Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0823U101379

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 21-11-2023

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:

II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Сабов Вікторія Іванівна

2. Victoria I. Sabov

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-4223-7623

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: ні

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Хімія

Дата захисту: 12-01-2024

Спеціальність за освітою: хімія

Місце роботи здобувача: Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070832

Місцезнаходження: вул. Підгірна, буд. 46, Ужгород, Ужгородський р-н., 88000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ДФ 61.051.099

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070832

Місцезнаходження: вул. Підгірна, буд. 46, Ужгород, Ужгородський р-н., 88000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070832

Місцезнаходження: вул. Підгірна, буд. 46, Ужгород, Ужгородський р-н., 88000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.15.25.09, 31.17.15, 31.15.17, 31.15.19, 31.15.30

Тема дисертації:

1. Взаємодія компонентів та властивості фаз у системах Tl(Ag) – Sb – P – Se.

2. Interaction of Components and Properties of Phases in Tl(Ag)–Sb–P–Se Systems.

Реферат/анотація:

1. Наукова робота присвячена встановленню характеру та закономірностей фізико-хімічної взаємодії у системах Tl(Ag) – Sb – P – Se та впливу катіонного заміщення на властивості монокристалів Tl(Ag)Sb(In,Bi)P2Se6 шляхом вивчення фазових рівноваг на перерізах за участю тетрарних сполук Tl(Ag)SbP2Se6 у почетверних системах Tl(Ag) – Sb – P – Se, у поєднанні із методом сингулярної поліедрації та проведенням комплексу досліджень на монокристалічних зразках тетрарних сполук. Наведено літературні дані 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 Tl(Ag)Sb(In,Bi)P2Se6. Аналіз літературних даних вказує на відсутність відомостей стосовно фазових рівноваг всередині систем Tl(Ag) – Sb – P – Se. В літературі також відсутні дані щодо отримання об'ємних монокристалів сполук Tl(Ag)Sb(In,Bi)P2Se6, а дані стосовно їх властивостей неповні. Охарактеризовано

вихідні компоненти, загальні методики синтезу та вирощування монокристалів, дано короткий опис методик експериментальних досліджень: диференціального термічного (ДТА), мікроструктурного (МСА), рентгенівського фазового (РФА) та структурного (РСА) аналізів; скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної Х-променевої спектроскопії (ЕДРС); рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС); Раманівської та спектроскопії УФ-видимого діапазону; розрахунку за теорією функціоналу густини (DFT). Наведено результати експериментального дослідження фазових рівноваг у системах Tl–Sb–P–Se та Ag–Sb–P–Se. Представлено методики вирощування монокристалів тетрарних сполук та експериментальні результати досліджень 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). Узагальнені закономірності взаємодії компонентів у системах Tl(Ag)–Sb–P–Se та, із застосуванням методу сингулярної тріангуляції, додатково 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 різницевими параметрами енергій зв’язку внутрішніх електронів, розглянуто взаємозв’язок між зміною характеру хімічного зв’язку та шириною забороненої зони. Механізми формування граничних твердих розчинів на прикладі TlSbP2Se6 досліджено з позицій кристалохімічних формульних складів. Із врахуванням експериментальних даних щодо протяжності областей твердих розчинів на основі TlSbP2Se6, встановлено, що визначальну роль у стабілізації твердого розчину відіграє катіонна підгратка, а саме ідентичне до тетрарної сполуки співвідношення одно- та тризарядних катіонів (1:1). Методом спрямованої кристалізації за Бріджменом вирощені монокристали сполук AgSb(Bi)P2Se6, TlSb(In)P2Se6. Результати досліджень монокристалів методом скануючої електронної мікроскопії із енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією свідчать про їх однорідність та склад, близький до стехіометричного. За результатами спектральних досліджень встановлено зростання значень ширини забороненої зони у ряду AgBiP2Se6 □ AgSbP2Se6 □ TlInP2Se6 □ TlSbP2Se6, що, враховуючи однотипність досліджуваних сполук, вказує на зростання іонної складової хімічного зв’язку. За різницевим параметром □P встановлено зростання ковалентної компоненти зв’язків у аніонній підгратці [P2Se6]4-, у цьому самому ряду, що внаслідок транс-впливу у системі зв’язків Me–Se–P приводить до зростання іонності зв’язків Me–Se. Дана закономірність, ймовірно, може бути використана для якісної оцінки зміни ширини забороненої зони у однотипних гексахалькогіподифосфатах. Підтвердження цього, та можливість створення більш точної кореляційної моделі потребуватиме здійснення комплексу спектральних досліджень на більш широкому колі сполук. Ключові слова: монокристали; фазовий аналіз; кристалічна структура; тверді розчини; електронна структура; ab initio (перше принципні) розрахунки; рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС); оптичні властивості; диференціальний термічний аналіз (ДТА); фазові діаграми стану; скануюча електронна мікроскопія (СЕМ); енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (ЕДРС); рентгенівський аналіз; фазові рівноваги.

2. The scientific work is devoted to the establishment of the nature and regularities of physicochemical interaction in Tl(Ag) – Sb – P – Se systems and the effect of cationic substitution on the properties of single crystals Tl(Ag)Sb(In,Bi)P2Se6, by studying the phase equilibria on cross-sections based on Tl(Ag)SbP2Se6 quaternaries also polyhedration of quaternary systems and studying the properties of single crystal samples of quaternary compounds. The overview of the literature devoted to the interaction in double and ternary systems of thallium, argentum, antimony, phosphorus and selenium, the properties of the double and ternary compounds implemented in them, as well as the quaternary compounds Tl(Ag)Sb(In,Bi)P2Se6 is provided. The analysis of literature data shows that the information about phase equilibria in the Tl(Ag) – Sb – P – Se systems, and data on bulk single crystals growth of Tl(Ag)Sb(In,Bi)P2Se6 compounds don't present and regarding the properties of quaternary

compounds are uncompleted. The starting components, general methods of synthesis and growth of single crystals, and a brief description of experimental methods: Differential thermal analysis (DTA), microstructural analysis (MSA), X-ray powder diffraction (XRD) for phase and structural analysis; scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS); X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); Raman and UV-visible spectroscopy; density functional theory (DFT) calculations are described. The results of an experimental study of phase equilibria in the Tl – Sb – P – Se and Ag – Sb – P – Se systems are presented. The methods of growing single crystals of quaternary compounds and experimental results of studies of their properties (refinement of the crystal structure by the Rietveld method; confirmation of the morphology, quality and composition of single crystals by X-ray surface diffraction; scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy; evaluation of the electronic structure combining ab initio calculations according to density functional theory with X-ray photoelectron spectroscopy data; determination of the bandgap from UV-visible optical data by Tauc's plot) are presented. The regularities of the interaction of components in Tl(Ag)-Sb-P-Se systems and, using the singular polihedration method, additionally establishes the quasi-binarity/ternarity/tetrarity of a number of systems are summerized. The mechanisms of formation of solid solutions based on quaternary compounds are considered from the crystal-chemical formulae, the change in the nature of chemical bonding during cationic substitution is analyzed by comparing the sums of ionic and covalent radii with experimentally determined interatomic bond lengths and by difference parameters of the core levels electrons binding energies and the relationship between the change in the nature of the chemical bond and the width of the band gap is considered. The mechanisms of the formation of boundary solid solutions on the example of TlSbP2Se6 were studied from crystal-chemical formulae. Taking into account the experimental data on the wide of regions of solid solutions based on TlSbP2Se6, it was found that the cationic sublattice plays a decisive role in the stabilization of the solid solution, namely, the ratio of one- and three-charged cations (1:1) identical to the quaternary compound. The single crystals of AgSb(Bi)P2Se6 and TlSb(In)P2Se6 compounds were grown using the Bridgman method. The results of the single crystals study by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy showed their homogeneity and composition close to stoichiometry. According to the results of spectral studies, an increase in the width of the band gap in the AgBiP2Se6 □ AgSbP2Se6 □ TlInP2Se6 □ TlSbP2Se6, which, given the similarity of the studied compounds, indicates an increase in the ionic component of the chemical bond. Also, the difference parameter □P revealed an increase in the covalent component of the bonds in the anionic sublattice [P2Se6]4- in the same series, which, due to the trans-influence in the Me-Se-P bond system, leads to an increase in the ionicity of Me-Se bonds. This pattern can probably be used for a qualitative assessment of the change in the band gap in similar hexahalcohypodiphosphates. Confirmation of this and the possibility of creating a more accurate correlation model will require a set of spectral studies on a wider range of compounds. Keywords: single crystal; phase analysis; crystal structure; solid solutions; electronic structure; ab initio (first principal) calculation/computation; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); optical properties; differential thermal analysis (DTA); phase diagram; scanning electron microscopy (SEM); energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS); X-ray diffraction; phase equilibria.

Державний реєстраційний номер ДіР: 0117U000380 0120U102245

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Нові речовини і матеріали

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій виробництва матеріалів, їх оброблення і з'єднання, створення індустрії наноматеріалів та нанотехнологій

Підсумки дослідження: Теоретичне узагальнення і вирішення важливої наукової проблеми

Публікації:

- 1. Сабов, В.І.; Погодін, А.І.; Поторій, М.В.; Сабов, М.Ю. Вирощування монокристалів сполук TlSbP2Se6, AgSbP2Se6 та AgBiP2Se6. Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія" 2017, 37 (1), 17-19.

- 2. Сабов, В.І.; Поторій, М. В.; Кітик, І.В.; Філеп, М. Й.; Погодін, А. І.; Сабов, М.Ю. Взаємодія компонентів в системі Tl3PSe4–TlSbP2Se6. Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія" 2017, 38 (2), 48-52.
- 3. Сабов, В.І.; Поторій, М.В.; Кітик, І.В.; Філеп, М.Й.; Погодін, А.І.; Сабов, М.Ю. Квазібінарні перерізи в системі Tl–Sb–P–Se. Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія" 2018, 39 (1), 30-33.
- 4. Сабов, В.І.; Поторій, М.В.; Кітик, І.В.; Філеп, М.Й.; Погодін, А.І.; Сабов, М.Ю. Взаємодія компонентів у системах AgSbP2Se6 – AgSbSe2 (Sb4(P2Se6)3). Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія" 2019, 41 (1), 38-42. doi:10.24144/2414-0260.2019.1.38-42
- 5. Сабов, В.І.; Поторій, М.В.; Кітик, І.В.; Філеп, М.Й.; Сабов, М.Ю. Взаємодія у квазіподвійних системах на основі TlSbP2Se6 та сполук системи Tl2Se-Sb2Se3. УХЖ 2019, 85 (3), 20-26. doi:10.33609/0041-6045.85.3.2019.20-26
- 6. Сабов, В.І.; Поторій, М.В.; П'ясецкі, М.; Федорчук, А.А,; Філеп, М.Ю.; Погодін, А.І.; Сабов, М.Ю. Фазові рівноваги в системі Tl4P2Se6–TlSbP2Se6. Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія" 2020, 43 (1), 23-26. doi:10.24144/2414-0260.2020.1.23-26
- 7. 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 AgSbP2Se6: 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
- 8. 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. TlSbP2Se6 - a new layered single crystal: growth, structure and electronic properties. J. Alloys Compd. 2020, 848, 156485. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156485
- 9. Сабов, В.І.; Поторій, М.В.; П'ясецкі, М.; Філеп, М.Й.; Погодін, А.І.; Сабов, М.Ю. Взаємодія компонентів у системі Ag(2-x)SbxP2xSe(1+5x)(0□x□1). Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія" 2021, 45 (1), 35-41. doi:10.24144/2414-0260.2021.1.35-41
- 10. Сабов, В.І.; Барчій, І.Є.; П'ясецкі, М.; Філеп, М.Й.; Погодін, А.І.; Сабов, М.Ю. Фізико-хімічна взаємодія в системі Ag7PSe6 – AgSbP2Se6. Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія" 2021, 46 (2), 28-34. doi:10.24144/2414-0260.2021.2.28-34
- 11. 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 AgBiP2Se6: Growth, electronic band-structure and optical properties. Mater. Chem. Phys. 2022, 277, 125556. doi:10.1016/j.matchemphys.2021.125556
- 12. Сабов, В.І.; Барчій, І.Є.; П'ясецкі, М.; Філеп, М.Й.; Погодін, А.І.; Сабов, М.Ю. Формування квазібінарних перерізів в системі Ag–Sb–P–Se. Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія", 2022, 47 (1), 33-37. doi:10.24144/2414-0260.2022.1.33-37
- 13. Сабов, В.І.; Барчій, І.Є.; П'ясецкі, М.; Філеп, М.Й.; Погодін, А.І.; Сабов, М.Ю. Квазібінарна ситема Ag7PSe6-Ag2Se. Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. "Хімія" 2023, 49 (1), 15-19. doi:10.24144/2414-0260.2023.1.15-19
- 14. Сабов, В.І.; Погодін, А.І.; Філеп, М.Й.; Сабов, М.Ю. Спосіб вирощування монокристалів аргентум (I) стибій (III) гексаселеногіподифосфату AgSbP2Se6 методом спрямованої кристалізації з розплаву. Патент України на винахід № 126750, 2023.

Наукова (науково-технічна) продукція: матеріали

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПІВ:

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами: 0117U000380 0120U102245

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Барчій Ігор Євгенович

2. Igor Y. Barchiy

Кваліфікація: д. х. н., професор, 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-3124-8346

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070832

Місцезнаходження: вул. Підгірна, буд. 46, Ужгород, Ужгородський р-н., 88000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Котур Богдан Ярославович

2. Bohdan Y. Kotur

Кваліфікація: д.х.н., професор, 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-1844-4692

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Піскач Людмила Василівна

2. Liudmyla V. Piskach

Кваліфікація: к.х.н., доц., професор, 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-3117-4006

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Волинський національний університет імені Лесі Українки

Код за ЄДРПОУ: 02125102

Місцезнаходження: проспект Волі, буд. 13, Луцьк, Луцький р-н., 43025, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Фочук Петро Михайлович
2. Petro M. Fochuk

Кваліфікація: д.х.н., професор, 02.00.21

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-4149-4882

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

Код за ЄДРПОУ: 02071240

Місцезнаходження: вул. Коцюбинського, буд. 2, Чернівці, 58012, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Стерчо Іванна Петрівна
2. Ivanna P. Stercho

Кваліфікація: к.х.н., доц., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-9752-9343

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи: Державний вищий навчальний заклад "Ужгородський національний університет"

Код за ЄДРПОУ: 02070832

Місцезнаходження: вул. Підгірна, буд. 46, Ужгород, Ужгородський р-н., 88000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

Власне Прізвище Ім'я По-батькові голови ради	Чундак Степан Юрійович
Власне Прізвище Ім'я По-батькові головуючого на засіданні	Чундак Степан Юрійович
Відповідальний за підготовку облікових документів	Сабов Вікторія Іванівна
Реєстратор	УкрІНТЕІ
Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є відповідальним за реєстрацію наукової діяльності	Юрченко Тетяна Анатоліївна