

Рішення разової спеціалізованої вченої ради ДФ 61.051.099

про присудження ступеня доктора філософії

12.01.2024

Разова спеціалізована вчена рада ДФ 61.051.099 Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, м. Ужгород (наказ ректора Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» про утворення разової спеціалізованої вченої ради з метою присудження ступеня доктора філософії № 63/01-04 від 16 листопада 2023 року) ухвалила рішення про присудження ступеня доктора філософії Сабов Вікторії Іванівні з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 «Хімія» на підставі прилюдного захисту дисертації на тему: «Взаємодія компонентів та властивості фаз у системах  $Tl(Ag) - Sb - P - Se$ » 12 січня 2024 року.

**Сабов Вікторія Іванівна**, 1966 року народження, громадянка України, освіта вища: закінчила у 1989 році хімічний факультет Ужгородського державного університету, Україна, за спеціальністю «Хімік. Викладач». Здобувачка кафедри неорганічної хімії хімічного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет» з 2017 по 2022 роки. Працює провідним фахівцем Центру підготовки та атестації кадрів вищої кваліфікації ДВНЗ «УжНУ», Ужгород, з лютого 2023 року до цього часу.

Дисертацію виконано у Державному вищому навчальному закладі «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, м. Ужгород. За результатами перевірки та аналізу дисертації за допомогою програми *UniChek* ознак академічного плагіату, самоплагіату виявлено не було (ID файлу: 1015552965 від 06.11.2023 р.).

Наукові керівники: Барчій Ігор Євгенович, д.х.н., професор, завідувач кафедри неорганічної хімії Навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «УжНУ», Україна; П'ясецькі Міхал, доктор наук, професор, завідувач кафедри теоретичної фізики Університету ім. Яна Длугоша, Ченстохова, Польща.

Сабов Вікторія Іванівна має 31 наукову публікацію, з них 3 статті у міжнародних виданнях, які індексуються в міжнародних наукометричних базах Scopus та WoS, 10 статей у наукових фахових виданнях України, 1 Патент України на винахід, 17 тез доповідей на міжнародних (11) та українських (5) конференціях.

1. Vu, T.V.; Lavrentyev, A.A.; Gabrelian, B.V.; Dat, D.Vo.; Sabov, V.I.; Sabov, M.Yu.; Barchiy, I.E.; Piasecki, M.; Khyzhun, O.Y. Highly anisotropic layered selenophosphate  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ : the electronic structure and optical properties by experimental measurements and first-principles calculations. *Chem.Phys.* 2020, 536, 110813. DOI: 10.1016/j.chemphys.2020.110813

2. Vu, T.V.; Lavrentyev, A.A.; Gabrelian, B.V.; Sabov, V.I.; Sabov, M.Y.; Pogodin, A.I.; Barchiy, I.E.; Fedorchuk, A.O.; Balinska, A.; Bak, Z.; Khyzhun, O.Y.; Piasecki, M.  $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$  - a new layered single crystal: growth, structure and electronic properties. *J. Alloys Compd.* 2020, 848, 156485. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156485

3. Vu, T.V.; Khyzhun, O.Y.; Lavrentyev, A.A.; Gabrelian, B.V.; Sabov, V.I.; Sabov, M.Y.; Filep, M.Y.; Pogodin, A.I.; Barchiy, I.E.; Fedorchuk, A.O.; Andriyevsky, B.; Piasecki, M. Highly anisotropic layered crystal  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ : Growth, electronic band-structure and optical properties. *Mater. Chem. Phys.* 2022, 277, 125556. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125556

У дискусії взяли участь голова і члени разової спеціалізованої вченої ради:

**1. Котур Богдан Ярославович**, офіційний опонент, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної хімії хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка, надав позитивний відгук із зауваженнями:

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  $V_{\text{iso}}$  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  $V_{\text{iso}}$  ( $3,3 \text{ \AA}^2$ ) атомів Ag порівняно зі значеннями  $V_{\text{iso}}$  значно легших атомів селену ( $V_{\text{iso}}=1,4$  та  $0,9 \text{ \AA}^2$ ) та фосфору ( $V_{\text{iso}}=1,7$  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.), «орторомбічна» 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).

**2. Фочук Петро Михайлович**, 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, надав позитивний відгук із зауваженнями:

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  $8 \times 10^{-10}$  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  $\pm 5$  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  $AgBiP_2Se_6 \rightarrow AgSbP_2Se_6 \rightarrow TlInP_2Se_6 \rightarrow TlSbP_2Se_6$ ? 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.

**3. Піскач Людмила Василівна**, офіційний опонент, кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії факультету хімії та екології Волинського національного університету імені Лесі Українки, надала позитивний відгук із зауваженнями:

1. Назва дисертаційної роботи не повністю відображає представлені дослідження (значну частину роботи присвячено одержанню та властивостям тетраарних сполук  $TlInP_2Se_6$ ,  $AgBiP_2Se_6$ , 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 в 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  $Tl_xSe_{1-x}$ , 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  $Sb_2Se_3 - TlSbP_2Se_6$  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 пораховані два з п'яти кристалохімічні формульні склади твердих розчинів в таблиці 5.1.

11. В роботі зустрічаються окремі описки (пропущені слова, відсутні посилання на деякі літературні 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.

**4. Стерчо Іванна Петрівна**, рецензент, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії навчально-наукового інституту хімії та екології ДВНЗ «Ужгородський національний університет», надала позитивну рецензію із зауваженнями:

1. На діаграмах стану подвійних систем на основі елементарних компонентів, ізотермічних перерізах потрійних систем (рис.1.2-1.7), які представлені як в літературному огляді та в експериментальній частині, не наведено розмірності концентрацій елементарних компонентів (ат.%, мас.%, мол.%)?

2. У роботі представлений склад сполук із нецілочисленими значеннями коефіцієнтів  $Tl_{0.97}Sb_{1.02}P_{2.03}Se_{5.98}$  (стор.123),  $Ag_{1.02}SbP_{2.07}Se_{5.91}$  (стор.138),  $Ag_{0.98}Bi_{1.25}P_{1.94}Se_{5.83}$  (стор.151). Хімічна сполука повинна характеризуватися сталим цілочисельним співвідношенням атомів елементів у формулі. На мою думку, нецілочисельні значення атомів слід використовувати для представлення «фаз змінного складу», кристалохімічного складу сполуки, складу сплаву твердого розчину, меж існування твердих розчинів на основі певної сполуки.

3. Питання щодо технології одержання монокристалів тетраарних сполук. Чому при описі технологічних умов вирощування монокристалів такі характеристичні параметри як температури «холодної» та «гарячої» зони, максимальна температура синтезу, швидкість охолодження розплаву, градієнт температури в зоні кристалізації наведені для сполук  $TlSbP_2Se_6$ ,  $AgBiP_2Se_6$  та  $AgSbP_2Se_6$ , а для сполуки  $TlInP_2Se_6$  представлені дані тільки температури «холодної» та «гарячої» зони, максимальна температура синтезу?

4. Потребує пояснення, чому при квантово-хімічних розрахунках були використані різні наближення PBE, PBE+U, mBJ, TB-mBJ+U+SO, а для

представлення парціальної густини станів елементів (PDOS) для сполук  $Tl(Ag)Sb(Bi)P_2Se_6$  надано результати тільки для наближення  $TB-mBJ+U+SO$ .

5. У роботі зустрічаються певні неточності: елементарні компоненти на діаграмах стану і при описі інколи беруться у дужки (Ag), (Se), а інші бінарні та тернарні сполуки ні; на рис.1.1-1.4, 1.7 відсутні координати на діаграмах стану, які відображають фазовий склад в залежності від температури та концентрації; використовуються різні розмірності представлення температур – рис.1.1-1.5 представлення температур в  $^{\circ}C$ , рис.1.6 та всі інші, а також по тексту дисертації – в K (слід було уніфікувати); на сторінках 84 та 86 пропущені посилання на літературні джерела; на стор.51 замість «*окислюється на повітрі*» слід писати «*окиснюється на повітрі*».

**5. Чундак Степан Юрійович**, голова разової спеціалізованої вченої ради, доктор хімічних наук, професор, професор кафедри екології та охорони навколишнього середовища навчально-наукового інституту хімії та екології ВНЗ «Ужгородський національний університет» дав позитивну оцінку без зауважень та наголосив на тому, що дисертаційна робота є надзвичайно актуальною, як з прикладної, так і з фундаментальної точок зору, представлені результати інтерпретовані на високому науковому рівні, є достовірними і обґрунтованими. Робота пройшла належну апробацію, результати дослідження опубліковано у міжнародних виданнях, які індексуються науково метричними базами Scopus і WoS, українських фахових журналах, міжнародних та українських наукових конференціях, одержано патент України на винахід.

Здобувачка Сабов В.І. надала повні, обґрунтовані відповіді та пояснення на всі висловлені зауваження.

#### ***Загальна оцінка роботи і висновок.***

Дисертація Сабов Вікторії Іванівни на тему: «Взаємодія компонентів та активності фаз у системах  $Tl(Ag) - Sb - P - Se$ » є самостійною та ґрунтовною науковою працею, яка виконана із дотриманням вимог академічної доброчесності. Представлені в дисертаційній роботі результати є достовірними обґрунтованими, мають наукову новизну, теоретичне та практичне значення,

достатньо повно представлені у наукових працях, пройшли належну апробацію на наукових міжнародних та всеукраїнських конференціях, і засвідчують вагомий особистий внесок здобувачки у вирішення актуальних питань сучасної хімії та неорганічного матеріалознавства.

Основний зміст дисертаційної роботи спрямований на встановлення характеру фізико-хімічної взаємодії компонентів у системах  $Tl(Ag)-Sb-P-Se$ , побудову ряду політермічних та квазібінарних перерізів, проведення кристалохімічного аналізу структур, розробку технологічних режимів та вирощування монокристалів, визначення оптоелектричних властивостей тетраарних сполук  $Tl(Ag)Sb(Bi,In)P_2Se_6$  з метою пошуку та розробки нових функціональних матеріалів для потреб електронної техніки. Результати досліджень, які наведені у дисертаційній роботі, належать автору та є її науковим доробком. Для публікацій, надрукованих у співавторстві, зазначено особистий внесок здобувача. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

Дисертаційна робота **«Взаємодія компонентів та властивості фаз у системах  $Tl(Ag) - Sb - P - Se$ »** за актуальністю, науковою новизною та практичною цінністю, кількістю та рівнем публікацій, належною апробацією на наукових конференціях повністю відповідає вимогам наказу МОН України №40 від 12 січня 2017 року «Про затвердження вимог до оформлення дисертацій» 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 січня 2022 р., а її автор, **Сабов Вікторія Іванівна**, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 «Хімія».

Результати відкритого голосування:

«За»: 5 членів ради,

«Проти» : 0 членів ради,

«Утрималися»: 0 членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування разова спеціалізована вчена рада ДФ 61.051.099 Державного вищого навчального закладу «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, м. Ужгород (наказ № 63/01-04 від 16 листопада 2023 року) присуджує **Сабов Вікторії Іванівні** ступінь доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 «Хімія».

Голова разової спеціалізованої  
вченої ради ДФ 61.051.099



Степан ЧУНДАК