS\text{-}SnS_2$ і показано, що ці системи характеризуються утворенням тетрарних сполук, які кристалізуються в структурних типах $La_2PbSi_2S_8$, $Y_{1,32}Pb_{1,68}Ge_{1,67}Se_7$ та $Y_2Pb_3Sn_3S_{12}$. Детально описано кристалічну структуру сполук $R_3PbSi_2S_8$ та $R_2Pb_3Sn_3S_{12}$. За результатами вимірювання магнітних властивостей тетрарних сполук $R_3PbSi_2S_8$ та $R_3PbSi_2Se_8$ ($R = La, Ce, Pr, Sm$) встановлено, що через відсутність в атомах електронів на 4f-підрівні вони є слабкими діамagnetиками.

П'ятий розділ висвітлює результати взаємодії PbS , SiS_2 та R_2S_3 , R'_2S_3 , R''_2S_3 при 770 К. Характерною особливістю цих систем є утворення неперервних рядів твердих розчинів між тетрарними халькогенідами, що в них утворюються. Автором детально висвітлені структурні особливості цих твердих розчинів.

У шостому розділі наведено результати вивчення взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах $YLa(Pr)Se_3\text{-}SiSe_2\text{-}SiSe$ при 770 К. При співвідношенні вихідних компонентів 6 : 3 : 4 встановлено утворення селенідів $Y_{1,5}La_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$ і $Y_{1,5}Zk_{1,5}Si^{IV}_{0,75}Si^{II}Se_7$, кристалічна структура яких належить до структурного типу $Pr_3Si_{1,25}Se_7$.

Сьомий розділ містить результати вивчення взаємодії компонентів у системах на основі халькогенідів R_2X_3 , R'_2X_3 і GeX_2 ($R, R' - PЗМ; X - S, Se$). Взаємодія компонентів у цих системах при 770 К супроводжується утворенням твердих розчинів значної протяжності на основі $La_4Ge_3S_{12}$ та тетрарних халькогенідів $Er_{2,34}R_{0,66}Ge_{1,25}S_7$ ($R - La, Ce$ і Pr). Характер фазових рівноваг у зазначених системах зумовлений існуванням потрійних сполук у

відповідних квазібінарних системах, утворенням твердих розчинів $\text{La}_{4-4x}\text{Y}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0-0,75$), $\text{La}_{4-4x}\text{Er}_{4x}\text{Ge}_3\text{S}_{12}$ ($x = 0,62$) та тетраарних сполук $\text{Er}_{2,34}\text{La}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$ і $\text{Er}_{2,34}\text{Pr}_{0,66}\text{Ge}_{1,28}\text{S}_7$. Селеновмісні системи характеризуються відсутністю тетраарних сполук.

У восьмому розділі проаналізовано результати експериментальних досліджень та літературні дані, що стосуються кристалічної будови та взаємодії халькогенідів у системах: $R_2\text{S}_3\text{-MeS-SiS}_2$ (R – PЗМ; Me – Co, Ni), $R_2\text{S}_3\text{-MeS-GeS}_2$ (R – PЗМ; Me – Mn, Fe, Co, Ni), $R_2\text{S}_3\text{-MeS-SnS}_2$ (R – PЗМ; Me – Fe, Co, Ni) та $R_2\text{X}_3\text{-PbX-D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (D^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se).

Одержані в дисертаційній роботі результати мають не лише чисто фундаментальне, але й прикладне значення, оскільки вони розширюють фундаментальні знання про взаємодію халькогенідів $p(\text{Si, Ge, Sn, Pb})$, $d(\text{Mn, Fe, Co, Ni})$ та $f(\text{PЗМ})$ елементів. При проведенні дисертаційного дослідження вдосконалено методики синтезу окремих тетраарних сполук, про що свідчить отриманий патент і 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 і вже включені в довідники, присвячені системам на основі халькогенідів і дихалькогенідів Ge, Sn та Pb (Tomashyk V. Ternary alloys based on IV–VI and IV–VI₂ semiconductors. London : CRC Press. 2022. 382 p.; **включено 5 публікацій**; Tomashyk V. Quaternary alloys based on IV–VI and IV–VI₂ semiconductors. London : CRC Press. 2023. 532 p.; **включено 43 публікації**; Tomashyk V. Multinary alloys based on IV–VI and IV–VI₂ semiconductors. London : CRC Press. 2024. 360 p.; **включено 9 публікацій**). Нецентросиметрична структура переважної кількості інтезованих халькогенідів дозволяє прогнозувати їх як матеріали для нелінійної оптики. Результати рентгеноструктурних досліджень окремих сульфідів поповнили міжнародні бази даних Crystmet, ICSD та ICDD.

Узагальнюючи, можна сказати, що **МАРЧУК О.В.** виконав велику наукову роботу, фактично позбавлену суттєвих недоліків. Але як і до кожної роботи такого типу, до неї можна зробити ряд зауважень, серед яких хотілося б відмітити наступні.

1. Назви підрозділів 1.1 та 1.2 не зовсім відповідають змісту, оскільки мова в них йде не про самі системи, а тільки про сполуки, які в цих системах утворюються.

2. В дисертації написано (с. 98), що переріз $\text{Y}_2\text{S}_3\text{-NiS-GeS}_2$ характеризується утворенням чотирьох двофазних областей, але тут, як і в деяких інших квазіпотрійних системах, не враховано двофазні області в обмежуючих квазібінарних системах.

3. Розділ 6 є дуже маленьким (всього 7 сторінок), тому його доцільно було об'єднати з попереднім у вигляді окремого параграфа, трохи змінивши назву попереднього розділу.

4. В посиланнях на статті в журналі *Acta Crystallogr.*, опубліковані починаючи з 1968 року, необхідно було всюди вказувати серію. Те ж саме стосується і журналу *C. r. Acad. Sci.*, оскільки він без серій виходив тільки до 1965 року включно.

5. В деяких випадках не зовсім коректно написано хімічні формули. Наприклад, у формулі $R_2PbSi(Ge)_2X_8$ індекс 2 повинен відноситися не тільки до Ge (як випливає з формули), але й до Si. Тому правильно цю формулу необхідно записувати як $R_2Pb[Si(Ge)_2]X_8$. І це стосується не тільки цієї формули, але й деяких інших.

6. Хоча дисертаційна робота та автореферат написані гарною літературною мовою, все ж в ній зустрічаються невдалі вирази, описки та помилки. В змісті написано “огляд літератури”, а в тексті – “літературний огляд”; перелік умовних позначень необхідно було сформулювати згідно алфавіту; додатки до дисертації позначено українськими літерами, але деякі з них чомусь пропущені; “діаграми стану у вигляді ізотермічних перерізів” краще називати “ізотермічними перерізами діаграм стану”; замість терміну “співрозмірний” краще буде звучати “співмірний”. Крім того, висновки до дисертаційної роботи можна було сформулювати компактніше.

Однак вказані зауваження не є суттєвими і не знижують високої наукової цінності дисертаційної роботи **МАРЧУКА** Олега Васильовича. В цілому аналіз змісту дисертаційної роботи, її автореферату та друківаних робіт автора за темою дисертації показав високу достовірність викладених експериментальних даних і новизну теоретичного обґрунтування, що мають фундаментальне значення для кристалохімії взагалі і кристалохімії халькогенідів рідкісноземельних і перехідних елементів зокрема. Необхідно відмітити, що матеріали дисертаційної роботи широко апробовані та опубліковані в достатній кількості наукових статей в престижних міжнародних журналах, що також свідчить про високий науковий рівень отриманих при виконанні дисертації експериментальних результатів. Варто підкреслити, що частину експериментальних досліджень проведено в провідних наукових центрах Європи та інститутах Національної академії наук України що, без сумніву, прикрашає роботу і свідчить про надзвичайну наукову активність автора дисертаційної роботи.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота “Халькогеніди $p(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})$, $d(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})$ та $f(\text{РЗМ})$ елементів: взаємодія, структура, властивості” відповідає всім вимогам, що ставляться до докторських дисертацій, а її автор – **МАРЧУК** Олег Васильович – заслуговує присудження наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Автореферат дисертації та опубліковані роботи повністю відображають основний зміст рецензованої роботи.

Офіційний опонент, докт. хім. наук, проф.,
пров. наук. співр. Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є.Лашкарьова НАН України



Василь Томашик

Підпис В. Томашика засвідчую:

В.о. вченого секретаря Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є.Лашкарьова НАН України,
канд. фіз.-мат. наук



Роман Редько