

ВІДГУК

на дисертаційну роботу **Чигринова** Валентина Ерленовича “Взаємодія в системах германій–халькогенід (оксид) металу II-V груп, структура й оптичні властивості композитів та покриттів на їх основі”, що подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертаційна робота **Чигринова В.Е.** присвячена встановленню закономірностей взаємодії германію з халькогенідами (оксидами) металів II-V груп в композитах при твердофазній реакції та в процесах термічного випаровування у вакуумі для одержання покриттів з високими оптичними й експлуатаційними характеристиками. На сучасному етапі одним з найважливіших експериментальних напрямів є розробка нових оптичних приладів інфрачервоного діапазону, які відіграють суттєву роль у підвищенні обороноздатності держави та у моніторингу довкілля. Важливу роль в сучасних оптичних елементах та приладах на їх основі мають інтерференційні покриття, які можуть різко підвищити роздільну здатність і надійність оптики. Одними з найважливіших матеріалів для ІЧ оптики є сульфід та селенід металів, але вміст оксидів і недостатня міцність одержуваних з них покриттів суттєво обмежують можливості їх використання. Перехід до композитів та багатоконпонентних халькогенідних сполук відкриває нові перспективи для створення оптичних матеріалів з покращеними властивостями. Останнім часом все ширше використовується ІЧ оптика на основі германію, причому його використовують також як матеріал для тонкоплівкових покриттів. Все це свідчить про те, що дисертаційна робота **Чигринова** Валентина Ерленовича виконана в одному з найбільш актуальних сучасних напрямків неорганічної хімії.

Дисертаційна робота починається з аналізу літературних відомостей про фізико-хімічні властивості германію та оксидів і халькогенідів металів, які були використані при виконанні дисертаційної роботи. На основі співставлення леткостей вихідних речовин та можливих продуктів реакції обґрунтовано також вибір компонентів CVD-композитів і показано особливості випаровування таких композитів в порівнянні з вихідними компонентами.

В окремому розділі детально висвітлено методику проведення експериментальних досліджень.

В третьому розділі здійснено прогнозування процесів, що відбуваються в композитах Ge–халькогенід (оксид) металу II-V груп. Автором проведено термодинамічну оцінку твердофазних

реакцій випаровування композитів у вакуумі та конденсації газоподібних продуктів на підкладці. Пояснено механізми хімічних реакцій, які відбуваються в процесі випаровування у вакуумі та показано, що використання CVD-композитів дозволяє проводити випаровування при нижчих температурах в порівнянні з випаровуванням окремих компонентів системи.

Четвертий розділ присвячено висвітленню результатів експериментальних досліджень систем Ge-халькогенід (оксид) металу II-V груп, причому досліджувались і складні халькогенідні сполуки типу халькошпінелей. Показано можливість використання CVD-композиту для одержання високочистого ZnS без оксидних домішок. Здійснено твердофазний синтез композитів багатьох систем при температурах, при яких композити ще практично не випаровуються. Ідентифіковано фазовий склад синтезованих композитів і показано, що нові фази в твердому стані не утворюються. В той же час в системах Ge-Sb₂S₃(Se₃) в результаті хімічної взаємодії з утворенням не ідентифікованих сполук спостерігається склоутворення.

В п'ятому розділі висвітлено експериментальні дані із застосування синтезованих CVD-композитів, а також очищеного за розробленою автором методикою ZnS як матеріалів для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектра. Випробування зразків CVD-композитів шляхом термічного випаровування у вакуумі свідчить про їхню перспективність як оптичних матеріалів ІЧ діапазону. Фазовий склад залишків від випаровування деяких композитів вказує на інконгруентність процесу, що зумовлено вторинними реакціями CVD-композитів з продуктами взаємодії та утворенням нових сполук, наприклад, Zn₂GeO₄ в системі Ge-ZnO або Eu₂GeS₄ в системі Ge-EuIn₂S₄. Одержані з композитів покриття в переважній більшості володіють хорошими оптичними характеристиками (низький коефіцієнт розсіювання, високий показник заломлення) та високою механічною міцністю.

Отримані в дисертаційній роботі результати вирізняються не тільки фундаментальністю, але й практичною цілеспрямованістю, про що свідчить 11 патентів України на винаходи та корисні моделі. Автором розроблено низку матеріалів на основі систем Ge-халькогенід металу для інтерференційної оптики ІЧ діапазону спектра з високими оптичними та експлуатаційними характеристиками, що значно перевищують стандартні значення. Розроблено також спосіб одержання нового плівкоутворюючого матеріалу – високочистого ZnS, позбавленого оксидних домішок, який проявляє надзвичайно високу міцність у покритті. Із застосуванням зазначеного матеріалу сформовано антиблікове покриття з широким робочим спектральним діапазоном та

високими експлуатаційними параметрами. Варто також відзначити, що розроблені автором матеріали вже знаходять застосування в практиці конструкторських робіт КП Спеціального приладобудування “Арсенал” (м. Київ).

Узагальнюючи можна сказати, що **Чигринов В.Е.** виконав значне за обсягом наукове дослідження, яке позбавлене суттєвих недоліків, але до якого можна зробити наступні зауваження.

1. Літературний огляд доцільно було завершити висновками і постановкою задачі дисертаційного дослідження. Крім того, в літературному огляді варто було би навести діаграми стану відповідних бінарних і квазібінарних систем

2. Необхідно розрізнити поліморфні модифікації ZnS та його політипи. Ця сполука має дві модифікації: сфалерит, який стабільний при низьких температурах, та вюртцит, що існує при температурі понад 1020°C. Політипів цієї сполуки є багато десятків і формуються вони різним чергуванням структурних елементів вказаних вище модифікацій.

3. Оскільки в дисертаційній роботі мова йде про наноструктурування композитів, то варто було б навести хоча б один рисунок з даними атомно-силової мікроскопії, який би підтверджував це твердження.

4. В змісті в назві § 1.5.3 написано “плівкоутворюючі матеріали”, а в тексті (с. 45) назва цього ж параграфу містить “плівкоутворювальні матеріали”; в дисертації написано, що роботу викладено на 164 с., а в авторефераті зазначено, що вона викладена на 155 с. Дисертаційна робота містить також невдалі вирази (глибока взаємодія, висока стехіометрія, високий рівень структури) та русизми (“його парів”, “упарювання”, “в струмі газу”, “в парах”, “в якості”, “в разі системи”), є також описки і граматичні помилки.

5. На с. 91 посилання на рис. 4.7, хоча потрібно посилатися на рис. 4.9, а на с. 92 – на рис. 4.9, хоча потрібно на рис. 4.10. На с. 107 посилання на табл. 4.18 (потрібно на табл. 4.3), на сс. 76 та 89-90 міститься табл. 4.1 (на сс. 89-90 повинна бути табл. 4.2), а на с. 110 посилання на табл. 4.4, якої немає в тексті дисертації. В розділі 5 табл. 5.1 відсутня (очевидно, це табл. 5.2 на с. 117), потім іде табл. 5.3, а далі знову табл. 5.2, з якої починається нова нумерація таблиць. В табл. 5.2 немає даних для зразка 4, хоча автор і посилається на цей зразок в тексті.

6. Що стосується списку використаних джерел, то навряд чи доцільно було в нього включати підручники для вищих навчальних закладів, а журнал “Фізика і хімія твердого тіла”,

назва якого зареєстрована українською мовою, в деяких випадках цитується англійською мовою.

Однак, вказані недоліки носять дискусійний, технічний або доповнювальний характер і не знижують високої наукової вартості дисертаційної роботи **Чигринова В.Е.** Аналіз змісту дисертації, її автореферату та друківаних робіт автора за темою дисертаційної роботи показав достатню ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій та високу достовірність викладених експериментальних даних і новизну теоретичного обґрунтування.

Автореферат дисертації та друківані роботи автора за темою дисертаційної роботи повністю відображають її основний зміст.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота “Взаємодія в системах германій-халькогенід (оксид) металу II-V груп, структура й оптичні властивості композитів та покриттів на їх основі” відповідає всім вимогам “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника” МОН України, а її автор **Валентин Ерленович Чигринов** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Офіційний опонент, докт. хім. наук, проф.,
вчений секретар ІФН ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України, завідувач відділу
хімії напівпровідників

В.М.Томашик

