

РЕЦЕНЗІЯ

на дисертацію Селезня Андрія Олеговича
на тему “Фазові рівноваги в системах $Tl_2Se - CdSe - Si(Ge, Sn)Se_2$
та споріднених, кристалічна структура і властивості проміжних фаз”,
поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань
10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія

Дисертаційна робота Андрія Селезня “Фазові рівноваги в системах $Tl_2Se - CdSe - Si(Ge, Sn)Se_2$ та споріднених, кристалічна структура і властивості проміжних фаз” присвячена актуальному для науки та техніки напрямку пошуку нових і перспективних матеріалів або вдосконаленню властивостей уже відомих. Вивчення фазових рівноваг у багатокомпонентних системах за участю складних речовин, встановлення меж існування твердих розчинів на їх основі, вивчення структури синтезованих речовин є одним із етапів систематичного дослідження взаємодії між халькогенідами.

Вище зазначене обґрунтовує актуальність обраного автором напрямку наукових досліджень, їх теоретичне та практичне значення.

Наукові результати дисертації та сформульовані висновки, окреслені у роботі, виступають логічним результатом проведеного дослідження, яке обумовлене застосуванням сучасних експериментальних методів: прямий високо-температурний синтез, метод Бріджмена-Стокбаргера, рентгенофазовий аналіз (РФА), рентгеноструктурний аналіз (РСА), мікроструктурний аналіз (МСА), диференційно-термічний аналіз (ДТА), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (ЕДС) та рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС).

Виходячи з актуальності роботи, автор визначив мету дослідження: визначення характеру фізико-хімічної взаємодії компонентів у системах $Tl_2Se - CdSe - Si(Ge, Sn)Se_2$ і споріднених, пошук умов утворення нових сполук, дослідження їх кристалічної та електронної структури.

Для досягнення поставленої мети Андрій Селезень визначив такі завдання: синтез кристалічних сплавів систем $Tl_2Se - CdSe - Si(Ge, Sn)Se_2$ та споріднених і дослідження їх фазового складу методами ФХА; побудова ізотермічних та окремих політермічних перерізів; побудова проекцій поверхні ліквідусу досліджених систем; розшифрування кристалічної та електронної структур синтезованих сполук; підбір технологічних режимів для одержання монокристалів нових сполук; вивчення фізичних властивостей синтезованих

тетрарних сполук; систематизація результатів дослідження.

Мета, завдання і предмет дослідження зумовили структуру цієї роботи, яка є логічною та обґрунтованою. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків до кожного з них, списку використаних джерел та додатків. Зміст кожного розділу відповідає меті та завданням дослідження.

Представлена дисертація узгоджується з планами науково-дослідних робіт кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки відповідно до планів держбюджетних тем: “Нові складні халькогеніди та галогеніди для нелінійної оптики, термо- та оптоелектроніки: синтез, структура і властивості” (№ ДР 0117U002303, 2017–2019 рр.) та “Синтез, структура та властивості нових тетрарних халькогенідів для термо- та оптоелектроніки” (№ ДР 0119U001192, 2019–2021 рр.). В межах вказаних тем здобувач проводив експериментальні дослідження.

У роботі вперше досліджено взаємодію компонентів у квазіпотрійних $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$ та споріднених $\text{Tl}_2\text{S} - \text{CdS} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2$, $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{ZnSe} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ системах і по перерізах $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3 - \text{Cd}(\text{Hg})\text{Te}$; побудовано 28 політермічних перерізів: двадцять у системах $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$, два з яких $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{SiSe}_2$ та $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{CdSe}$ уточнено, та ще вісім у споріднених $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{ZnSe} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ системах та по двох квазібінарних телуридних $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3 - \text{Cd}(\text{Hg})\text{Te}$; побудовано проекції поверхні ліквідусу для систем $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_2$ та просторові діаграми стану трьох підсистем $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Tl}_4\text{SnSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ та $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{CdSe} - \text{SnSe}_2$; встановлено існування 17 нових сполук: п'яти тернарних $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Se}_5$, $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$, Tl_4SiTe_4 , Tl_2SiTe_3 , $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Te}_5$ та дванадцяти тетрарних $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$, $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$, $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$, $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$, $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$, $\text{Tl}_2\text{ZnGe}_3\text{Se}_8$, $\text{Tl}_2\text{CdSi}_3\text{Se}_8$, $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{Se}_8$; розшифровано кристалічну структуру десяти нових халькогенідів: методом монокристалу для $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ (*III* $P2_12_12_1$) та методом порошку ще для 9 нових халькогенідів, з яких п'ять складу 2:1:1:4 ($\text{Tl}_2\text{CdSiSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{CdSiTe}_4$, $\text{Tl}_2\text{HgSiTe}_4$) належать до тетрагональної сингонії, *III* $I-42m$; два складу 2:1:2:6 належать до тригональної $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ (*III* $R3$) та гексагональної $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$ (*III* $P6_3/mmc$) сингоній, ще два складу 2:1:3:8 $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$ кристалізуються в ромбічній сингонії, *III* $P2_12_12_1$; на основі тетрарних сполук $\text{Tl}_2\text{Hg}(\text{Cd})\text{SiTe}_4$ по перерізах $\text{Tl}_2\text{SiTe}_3 - \text{Hg}(\text{Cd})\text{Te}$ встановлено існування областей гомогенності; одержано розчин-розплавним методом монокристал сполуки $\text{Tl}_2\text{CdSnSe}_4$ та полікристали сполук $\text{Tl}_2\text{CdGeSe}_4$, $\text{Tl}_2\text{CdSi}(\text{Ge})_3\text{Se}_8$; досліджено їх оптичні та фотоелектричні

властивості; для сполук $Tl_2CdGe(Sn)Se_4$, $Tl_2CdSi(Ge)_3Se_8$ вперше проведено розрахунок електронної структури.

Отримані відомості про діаграми фазових рівноваг досліджених окремих перерізів і складних потрійних систем розширюють знання про взаємодію елементів у багатокомпонентних системах та становлять основу для пошуку нових перспективних матеріалів.

Основні наукові положення та результати дисертаційного дослідження висвітлено у 27 публікаціях, серед яких: 22 доповіді на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях, 1 стаття у науковому виданні, що включене до переліку наукових фахових видань України, 4 статті в наукових журналах, що індексуються наукометричною базою Scopus.

У своїх публікаціях Андрій Селезень представив основні результати дослідження, які можуть бути корисними для наукової та професійної спільноти в області неорганічної хімії, напівпровідникового матеріалознавства та кристалохімії. У наукових публікаціях відображені елементи новизни роботи.

Як зауваження до дисертації, слід відмітити наступні:

1. Автор дисертаційного дослідження стверджує (сторінка 60), що ним встановлено утворення нової сполуки $Tl_2Si_2Se_5$, але в тексті дисертації відсутня інформація, що стосується її ідентифікації. Чому? Аналогічне зауваження стосується сполук Tl_4SiTe_4 , Tl_2SiTe_3 і $Tl_2Si_2Te_5$ (сторінку 106, п. 4.5.1. Переріз $Tl_2Te - SiTe_2$).
2. На діаграмах стану побудованих перерізів відсутні підписи та позначення фазових полів, що значно погіршує можливість аналізу даних при оцінці правильності побудови просторових діаграм стану та проєкцій поверхонь ліквідусу на концентраційні трикутники.
3. Для значної кількості діаграм стану області розчинності на основі вихідних компонентів визначені приблизно, а їх величина є необґрунтованою (див. сторінки 61, 65, 73, 74, 101, 104, 105 і ін).
4. В окремих випадках результати РФА і будова діаграми стану не узгоджуються між собою (див підрозділ 3.1.4. Переріз $Tl_2SiSe_3 - CdSe$).
5. На ізотермічному переріз системи $Tl_2Se - CdSe - SiSe_2$ при 570 К (сторінка 66) зображені рівноваги $Tl_2Si_2Se_5 - Tl_2CdSi_3Se_8$ і $Tl_2CdSi_3Se_8 - Cd_4SiSe_6$ хоча в тексті дисертаційної роботи відсутня інформація про синтез зразків та результати РФА на цих перерізах. Це є свідченням

того, що представлені результати є недостовірними. Аналогічна ситуація (див. сторінку 76) спостерігається для системи $Tl_2Se - CdSe - GeSe_2$ при 570 К, де зображені рівноваги $Tl_2Ge_2Se_5 - Tl_2CdGe_3Se_8$ і $Tl_2CdGe_3Se_8 - Cd_4GeSe_6$.

6. Координати евтектичних точок на рис. 3.2. Переріз $Tl_2Se - CdSe$ (сторінка 59), рис. 3.7. Переріз $Tl_2SiSe_3 - Tl_2CdSi_3Se_8$ (сторінка 63), рис. 3.22. Переріз $Tl_2CdGe_3Se_8 - CdSe$ (сторінка 74) і ін. визначені приблизно. Чому автор дисертаційного дослідження для визначення координат евтектичних точок не використав метод Таммана?
7. Координати потрійних евтектичних та перитектичних точок (рис. 3.25. Проекція поверхні ліквідусу $Tl_2Se - CdSe - GeSe_2$, сторінка 77; рис. 3.36. Поверхня ліквідусу системи $Tl_2Se - CdSe - SnSe_2$, сторінка 90) не обґрунтовані експериментальними даними. Чому?
8. Результати триангуляції квазіпотрійних систем $Tl_2S - CdS - GeS_2$ (сторінка 97), $Tl_2S - CdS - SnS_2$ (сторінка 99) і $Tl_2Se - ZnSe - GeSe_2$ (сторінка 103) дають підстави стверджувати, що у зазначених системах можливі інші рівноваги, ніж ті, що представлені на ізотермічних перерізах. Чому автором дисертаційного дослідження не представлено експериментальних даних, що підтверджують достовірність побудованих рівноваг?
9. У п. 4.7. (Висновки до розділу 4) відсутні висновки, що стосуються стану дослідження телуридних систем. Чому?
10. У додатках до дисертаційного дослідження варто було б навести приклади результатів ДТА, тобто експериментальні термограми.
11. Автор представленої кваліфікаційної роботи при описі особистого внеску стверджує, що проводив мікроструктурні дослідження синтезованих зразків. У роботі не представлено експериментального підтвердження проведених досліджень. Чому?
12. При побудові проекції поверхні ліквідусу системи $Tl_2Se - CdSe - GeSe_2$ (сторінка 77) допущені помилки в розрахунках під час перенесення координат нонваріантних точок з квазібінарних систем на площину концентраційного трикутника, а отже величини областей первинної кристалізації не відповідають тим, що представлені на рисунку 3.25).
13. При формуванні списку використаних джерел не дотримано вимог Національного стандарту України ДСТУ 8302:2015.
14. Аналіз списку публікацій дисертанта та експериментальних даних

представлених у Розділі 4, свідчить про те, що значна частина результатів дослідження не опублікована.

15. Тридцять чотири джерела із сто шістдесят семи у списку використаних джерел є російськомовними.
16. У списку використаних джерел зустрічаються повторення одних і тих самих публікацій (наприклад 60 і 61, 40 і 52, та ін.).
17. У тексті зустрічаються помилки друку, помилки в назві таблиць і рисунків, некоректні твердження і ін.

Висловлені зауваження не впливають на загальний науковий рівень дисертації, що заслуговує на позитивне оцінювання за результатами публічного захисту. Отже, дисертація Селезня Андрія Олеговича на тему: “Фазові рівноваги в системах $Tl_2Se - CdSe - Si(Ge, Sn)Se_2$ та споріднених, кристалічна структура і властивості проміжних фаз” є науковою працею, яка в цілому за сукупністю отриманих результатів та змістом відповідає вимогам “Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії” (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44) та вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. “Про затвердження Вимог до оформлення дисертації” (з наступними змінами), а її автор, Селезень Андрій Олегович, заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Рецензент:

кандидат хімічних наук, доцент,
доцент кафедри неорганічної та фізичної
хімії Волинського національного
університету імені Лесі Українки



ОЛЕГ Марчук
ПІДПИС *Marchuk*
ЗАСВІДЧУЮ
Вчений секретар університету
«17» 01 2022