

Відгук
офіційного опонента **Піскач Людмили Василівни**
на дисертаційну роботу **Сабов Вікторії Іванівни**
«Взаємодія компонентів та властивості фаз у системах $\text{Tl}(\text{Ag})\text{--Sb--P--Se}$ »,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора філософії
з галузі знань 10 – «Природничі науки» за спеціальністю 102 – «Хімія»

Дисертаційне дослідження Сабов Вікторії присвячене проблемі вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у системах $\text{Tl}(\text{Ag})\text{--Sb--P--Se}$ по перерізах за участю тетрарних сполук $\text{Tl}(\text{Ag})\text{SbP}_2\text{Se}_6$ у поєднанні із методом сингулярної поліедрації та встановленню закономірностей впливу катіонного заміщення на властивості монокристалів $\text{Tl}(\text{Ag})\text{Sb}(\text{In}, \text{Bi})\text{P}_2\text{Se}_6$.

Актуальність теми дисертаційної роботи.

Сучасний стан розвитку напівпровідникового матеріалознавства вимагає безперервного пошуку нових матеріалів, які б володіли необхідним, для тієї чи іншої галузі приладобудування, комплексом фізико-хімічних та фізичних властивостей. Сполуки сімейства гексаселеногіподифосфатів володіють цікавими фізичними властивостями в інфрачервоній (ІЧ) спектральній області. Тому, актуальним є вивчення складних фізико-хімічних систем, компонентами яких виступають перспективні для практичного використання сполуки.

Вивчення фазових рівноваг у багатокомпонентних системах $\text{Tl}(\text{Ag})\text{--Sb--P--Se}$ за участю тетрарних фаз $\text{Tl}(\text{Ag})\text{SbP}_2\text{Se}_6$ із термічно стабільними складними сполуками за участі металів дозволило встановити межі їх розчинності у відповідних системах. Ці та інші досліджувані сполуки є перспективними матеріалами для застосування в електрооптичних, оптоелектронних і фотоелектричних пристроях завдяки хорошій оптичній прозорості в широкому спектральному діапазоні, високоанізотропним фізичним властивостям і високій стійкості до зовнішніх умов. Тому дисертаційна робота присвячена встановленню взаємодії компонентів у системах $\text{Tl}(\text{Ag})\text{--Sb--P--Se}$ та вивченню властивостей талій(агентум)(І) стибій(ІІІ) гексаселено-гіподифосфатів та споріднених до них є безумовно актуальною.

Про актуальність проблематики додатково свідчить відповідність виконаного дослідження напрямкам дослідницьких робіт кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

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

Дисертаційна робота Сабов В.І. виконана у рамках наукової тематики кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,

зокрема, 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» (№ ДР 0117U000380, 2018-2019 р.р), «Ефективні екологічно безпечні термоелектричні матеріали в багатокомпонентних селенідних системах» (№ ДР 0120U102245, 2020-2022 р.р.). У межах вказаних тем здобувач проводила експериментальні дослідження.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Наукові результати та висновки, викладені у дисертації Сабов Вікторії, є достовірними та обґрунтованими. **Достовірність** отриманих результатів забезпечується використанням у роботі сучасних фізико-хімічних методів аналізу: диференціального термічного, мікроструктурного, рентгенівських фазового та структурного аналізів; скануючої електронної мікроскопії та енергодисперсійної променевої спектроскопії; рентгенівської фотоелектронної спектроскопії; Раманівської та спектроскопії УФ-видимого діапазону; розрахунку за теорією функціоналу густини, а також адекватною обробкою отриманих даних. **Обґрунтованість** наукових положень та висновків дисертації базується на достатньо великому об'ємі експериментальних даних, їх всебічному аналізі в рамках сучасних підходів та наукових положень.

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

- досліджено фазові рівноваги у системах $Tl-Sb-P-Se$ та $Ag-Sb-P-Se$ в області існування стабільних складних проміжних сполук;
- у системі $Tl-Sb-P-Se$ встановлено існування 9 квазібінарних, 17 квазітернарних 9 квазітетрарних систем; у системі $Ag-Sb-P-Se$ встановлено квазібінарність 7, квазітернарність 14 та квазітетрарність 6 систем;
- на основі сполуки $TlSbP_2Se_6$ (базова модель) встановлено кристалохімічні формули твердих розчинів при розчиненні 3 мол.% $Tl_4P_2Se_6$, $Sb_4(P_2Se_6)_3$, Sb_2Se_3 та $TlSbSe_2$ у матричній структурі $TlSbP_2Se_6$ і змішаний механізм їх утворення – заміщення у катіонній підґратці та відніманням у аніонній підґратці з утворенням відповідних вакансій;
- розроблені технологічні умови та методом Бріджмена вирощено об'ємні монокристали сполук $TlInP_2Se_6$, $TlSbP_2Se_6$, $AgBiP_2Se_6$ та $AgSbP_2Se_6$ високої оптичної якості та близьких до стехіометричного складів;
- співставленням сум йонних та ковалентних радіусів із експериментально встановленими довжинами зв'язків показано зміну характеру хімічного зв'язку при переході від бінарних сполук до тетрарних гексаселенодифосфатів;
- за спектрами оптичного поглинання та дифузійного відбивання визначено

оптичну ширину забороненої зони кристалів $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$ та $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, що добре корелюють із результатами *ab initio* квантово-хімічних розрахунків з використанням теорії функціоналу густини (DFT).

Практичне значення отриманих результатів.

Отримані результати досліджень про закономірності взаємодії компонентів у системах $\text{Tl}(\text{Ag})\text{--Sb--P--Se}$ та формування твердих розчинів на основі тетрарних сполук $\text{TlSb}(\text{Ag})\text{P}_2\text{Se}_6$ можуть бути використані при вивченні характеру фізико-хімічної взаємодії у споріднених системах, зокрема при вивченні можливості одержання твердих розчинів на основі тетрарних гексахалькогіподифосфатів. Розроблені умови одержання об'ємних монокристалів сполук $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ методом Бріджмена можна застосувати при оптимізації умов вирощування об'ємних монокристалів споріднених сполук. Встановлена залежність між характером хімічного зв'язку у аніонній групі $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$ та шириною забороненої зони може бути використана при прогнозуванні властивостей сполук сімейства гексахалькогіподифосфатів.

Оцінка структури, змісту та форми дисертаційної роботи.

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 238 с., з них основного тексту – 159 с. Робота включає 25 таблиць (1 в додатках), 159 рисунків (38 в додатках) та 3 додатки. Список використаних джерел нараховує 224 найменування.

У **вступі** обгрунтовано вибір теми дослідження та актуальність. Представлено зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами та темами кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет». Сформульовано мету і завдання дослідження. Подано методи дослідження. Охарактеризовано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. Наведено відомості про особистий внесок здобувача, про апробацію результатів дисертації та публікації; про структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** представлені і детально проаналізовані літературні відомості щодо взаємодії у бінарних та потрійних системах за участі талію, аргентуму, стибію, фосфору, селену та властивостей бінарних, тернарних сполук, що в них реалізуються, а також тетрарних сполук $\text{Tl}(\text{Ag})\text{Sb}(\text{In},\text{Bi})\text{P}_2\text{Se}_6$.

У **другому розділі** описано вихідні речовини, загальні методики синтезу сплавів досліджуваних систем у кристалічному стані та вирощування монокристалів. Коротко охарактеризовано фізико-хімічні методики експериментальних досліджень: диференціального термічного, мікроструктурного, рентгенівських фазового та структурного аналізів; скануючої

електронної мікроскопії та енергодисперсійної X-променевої спектроскопії; рентгенівської фотоелектронної спектроскопії; Раманівської та спектроскопії УФ-видимого діапазону; 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. Виявлені та побудовані квазібінарні перерізи за участю тетрарних сполук Tl(Ag)SbP₂Se₆ та здійснена поліедрація цих тетрарних систем розділенням сингулярними площинами за участі стабільних сполук.

У *четвертому розділі* наведено результати представлено методики вирощування об'ємних монокристалів сполук TlInP₂Se₆, TlSbP₂Se₆, AgBiP₂Se₆ та AgSbP₂Se₆ та експериментальні результати дослідження їх властивостей (уточнення кристалічної структури методом порошку; підтвердження морфології, якості та складу монокристалів рентгенівською дифракцією поверхні, скануючою електронною мікроскопією із енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією; оцінка електронної структури поєднанням розрахунків із перших принципів за теорією функціоналу густини із даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії; визначення ширини забороненої зони спектроскопією у ультрафіолетовій та видимих областях спектру за графіком Таука).

У *п'ятому розділі* узагальнені закономірності взаємодії компонентів у системах Tl(Ag)–Sb–P–Se та із застосуванням методу сингулярної тріангуляції встановлено квазібінарність/тернарність/тетрарність ряду систем. З позицій кристалохімічних формульних складів розглянуто механізми формування твердих розчинів на основі тетрарних сполук, проаналізовано зміну характеру хімічного зв'язку при катіонному заміщенні співставленням сум іонних та ковалентних радіусів із експериментально визначеними довжинами міжатомних зв'язків та за різницею параметрами енергій зв'язку внутрішніх електронів, розглянуто взаємозв'язок між зміною характеру хімічного зв'язку та шириною забороненої зони.

Висновки після експериментальних розділів повністю відображають отримані результати досліджень.

Загальна характеристика дисертаційної роботи.

Дисертація написана мовою і стилем, що відповідають загальноприйнятим науковим стандартам. Ілюстративний матеріал представлено чітко і акуратно. Запозичень масивів тексту без посилань на першоджерела або інших порушень вимог академічної доброчесності не виявлено. Оформлення роботи відповідає чинним вимогам до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії.

Результати дисертаційного дослідження доповідалися на ряді міжнародних

та вітчизняних наукових конференцій. За матеріалами дисертації опубліковано тринадцять наукових статей, три з яких входять до наукометричної бази Scopus та WoS. Оформлено Патент України на винахід.

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

1. Назва дисертаційної роботи не повністю відображає представлені дослідження (значну частину роботи присвячено одержанню та властивостям тетрарних сполук $\text{TlInP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, про які не заявлено в назві).
2. Дуже незручно користуватися посиланнями на літературні джерела, що наведені в круглих дужках (хоча іноді трапляються і в квадратних).
3. На рис. 1.1 (система Tl-Se) температура наведена в градусах Цельсія, а текст градусах Кельвіна (літературне джерело [13]). Також вказуються температури згідно [16] областей розшарування: 1023 К та 727 К, що дуже є малоімовірним для цієї системи. Таких відомостей не наведено в цій роботі, в ній розглядається лише структура $\text{Tl}_x\text{Se}_{1-x}$, де x змінюється від 0,0 до 0,9.
4. Не зрозуміло, чому при описі систем Ag-Se , Ag-P , Ag-Sb , Sb-Se , Sb-P , P-Se (п.п. 1.1.2 та 1.1.3) температури представлені в градусах Цельсія, хоча у всіх інших підрозділах роботи в градусах Кельвіна.
5. При описі діаграма системи Tl-Sb є посилання на [29] літ джерело, яке в переліку літератури представлено лише назвою журналу і роком випуску. Наведене <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v03.9781627081634> посилає до публікації Н. Okamoto; M.E. Schlesinger; E.M. Mueller (2016) про системи за участю алюмінію та купруму.
6. Рис. 3.14 мав би підтвердити, що зразки в середині системи $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ є двофазними, однак представлені лише дифрактограми майже однофазних сплавів до 10 мол.% кожного компонента. А на рис. 3.17 дифрактограми сплавів в середині перерізу мають набір відбить іншої, відмінної від вихідних сполук, рефлексів. Тим більше, що на ліквідусі в цьому ж інтервалі концентрацій відсутні термічні ефекти (рис. 3.18).
7. В п.п. 3.2. (Взаємодія компонентів у системі Ag-Sb-P-Se) на стор. 83, 84 наведено методики синтезу та досліджень цієї системи, що мали бути представлені п.п. 2.1. Там же (стор. 84, 86) написані фрази в круглих дужках : *Посилання на статтю*. Імовірно це мало бути посилання на якусь публікацію.
8. Рис. 4.5 з експериментальної частини роботи треба було б подати в літературному огляді, так як здобувачка не є співавтором роботи, що публікується в [183] літературному джерелі.
9. На стор. 152-155 в підписах до рис. 4.50- 4.52 і тексті роботи є посилання на [46] літературне джерело за 1940 рік, яке взагалі ніякого відношення не має до

представлених досліджень.

10. Не вірно порашовані два із п'яти кристалохімічні формульні склади твердих розчинів в таблиці 5.1.

11. В роботі зустрічаються окремі описки (пропущені слова, відсутні посилання на деякі джерела (напр. [191-193]), невірні підписи фазових полів на рис.1.1 тощо), однак їх кількість незначна.

12. Бібліографічний опис в значній кількості літературних джерел не відповідає чинним стандартам.

Академічна доброчесність.

Порушень академічна доброчесності в представленому доробку і наукових публікаціях, які висвітлюють основні результати дослідження не виявлено.

Наведені зауваження не стосуються основних положень та експериментальних результатів, через що не зменшують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи здобувачки.

Загальний висновок про відповідність роботи встановленим вимогам.

Аналіз дисертації та публікацій В. І. Сабов дає підстави для висновку про те, що представлена робота за своїм фундаментальним і прикладним значенням, а також, що слід особливо відзначити, комплексним підходом у вирішенні поставленого завдання, є завершеним дослідженням, виконаним на сучасному науково-методичному рівні. Тематика дисертації повністю відповідає заявленій спеціальності. За обсягом, актуальністю, новизною, достовірністю, науковим та практичним значенням отриманих результатів, змістом та оформленням дисертація Сабов Вікторії Іванівни на тему «Взаємодія компонентів та властивості фаз у системах $Tl(Ag)-Sb-P-Se$ » відповідає вимогам затвердженим наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертацій» і затвердженого Постановою Кабінету Міністрів від 12.01.2022 р. № 44 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», 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:

професор кафедри неорганічної та фізичної хімії

Волинського національного університету

імені Лесі Українки,

кандидат хімічних наук, професор

Піскач

Людмила

Василівна

Автор цифрового
підпису Піскач
Людмила Василівна
Дата: 2023.12.20
10:50:42 +02'00'

Піскач Л.В.

