

Відгук

офіційного опонента по дисертаційній роботі В.Е. Чигринова «Взаємодія в системах Германій – халькогенід (оксид) металу II-V груп, структура й оптичні властивості композитів та покриттів на їх основі», представленій на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук за фахом 02.00.01 - неорганічна хімія

Одним з найважливіших напрямів сучасної хімії є матеріалознавство. В першу чергу це можна віднести до отримання матеріалів сучасної техніки, Германій вже протягом досить тривалого часу використовується для виробництва приладів ІЧ оптики. Разом з тим сульфідні та селенідні ряду металів також є важливими матеріалами для цієї галузі. Найважливішими показниками якості інтерференційних покриттів є їхня чистота та механічна міцність. Перспективним шляхом покращення якості таких матеріалів може бути застосування композитів та складних халькогенідних сполук. Тому тема дисертаційного дослідження В.Е. Чигринова "Взаємодія в системах Германій – халькогенід (оксид) металу II-V груп, структура й оптичні властивості композитів та покриттів на їх основі" безсумнівно представляє як теоретичний, так і практичний інтерес. Про **актуальність** теми дисертації свідчить і її зв'язок з престижними науковими програмами, планами і темами відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України, а саме: "Дослідження реакцій заміщення оксид-аніонів в оксигенвмісних халькогенідах та фторидах металів II-IV груп та його впливу на функціональні властивості плівкоутворюючих матеріалів" (2013-2015 рр., № держреєстрації 0113U001259), "Встановлення закономірностей взаємодії у системах германій – сульфід (селенід, оксид) металу з утворенням легких сполук для формування тонкоплівкових покриттів" (2016-2018 рр., № держреєстрації 0116U000302) та госпдоговірної науково-технічної роботи "Розробка технологічних основ одержання високочистого цинк сульфідну – матеріалу для інтерференційної оптики ІЧ-діапазону спектра" (2015-2016 рр., № держреєстрації 0115U005935).

Дисертаційна робота є обгрунтованим, логічно побудованим, завершеним науковим дослідженням. Вона складається з введення, п'яти розділів, висновків, списку літератури (155 джерел). Загальний об'єм роботи 155 сторінок, включаючи 36 рисунків і 13 таблиць. Претензій до оформлення тексту дисертації і автореферату немає.

У **вступі** обгрунтована актуальність дослідження, сформульовані його мета і завдання, наукова новизна і практичне значення результатів, які виносяться на захист.

У **першому розділі** дано характеристики тих об'єктів, що досліджуються: елементарного Германію, його оксидів та халькогенідів, оксидів Стануму та станатів металів, оксиду та халькогенідів Цинку, халькогенідів Індію та Стибію, складних халькогенідів типу шпінелей, а також тонкоплівкових покриттів та плівкоутворюючих властивостей халькогенідів та оксидів металів.

У **другому розділі** описані методи експериментального дослідження: методики синтезу та ідентифікації методом РФА композитів, характеристика спектроскопіч-



них методів (електронна та ІЧ спектроскопія), методів одержання покриттів та визначення їхніх параметрів.

Третій розділ присвячено термодинамічним розрахункам досліджуваних систем. **Четвертий та п'ятий** розділи присвячені обговоренню результатів власних досліджень автора.

Дисертантом виконаний великий об'єм роботи і отримано результати і висновки, **новизна і наукова цінність** яких полягає у такому. Вперше вивчено взаємодію у системах Ge-M_xX_y (M – Zn, Mn, In, Sn, Sb, Eu, Yb; X – O, S, Se) при термічній обробці у вакуумі, встановлено її CVD-механізм та визначено термодинамічні параметри процесів; виявлено явище осциляції на ІЧ спектрах ряду германієвмісних систем; виявлено вплив наноструктурування CVD-композитів на оптичні та механічні характеристики тонкоплівкових покриттів і встановлено можливість застосування CVD – процесів для глибокого очищення ZnS від оксигенвмісних домішок

Практичне значення одержаних результатів підтверджене одинадцятьма патентами України на винаходи та корисні моделі. Розроблено низку матеріалів на основі систем Германій – халькогенід металу з такими оптичними та експлуатаційними властивостями, що значно перевищують відомі раніше. Розроблено спосіб одержання високочистого цинк сульфід у надзвичайно високою механічною міцністю у покритті і створено антибликове (світлопоглинальне) покриття на його основі. Оформлено лабораторний регламент очистки цинк сульфід запропонованим способом. Розроблені автором матеріали впроваджені у КП Спеціального приладобудування "Арсенал" (м. Київ).

Основний зміст роботи опублікований у 14 статтях у виданнях високого рівня і тезах 8 доповідей, які повністю відбивають основний зміст дисертації. Робота апробована на наукових форумах досить високого рівня.

Зміст автореферату повністю відбиває зміст дисертації.

По роботі є такі зауваження:

1. С.64. «тут виникає більш різноманітна кількість продуктів взаємодії (наприклад, InS, In₂S₂, In₂S і т.д. у випадку системи Ge-In₂S₃ чи SbS, Sb₄S₃, Sb₃S₂, Sb₄S₄ у випадку системи Ge-Sb₂S₃.» На підставі яких даних зроблено висновок про наявність наведеної низки халькогенідів?
2. С.66. «Zn(газ.) + ½S₂(газ.) → ZnS(тв.)»
Найстабільнішими є молекули S₈, замкнуті у формі корони, де атоми сірки у стані sp³-гібридизації зв'язані між собою ковалентними зв'язками. Молекули S₂ – це нестійкі модифікації сірки. Пара сірки при температурі кипіння містить 59 % (об.) S₈, 34 % S₆, 4 % S₄ та лише 3 % S₂ [М.Х.Карапетьянц, С.И. Дракин. Общая и неорганическая химия. М., Химия, 1993. С.437]. Чому для рівняння взаємодії було обрано малохарактерні молекули? Чи є докази, що у досліджених випадках існувала саме ця форма сірки?
3. С.71.«Слабкі, але гострі піки поблизу 3000 см⁻¹, скоріше за все, відповідають валентним коливанням зв'язків Н-Se, частково поєднаних водневими зв'язками з Н₂О (розщеплення піку).». При утворенні водневого зв'язку характерні збільшення інтенсивності та розширення смуги валентних коливань О-Н [Ю.Н.Кукушкин. Химия координационных соединений. М. В.школа, 1985.

- C.138]. Для валентних зв'язків H-Se характерна набагато нижча область - 2300-2280 cm^{-1} [А.Гордон, Р.Форд. Спутник химика. М., Мир. 1976. С.223.]
4. С.72. «ІЧ спектр порошку германію в діапазоні хвильових чисел 4000-1000 cm^{-1} містить приблизно ті ж смуги, що й ZnSe». Факт вимагає пояснення. Аналогічно С. 77. «ІЧ спектр германію в високочастотному діапазоні містить аналогічні Sb_2S_3 смуги.»
 5. С.77. «Замість трьох гострих піків у смугі поглинання». Три гострі піки – це не смуга, а три смуги, тобто триплет.
 6. Неточності у рівняннях:
 С. 80. $3\text{Ge(тв.)} + \text{M}_2\text{X}_3(\text{тв.}) \rightarrow 3\text{GeSe(тв.)} + 2\text{M(тв.)}$,
 С.94. $2\text{EuSe(тв.)} + 2\text{Ge(тв.)} \xrightarrow{t} \text{Eu}_2\text{Ge(тв.)} + \text{GeS}_2(\text{газ.})$
 7. Є деякі неточності у термінології. Зокрема, відношення маси до об'єму – це не щільність, а густина.

Перелічені зауваження не є принциповими і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи В.Е. Чигринова.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації, підтверджується сукупністю досліджень із застосуванням ряду сучасних фізико-хімічних методів (рентгенофазового аналізу, ІЧ-спектроскопії, електронної спектроскопії дифузного відбиття, спектрофотометрії та рефрактометрії тонкоплівкових покриттів).

Дисертаційна робота В.Е. Чигринова за актуальністю обраної теми, об'ємом експериментального матеріалу, науковою новизною, обґрунтованістю висновків та рекомендацій відповідає п. 9 і 10 "Порядку присудження наукових ступенів" (постанова Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р., № 567), що пред'являються до кандидатських дисертацій, а здобувач заслуговує на присудження вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 - неорганічна хімія.

Доктор хімічних наук, доцент,
 професор кафедри
 неорганічної хімії та хімічної
 екології Одеського національного
 університету імені І.І. Мечникова



Кокшарова Т.В.

