

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Сабов Вікторії Іванівни

**“Взаємодія компонентів та властивості фаз у системах $Tl(Ag)-Sb-P-Se$ ”,
подану до захисту до спеціалізованої вченої ради
на здобуття ступеня доктора філософії
з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”**

Актуальність тематики дослідження

Одним з пріоритетних напрямків сучасного неорганічного матеріалознавства є цілеспрямований пошук і розробка нових матеріалів для сучасної техніки, які володіють комплексом необхідних та прогнозованих фізико-хімічних властивостей. Серед таких матеріалів важливе місце займають матеріали для оптоелектронних та електрооптичних пристроїв. Створення нових функціональних матеріалів на основі тернарних і кватернарних сполук потребує всебічної інформації щодо характеру хімічної взаємодії компонентів у складних багатокомпонентних системах, побудови відповідних діаграм стану, вивчення їхніх фізико-хімічних властивостей та умов синтезу. Такі знання є основою для розуміння залежності між складом, умовами синтезу, структурою та властивостями речовин, що дозволить розробляти матеріали з передбачуваними характеристиками.

Саме тому дисертаційна робота Сабов В. І., яка присвячена встановленню характеру та закономірностей фізико-хімічної взаємодії у багатокомпонентних системах та впливу катіонного заміщення на властивості монокристалів тетрарних гексаселеногіподифосфатів, є затребуваною та актуальною.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота Сабов В. І. виконана на кафедрі неорганічної хімії ДВНЗ “Ужгородський національний університет” згідно наукової тематики кафедри та відповідно до планів 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” (№ державної реєстрації 0117U000380) та “Ефективні екологічно безпечні термоелектричні матеріали в багатокомпонентних селенідних системах” (№ державної реєстрації 0120U102245). Проекти фінансовані Міністерством освіти і науки України.

Наукова новизна одержаних результатів

У результаті виконання дисертаційної роботи уперше вивчено фазові рівноваги в області існування стабільних сполук систем $Tl(Ag)-Sb-P-Se$.

Побудовано фазові рівноваги цілої низки квазіподвійних систем, вивчено закономірності формування граничних твердих розчинів в околі існування сполук $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. Розроблено технологічні умови і вирощено об'ємні монокристали чотирьох тетрарних сполук $\text{Tl}(\text{Ag})\text{Sb}(\text{Bi})\text{P}_2\text{Se}_6$ та вивчено їхні властивості. Встановлено закономірності зміни характеру міжатомних зв'язків при катіонному заміщенні у синтезованих тетрарних сполуках, а також з'ясовано взаємозалежність між характером хімічного зв'язку в аніонній групі $\text{P}_2\text{Se}_6^{4-}$ та значенням ширини забороненої зони сполук.

Практичне значення одержаних результатів

Результати дисертаційної роботи Сабов В. І., зокрема, встановлені нею закономірності взаємодії компонентів у системах, можуть бути використані при вивченні взаємодії компонентів у споріднених системах, при одержанні твердих розчинів на основі тетрарних гексахалькогіподифосфатів. Умови одержання монокристалів синтезованих тетрарних сполук можна застосувати при оптимізації вирощування об'ємних монокристалів споріднених сполук. Встановлені закономірності характеру хімічного зв'язку у досліджених сполуках можуть бути використані при прогнозуванні властивостей інших сполук класу гексахалькогіподифосфатів.

Результати дисертаційної роботи можуть бути використані також як довідниковий матеріал для фахівців у галузі неорганічної хімії, кристалохімії, фізики та хімії твердого тіла, матеріалознавства тощо, а також як навчальний матеріал під час викладання спеціальних курсів.

Структура, зміст та основні результати дисертаційної роботи

Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел і додатків. Дисертація складається з 238 сторінок (у т.ч. 165 сторінок основного тексту та 28 сторінок додатків А, Б і В), містить 26 таблиць (у т.ч. 1 у додатках), 159 рисунків (у т.ч. 38 у додатках), у списку використаної літератури 224 найменування. Додаток А містить перелік наукових праць Сабов В. І., в яких опубліковані основні результати дисертації, та відомості про апробацію результатів дисертації на наукових конференціях.

У **вступі** обґрунтовано вибір теми дослідження, її актуальність, сформульовано мету і завдання дослідження, вказано об'єкт, предмет та методи дослідження, зазначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, особистий внесок здобувачки, показано зв'язок роботи з науковими темами, вказано кількість публікацій та апробацію результатів дослідження.

У першому розділі представлено аналіз літературних відомостей про подвійні системи $\{Tl, Ag\}-\{Se, P, Sb\}$, $Sb-\{Se, P\}$, $P-Se$, потрійні системи $\{Tl, Ag\}-\{Sb, P\}-Se$ та $Sb-P-Se$, наведено відповідні діаграми стану подвійних систем, ізотермічні перерізи діаграм стану потрійних систем та кристалографічні параметри бінарних, тернарних та тетрарних сполук.

У другому розділі роботи подано характеристики вихідних речовин, способів синтезу зразків і вирощування монокристалів та методів їх дослідження, принципів розрахунку електронної структури.

У третьому розділі представлено результати експериментального дослідження щодо взаємодії компонентів у чотирикомпонентних системах $\{Tl, Ag\}-Sb-P-Se$, а саме квазіподвійні перерізи діаграм стану згаданих систем за участі тетрарних сполук $Tl(Ag)SbP_2Se_6$ та термічно стабільних бінарних і тернарних сполук.

У четвертому розділі подано результати вирощування монокристалів тетрарних гексаселеногіподифосфатів $TlInP_2Se_6$, $TlSbP_2Se_6$, $AgSbP_2Se_6$, $AgBiP_2Se_6$ та вивчення їхньої кристалічної структури і властивостей.

У п'ятому розділі обговорено особливості взаємодії компонентів у системах $Tl(Ag)-Sb-P-Se$ та вплив катіонного заміщення на властивості синтезованих монокристалів тетрарних сполук, простежено певні кристалохімічні закономірності, проведено інтерпретацію електронної структури сполук.

У висновках дисертації представлено основні результати, які висвітлюють наукову новизну та практичну цінність роботи.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, результатів та висновків, сформульованих в роботі

У дисертаційній роботі та відповідних наукових публікаціях здобувачка Сабов В. І. ретельно опрацювала та описала літературні відомості за тематикою досліджень, проаналізувала наявний стан проблеми, здійснила порівняльний аналіз отриманих результатів з літературними відомостями та загальноприйнятими положеннями. Основні результати, отримані у ході виконання роботи, повністю відповідають меті та завданням дисертації. Наукові положення, результати та висновки, які коректно сформульовані, впорядковані та представлені у відповідних розділах дисертаційної роботи, є добре обґрунтованими.

Достовірність результатів та висновків, представлених у роботі, забезпечується використанням низки різноманітних сучасних методів наукових досліджень, обладнання та загальнонавчального фахового програмного забезпечення.

Основні наукові результати опубліковано у фахових наукових виданнях, представлено на численних міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, захищено патентом України на винахід та трьома патентами України на корисну модель, що засвідчує їхню достовірність, теоретичне і практичне значення.

Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях

Основні наукові результати дисертаційної роботи Сабов В. І. опубліковано у 13 наукових статтях (3 статті у виданнях, які індексуються в міжнародних наукометричних базах даних WoS та Scopus та 10 статей у наукових фахових виданнях України), а також у тезах 17 доповідей на 11 міжнародних і 2 вітчизняних наукових конференціях. Одержано один патент України на винахід. Публікації відображають основний зміст дисертаційної роботи.

Відомості про дотримання академічної доброчесності

У дисертаційній роботі “Взаємодія компонентів та властивості фаз у системах $\text{Tl}(\text{Ag})\text{-Sb-P-Se}$ ” та наукових публікаціях Сабов В. І. дотримано принципи академічної доброчесності.

Зауваження та побажання до змісту та оформлення дисертації

1. У Розділі 1 проведено огляд понад сотні літературних джерел за темою дослідження. На жаль, він не завершується главою “Висновки з літературного огляду”. Висновки аргументували б вибір теми і завдань дисертаційного дослідження. Частково це зроблено в Анотації (с. 2).
2. На рис. 1.1–1.4, 1.7 на діаграмах стану подвійних та псевдоподвійних систем відсутні позначення осей координат та значення величин температури та концентрації компонентів.
3. У структурі $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ ізотропні теплові параметри B_{iso} атомів Se1 та Se2 майже удвічі менші ніж для атомів Se4, Se5, Se6 (табл. 4.2). Чи не свідчить це про часткове заповнення деяких атомних положень селену у структурі та певну зміну стехіометричного складу сполук, адже, як зазначено на с. 168: “тернарні і тетрарні сполуки мають області гомогенності до 5 мол. %” ? Те ж саме стосується і структури $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ (табл. 4.6).
4. Як пояснити високе значення B_{iso} ($3,3 \text{ \AA}^2$) атомів Ag порівняно зі значеннями B_{iso} значно легших атомів селену ($B_{\text{iso}}=1,4$ та $0,9 \text{ \AA}^2$) та фосфору ($B_{\text{iso}}=1,7$ та $1,3 \text{ \AA}^2$) у структурі $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ (табл. 4.12)?
5. У главі 5.2. Вплив катіонного заміщення на властивості тетрарних сполук оцінено характер міжатомних зв'язків у синтезованих сполуках,

співвідношення між ковалентною та йонною складовою зв'язків. Оцінка зроблена за аналізом міжатомних віддалей та порівняння їхніх довжин зі сумами йонних та ковалентних радіусів відповідних атомів. Чи не доречніше було б цю главу назвати, наприклад, вплив катіонного заміщення на характер хімічного зв'язку (міжатомних зв'язків) у тетрарних сполуках? На нашу думку, це точніше б відображало зміст глави.

6. У тексті дисертаційної роботи зустрічаються поодинокі описки, неточності, невдалі вислови та терміни, зокрема:
- номери літературних джерел варто записувати у квадратних дужках, як це загальноприйнято у науковій літературі, а не у звичайних дужках;
 - варто замінити некоректні терміни та вислови, такі як, “квазібінарна”, “квазітернарна” система (с. 27 та ін.), “квазібінарний” переріз (ст. 65 та ін.), “ортотомбічна” структура (ст. 38);
 - при представленні просторових груп кристалічних структур для позначення типу ґратки Браве та площин симетрії, а також періодів елементарних комірок сполук у багатьох випадках не використано похилий шрифт (*Italic*), як це загальноприйнято;
 - не уніфіковано одиниці елементарних комірок: вони наведені як в нм, так і в Å;
 - у багатьох випадках вжито застарілі терміни іон, іонний замість йон, йонний (вимога Національного стандарту України ДСТУ 2439:2018).

Зазначені зауваження і побажання не є суттєвими, не стосуються достовірності наукових положень, результатів та висновків, приведених у роботі і не знижують загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи.

Висновок щодо відповідності роботи встановленим вимогам

Дисертаційна робота Сабов Вікторії Іванівни “Взаємодія компонентів та властивості фаз у системах $Tl(Ag)-Sb-P-Se$ ”, подана на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 “Природничі науки” за спеціальністю 102 “Хімія”, є завершеним науковим дослідженням у межах поставлених завдань.

Дисертація оформлена українською мовою із дотриманням відповідних вимог та коректним використанням фахової наукової термінології. Матеріал добре структуровано, представлено в логічній послідовності. Робота містить низку нових, актуальних і достовірних наукових результатів та обґрунтованих висновків. У дисертаційній роботі та наукових публікаціях дотримано принципи академічної доброчесності.

Вважаю, що за актуальністю, новизною, практичним значенням, обсягом експериментальних результатів та теоретичних узагальнень, їхньою

достовірністю та обґрунтованістю дисертаційна робота Сабов В. І. "Взаємодія компонентів та властивості фаз у системах $Tl(Ag)-Sb-P-Se$ ", відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12.01.2017 р. "Про затвердження Вимог до оформлення дисертації" (з наступними змінами) та "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 № 44 від 12.01.2022 р., а її авторка, Сабов Вікторія Іванівна, заслуговує присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 "Природничі науки" за спеціальністю 102 "Хімія".

Офіційний опонент

професор кафедри неорганічної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка,
доктор хімічних наук, професор,
лауреат Державної премії України

Богдан КОТУР

Котур

Богдан

Ярославович

Автор цифрового
підпису Котур Богдан
Ярославович

Дата: 2023.12.22
11:13:10 +02'00'

Підпис проф. Б. Котури
застігую

Проректор

Р. Задришевський

