

**Рішення разової спеціалізованої вченої ради  
про присудження ступеня доктора філософії**

Разова спеціалізована вчена рада Волинського національного університету імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України, м. Луцьк (наказ ректора Волинського національного університету імені Лесі Українки про утворення разової спеціалізованої вченої ради з метою присудження ступеня доктора філософії № 447-з від 30 листопада 2023 року) ухвалила рішення про присудження ступеня доктора філософії Селезню Андрію Олеговичу з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 «Хімія» на підставі прилюдного захисту дисертації на тему: «Фазові рівноваги в системах  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  та споріднених, кристалічна структура і властивості проміжних фаз» 13 лютого 2024 року.

**Селезень Андрій Олегович**, 1993 року народження, громадянин України, освіта вища: закінчив у 2017 році хімічний факультет Волинського національного університету імені Лесі Українки, за спеціальністю «Хімія». Здобувач кафедри неорганічної та фізичної хімії з 2017 по 2023 роки за спеціальністю 102 «Хімія».

Дисертацію виконано у Волинському національному університеті імені Лесі Українки, м. Луцьк. За результатами перевірки та аналізу дисертації за допомогою системи пошуку плагіату «UNICHECK», ознак академічного плагіату, самоплагіату, виявлено не було (ID файлу: 25618419 від 30.11.2023 р.).

Науковий керівник: **Піскач Людмила Василівна**, кандидат хімічних наук, професор, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки.

Селезень Андрій Олегович має 27 наукових публікацій, з них 4 статті у виданнях, які індексуються в міжнародних наукометричних базах Scopus та WoS, 1 стаття у науковому фаховому виданні України, 22 тез українських та міжнародних конференцій, у тому числі:

1. Олексеюк І., Селезень А., Смітюх О., Гулай Л., Піскач Л. Тетрарні халькогеніди систем  $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$  ( $B^{II}$  – Cd, Hg,  $D^{IV}$  – Si, Ge; X – Se, Te). *Проблеми хімії та сталого розвитку*. 2021. Вип. 2. С. 26–37 (doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2021-2-5>).

2. Selezen A.O., Piskach L.V., Parasyuk O.V. et al. The  $Tl_2SnSe_3-CdSe$  System and the Crystal Structure of the  $Tl_2CdSnSe_4$  Compound. *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019. V. 40. P. 797–801 (doi: <https://doi.org/10.1007/s11669-019-00770-8>).

3. Selezen A.O., Olekseyuk I.D., Myronchuk G.L., Smitiukh O.V., Piskach L.V. Synthesis and structure of the new semiconductor compounds  $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$  ( $B^{II}$ –Cd,

Hg; D<sup>IV</sup> – Si, Ge; X–Se, Te) and isothermal sections of the Tl<sub>2</sub>Se–CdSe–Ge(Sn)Se<sub>2</sub> systems at 570 K. 2020. *Journal of Solid State Chemistry*. V. 289. P. 121422 (doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121422>).

4. Tuan V.Vu, Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Selezen A.O., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Denysyuk M., Tkach V.A., Phamh Kh.D., Khyzhun O.Y. Crystal growth, electronic and optical properties of Tl<sub>2</sub>CdSnSe<sub>4</sub>, a recently discovered prospective semiconductor for application in thin film solar cells and optoelectronics. *Optical Materials*. 2021. V. 111. P. 110656. (doi: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110656>)

5. Vu T.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Selezen A.O., Olekseyuk I.D., Piskach L.V., Myronchuk G.L., Denysyuk M., Tkach V.A., Hieu N.N., Pham Kh.D., Khyzhun O.Y. Quaternary Tl<sub>2</sub>CdGeSe<sub>4</sub> selenide: Electronic structure and optical properties of a novel semiconductor for potential application in optoelectronics. *Journal of Solid and State Chemistry*. 2021. V. 302. P. 122453. (doi: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122453>)

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

**1. Барчій І. Є.**, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет», надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. На ізотермічних перерізах досліджуваних квазіпотрійних систем, які представлені в експериментальній частині (рис.3.12, 3.24, 3.35, 4.2, 4.4, 4.9, 4.12), слід було вказати фазовий склад потрійних сплавів (наприклад, ○ – однофазний, ⊖ – двофазний, ⊙ – трьохфазний), що дає більш вичерпану інформацію про характер поділу на вторинні квазіпотрійні системи та правильність вибору квазібінарними окремими недосліджуваних перерізів

2. При вивченні взаємодії вздовж перерізу Tl<sub>2</sub>Se–CdSe сказано, що сплави синтезували в концентраційному інтервалі 10-95 мол.% CdSe (стор.58). Проте на рис.3.1 та 3.2 представлено повний концентраційний інтервал та по тексту вказано, що «За результатами РФА сплав, що відповідає 5 мол.% CdSe є однофазний» (стор.59). Як однофазний, якщо його не синтезували?

3. При описі фазових рівноваг на перерізі 'Tl<sub>2</sub>CdSe<sub>2</sub>'–GeSe<sub>2</sub> (стор.71) автор стверджує, що «додатково на цьому рисунку видно (рис.3.18), що кристали сполуки Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub> прозорі червоного кольору. На рис.3.19 представлено мікроструктуру даного зразку – сплав однофазний». Проте на рис.3.18 та 3.19 бачимо, що основна фаза жовтого кольору, а на мікроструктурі сплаву присутні невеликі вкорінення іншої (темно-сірий колір) фази. Результати SEM (рис.3.20) та EDS можуть бути взяті для основної (домінуючої) фази і відповідають сполуці Tl<sub>2</sub>CdGe<sub>3</sub>Se<sub>8</sub>.

4. Розділ 3.2.4 (стор.73). Сполука Tl<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub> плавиться конгруентно у

переходній точці (рис.1.21), тому переріз  $Tl_2GeSe_3-Tl_2CdGe_3Se_8$  повинен бути квазібінарним (рис.3.21). Тоді звідки береться поле вторинної кристалізації  $Tl_2Ge_2Se_5$ , яка утворюється за перитектичної реакцією?

5. Розділ 3.2.6. На рис.3.23. представлена горизонталь при 647 К. Що це за горизонталь і якому процесу вона відповідає? В описі фазових рівноваг в системі  $Tl_4GeSe_4-Tl_2CdGeSe_4$  нічого про неї не сказано. Аналогічно щодо системи  $Tl_4SnSe_4-Tl_2CdSnSe_4$  (стор.85, рис.3.32). Що це за горизонталь при 703 К і якому процесу вона відповідає?

6. Розділ 3.3.12. На просторовій діаграмі стану підсистеми  $Tl_4SnSe_4-CdSe-Tl_2SnSe_3$  (рис. 3.38) повинна бути присутня площина поліморфного перетворення сполуки  $Tl_2CdSnSe_4$ .

7. Яким чином при вирощуванні монокристалів сполук  $Tl_2CdSi_3Se_8$  (рис.3.8) та  $Tl_2CdGe_3Se_8$  (рис.3.18) було враховано значне переохолодження процесів плавлення/кристалізація, які становлять 71 К та 16 К відповідно? При описі технології вирощування монокристалів цьому факту чомусь не приділили уваги.

8. На стор.148 автор стверджує, що сполука  $Tl_2CdSnSe_4$  виявляє провідність р-типу, яку визначали шляхом вимірювання знаку коефіцієнта термо-ЕРС. По-перше, який знак та яке значення величини коефіцієнта термо-ЕРС? По-друге, яким методом проводились термоелектричні дослідження зрізів (в методиках він не описаний)?

9. У роботі зустрічаються певні неточності, а саме:

- Слід було при аналізі взаємодії у досліджуваних системах уніфікувати (привести до єдиного вигляду) позначення фаз, наприклад  $L_e \leftrightarrow \alpha + \beta$  (стор.59) та  $L_p + \beta-CdSe \leftrightarrow \sigma-Tl_2CdSiSe_4$  (стор.61).
- На рис.3.2. відсутнє позначення концентрацій (мол.%).
- При опису проекції поверхні ліквідусу системи  $Tl_2Se-CdSe-GeSe_2$  говориться, що вона складається із десяти полів первинної кристалізації фаз (стор.77, рис.3.25), а на рис.3.25 їх 11. Теж саме і для системи  $Tl_2Se-CdSe-SnSe_2$  (стор.90) говориться, що вона складається із восьми полів первинної кристалізації фаз  $Tl_2Se$ ,  $CdSe$ ,  $SnSe_2$ ,  $Tl_4SnSe_4$ ,  $Tl_2SnSe_3$  та НТ і ВТ модифікацій  $Tl_2CdSnSe_4$  (представлено 7), а на рис.3.36 їх 9.
- На рис. 3.26 представлено сполуку  $Tl_2SnSe_4$  хоча повинна бути  $Tl_4SnSe_4$ . Також на просторовій діаграмі системи  $Tl_4SnSe_4-CdSe-Tl_2SnSe_3$  (рис.3.38) представлено сполуку  $Tl_2CdSnSe_3$ , хоча повинна бути  $Tl_2CdSnSe_4$ .
- На рис.4.4 представлено систему  $Tl_2S-CdS-SnS_2$ , а на підпису до рисунку  $Tl_2S-CdS-GeS_2$ . На рис.4.13 представлено СЕМ/ЕДС для сполуки  $Tl_{18}SiTe_{11}$ , а не для  $Tl_2CdSn_2S_6$ , як на підпису до рисунка.
- В розділі 3.3.2 по тексту сказано, що «Ліквідус даної системи

характеризується наявністю трьох кривих, що відповідають первинній кристалізації граничних  $\alpha$ ,  $\beta$ - та ( $\zeta$ -  $\zeta'$ )-твердих розчинів на основі  $Tl_2SnSe_3$ ,  $CdSe$  та HT-BT модифікацій сполуки  $Tl_2CdSnSe_4$ » (стор-80), а на рис.3.28 ліквідує складається з трьох полів первинної кристалізації сполук  $Tl_2SnSe_3$ ,  $CdSe$  та BT модифікації сполуки  $Tl_2CdSnSe_4$ .

- Різні формати оформлення літературних посилань, наприклад джерела 1 та 5 (та деякі інші).

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними, носять дискусійний характер, не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів і не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

**2. Бабіжецький В. С.**, доктор хімічних наук, старший дослідник, провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. У розділі “Огляд літератури” доцільно було привести підрозділ із структурними особливостями кристалічних структур, що утворюються у розглянутих системах. На діаграмах стану бажано вказувати назви відповідних сполук, що у них утворюються та привести їхні їхні кристалографічні характеристики у таблицях.
2. У Розділі 2 не вказана точність вимірювань температури. У відповідних розділах наведені усереднені значення складів сполук однак без стандартних відхилень, що ускладнює оцінку отриманих результатів. З якої кількості вимірювань ЕДС отримано усереднені склади сполук?
3. У розділі 3.1.7 автор стверджує, що на ізотермічному перерізі системи  $Tl_2Se$ – $CdSe$ – $SiSe_2$  при 570 К наявні тверді розчини на основі  $Tl_2Se$ ,  $CdSe$ ,  $SiSe_2$ ,  $Tl_4SiSe_4$ ,  $Tl_2SiSe_3$ ,  $Tl_2Si_2Se_5$ ,  $Cd_4SiSe_6$ ,  $Tl_2CdSiSe_4$  та  $Tl_2CdSi_3Se_8$ . Яка їхня протяжність? На рис. 3.12 це важко побачити. Які типи твердих розчинів утворюються у цій системі?
4. На рисунках 3.1, 3.5, 3.13, 3.15, 3.27 та інших представлені склад зразків та їхні дифрактограми. У відповідних розділах тексту вказуються ці рисунки, як результати РФА. Чи визначені склади зразків і вміст фаз у них відповідними розрахунками дифрактограм?
5. Не завжди бралось до уваги, що при зображенні ізотермічного перерізу тернарних систем необхідно, щоби лінії, які обмежують дві фази у вершині трикутника однофазової області сходилися у одній точці. Трьохфазна ділянка може дотикатися до однофазної лише у одній точці.
6. У розділі 4.5.2, рисунок 4.16 представлено як “Зміна параметрів ґратки зразків системи  $Tl_2SiTe_3$  –  $CdTe$ ”. Підпис підібраний некоректно, оскільки параметри ґратки відносяться до кристалічних параметрів сполук, а не систем.

До яких структурних типів відносяться ВТМ і НТМ фази  $Tl_2SiTe_3$  (розд. 4.6.1)?  
7. У висновках до 4 розділу не згадані і не обговорені досліджені споріднені системи  $Tl_2Te$ - $CdTe$ - $SiTe_2$  та  $Tl_2Te$ - $HgTe$ - $SiTe_2$ . Яка подібність, чи відмінність систем із  $Te$  до систем із  $Se$ ?

8. Автор вживає некоректне представлення хімічних формул:  $Tl_2CdSi(Ge, Sn)Se_4$ ,  $Tl_2CdHg(Cd)Te_4$  (розділ 5). Оскільки тут йдеться про окремі сполуки  $Tl_2CdSiSe_4$ ,  $Tl_2CdGeSe_4$  та  $Tl_2CdSnSe_4$ , тому коректно писати їхню загальну формулу наприклад таким чином:  $Tl_2CdDSe_4$  ( $D = Si, Ge, Sn$ ) і відповідно  $Tl_2BSiTe_4$  ( $B = Cd, Hg$ ).

9. Чим обумовлене різне представлення сполуки  $TlCd_{0.5}GeS_3$  (розд. 5.3) та  $Tl_2CdGe_2S_6$  (розд. 4.11). У табл. 5.5 склад статистичної суміші зафіксовано і він у сумі складає 0,834. На основі яких даних був встановлений саме такий розподіл?

10. При розгляді кристалічних структур (розд. 5.3, 5.4, 5.5) не вказані міжатомні віддалі для  $S$ . Які характерні міжатомні віддалі для атомів  $S$  і яке їхнє координаційне оточення?

11. За значеннями XPS ступені окиснення атомів  $Cd$  і  $Sn$  у  $Tl_2CdSnSe_4$  значно менші ніж  $+2$  і  $+4$ . Як це корелюється із результатами розрахунку кристалічної структури?

12. Автором представлені висновки після розділів 1, 3, 4 і 5. У роботі був би бажаний ще один розділ із обговоренням та відображенням стислого підсумку усіх найбільш важливих наукових та практичних результатів отриманих у цілому дисертаційному дослідженні та їхня загальна спорідненість і взаємозв'язок із цим напрямом досліджень халькогенідних систем.

**3. Іващенко І. А.**, кандидат хімічних наук, професор, доцент кафедри біотехнології та фізичної хімії Краківського технологічного університету імені Тадеуша Костюшка, надала позитивний відгук із зауваженнями:

1. Відсутні підписи фазових полів до окремих діаграм стану.

2. В Додатки необхідно було винести рисунки експериментальних дифрактограм, що підтверджували б рівноваги на представлених діаграмах стану.

3. В роботі зустрічаються окремі описки (пропущені слова, невірні підписи до окремих таблиць, тощо), однак їх кількість незначна.

4. Бібліографічний опис значній кількості літературних джерел не відповідає чинним стандартам.

**4. Марчук О. В.**, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки надав позитивний відгук із зауваженнями:

1. Автор дисертаційного дослідження стверджує (сторінка 60), що ним встановлено утворення нової сполуки  $Tl_2Si_2Se_5$ , але в тексті дисертації відсутня інформація, що стосується її ідентифікації. Чому? Аналогічне зауваження стосується сполук  $Tl_4SiTe_4$ ,  $Tl_2SiTe_3$  і  $Tl_2Si_2Te_5$  (сторінку 106, п. 4.5.1. Переріз  $Tl_2Te - SiTe_2$ ).
2. На діаграмах стану побудованих перерізів відсутні підписи та позначення фазових полів, що значно погіршує можливість аналізу даних при оцінці правильності побудови просторових діаграм стану та проєкцій поверхонь ліквідусу на концентраційні трикутники.
3. Для значної кількості діаграм стану області розчинності на основі вихідних компонентів визначені приблизно, а їх величина є необґрунтованою (див. сторінки 61, 65, 73, 74, 101, 104, 105 і ін.).
4. В окремих випадках результати РФА і будова діаграми стану не узгоджуються між собою (див підрозділ 3.1.4. Переріз  $Tl_2SiSe_3 - CdSe$ ).
5. На ізотермічному переріз системи  $Tl_2Se - CdSe - SiSe_2$  при 570 К (сторінка 66) зображені рівноваги  $Tl_2Si_2Se_5 - Tl_2CdSi_3Se_8$  і  $Tl_2CdSi_3Se_8 - Cd_4SiSe_6$  хоча в тексті дисертаційної роботи відсутня інформація про синтез зразків та результати РФА на цих перерізах. Це є свідченням того, що представлені результати є недостовірними. Аналогічна ситуація (див. сторінку 76) спостерігається для системи  $Tl_2Se - CdSe - GeSe_2$  при 570 К, де зображені рівноваги  $Tl_2Ge_2Se_5 - Tl_2CdGe_3Se_8$  і  $Tl_2CdGe_3Se_8 - Cd_4GeSe_6$ .
6. Координати евтектичних точок на рис. 3.2. Переріз  $Tl_2Se - CdSe$  (сторінка 59), рис. 3.7. Переріз  $Tl_2SiSe_3 - Tl_2CdSi_3Se_8$  (сторінка 63), рис. 3.22. Переріз  $Tl_2CdGe_3Se_8 - CdSe$  (сторінка 74) і ін. визначені приблизно. Чому автор дисертаційного дослідження для визначення координат евтектичних точок не використав метод Таммана?
7. Координати потрійних евтектичних та перитектичних точок (рис. 3.25. Проекція поверхні ліквідусу  $Tl_2Se - CdSe - GeSe_2$ , сторінка 77; рис. 3.36. Поверхня ліквідусу системи  $Tl_2Se - CdSe - SnSe_2$ , сторінка 90) не обґрунтовані експериментальними даними. Чому?

8. Результати триангуляції квазіпотрійних систем  $Tl_2S - CdS - GeS_2$  (сторінка 97),  $Tl_2S - CdS - SnS_2$  (сторінка 99) і  $Tl_2Se - ZnSe - GeSe_2$  (сторінка 103) дають підстави стверджувати, що у зазначених системах можливі інші рівноваги, ніж ті, що представлені на ізотермічних перерізах. Чому автором дисертаційного дослідження не представлено експериментальних даних, що підтверджують достовірність побудованих рівноваг?
9. У п. 4.7. (Висновки до розділу 4) відсутні висновки, що стосуються стану дослідження телуридних систем. Чому?
10. У додатках до дисертаційного дослідження варто було б навести приклади результатів ДТА, тобто експериментальні термограми.
11. Автор представленої кваліфікаційної роботи при описі особистого внеску стверджує, що проводив мікроструктурні дослідження синтезованих зразків. У роботі не представлено експериментального підтвердження проведених досліджень. Чому?
12. При побудові проекції поверхні ліквідусу системи  $Tl_2Se - CdSe - GeSe_2$  (сторінка 77) допущені помилки в розрахунках під час перенесення координат нонваріантних точок з квазібінарних систем на площину концентраційного трикутника, а отже величини областей первинної кристалізації не відповідають тим, що представлені на рисунку 3.25).
13. При формуванні списку використаних джерел не дотримано вимог Національного стандарту України ДСТУ 8302:2015.
14. Аналіз списку публікацій дисертанта та експериментальних даних представлених у Розділі 4, свідчить про те, що значна частина результатів дослідження не опублікована.
15. Тридцять чотири джерела із сто шістдесят семи у списку використаних джерел є російськомовними.
16. У списку використаних джерел зустрічаються повторення одних і тих самих публікацій (наприклад 60 і 61, 40 і 52, та ін.)
17. У тексті зустрічаються помилки друку, помилки в назві таблиць і рисунків, некоректні твердження і ін.

**5. Галян В. В.**, голова разової спеціалізованої вченої ради, д.ф.-м.н., професор, завідувач кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій Навчально-наукового фізико-технологічного інституту Волинського національного університету імені Лесі Українки дав позитивну оцінку без зауважень та наголосив на тому, що у даній галузі дисертаційна

робота є цілком актуальною як з прикладної так і з фундаментальної точок зору, результати представлені на високому науковому рівні, є обґрунтованими. Робота пройшла належну апробацію, результати дослідження опубліковано у міжнародних виданнях, які індексуються науково метричними базами Scopus і WoS, в українських фахових журналах, на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

Здобувач Селезень А.О. надав повні, обґрунтовані відповіді та пояснення на всі висловлені зауваження.

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

Дисертація Селезня А.О. на тему: «Фазові рівноваги в системах  $Tl_2Se-CdSe-Si(Ge, Sn)Se_2$  та споріднених, кристалічна структура і властивості проміжних фаз» є самостійною науковою працею, яка виконана із дотриманням вимог академічної доброчесності. Представлені в дисертаційній роботі результати є достовірними та 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 здобувача у вирішення актуальних питань сучасної хімії та неорганічного матеріалознавства.

Результати відкритого голосування:

«За»: 5 членів ради,

«Проти»: 0 членів ради,

«Утрималися»: 0 членів ради.

На підставі результатів відкритого голосування разова спеціалізована вчена рада Волинського національного університету імені Лесі Українки Міністерства освіти і науки України, м. Луцьк (наказ ректора про утворення разової спеціалізованої вченої ради №447-з від 30 листопада 2023 року) (наказ № 447-з від 30 листопада 2023 року) присуджує **Андрію Олеговичу** ступінь доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 «Хімія».

Голова разової спеціалізованої вченої ради



проф. Володимир ГАЛЯН