

ВІДГУК

офіційного опонента завідувача кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет», доктора хімічних наук, професора Барчія Ігоря Євгеновича на дисертаційну роботу Селезень 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 ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 «Хімія»

Актуальність теми дисертації.

Основним напрямком розвитку сучасного неорганічного матеріалознавства є пошук та одержання нових функціональних матеріалів з комплексом необхідних фізико-хімічних, електрофізичних та механічних властивостей для потреб електронної техніки. В останні роки швидкими темпами розвивається хімія складних халькогенідних сполук на основі *p*-металів IV груп, які володіють високими показниками електро-фізичних, оптоелектричних властивостей, що вказує на перспективність їх практичного використання в якості конструкційних матеріалів фотоелектричних джерел струму, термоелектриків, нелінійно-оптичних елементів. Залучення до їх складу *d*-елементів II B групи сприяє розширенню класу нових матеріалів з надзвичайно цікавими функціональними властивостями.

Вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у потрійних системах $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge,Sn)Se_2$ та споріднених щодо визначення складу та умов формування проміжних бінарних, тернарних та тетрарних сполук, виявлення взаємозв'язку між кристалічною будовою та їх оптоелектричними властивостями утворюють наукові теоретичні умови цілеспрямованого вибору раціональних складів, розробки технології для одержання нових матеріалів з передбачуваними властивостями для практичного застосування в якості функціональних елементів приладів напівпровідникової техніки. Виходячи із вище наведеного вважаю, що дисертаційна робота Селезень 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 **актуальною**, має вагоме як **теоретичне**, так і **практичне** значення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Вагомим підтвердженням актуальності дисертаційної роботи є те, що вона виконувалась у відповідності до бюджетних тем кафедри неорганічної хімії та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки: «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.).

Наукова новизна одержаних результатів.

Серед основних результатів, отриманих у дисертаційній роботі Селезень А.О., за науковою новизною, на мою думку, заслуговують особливої уваги такі основні пункти:

- Вперше за результатами вивчення методами диференційного термічного, рентгенівського фазового, мікроструктурного аналізів дано комплексну

характеристику фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійних системах $Tl_2Se-CdSe-SiSe_2$ (встановлено утворення тетраарних сполук $Tl_2CdSiSe_4$ та $Tl_2CdSi_3Se_8$), $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$ (встановлено утворення тетраарних сполук $Tl_2CdGeSe_4$ та $Tl_2CdGe_3Se_8$), $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$ (встановлено утворення сполуки $Tl_2CdSnSe_4$, побудовані відповідні ізотермічні перерізи систем при 570 К у повному концентраційному інтервал, ряд політермічних та квазібінарних перерізів, проєкції поверхонь ліквідусу на концентраційні трикутники. В системі $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$ вперше побудовано три просторові (3D) діаграми стану вторинних систем $Tl_2Se-CdSe-Tl_4SnSe_4$, $Tl_4SnSe_4-CdSe-Tl_2SnSe_3$ та $Tl_2SnSe_3-CdSe-SnSe_2$. У всіх системах встановлені концентраційні межі існування твердих твердих розчинів на основі тернарних та тетраарних сполук.

- Вивчення фазових рівноваг у споріднених квазіпотрійних системах $Tl_2S-CdS-Ge(Sn)S_2$ вперше виявило утворення чотирьох нових тетраарних халькогенідів складу $Tl_2CdGe(Sn)_2S_6$ та $Tl_2CdGe(Sn)_3S_8$; у системах $Tl_2Se-ZnSe-Ge(Sn)Se_2$ вперше виявлено нові тетраарні сполуки $Tl_2ZnGe_3Se_8$ та $Tl_2ZnSnSe_4$.
- Вперше досліджено характер взаємодії в квазіподвійній системі $Tl_2Te-SiTe_2$, встановлено утворення чотирьох нових тернарних сполук $Tl_{18}SiTe_{11}$, Tl_4SiTe_4 , Tl_2SiTe_3 та $Tl_2Si_2Te_5$. Показано, що сполука Tl_2SiTe_3 виступає компонентом квазіподвійних систем $Tl_2SiTe_3-Cd(Hg)Te$, у яких вперше встановлено утворення тетраарних сполук $Tl_2CdSiTe_4$ та $Tl_2HgSiTe_4$.
- Вперше методами порошку та монокристалу визначено кристалічну структуру десяти тетраарних сполук $Tl_2CdSiSe_4$, $Tl_2CdGeSe_4$, $Tl_2CdSnSe_4$, $Tl_2CdSiTe_4$, $Tl_2HgSiTe_4$ (кристалізуються у *III I-42m*), $Tl_2CdGe_2S_6$ (*III R3*), $Tl_2CdSn_2S_6$ (*III P6_3/mmc*), $Tl_2CdGe_3S_8$, $Tl_2CdSi_3Se_8$ та $Tl_2CdGe_3Se_8$ (*III P2_12_12_1*).
- Вперше методом спрямованої кристалізації Бріджмена (розчин-розплавний метод) вирощено об'ємний монокристал сполуки $Tl_2CdSnSe_4$ та полікристали сполук $Tl_2CdGeSe_4$, $Tl_2CdSi_3Se_8$, $Tl_2CdGe_3Se_8$; на монокристалічних взірцях досліджено їх оптоелектричні властивості.
- Вперше методом рентгенівської електронної спектроскопії (XPS) сполук $Tl_2CdGeSe_4$, $Tl_2CdSnSe_4$, $Tl_2CdSi_3Se_8$, $Tl_2CdGe_3Se_8$ вивчено електронну структуру, встановлено домінування в них ковалентного полярного зв'язку.

Практичне значення одержаних результатів.

З практичної точки зору, одержані результати щодо встановлення характеру фізико-хімічної взаємодії в системах $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge,Sn)Se_2$, синтезу нових тетраарних халькогенідних сполук та твердих розчинів на їх основі, вивчення кристалічної будови розширюють фундаментальні знання в галузі неорганічної хімії щодо особливостей взаємодії компонентів в системах за участю *p*-елементів IV групи та перехідних *d*-металаів II В групи, 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 споріднених системах, може бути використаний в якості довідникового

матеріалу фахівцями в галузі неорганічного матеріалознавства, а також як навчальний матеріал при вивченні спеціальних курсів.

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

У дисертаційній роботі та наукових публікаціях Селезень А.О. ретельно опрацьовано та описано літературні дані за тематикою дослідження, проаналізовано стан проблеми, здійснено порівняльний аналіз одержаних результатів з літературними відомостями та загальноприйнятими положеннями, що засвідчує об'єктивність і збалансованість проведеного аналізу і зроблених на його основі висновків. Основні результати, отримані здобувачем в ході виконання роботи, відповідають меті та завданням дослідження.

Достовірність отриманих у роботі даних, їх новизна і наукова вагомість не викликають сумнівів. Це підтверджується багаточисельними дослідженнями, результати яких мають високу відтворюваність, застосуванням сучасних методів наукових досліджень при одержанні і обробки даних, залученням теоретичних методів і співставлення отриманих результатів з наявними у літературі.

Поставлене в дисертаційній роботі наукове завдання виконано повністю, інтерпретація результатів проведена на високому науковому рівні, здобувач повною мірою оволодів методологією наукової діяльності.

Оцінка змісту дисертації, завершеності та дотримання принципів академічної доброчесності.

Дисертаційна робота Селезень А.О. складає приємне враження, добре оформлена, містить наглядні ілюстрації. Викладення матеріалу є послідовним і логічним.

Дисертація складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (167 посилань) та додатків. Загальний обсяг дисертації складає 176 сторінок (з них 9 сторінок додатків), містить 115 рисунків та 29 таблиць.

У *вступі* до дисертації міститься інформація про актуальність тематики наукового дослідження, мету, завдання, об'єкт та предмет дослідження, основні пункти, які визначають наукову новизну та практичну значимість роботи. У вступі також вказано зв'язок роботи з науковими програмами, темами, проектами, що виконувалися в університеті, охарактеризовано особистий внесок здобувачки, вказано основні публікації за темою дослідження та наукові конференції, на яких пройли апробацію результати досліджень.

У *першому розділі* проаналізовано літературні відомості щодо характеру фізико-хімічної взаємодії та описано діаграми стану подвійних $Tl-X$ (де $X-S, Se, Te$), $Zn(Cd)-X$, $Si(Ge, Sn)-X$, квазіподвійних $Tl_2X-B^{II}X$, $Tl_2X-D^{IV}X_2$, $B^{II}X-D^{IV}X_2$ та квазіпотрійних системах $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$, представлені кристалохімічні дані бінарних, тернарних та тетрарних сполук, що в них утворюються, зроблено припущення щодо характеру взаємодії у системах $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$.

У *другому розділі* надано характеристики вихідних речовин, синтезу бінарних та тернарних сплавів, вирощуванню монокристалів, експериментальних методів досліджень, програмного забезпечення. Використання сучасного обладнання та методів (скануюча електронна мікроскопія для дослідження

поверхні монокристалічних зразків; енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія для визначення хімічного складу монокристалів, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія для визначення якісного складу та інші), програмно-розрахункових комплексів Powder Cell, WinCSD, Wien2k засвідчує високу *достовірність* одержаних результатів.

У *третьому розділі* наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge,Sn)Se_2$, побудовані відповідні ізотермічні перерізи систем при 570 К у повному концентраційному інтервал, ряд політермічних та квазібінарних перерізів, проекції поверхонь ліквідусу на концентраційний трикутник. Встановлено утворення тетрарних сполук $Tl_2CdSiSe_4$, $Tl_2CdSi_3Se_8$, $Tl_2CdGeSe_4$, $Tl_2CdGe_3Se_8$ та $Tl_2CdSnSe_4$.

У *четвертому розділі* наведено результати вивчення фізико-хімічної взаємодії у споріднених квазіпотрійних системах $Tl_2S-CdS-Ge(Sn)S_2$, $Tl_2Se-ZnSe-Ge(Sn)Se_2$, $Tl_2Te-CdTe-SiTe_2$, $Tl_2Te-CdTe-SiTe_2$, побудовано ізотермічні перерізи при 570 К. Встановлено утворення тетрарних халькогенідів складу $Tl_2CdGe(Sn)_2S_6$, $Tl_2CdGe(Sn)_3S_8$, $Tl_2ZnGe_3Se_8$ та $Tl_2ZnSnSe_4$.

У *п'ятому розділі* представлено результати вивчення кристалічної структури та оптоелектричних властивостей (електронної структури та спектрів оптичного поглинання) тетрарних сполук.

Кожний розділ завершується обґрунтованими *висновками*.

Представлена дисертаційна робота Селезень А.О. є завершеною науковою працею в межах поставлених задач і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям 102 «Хімія».

Дисертаційна робота Селезень А.О. є результатом самостійних досліджень, не містить елементів фальсифікації, компіляції, плагіату, запозичень та цитувань без відповідного посилання на першоджерело, вказує на дотримання принципів академічної доброчесності.

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи.

Наукові результати дисертації висвітлені у 5 фахових наукових публікаціях здобувача, серед яких 4 статті у виданнях, включених до наукометричної бази даних Scopus. Результати дисертації пройшли апробацію на 22 наукових фахових конференціях, серед яких 6 міжнародних.

Таким чином, представлені в дисертаційній роботі наукові результати повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

В цілому дисертаційна робота Селезень Андрія Олеговича справляє враження цілісного дослідження, виконаного на належному науковому рівні, яке, втім, не позбавлене окремих недоліків, серед яких варто звернути увагу на такі:

1. На ізотермічних перерізах досліджуваних квазіпотрійних систем, які представлені в експериментальній частині (рис.3.12, 3.24, 3.35, 4.2, 4.4, 4.9, 4.12), слід було вказати фазовий склад потрійних сплавів (наприклад \odot – однофазний, \ominus – двофазний, \bullet – трьохфазний), що дає більш вичерпану інформацію про характер поділу на вторинні квазіпотрійні системи та правильність вибору квазібінарними окремих недосліджуваних перерізів.

2. При вивченні взаємодії вздовж перерізу $Tl_2Se-CdSe$ сказано, що сплави

синтезували в концентраційному інтервалі 10-95 мол.% CdSe (стор.58). Проте на рис.3.1 та 3.2 представлено повний концентраційний інтервал та по тексту вказано, що «За результатами РФА сплав, що відповідає 5 мол.% CdSe є однофазний» (стор.59). Як однофазний, якщо його не синтезували?

3. При описі фазових рівноваг на перерізі Tl_2CdSe_2 – $GeSe_2$ (стор.71) автор стверджує, що «додатково на цьому рисунку видно (рис.3.18), що кристали сполуки $Tl_2CdGe_3Se_8$ прозорі червоного кольору. На рис.3.19 представлено мікроструктуру даного зразку – сплав однофазний». Проте на рис.3.18 та 3.19 бачимо, що основна фаза жовтого кольору, а на мікроструктурі сплаву присутні невеликі вкорінення іншої (темно-сірий колір) фази. Результати SEM (рис.3.20) та EDS можуть бути взяті для основної (домінуючої) фази і відповідають сполуці $Tl_2CdGe_3Se_8$.

4. Розділ 3.2.4 (стор.73). Сполука Tl_2GeSe_3 плавиться конгруентно у переходній точці (рис.1.21), тому переріз Tl_2GeSe_3 – $Tl_2CdGe_3Se_8$ повинен бути квазібінарним (рис.3.21). Тоді звідки береться поле вторинної кристалізації Tl_2Ge_2Se , яка утворюється за перитектичної реакцією?

5. Розділ 3.2.6. На рис.3.23. представлена горизонталь при 647 К. Що це за горизонталь і якому процесу вона відповідає? В описі фазових рівноваг в системі Tl_4GeSe_4 – $Tl_2CdGeSe_4$ нічого про неї не сказано. Аналогічно щодо системи Tl_4SnSe_4 – $Tl_2CdSnSe_4$ (стор.85, рис.3.32). Що це за горизонталь при 703 К і якому процесу вона відповідає?

6. Розділ 3.3.12. На просторовій діаграмі стану підсистеми Tl_4SnSe_4 – $CdSe$ – Tl_2SnSe_3 (рис. 3.38) повинна бути присутня площина поліморфного перетворення сполуки $Tl_2CdSnSe_4$.

7. Яким чином при вирощуванні монокристалів сполук $Tl_2CdSi_3Se_8$ (рис.3.8) та $Tl_2CdGe_3Se_8$ (рис.3.18) було враховано значне переохолодження процесів плавлення/кристалізація, які становлять 71 К та 16 К відповідно? При описі технології вирощування монокристалів цьому факту чомусь не приділили уваги.

8. На стор.148 автор стверджує, що сполука $Tl_2CdSnSe_4$ виявляє провідність р-типу, яку визначали шляхом вимірювання знаку коефіцієнта термо-ЕРС. По-перше, який знак та яке значення величини коефіцієнта термо-ЕРС? По-друге, яким методом проводились термоелектричні дослідження зрізів (в методиках він не описаний)?

9. У роботі зустрічаються певні неточності, а саме:

- Слід було при аналізі взаємодії у досліджуваних системах уніфікувати (привести до єдиного вигляду) позначення фаз, наприклад $L_e \leftrightarrow \alpha + \beta$ (стор.59) та $L_p + \beta-CdSe \leftrightarrow \sigma-Tl_2CdSiSe_4$ (стор.61).
- На рис.3.2. відсутнє позначення концентрацій (мол.%).
- При опису проекції поверхні ліквідусу системи Tl_2Se – $CdSe$ – $GeSe_2$ говориться, що вона складається із десяти полів первинної кристалізації фаз (стор.77, рис.3.25), а на рис.3.25 їх 11. Теж саме і для системи Tl_2Se – $CdSe$ – $SnSe_2$ (стор.90) говориться, що вона складається із восьми полів первинної кристалізації фаз Tl_2Se , $CdSe$, $SnSe_2$, Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 та НТ і ВТ модифікацій $Tl_2CdSnSe_4$ (представлено7), а на рис.3.36 їх 9.

- На рис.3.26 представлено сполуку Tl_2SnSe_4 , хоча повинна бути Tl_4SnSe_4 . Також на просторовій діаграмі системи Tl_4SnSe_4 - $CdSe$ - Tl_2SnSe_3 (рис.3.38) представлено сполуку $Tl_2CdSnSe_3$, хоча повинна бути $Tl_2CdSnSe_4$. На рис.4.4 представлено систему Tl_2S - CdS - SnS_2 , а на підпису до рисунку Tl_2S - CdS - GeS_2 . На рис.4.13 представлено СЕМ/ЕДС для сполуки $Tl_{18}SiTe_{11}$, а не для $Tl_2CdSn_2S_6$, як на підпису до рисунка.
- В розділ 3.3.2 по тексту сказано, що «Ліквідус даної системи характеризується наявністю трьох кривих, що відповідають первинній кристалізації граничних α -, β - та (ζ - ζ')-твердих розчинів на основі Tl_2SnSe_3 , $CdSe$ та HT - BT модифікацій сполуки $Tl_2CdSnSe_4$ » (стор.80), а на рис.3.28 ліквідус складається з трьох полів первинної кристалізації сполук Tl_2SnSe_3 , $CdSe$ та BT модифікації сполуки $Tl_2CdSnSe_4$.
- Різні формати оформлення літературних посилань, наприклад джерела 1 та 5 (та деякі інші)

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними, носять дискусійний характер, не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів і не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок про дисертаційну роботу

Вважаю, що дисертаційна робота Селезень Андрія Олеговича на тему «Фазові рівноваги в системах Tl_2Se - $CdSe$ - $Si(Ge,Sn)Se_2$ та споріднених, кристалічна структура і властивості проміжних фаз» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6-9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44. Здобувач Селезень Андрій Олегович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 «Хімія».

Офіційний опонент:

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

Ігор БАРЧІЙ

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

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



Олена МЕЛЬНИК