

ВІДГУК

офіційного опонента доктора хімічних наук, професора, професора кафедри хімії та експертизи харчової продукції Навчально-наукового інституту біології, хімії та біоресурсів Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича Фочука Петра Михайловича на дисертаційну роботу Сабов Вікторії Іванівни на тему «Взаємодія компонентів та властивості фаз у системах $Tl(Ag) - Sb - P - Se$ поданої на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 «Хімія»

Актуальність теми дисертаційної роботи. Сполуки сімейства гексахалькогіподифосфатів відносяться до напівпровідникових сполук, що проявляють найрізноманітніші властивості: нелінійно оптичні, магнітні, сегнетоелектричні, каталітичні, тощо. Останні роки значний інтерес викликають тетрарні сполуки, що характеризуються шаруватою 2D структурою, однак експериментальному вивченню їх властивостей перешкоджають складнощі одержання якісних об'ємних монокристалічних зразків, що викликано, в тому числі, обмеженістю даних щодо характеру взаємодії у відповідних багатокомпонентних системах. Вивчення фізико-хімічної взаємодії компонентів у системах $Tl(Ag) - Sb - P - Se$ та оптимізація умов вирощування монокристалів, встановлення закономірностей зміни властивостей при катіонному заміщенні у тетрарних сполуках $Tl(Ag)Sb(In,Bi)P_2Se_6$ слугують надійною науковою основою одержання матеріалів із заданими властивостями та прогнозування області їх практичного застосування. Це підтверджує **актуальність** дисертаційного дослідження, його **теоретичну** та **практичну** значимість.

Слід також відмітити, що дисертаційна робота виконувалася у відповідності до держбюджетних тем: «Нові функціональні матеріали в системі $A^{I,III}-B^{IV,V}-Se$ ($A^{I,III} - Tl, Cu, Ag, In; B^{IV,V} - Sn, Pb, Sb, Bi$): фазові діаграми, технологія, властивості» (номер державної реєстрації 0117U000380, 2018-2019 р.р.), «Ефективні екологічно безпечні термоелектричні матеріали в багатокомпонентних селенідних системах» (номер державної реєстрації 0120U102245, 2020-2022 р.р.) кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

В роботі чітко визначено мету і основні завдання наукового дослідження, об'єкт та предмет дослідження. Поставлені завдання виконано на сучасному науковому устаткуванні ДВНЗ «Ужгородський національний університет» та Університету Яна Длугоша у Ченстохові (Польща) із залученням широкого кола методів дослідження:

диференціального термічного, дифракційних, мікроструктурного аналізу, скануючої електронної мікроскопії, рентгенівської енергодисперсійної, рентгенівської фотоелектронної, оптичної (УФ-видима область), Раманівської спектроскопії, квантово-хімічних розрахунків, що дозволило отримати достовірні результати. Великий об'єм експериментальних даних та їх всебічний аналіз в рамках сучасних підходів та наукових положень забезпечило належну обґрунтованість наукових положень та висновків дисертаційної роботи.

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

- досліджено фазові рівноваги у квазібінарних системах $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$, $Sb_4(P_2Se_6)_3 - TlSbP_2Se_6$, $Sb_2Se_3 - TlSbP_2Se_6$, $TlSbSe_2 - TlSbP_2Se_6$, $Ag_4P_2Se_6 - AgSbP_2Se_6$, $Sb_4(P_2Se_6)_3 - AgSbP_2Se_6$, $Ag_2Se - Ag_7PSe_6$ та на двох політермічних перерізах $Ag_2Se - AgSbP_2Se_6$, $Ag_7PSe_6 - AgSbP_2Se_6$. Побудовано фазові діаграми квазібінарних систем;
- встановлено існування 8 квазібінарних, 17 квазітернарних, 9 квазітетрарних систем та квазібінарність 7, квазітернарність 11 та квазітетрарність 6 систем у почетверних системах $Tl-Sb-P-Se$ та $Ag-Sb-P-Se$, відповідно;
- встановлено закономірності формування твердих розчинів на основі $TlSbP_2Se_6$ та $AgSbP_2Se_6$, шляхом вивчення механізмів формування граничних твердих розчинів з позицій кристалохімічних формульних складів у поєднанні з результатами експериментальних досліджень фазових рівноваг в околі існування сполук;
- розроблені технологічні умови та вирощено об'ємні монокристали сполук $TlSbP_2Se_6$, $TlInP_2Se_6$, $AgBiP_2Se_6$ та $AgSbP_2Se_6$, досліджено їх властивості різнманітними методами (порошкова рентгенівська дифракція, скануюча електронна мікроскопія, рентгенівська енергодисперсійна, рентгенівська фотоелектронна, оптична (УФ-видима область), Раманівська спектроскопії) ;
- за результатами розрахунку за теорією функціоналу густини та по спектрах пропускання за графіком Таука визначено ширини забороненої зони кристалів $TlSbP_2Se_6$, $TlInP_2Se_6$, $AgBiP_2Se_6$ та $AgSbP_2Se_6$;
- встановлено закономірності зміни характеру міжатомних зв'язків при катіонному заміщенні в сполуках $TlSbP_2Se_6$, $TlInP_2Se_6$, $AgBiP_2Se_6$ та $AgSbP_2Se_6$ та взаємозв'язок між характером хімічного зв'язку у аніонній групі $[P_2Se_6]^{4-}$ і значенням ширини забороненої зони досліджених тетрарних сполук.

Результати досліджень представлених у дисертаційній роботі мають і **практичне значення**, адже результати дослідження характеру взаємодії компонентів у системах $Tl(Ag) - Sb - P - Se$ та механізмів формування твердих розчинів на основі тетрарних сполук можуть бути використані при вивченні характеру фізико-хімічної взаємодії у

споріднених системах. Розроблені умови вирощування монокристалів (на основі яких отримано один патент та два патенти на корисну модель) можуть бути використані при оптимізації умов вирощування об'ємних монокристалів споріднених сполук, встановлений взаємозв'язок між характером зв'язку в аніонній групі $[P_2Se_6]^{4-}$ та значенням ширини забороненої зони сполук $TlSbP_2Se_6$, $TlInP_2Se_6$, $AgBiP_2Se_6$, $AgSbP_2Se_6$ може бути використаний при прогнозуванні властивостей сполук сімейства гексахалькогіподифосфатів.

Загальна характеристика дисертаційної роботи. Дисертація написана мовою і стилем, що відповідають загальноприйнятим науковим стандартам. Ілюстративний матеріал представлено чітко і акуратно. Дисертація складається зі вступу, п'ятьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 238 с., з них 165 с. основного тексту. Робота містить 26 таблиць (з них 1 таблиця у додатках), 159 рисунків (з них 38 рисунків у додатках). Список використаних джерел нараховує 224 найменування.

У *вступі* обґрунтовано актуальність і тематику, сформульовано мету і завдання дослідження. Охарактеризовано наукову новизну та практичне значення отриманих результатів. Зазначено зв'язок дисертаційної роботи з науковими планами та темами кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет». Наведено відомості про публікації та особистий внесок здобувача; про структуру та обсяг дисертації.

У *першому розділі* представлені і детально проаналізовані літературні відомості про характер взаємодії у подвійних та потрійних системах за участі талію, аргентуму, стибію, фосфору, селену та властивостей бінарних, тернарних сполук, що в них реалізуються, а також тетрарних сполук $Tl(Ag)Sb(In,Bi)P_2Se_6$. Аналіз літературних даних вказує на відсутність відомостей стосовно фазових рівноваг у системах за участі тетрарних сполук $Tl(Ag)SbP_2Se_6$. В літературі також обмежені дані відносно отримання об'ємних монокристалів сполук $Tl(Ag)Sb(In,Bi)P_2Se_6$ та їх властивостей.

У *другому розділі* представлено характеристику вихідних матеріалів, які використовували для приготування зразків, загальні методики синтезу та вирощування монокристалів, короткий опис методик експериментальних досліджень: диференціального термічного, мікроструктурного, рентгенівського фазового та структурного аналізів; скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної X-променевої, рентгенівської фотоелектронної, Раманівської, оптичної (УФ-видимого діапазону) спектроскопії; розрахунку за теорією функціоналу густини.

У *третьому розділі* наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у системах $Tl-Sb-P-Se$ та $Ag-Sb-P-Se$.

У системі Tl–Sb–P–Se досліджено фазові рівноваги на квазібінарних перерізах $Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$, $Sb_4(P_2Se_6)_3 - TlSbP_2Se_6$, $Sb_2Se_3 - TlSbP_2Se_6$, $TlSbSe_2 - TlSbP_2Se_6$. Побудовано фазові діаграми квазібінарних систем, всі вони належать до евтектичного типу. Широка область гомогенності зі сторони $TlSbP_2Se_6$ спостерігається лише у системі $TlSbSe_2 - TlSbP_2Se_6$. Встановлено квазібінарність перерізів $Tl_4P_2Se_6 - Tl_9SbSe_6$, $Tl_4P_2Se_6 - TlSbSe_2$ та квазітернарність систем $Se - Tl_4P_2Se_6 - TlSbSe_2$, $Sb_2Se_3 - Sb_4(P_2Se_6)_3 - TlSbP_2Se_6$, $Sb_2Se_3 - TlSbSe_2 - TlSbP_2Se_6$, $Tl_4P_2Se_6 - TlSbSe_2 - TlSbP_2Se_6$, $Tl_4P_2Se_6 - TlSbSe_2 - Tl_9SbSe_6$, $Tl_2Se - Tl_4P_2Se_6 - Tl_9SbSe_6$.

За результатами дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії на політермічних перерізах $Ag_2Se(Ag_7PSe_6) - AgSbP_2Se_6$ встановлено квазібінарність перерізів $Ag_7PSe_6 - AgSbSe_2$, $Ag_4P_2Se_6 - AgSbSe_2$, $Sb_2Se_3 - Ag_4P_2Se_6$, та квазітернарність систем $Ag - Ag_7PSe_6 - AgSbSe_2$, $Se - Sb_2Se_3 - Ag_4P_2Se_6$, $Se - AgSbSe_2 - Ag_4P_2Se_6$. Вивчено фазові рівноваги у квазібінарних системах $Sb_4(P_2Se_6)_3 - AgSbP_2Se_6$, $Ag_4P_2Se_6 - AgSbP_2Se_6$ та $Ag_2Se - Ag_7PSe_6$, побудовано відповідні діаграми стану. Системи характеризуються евтектичною взаємодією із вузькими областями розчинності на основі вихідних сполук.

У **четвертому розділі** представлено методики вирощування монокристалів тетраарних сполук $TlSbP_2Se_6$, $TlInP_2Se_6$, $AgBiP_2Se_6$, $AgSbP_2Se_6$ та експериментальні результати досліджень їх властивостей. Уточнено їх кристалічну структуру за порошкограмами методом Рітвельда, підтверджено морфологію, якість та склад монокристалів рентгенівською дифракцією поверхні та скануючою електронною мікроскопією із енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією, оцінено електронну структуру поєднанням розрахунків із перших принципів за теорією функціоналу густини із даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, за спектрами оптичного поглинання та дифузійного відбивання за графіком Таука визначено оптичну ширину забороненої зони кристалів $AgBiP_2Se_6$, $AgSbP_2Se_6$, $TlInP_2Se_6$ та $TlSbP_2Se_6$ (1.44, 1.46, 1.49, 1.81 eV), значення яких добре корелюють із результатами *ab initio* квантово-хімічних розрахунків з використанням теорії функціоналу густини.

У **п'ятому розділі** узагальнені закономірності взаємодії компонентів у системах Tl(Ag)–Sb–P–Se. Із врахуванням представлених у 3 розділі та літературних даних в системі Tl–Sb–P–Se додатково встановлено п'ять квазітернарних систем ($Se - Sb_2Se_3 - TlSbP_2Se_6$, $Se - Sb_4(P_2Se_6)_3 - TlSbP_2Se_6$, $Se - Tl_4P_2Se_6 - TlSbP_2Se_6$, $Se - TlSbSe_2 - TlSbP_2Se_6$, $Se - TlSbSe_2 - Tl_4P_2Se_6$), що додатково формують вторинні тетраарні системи: $Se - Sb_2Se_3 - Sb_4(P_2Se_6)_3 - TlSbP_2Se_6$, $Se - Sb_2Se_3 - TlSbSe_2 - TlSbP_2Se_6$, $Se - Tl_4P_2Se_6 - TlSbSe_2 - TlSbP_2Se_6$, а шляхом тетраедрації системи $Se - Tl_4P_2Se_6 - Tl_2Se - TlSbSe_2$ виявлені шість вторинних тетраарних систем за участі сполуки Tl_3PSe_4 . Узагальнення результатів дослідження та аналізу літературних даних дозволили встановити шість вторинних

тетрарних систем в області існування складних сполук всередині системи Ag – Sb – P – Se ($\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3 - \text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6 - \text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6 - \text{AgSbSe}_2$, $\text{Se} - \text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6 - \text{AgSbSe}_2$, $\text{Se} - \text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{AgSbSe}_2$ та $\text{Ag} - \text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{AgSbSe}_2$).

На прикладі сполуки $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, як базової моделі, з позицій кристалохімічних формульних складів розглянуто механізми формування твердих розчинів. Із врахуванням експериментальних даних щодо протяжності областей твердих розчинів на основі $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ показано, що визначальну роль у стабілізації твердого розчину відіграє катіонна підрешітка, а саме ідентичне до тетрарної сполуки співвідношення одно- та тризарядних катіонів (1:1).

Також розглянуто вплив ускладнення системи зв'язків при переході від бінарних сполук до тетрарних гексаселенодифосфатів на її характер. Встановлено суттєве збільшення довжин зв'язків $\text{Ag}(\text{Tl})-\text{Se}$, що вказує на зростання внеску йонної складової хімічного зв'язку. Аналогічна картина спостерігається для зв'язків $\text{In}(\text{Sb},\text{Bi})-\text{Se}$, довжина та йонність яких зростає у тетрарних сполуках у порівнянні із бінарними. Виключенням є сполука $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, у якій спостерігається певне укорочення довжин зв'язків $\text{Sb}-\text{Se}$, яке вказує на зростання ковалентної складової хімічного зв'язку, що підтверджується розрахованим розподілом електронної густини на атомах у сполуці $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$.

Зміна характеру зв'язку у сполуках $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ та $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ була також оцінена за різницевиими параметрами по даним РФС. Було встановлено невелике зростання йонності зв'язків $\text{Ag}-\text{Se}$, $\text{Sb}-\text{Se}$, $\text{Tl}-\text{Se}$ та $\text{P}-\text{Se}$ в серіях $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{TlInP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{AgSbP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, відповідно. Встановлена кореляція між результатами спектральних досліджень, згідно яких спостерігається зростання значень ширини забороненої зони у ряду $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{AgSbP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{TlInP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, що свідчить про зростання йонної складової хімічного зв'язку та зростанням ковалентної компоненти зв'язків, визначених за зміною різницевого параметру $\Delta\rho$, у аніонній підґратці $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$. Така кореляція пояснюється транс-впливом у системі зв'язків $\text{Me}-\text{Se}-\text{P}$, коли зростання ковалентності зв'язків $\text{P}-\text{Se}$ спричиняють зростання йонності зв'язків $\text{Me}-\text{Se}$.

Оцінка змісту дисертації, завершеності та дотримання принципів академічної доброчесності.

Дисертаційна робота Сабов В.І. є завершеною науковою працею, в ході виконання якої в повній мірі були виконані всі поставлені завдання. За своїм змістом дисертаційна робота повністю відповідає вимогам щодо кваліфікаційних наукових праць на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10–Природничі науки зі спеціальності 102 «Хімія». Оформлення роботи відповідає чинним вимогам до дисертацій на здобуття

ступеня доктора філософії. Запозичень масивів тексту без посилань на першоджерела або інших порушень вимог академічної доброчесності опонентом не виявлено.

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи

За матеріалами дисертації опубліковано 13 наукових статей у фахових виданнях, три з яких входять до наукометричної бази Scopus у журналах, віднесених до квартиля Q1 (1 стаття), Q2 (1 стаття), Q3 (1 стаття) та один патент України на винахід. Результати роботи пройшли апробацію на 17 конференціях, з яких 11 – міжнародні. Зважаючи на це, можна стверджувати, що матеріали дисертаційної роботи пройшли широку апробацію, є *достовірними* та *науково-обґрунтованими*.

Водночас до дисертаційної роботи Сабов В.І. виникли певні зауваження та рекомендації:

1. Швидкість переміщення фронту кристалізації становила 0.8-0.9 мм/добу. Враховуючи довжину злитку процес мав тривати близько 50 діб. Як забезпечували таку малу швидкість? Чому була необхідність так довго проводити вирощування?
2. Виміри були проведені при базовому тиску нижче 8×10^{-10} мбар. Як створювали такий високий вакуум?
3. На мікроструктурі сколу (рис. 4.33) видно термічні напруження в зразку. Чим це могло бути викликано? Чи відома площа сколу для цих зразків?
4. У літературній частині приведені діаграми стану (рис. 1.1-1.4), в яких не підписані ні осі складу, ні осі температур, тому лише інтуїтивно можна здогадатися, що склад систем приведено у мольних (атомних) частках, а температура – в шкалі Цельсія, хоча частина цих діаграм описано у тексті використовуючи різні шкали температур (одні у шкалі Кельвіна, інші – у шкалі Цельсія).
5. В роботі не описано, як проводилось калібрування термопар з використанням реперних речовин, хоча така процедура має здійснюватися періодично, оскільки термопари деградують в процесі експерименту. Для реєстрації напруг термопар використовувався АЦП ADS1115, який забезпечує максимальну роздільну здатність за напругою 7,8 мкВ/біт, що для хромель-алюмелевої термопари складає приблизно 0,2 °С, тому не зовсім зрозуміло, як оцінено точність методу в ± 5 К (с. 53), і точність визначення якої саме температури мається на увазі (температури зразка; температури ефектів, визначених з термограм; точність регулювання температури терморегулятором тощо). Не вказано також, з якою точністю вимірювалась різниця температур.
6. Висновок 4. Чому в роботі не приведено інші важливі властивості цих монокристалів як опір, рухливість, тип провідності?
7. Висновок 5. Як пояснити, що зростання ковалентної компоненти зв'язків P–Se у аніонній підґратці $[P_2Se_6]^{4-}$ приводить до зростання йонності зв'язків Me–Se?

8. Чим викликаний саме такий вибір членів ряду $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{AgSbP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{TlInP}_2\text{Se}_6 \rightarrow \text{TlSbP}_2\text{Se}_6$? Чи ще якісь закономірності для цього ряду встановлювались?
9. У таблиці 4.7 результати представлені з завищеною точністю (5 значущих цифр).
10. Рис. 5 демонструє недостатню якість обробки поверхні. Тому робити висновок про існуванні 2-ої фази не зовсім переконливо.
11. В роботі зустрічаються описки, пропущені окремі слова, відсутні деякі посилання, місцями є невдалі формулювання.

Наведені зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів, не мають принципового характеру і не зменшують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи здобувача.

В цілому, дисертація Сабов В.І. на тему «Взаємодія компонентів та властивості фаз у системах $\text{Tl}(\text{Ag}) - \text{Sb} - \text{P} - \text{Se}$ » є завершеною науковою працею, виконаною на сучасному науково-методичному рівні. Тематика дисертації повністю відповідає заявленій спеціальності. За обсягом дослідження, актуальністю, новизною, достовірністю, науковим та практичним значенням отриманих результатів, змістом та оформленням дисертація повністю відповідає вимогам «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 12.01.2022 р. №44, а її авторка Сабов Вікторія Іванівна заслуговує на присудження їй наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – «Природничі науки» за спеціальністю 102 – «Хімія».

Офіційний опонент,
доктор хімічних наук, професор,
професор кафедри хімії та експертизи
харчової продукції Навчально-наукового
інституту біології, хімії та біоресурсів
Чернівецького національного університету
імені Юрія Федьковича

Петро ФОЧУК

Підпис професора Фочука П.М. засвідчую:



Вчений секретар

Наталія ЯКУБОВСЬКА

Фочук Петро Михайлович Автор цифрового підпису
Фочук Петро Михайлович 7
Дата: 2023.12.20 11:57:56
+02'00'