

## ВІДГУК

*офіційного опонента на дисертаційну роботу Мазур Ольги Сергіївни «Взаємодія у системах  $ZnS(ZnO)-Ln_2S_3(LnSF)$ : фазовий склад та оптичні властивості», представленої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.*

Дисертаційна робота Мазур Ольги Сергіївни присвячена одержання нових плівкоутворюючих матеріалів на основі сульфиду цинку з високими оптичними та експлуатаційними характеристиками. Одним із пріоритетних напрямків сучасного неорганічного матеріалознавства являється цілеспрямований пошук нових матеріалів, які володіють поєднанням необхідних оптичних та електрофізичних властивостей для потреб електронної техніки з високими експлуатаційними характеристиками. Одним із найбільш поширених матеріалів, який використовується в практиці в якості оптичних функціональних матеріалів для лазерної техніки (видимий та ближній ІЧ діапазон), захисних покриттів вікон для авіаційних і космічних апаратів, системи тепловізорів тощо є цинк сульфід.  $ZnS$  характеризується високою термічною та механічною стійкістю, володіє широкою областю прозорості, високим показником заломлення. Проте наявність оксигенових домішок, порушення стехіометрії, фазові переходи (пов'язані із структурними переходами між поліморфними модифікаціями «сфалерит–вюрцит») істотно погіршують оптичні властивості матеріалів на основі цинк сульфиду. Покращення оптичних характеристик можливе шляхом зв'язування оксигену у стійкі сполуки, які не погіршують характеристики покриттів, та надлишкового Сульфуру для досягнення стехіометрії різними легуючими домішками. Це потребує розуміння фазових перетворень у багатокомпонентних систем і вивчення фізико-хімічної взаємодії компонентів в залежності від зміни складу та температури, що дає змогу встановити фазовий склад досліджуваних сумішей, умови зміщення рівноваги в бік утворення необхідних продуктів з передбачуваними характеристиками. Саме тому дослідження, якому присвячена дисертаційна робота Мазур О.С. є **актуальним**, має як **фундаментальне**, так і **практичне** значення.

Дисертаційна робота Мазур О.С. виконана в рамках наукового напрямку відділу хімії функціональних неорганічних матеріалів Фізико-хімічного інституту ім. О.В.Богатського НАН України: «Дослідження впливу реакцій подвійного обміну в системах на основі сполук лантанід–метал(II) на функціональні властивості нових оптичних матеріалів» (№ державної реєстрації 0110U002229) 2010-2012 рр.; «Дослідження реакцій заміщення оксид-аніонів в кисневмісних халькогенідах і фторидах металів II-IV груп та його впливу на функціональні властивості плівкоутворюючих матеріалів» (№ державної реєстрації 0113U001259) 2013-2015 рр.

Дисертаційна робота Мазур О.С. «Взаємодія у системах  $ZnS(ZnO)-Ln_2S_3(LnSF)$ : фазовий склад та оптичні властивості» включає вступ, 5 розділів, висновки, список використаних джерел. Робота викладена на 150 сторінках, містить 52 рисунків, 24 таблиці. Список використаних літературних джерел налічує 157 посилань.

У *вступі* дано обґрунтування актуальності теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, відображено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

В *першому розділі* роботи детально проаналізовано структуру та властивості цинк сульфїду, способи синтезу, області застосування та вимоги, які ставляться до оптичних матеріалів на його основі. Проаналізовано вплив оксигенвмісних домішок на оптичні та механічні властивості  $ZnS$ . Представлено відомості щодо хімічних та фізичних властивостей сульфїдів та сульфофторидів металі групи лантанїдів, які використовувались в якості легуючих домішок.

*Другий розділ* присвячено описанню методик експериментальних досліджень, що використовувались при виконанні дисертаційної роботи. Використання поряд із класичними методами фізико-хімічного аналізу (диференціальний термічний, термогравіметричний, рентгенофазовий), хімічного аналізу (визначення елементарного складу композитів) сучасних методик, серед яких спектральні методи (спектри дифузійного відбиття, ІЧ-спектрометрія, спектри люмінесценції), методи нанесення тонко плівкових покриттів у вакуумі, дослідження оптичних властивостей, вказують на *достовірність* одержаних результатів.

У *третьому розділі* надано характеристику цинк сульфїду, одержаного різними способами, встановленню складу матеріалу на його основі (елементарний якісний та кількісний аналіз, вміст основного компонента у різник поліморфних модифікаціях, домішок цинк оксиду), викладено результати щодо синтезу та вивчення властивостей сульфофторидів лантанїдів, проведено термодинамічний аналіз перебігу реакцій подвійного обміну в системах  $ZnS(ZnO)-Ln_2S_3(LnSF)$ , що дало можливість встановити напрямки та продукти реакцій (з утворенням оксифторидів) у споріднених (за лантанїдом) системах, підтвердити можливість використання в якості сульфїдуючого реагента сульфїдів та сульфофторидів лантанїдів.

У *четвертому розділі* представлено результати взаємодії у системах  $ZnO-Ln_2S_3(LnSF)$ . Встановлено, що у результаті обмінних реакцій цинк оксиду з сульфїдами та оксифторидами лантанїдів утворюються цинк сульфїд та  $Ln_2O_2S$  (якщо в якості легуючої домішки використовували  $Ln_2S_3$ ) або  $LnOF$  (якщо в якості легуючої домішки використовували  $LnSF$ ), а також визначено оптимальні температурні інтервали взаємодії компонентів. Звернуто увагу на відмінність взаємодії в системах за участю Sm та Tm, яка спричинена присутністю як двотак і тризарядних катіонів РЗМ у суміші композитів. Проведено вивчення фазового складу системи  $ZnS-Gd_2S_3$  у всьому концентраційному інтервалі до

1100<sup>0</sup>C (вказано на відсутність утворення проміжних сполук і формування твердих розчинів на основі вихідних бінарних сульфідів).

*П'ятий розділ* присвячений вибору оптимальних складів, розробці технологічних режимів та синтезу плівкоутворюючих матеріалів на основі цинк сульфиду, модифікованого легуючими домішками сульфідів та сульфохлоридів лантанідів, вивченню їх оптичних властивостей. Запропоновано для використання метод напівкількісної оцінки оксигенвмісних домішок шляхом використання спектральних методів – спектрів дифузійного відбиття та ІЧ-спектрів.

Зроблені автором *висновки* стосуються усіх аспектів роботи, є ґрунтовними і відображають сутність одержаних результатів.

Одержані наукові результати дисертаційної роботи Мазур О.С. мають оригінальний пріоритетний характер як в області неорганічної хімії, так і матеріалознавства (технології одержання нових матеріалів). *Основні положення дисертаційної роботи, наукова новизна і достовірність її результатів* достатньо обґрунтовані, базуються на чисельних експериментальних даних, одержаними за допомогою сучасних інструментальних методів аналізу. Серед основних положень роботи, що визначають її *новизну*, можна відмітити такі:

- вперше вивчено механізми обмінної взаємодії в системах ZnO–Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(LnSF) (де Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Tm) в напрямку утворення ZnS, оксисульфідів типу Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S та оксифторидів типу LnOF;
- уточнено фазову діаграму стану системи ZnS–Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, показано, що вона характеризується формуванням граничних твердих розчинів на основі вихідних бінарних сульфідів без утворення проміжних тернарних сполук;
- на основі термодинамічних розрахунків та термічних досліджень обґрунтовано можливість використання сульфідів (Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) та сульфохлоридів (LnSF) лантанідів в якості легуючих добавок для зв'язування оксигенових домішок шляхом їх перетворення у термостабільні та хімічно малоактивні сполуки (Ln<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, LnOF) у промислових матеріалах на основі цинк сульфиду;
- вперше розроблені технологічні умови та одержано оптичні матеріали ZnS–Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> і ZnS–LaSF з підвищеною адгезією до підкладки та покращеними механічними властивостями покриттів (відносяться до групи 0) без погіршення оптичних властивостей;
- запропоновано використання напівемпіричної (візуальну) оцінки кількісного вмісту оксигенвмісних домішок в промислових матеріалах на основі цинку сульфиду шляхом обмінної реакції з сульфідом диспрозію Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> та ідентифікації оксосульфиду диспрозію Dy<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S за допомогою спектроскопії дифузійного відбиття

Висновки здобувача щодо *практичної значимості* виконаних досліджень є цілком обґрунтованими. Результати, отримані автором, дозволяють вирішити важливу проблему неорганічного матеріалознавства стосовно наукового обґрунтування отримання плівкоутворюючих матеріалів на основі цинк сульфїду, які використовуються в промисловості при виробництві оптичних приладів, з пониженим вмісту оксигенових домішок шляхом їх зв'язування сульфїдами та сульфофторидами лантанїдів і підвищеними механїчними та експлуатаційними характеристиками. Розроблені технології дозволили одержати композити модифікованого цинк сульфїду у вигляді порошку і таблеток, які можуть знайти широке використання в якості інтерференційних покриттів в ІЧ оптиці. Наведений у роботі аналіз фазових взаємодій у системах  $ZnS(ZnO)-Ln_2S_3(LnSF)$  дає можливість прогнозувати характер фізико-хімічної взаємодії в багатьох інших споріднених системах на основі РЗ металів, а відомості про термічні режими утворення оксисульфїдних та оксифторидних сполук можуть бути використані в якості довідникового матеріалу спеціалістами в галузі неорганічного матеріалознавства.

Мазур О.С. надзвичайно грамотно здійснила інтерпретацію експериментальних досліджень, а сама дисертаційна робота написана логічно, її оформлення відповідає існуючим вимогам.

*Зміст автореферату* достатньо повно відображає основні положення та результати дисертаційної роботи, що відображено і в наукових публікаціях дисертанта. За матеріалами роботи опубліковано 20 наукових праць, з них 5 статей (3 статті у фахових виданнях України, 2 статті у наукових періодичних виданнях, які входять до науково-метричних баз Scopus, Web of science), 14 тез доповідей на наукових конференціях, одержано патент України на винахід.

Щодо змісту дисертаційної роботи Мазур О.С. є певні зауваження, а саме:

1. В літературному огляді доцільно було більш детально описати сполуки, які утворюються в системах  $Ln-S$  (навести відповідні діаграми стану). Так як основним компонентом взаємодії є  $Ln_2S_3$ , то необхідно було привести для них температури та характер плавлення, наявність поліморфізму (їх температури). Наприклад, в системі  $Tm-S$  сполуки складу  $Tm_2S_3$  не існує, а існує сполука  $Tm_5S_7$ , для сполуки  $Sm_2S_3$  характерний поліморфізм, який можливо спостерігається в якості явного ендоефекта при  $\approx 900^\circ C$ , і який не описаний при синтезі  $SmSF$  (рис.3.5а, стор.71), а також наявні ендоефекти при синтезі  $TmSF$  при  $\approx 700^\circ C$  та  $\approx 900^\circ C$ , які також можна віднести до поліморфних перетворень.

2. Слід було представити результати хімічного аналізу сульфїдів лантаноїдів  $Ln_2S_3$  (синтезовані на Дослідному заводі ФХІ) та фторидів  $LnF_3$  (синтезовані дисертантом) перед їх використанням. При зберіганні в них можливе утворення оксигенвмісних сполук  $Ln_2O_2S$  та  $LaOF$  під час зберігання, що може вносити похибки у розрахунках виходу сполук при взаємодії в системах  $ZnO-Ln_2S_3 (LaSF)$ .

3. Значна увага дисертантом приділяється рентгенофазовим дослідженням вихідних компонентів та продуктів взаємодії. Тому слід було вказати, по-перше, який комплекс програм використовували для визначення кристалохімічних параметрів сполук (сингонія, просторова група, параметри ґратки). По-друге, для більшої наочності слід було представити дифрактограми з вказівкою на відношення характерних піків тим або іншим фазам. По-третє, при представленні результатів кристалохімічного аналізу (наприклад, таблиця 5, стор.124) необхідно вказувати на точність представлених величин, які характеризують параметри кристалічної ґратки.

4. З тексту дисертації є незрозумілим, яким чином контролювали склад ПУМ (стор.124) після введення легуючих добавок  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  і ступінь перетворення  $\text{ZnO}$  в  $\text{ZnS}$  з утворенням окисульфідів  $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{S}$  (таблиця 5.3, стор.124)?

5. Висновок щодо встановлення фізико-хімічної взаємодії в системі  $\text{ZnS}-\text{Gd}_2\text{S}_3$ , яка за ствердженням автора характеризується евтектичним типом взаємодії з утворенням граничних твердих розчинів на основі вихідних бінарних сульфідів, на мою думку, є дещо некоректним. Так, за результатами РФА встановлено відсутність утворення проміжних сполук. Однак, утворення двохфазної області  $\text{ZnS}+\text{Gd}_2\text{S}_3$  може відбуватися не тільки за евтектичним типом, а і перитектичним. Для детальної характеристики цих процесів необхідно володіти результатами термографічних досліджень у надсолідусній частині. Також встановлено, що розчинність на основі цинк сульфїду не перевищує 2 мол.%  $\text{Gd}_2\text{S}_3$ , хоча із рис.4.28 (стор.115) видно, що вона не перевищує 5 мол.%  $\text{Gd}_2\text{S}_3$ . Якщо  $\text{Gd}_2\text{S}_3$  характеризується фазовим переходом  $n\text{тмGd}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \text{втмGd}_2\text{S}_3$  при температурі близько  $750^\circ\text{C}$ , то він повинен бути представлений на фазовій діаграмі (рис.4.28б).

6. Хоча дисертаційна робота в цілому оформлена надзвичайно охайно, в ній зустрічаються певні неточності. Так дисертант стверджує, що «Методами РФА, спектроскопії дифузного відбиття, ІЧ спектроскопії пропускання, **хімічного аналізу** показано, що при високих температурах ( $700-900^\circ\text{C}$ ) відбувається обмінна реакція ...». Методом хімічного аналізу сплавів встановити фазовий склад і напрямок взаємодії неможливо, можна встановити тільки кількісний вміст елементів у багатофазному взірці. В тексті дисертації часто зустрічаються назви «оксид Цинку», «сульфід Цинку» (необхідно вживати – цинк оксид, цинк сульфід), використовуються різні шкали представлення температур ( $^\circ\text{C}$ ,  $\text{T K}$ , наприклад стор.115) тощо.

Однак, вказані зауваження не стосуються основних положень дисертаційної роботи Мазур О.С., носять дискусійний характер або доповнюють отримані експериментальні результати і не знижують її наукової цінності.

Загалом, дисертаційна робота є *завершеною науковою працею*, яка вносить вагомий вклад у розвиток сучасної неорганічної хімії.

