

Відгук

офіційного опонента **Іващенко Інни Алімівни**
на дисертаційну роботу **Селезня Андрія Олеговича**
**«Фазові рівноваги в системах $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$ та споріднених,
кристалічна структура і властивості проміжних фаз»,**

представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
з галузі знань 10 – «Природничі науки» за спеціальністю 102 – «Хімія»

Актуальність теми дисертаційної роботи.

Сучасний розвиток технологій вимагає вдосконалення існуючих робочих параметрів приладів, в тому числі через розробку нових багатокомпонентних матеріалів. Відоме існування термічно стабільних тетрарних сполук з лужними металами, Ag, Cu різних складів типу 2-1-1-4 (Ag_2FeSnS_4), 2-1-2-6 ($Na_2CdGe_2Se_6$) та 2-1-3-8 ($Cs_2CdGe_3Se_8$), що можуть використовуватись в нелінійно-оптичних установках. Тому дослідження Селезня А.О. присвячене взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$ та споріднених є актуальним через перспективу знаходження нових багатокомпонентних сполук та розробкою технологій отримання їх монокристалів чи полікристалічних сплавів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота Селезня А.О. виконана у рамках наукової тематики кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки, зокрема, у відповідності до 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.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Наукові результати та висновки, викладені у дисертації Селезня Андрія,

є достовірними та обгрунтованими. Достовірність отриманих результатів забезпечується використанням у роботі сучасних фізико-хімічних методів аналізу: диференціального термічного, мікроструктурного, рентгенівських фазового та структурного аналізів, скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної променевої спектроскопії. Обгрунтованість наукових положень та висновків дисертації базується на достатньо великому об'ємі експериментальних даних та їх всебічному аналізі.

Наукова новизна дослідження та отриманих результатів полягає в тому, що дисертантом вперше:

- побудовано 28 політермічних перерізів: двадцять у системах $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$ (два з яких $Tl_2Se-SiSe_2$ та $Tl_2Se-CdSe$ уточнено), та вісім у споріднених $Tl_2Se-ZnSe-Ge(Sn)Se_2$ системах та по перерізах $Tl_2SiTe_3-Hg(Cd)Te$;
- побудовано проєкції поверхонь ліквідусу для систем $Tl_2Se-CdSe-Ge(Sn)Se_2$ та просторові діаграми стану трьох підсистем $Tl_2Se-CdSe-Tl_4SnSe_4$, $Tl_2Se-CdSe-Tl_2SnSe_3$ та $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$;
- встановлено існування 17 нових сполук: п'яти тернарних $Tl_2Si_2Se_5$, $Tl_{18}SiTe_{11}$, Tl_4SiTe_4 , Tl_2SiTe_3 , $Tl_2Si_2Te_5$ та дванадцяти тетрарних $Tl_2ZnSnSe_4$, $Tl_2CdSiSe_4$, $Tl_2CdGeSe_4$, $Tl_2CdSnSe_4$, $Tl_2HgSiTe_4$, $Tl_2CdSiTe_4$, $Tl_2CdGe_2S_6$, $Tl_2CdSn_2S_6$, $Tl_2CdGe_3S_8$, $Tl_2ZnGe_3Se_8$, $Tl_2CdSi_3Se_8$, $Tl_2CdGe_3Se_8$;
- розшифровано кристалічну структуру десяти нових халькогенідів: методом монокристалу для $Tl_2CdGe_3S_8$ – ромбічна сингонія, *ПГ* $P2_12_12_1$ та методом порошку для $Tl_2CdSiSe_4$, $Tl_2CdGeSe_4$, $Tl_2CdSnSe_4$, $Tl_2CdSiTe_4$, $Tl_2HgSiTe_4$, що належать до тетрагональної сингонії, *ПГ* $I-42m$; $Tl_2CdGe_2S_6$, *ПГ* $R3$ та $Tl_2CdSn_2S_6$, *ПГ* $P6_3/mmc$, $Tl_2CdSi(Ge)_3Se_8$, що кристалізується в ромбічній сингонії, *ПГ* $P2_12_12_1$;
- одержано монокристал сполуки $Tl_2CdSnSe_4$ розчин-розплавним методом, досліджено його оптичні та фотоелектричні властивості.

Практичне значення отриманих результатів.

Отримані результати досліджень про закономірності взаємодії компонентів у квазіпотрійних системах $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$ можуть бути використані при вивченні характеру фізико-хімічної взаємодії у споріднених халькогенідних системах.

Знання кристалоструктурних характеристик нових сполук $Tl_2B^{II}D^{IV}Se(Te)_4$, $Tl_2CdSi(Ge)_2S_6$, та $Tl_2CdSi(Ge)_3Se_8$, $B^{II}-Cd, Hg; D^{IV}-Si, Ge, Sn$ зокрема кристалізація їх у нецентросиметричній структурі дозволяє прогнозувати їх в якості потенційних матеріалів для галузі нелінійної оптики.

Дані експериментального вивчення систем $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$ та споріднених, особливостей взаємодії компонентів даних систем є фундаментальними в області неорганічного матеріалознавства. Одержані результати можуть бути використані в якості навчального та довідкового матеріалу для кристалохімії, хімії та фізики напівпровідників, матеріалознавства для студентів вищих навчальних закладів.

Оцінка структури, змісту та форми дисертаційної роботи

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків до них, списку використаних джерел та додатків. Робота викладена на 176 сторінках (з них 9 – додатки), містить 115 рисунків, 29 таблиць. Список літератури нараховує 167 використаних джерел.

У вступі окреслено актуальність теми поданого дослідження, наведено зв'язок роботи з науковими темами, у рамках яких вона виконана. Приведено мету та завдання, визначено об'єкт та предмет дослідження. Обґрунтовано практичне значення одержаних результатів та представлено дані про їх апробацію, додається список публікацій, де вказується особистий внесок здобувача. Також наведено інформацію про структуру та обсяг дисертаційного дослідження.

Перший розділ дисертації містить дані проведеного аналізу літературних джерел. Наведено інформацію про деякі кристалохімічні, фізико-хімічні параметри бінарних та тернарних сполук, що утворюють відповідні квазіпотрійні системи. На основі аналізу літературних джерел приводяться

висновки про можливість утворення тернарних, тетраарних сполук та твердих розчинів на їх основі у вищевказаних системах.

Другий розділ містить характеристику вихідних речовин, методів синтезу, інформацію про установки для одержання та дослідження синтезованих зразків методами фізико-хімічного аналізу.

Третій розділ містить дані по дослідженню фазових рівноваг у квазіпотрійних системах $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{CdSe}-\text{Si}(\text{Ge}, \text{Sn})\text{Se}_2$.

У четвертому розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг у системі $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{GeS}_2$ та інформацію про утворення нових тетраарних халькогенідів $\text{Tl}_2\text{CdGe}_2\text{S}_6$ (*III R3*) та $\text{Tl}_2\text{CdGe}_3\text{S}_8$ (*III P2_12_12_1*).

У системі $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CdS}-\text{SnS}_2$ вперше встановлено утворення двох нових тетраарних сполук $\text{Tl}_2\text{CdSn}_2\text{S}_6$ (*P6_3/mmc*) та $\text{Tl}_2\text{CdSn}_3\text{S}_8$. Побудовано ізотермічний переріз системи при 570 К.

У системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{GeSe}_2$ вперше виявлено нову тетраарну сполуку $\text{Tl}_2\text{ZnGe}_3\text{Se}_8$. Побудовано ізотермічний переріз системи при 570 К та два політермічні перерізи.

У системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{ZnSe}-\text{SnSe}_2$ вперше виявлено нову тетраарну сполуку $\text{Tl}_2\text{ZnSnSe}_4$. Побудовано ізотермічний переріз даної системи при 570 К та два політермічні перерізи.

Вперше досліджено характер взаємодії в системі $\text{Tl}_2\text{Te}-\text{SiTe}_2$ та встановлено утворення чотирьох нових тернарних сполук $\text{Tl}_{18}\text{SiTe}_{11}$, Tl_4SiTe_4 , Tl_2SiTe_3 та $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Te}_5$.

У п'ятому розділі наведено результати розшифрування кристалічної структури знайдених тетраарних сполук методами порошку та монокристалу. Наведено дані про розташування атомів сполук в елементарній комірці та їх координаційне оточення.

У цьому розділі також наведено інформацію про властивості отриманих нових халькогенідів: підтвердження якісного та кількісного складу, результати розшифрування електронної структури, оптичні властивості нових тетраарних сполук та запропоновані області їх можливого використання.

Висновки дисертаційного дослідження повністю відображають отримані

результати.

Загальна характеристика дисертаційної роботи

Результати дисертаційного дослідження доповідалися на ряді міжнародних та вітчизняних наукових конференцій. За матеріалами дисертації опубліковано п'ять наукових статей, чотири з яких входять до наукометричної бази Scopus та WoS.

Однак до дисертаційної роботи Селезня А.О. виникли певні **зауваження**:

1. Відсутні підписи фазових полів до овремих діаграм стану.
2. В Додатки необхідно було винести рисунки експериментальних дифрактограм, що підтверджували б рівноваги на представлених діаграмах стану.
3. В роботі зустрічаються окремі описки (пропущені слова, невірні підписи до окремих таблиць, тощо), однак їх кількість незначна.
4. Бібліографічний опис в значній кількості літературних джерел не відповідає чинним стандартам.

Академічна доброчесність.

Порушень академічної доброчесності в представленій роботі та в наукових публікаціях, які висвітлюють основні результати дослідження не виявлено. Наведені зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів, через що не зменшують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи здобувача.

Загальний висновок про відповідність роботи встановленим вимогам.

Аналіз дисертації та публікацій Селезня А.О. дає підстави для висновку про те, що 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» відповідає вимогам затвердженим наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертацій» і затвердженого Постановою Кабінету

Міністрів від 12.01.2022 р. № 44 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», а її автор Селезень Андрій Олегович заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 – «Хімія».

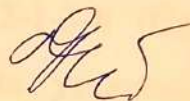
Офіційний опонент:

доцент кафедри біотехнології та фізичної хімії

Краківського політехнічного університету

імені Тадеуша Костюшка,

кандидат хімічних наук, професор



Іващенко І.А.

POLITECHNIKA KRAKOWSKA
im. Tadeusza Kościuszki
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
31-155 Kraków, ul. Warszawska 24
tel./fax +48 (12) 628 20 35, 628 27 01

DZIEKAN
Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej

dr hab. inż. Piotr Michorzuk, prof. PK