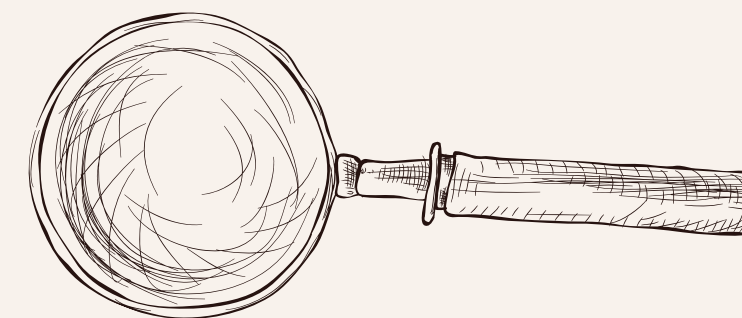


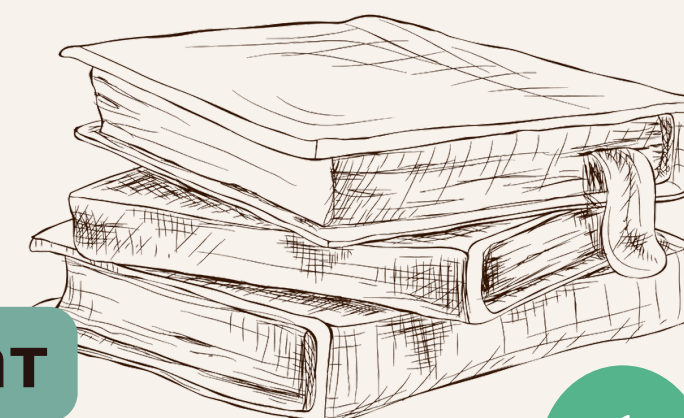
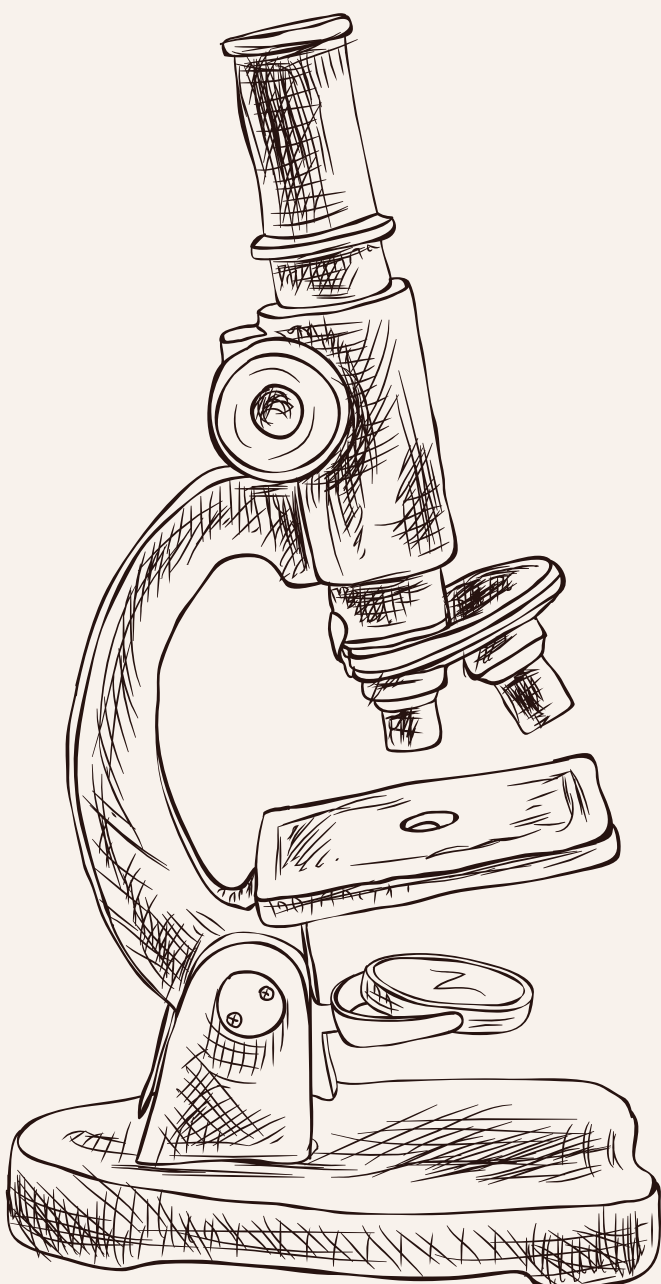
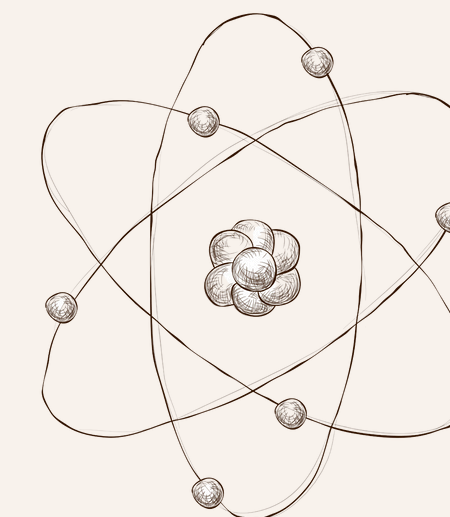


**Міністерство освіти і науки України
Волинський національний університет
імені Лесі Українки**



**РОБОТА
НА ЗДОБУТТЯ ПРЕМІЇ ПРЕЗИДЕНТА УКРАЇНИ ДЛЯ МОЛОДИХ
ВЧЕНИХ**

*НОВІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ
ХАЛЬКОГЕНІДІВ AI (CU, AG), DIV (SI, GE, S), DII (FE, MN, CO,
NI) ТА РЗМ: КРИСТАЛИЧНА СТРУКТУРА ТА
ВЛАСТИВОСТІ
(02.00.21 – ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА)*



**Presented by Смітюх Олександр Вікторович: кандидат
хімічних наук, старший викладач кафедри
неорганічної та фізичної хімії**

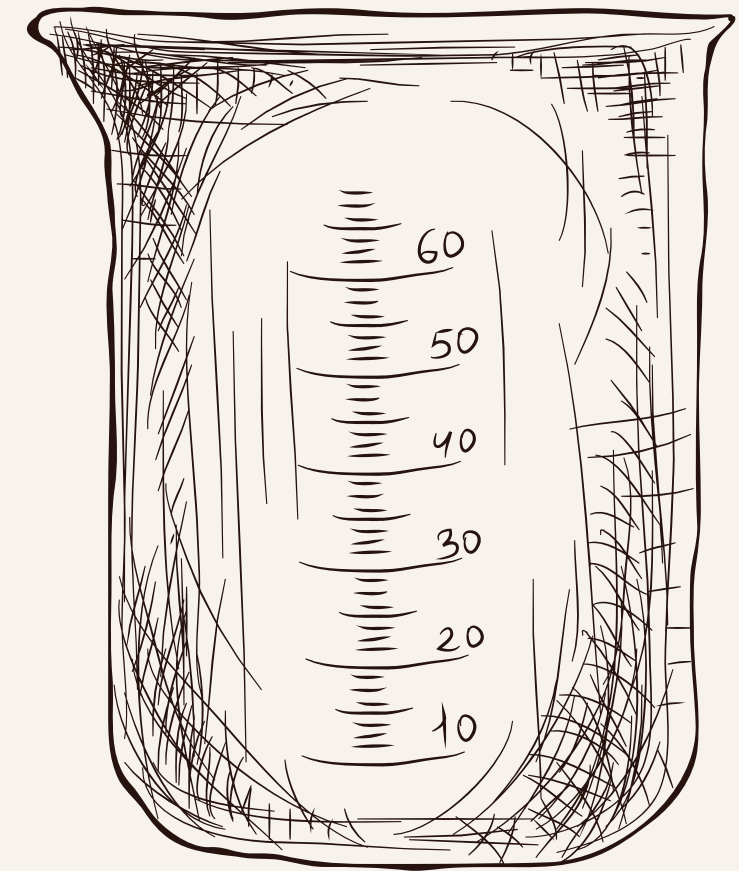
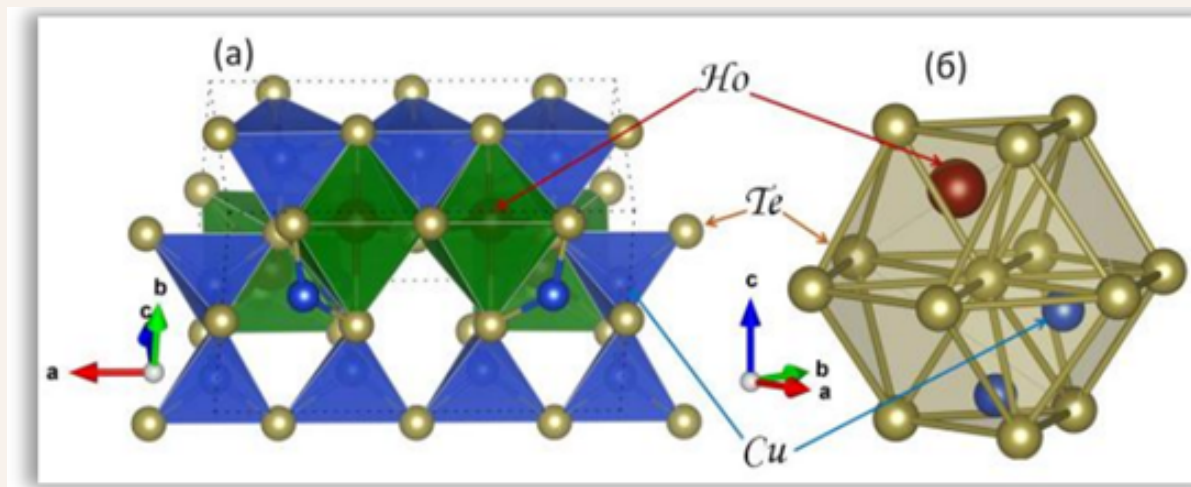
Introduction

Робота присвячена вивченню впливу структурних елементів на властивості синтезованого матеріалу.

У роботі синтезовано сполуки з кристалічними структурами різних типів, що дозволяє зробити широкий спектральний аналіз структурних елементів і впливу їх на властивості.

Досліджено неординарні поведінкові характеристики різних структур в процесі легування рідкісноземельними металами.

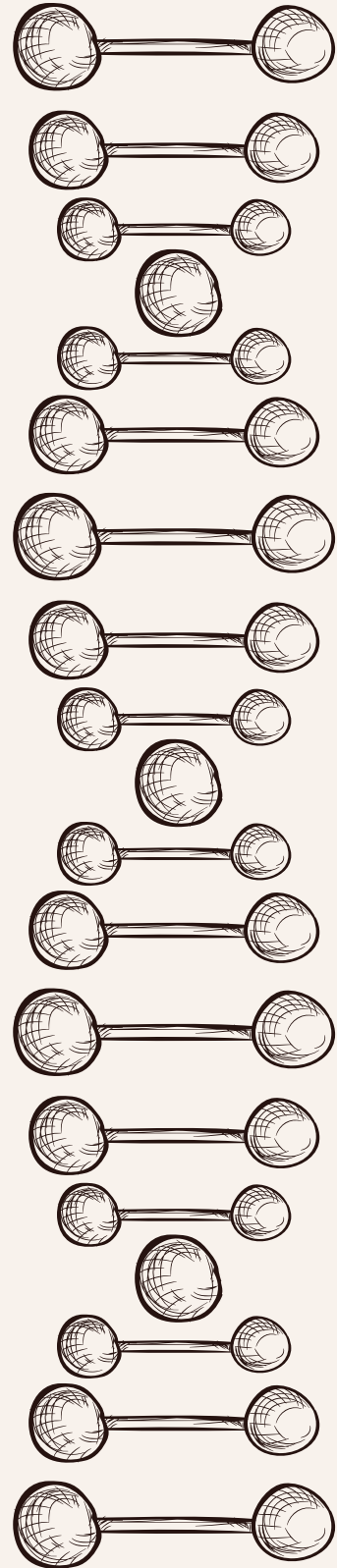
Найбільш важливим є встановлення взаємозв'язку між другою координаційною сферою та термоелектричними і оптичними властивостями



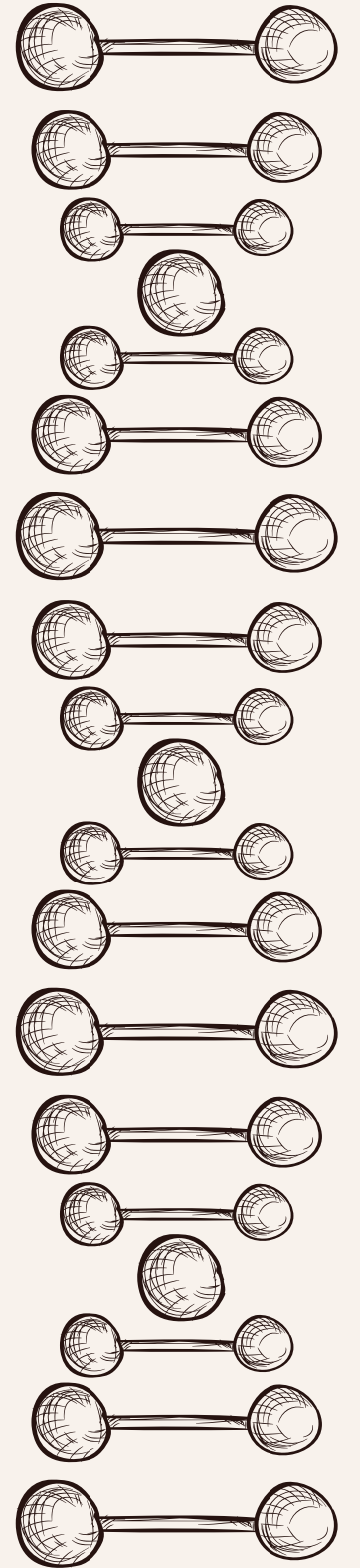
Наукова новизна

- ✓ вперше досліджено кристалічну структуру наступних фаз:
 $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$ (B^{II} – Cd, Hg; D^{IV} – Si, Ge; X – Se, Te),
 $R_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$ (R – Ce, Pr),
 $Cu_2MHf_3S_8$ (M → Mn, Fe, Co, і Ni),
 $R'_xR''_yR'''_zPbSi_2S_8$ (R' – La, R'' – Tb, R''' – Er),
 $La_3Pb_{0,1}Ga_{1,6}Se_7$, $Pr_3Pb_{0,1}Ga_{1,6}Se_7$,
 $AgBi_{1-x}Sb_xS_2$ (x = 0-1), $Cu_2CoSnS_{4-x}Se_x$, $Cu_{8-x}Ge_{1-x}P_xS_6$,
 $Ag(Cu)_2CdHf_3S_8$, $Ag_3SbS_3:Pr$, $Pr_3Ag_{4x}Ge_{1,25-x}Se_7$ (x = 0,10; 0,15),
 $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ (R – Y, Sm, La);
- ✓ встановлено вплив ковалентної складової зв'язку на розподіл електронної густини у структурах $Cu_2MeHf_3S_8$ (Me – Mn, Fe, Co, Ni);
- ✓ встановлено області вирощування монокристалів тіогалатів у межах квазіпотрійної системи $HgS-Ga_2S_3-Bi(Sb)_2S_3$;

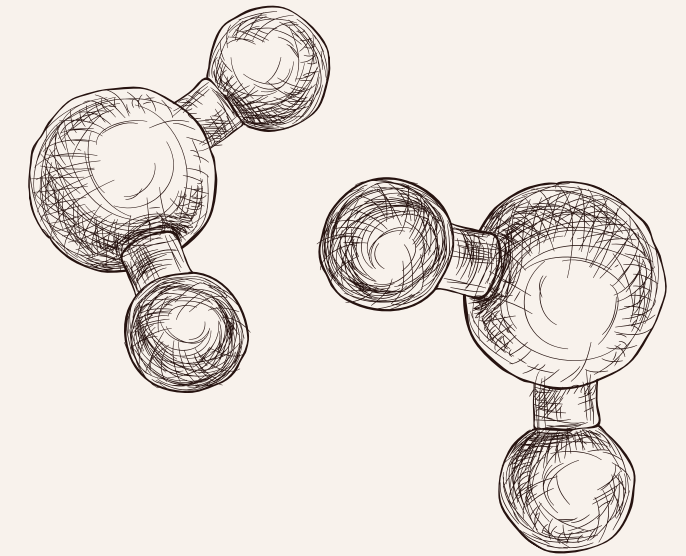
Наукова новизна



- ✓ утворення твердих розчинів заміщення $\text{Cu}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}(\text{Sn})_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ зі зростанням температури значно розширює область високотемпературної кубічної фази (ПГ $Fm43$) та знижує температуру поліморфного переходу усіх вихідних сполук;
- ✓ термоелектрична добротність ZT досягає високого значення 0,75 для матеріалу $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$;
- ✓ найкращі термоелектричні характеристики спостерігаються у випадку присутності двох валентних електронів на d -підрівні атомів в октаедричних пустотах, що є суттєвим для подальшого підвищення термоелектричних характеристик у тіощінелях;
- ✓ фази, що кристалізуються в просторових групах $R6_3$ і R_3c володіють добротними нелінійно-оптичними властивостями.



Оригінальність



01

Всі речовини отримані вперше.

02

Для фаз $\text{Cu}_2\text{MHf}_3\text{S}_8$ ($\text{M} \rightarrow \text{Mn, Fe, Co, i Ni}$) розроблена методика синтезу з подвійною переплавною і проміжковим контролем чистоти матеріалу.

03

У роботі описано новий підхід опису властивостей речовин з точки зору другого координаційного оточення, що дозволяє використовувати макropідхід для прогнозування важливих характеристик під час синтезу матеріалів із заданими властивостями.



Methodology

01

пакет програм CASTEP

02

пакет програм WINCSD -для
розрахунку кристалічної
структури нових фаз

03

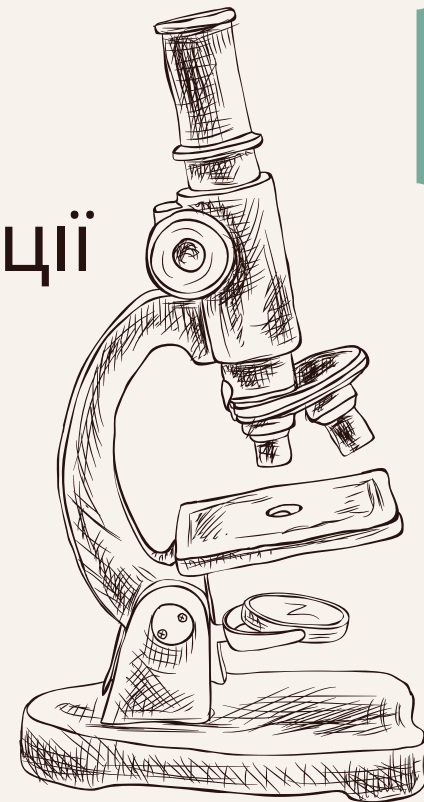
програма Vesta - для візуалізації
кристалічної структури

04

пакет програм Firefly QC -
квантово-хімічні розрахунки

05

теорія функціоналу густини (DFT)



01

Однотемпературний синтез

02

диференційно-термічний аналіз

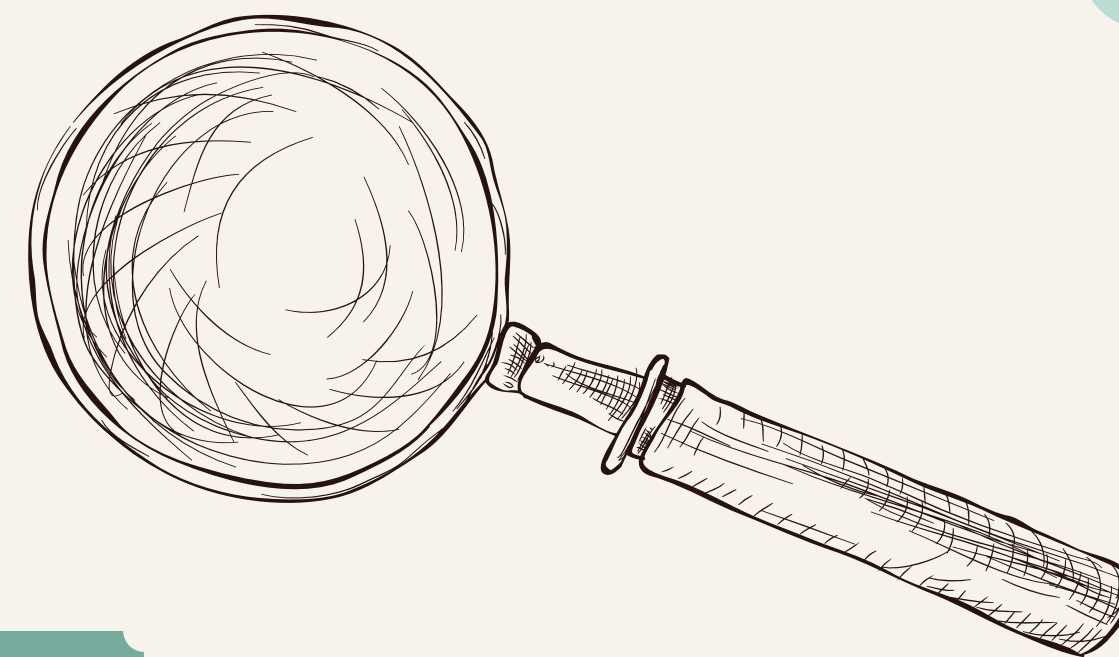
03

Scanning Electron Microscopy
(SEM)

04

апаратурне забезпечення
NETZSCH SBA 458 Nemesis
NETZSCH LFA 457

Основні ідеї роботи



01

Встановити зв'язок між природою хімічного зв'язку отриманих кристалічних структур та присутністю легуючих наповнювачів

02

Встановити вплив другого координаційного оточення на термоелектричні, оптичні та нелінійно-оптичні характеристики матеріалів

03

Дослідити перехідні кристалічні структури, у яких високодисторційні сегменти переходять у кубооктаедричне оточення з підвищенням симетрії речовини

Основні науково-технічні результати

Структурні дослідження халькогенідів

$\text{Ce}_{0,5}\text{R}_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ та $\text{Pr}_{1,5}\text{R}_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Tb, Y, Er}$)

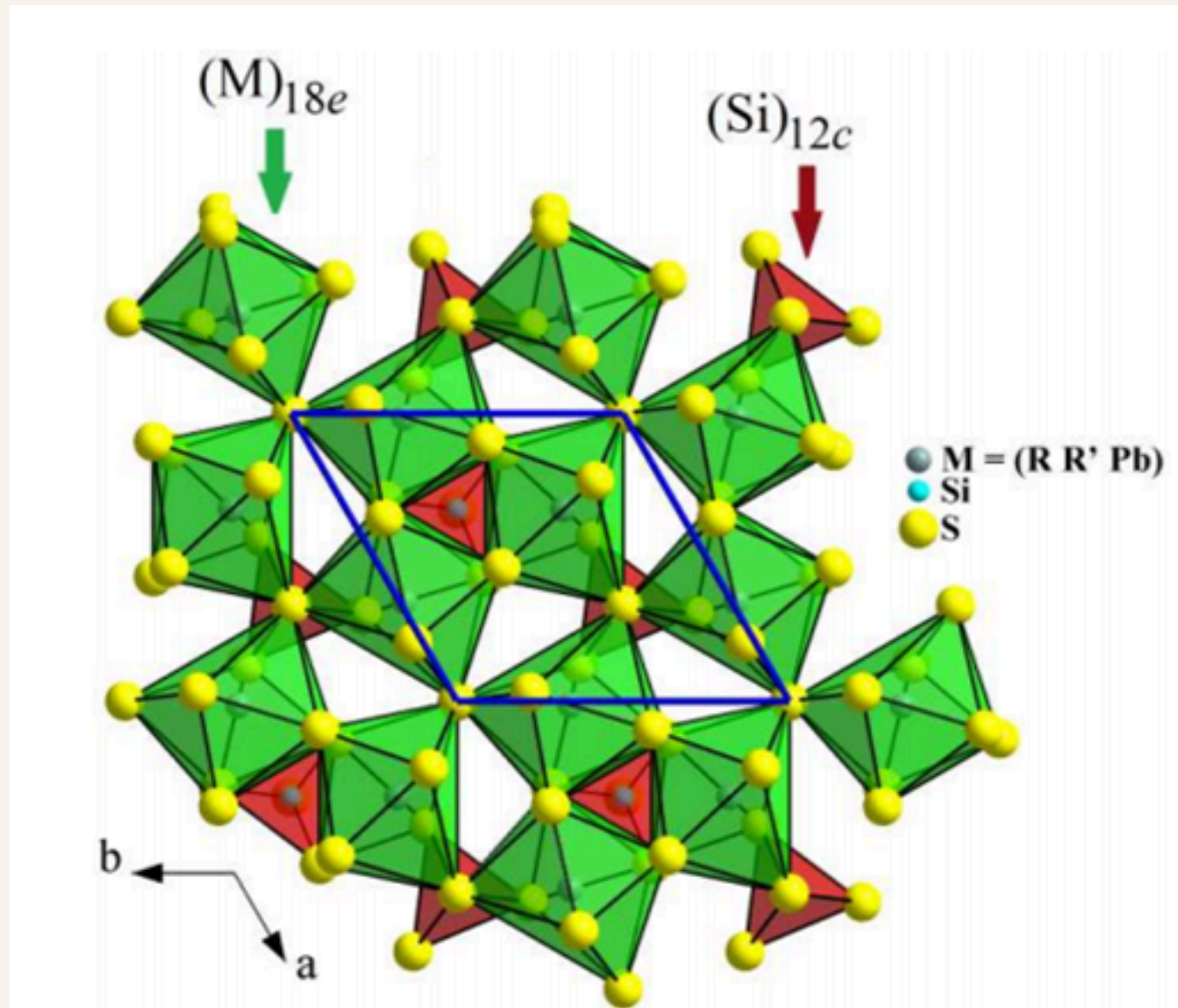


Рис.1. Укладка многогранників у структурі халькогенідних фаз $\text{Ce}_{0,5}\text{R}'_{1,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ і $\text{Pr}_{1,5}\text{R}'_{0,5}\text{PbSi}_2\text{S}_8$ ($\text{R}' - \text{Tb, Y, Er}$)

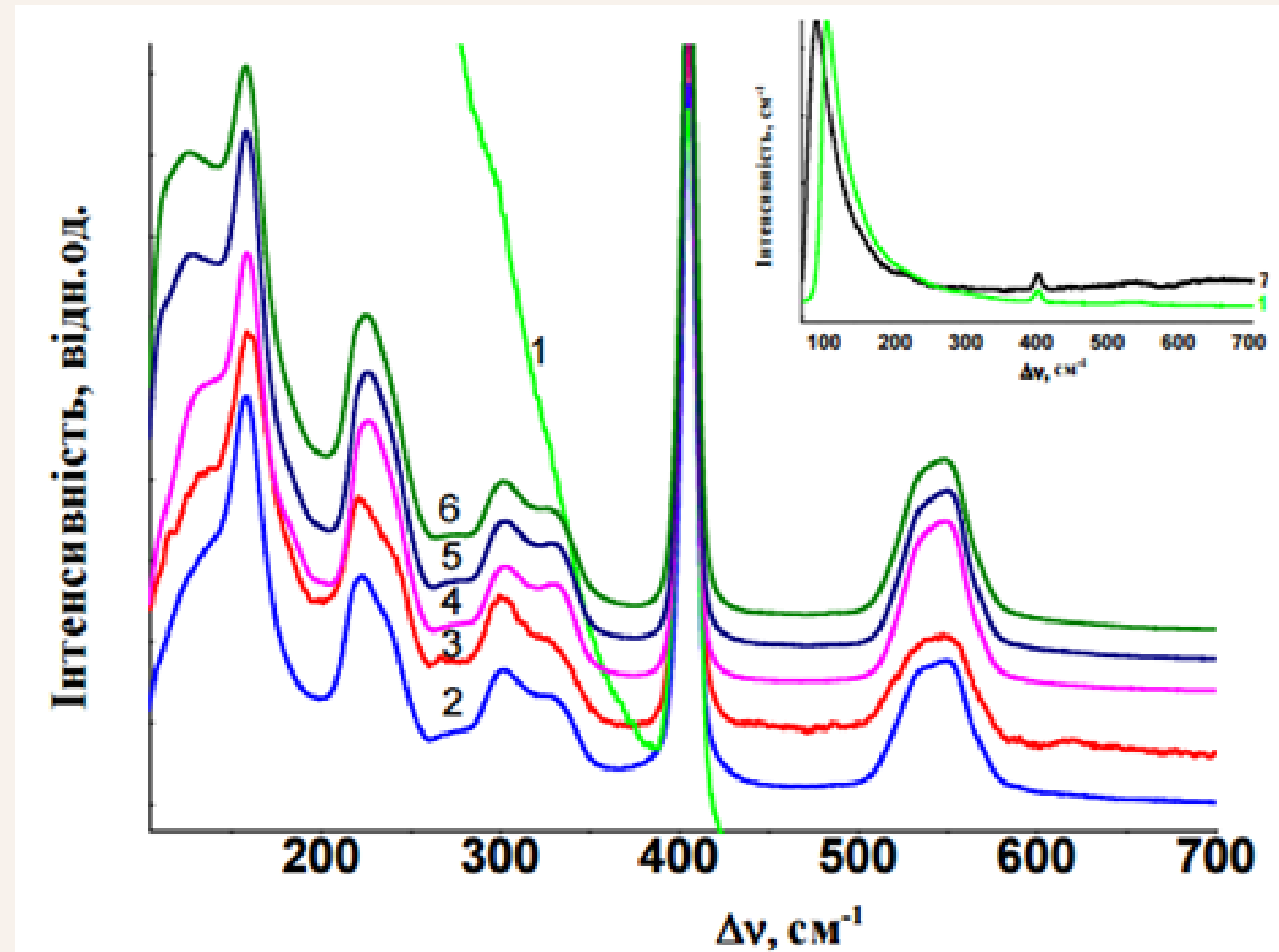


Рис.2. Раманівські спектри халькогенідних фаз

Синтез та структура нових напівпровідникових сполук з тетрагональною сингонією

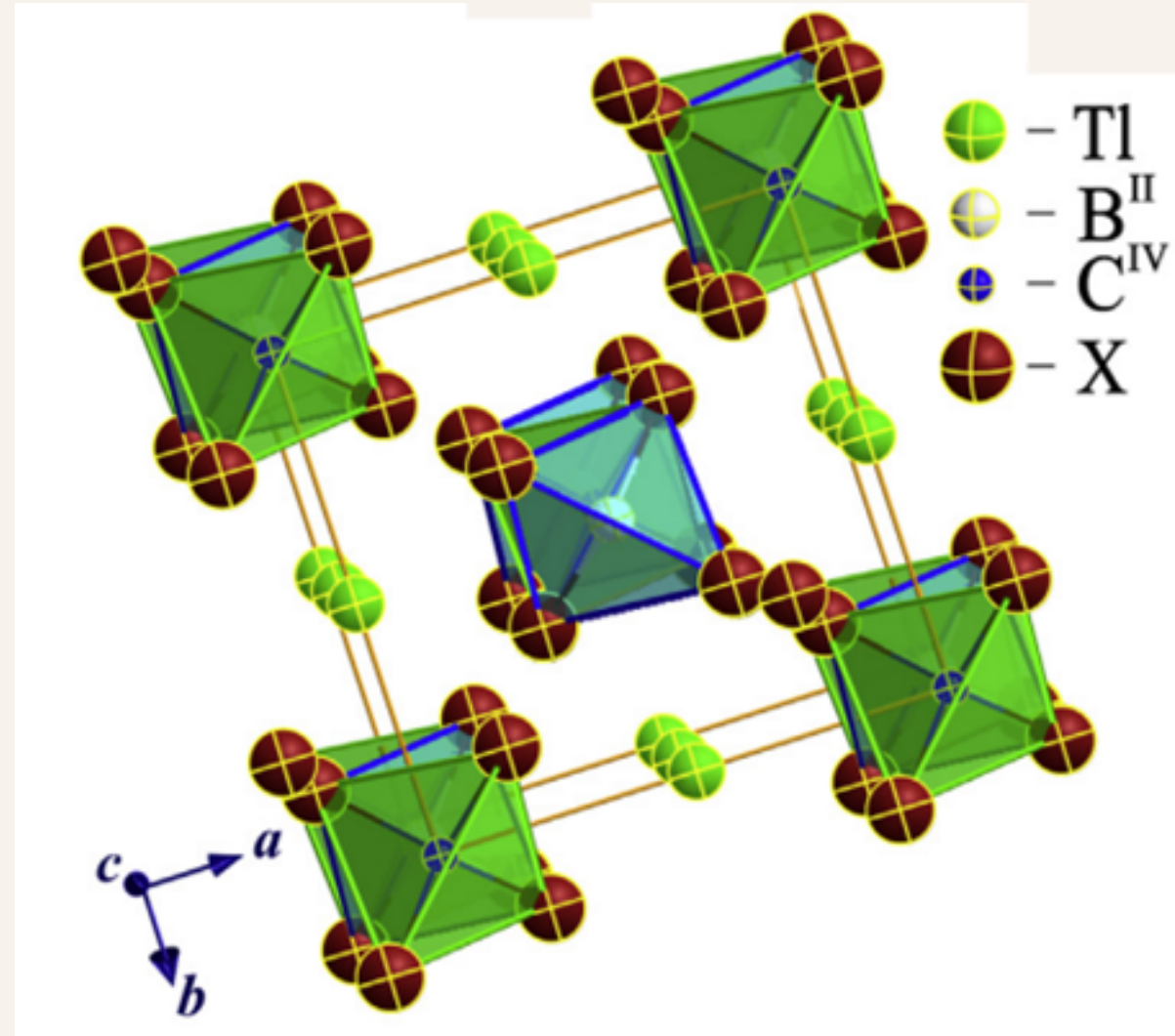


Рис.3. Укладка многогранників у структурі $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$ (B^{II} —Cd, Hg; D^{IV} — Si, Ge; X—Se, Te)

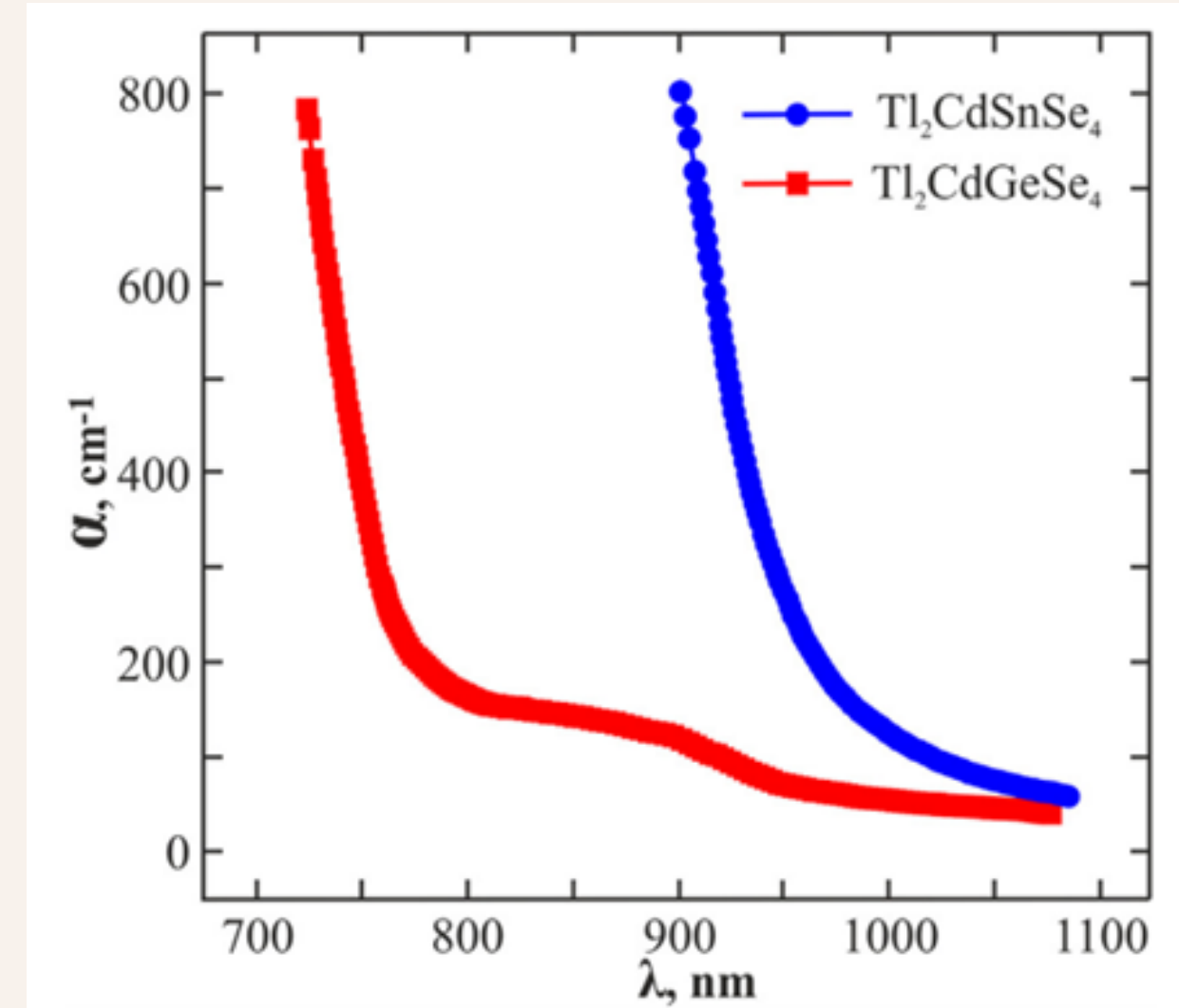


Рис.4. Спектральний розподіл абсорбційного коефіцієнта

Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}$

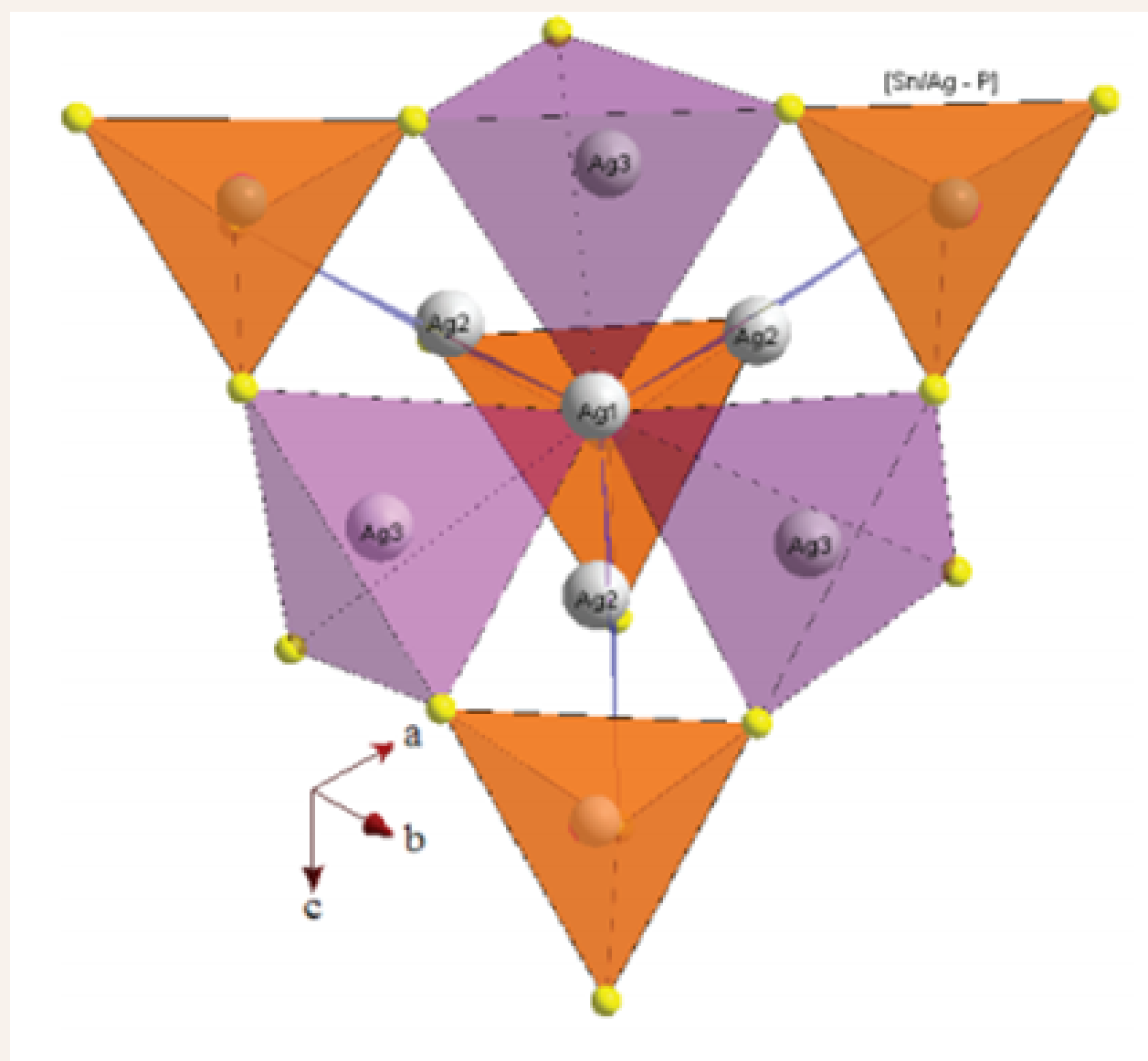


Рис.5. Укладка многогранників атомів Ag, P і Sn у структурі $\text{Ag}_{7.31}\text{P}_{0.69}\text{Sn}_{0.31}\text{S}_6$

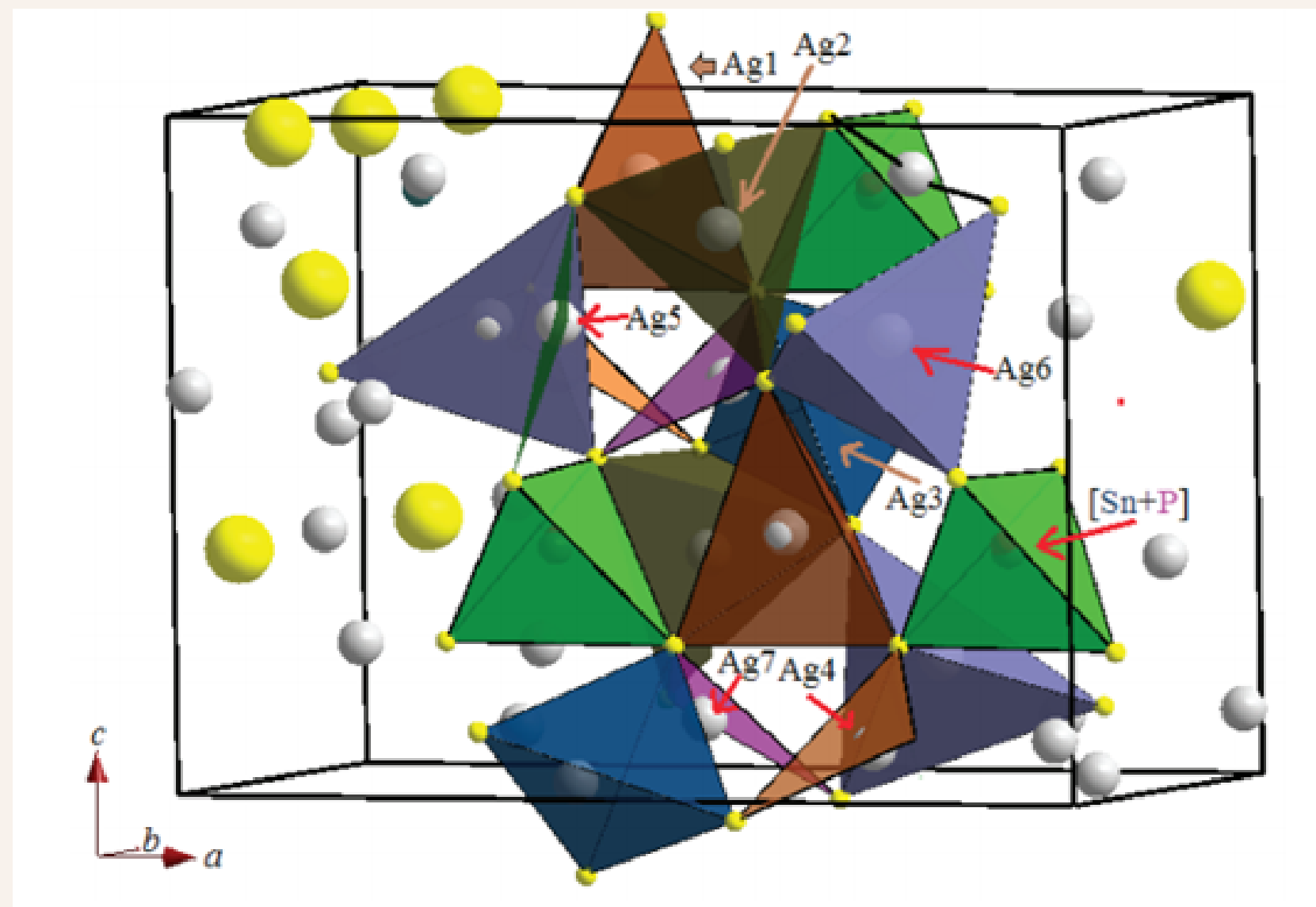


Рис.6. Укладка многогранників атомів Ag, P і Sn у структурі $\text{Ag}_{7.8}\text{Sn}_{0.8}\text{P}_{0.2}\text{S}_6$

Нові тетраарні сполуки $R_3Ni_{0.5}SiS_7$ (R – Y, Sm, La)

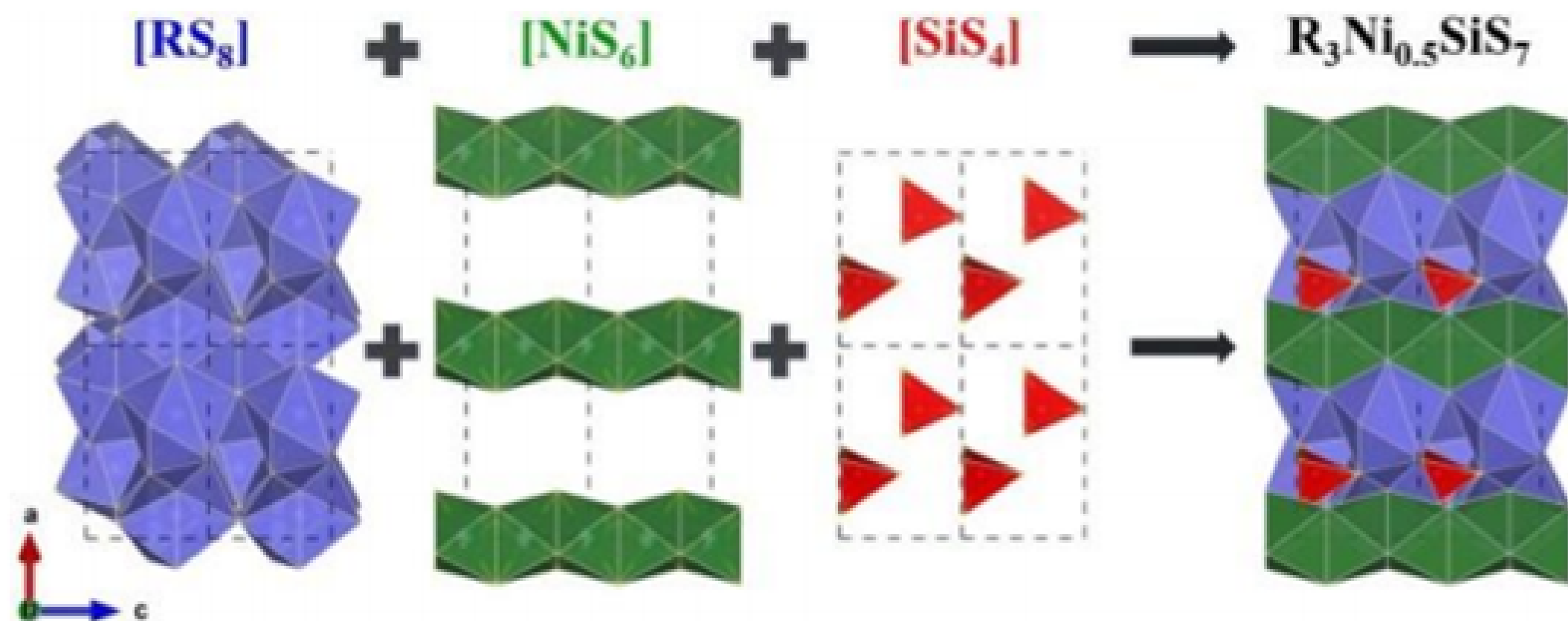


Рис.7. Укладка многогранників атомів у структурі $R_3Ni_{0.5}SiS_7$

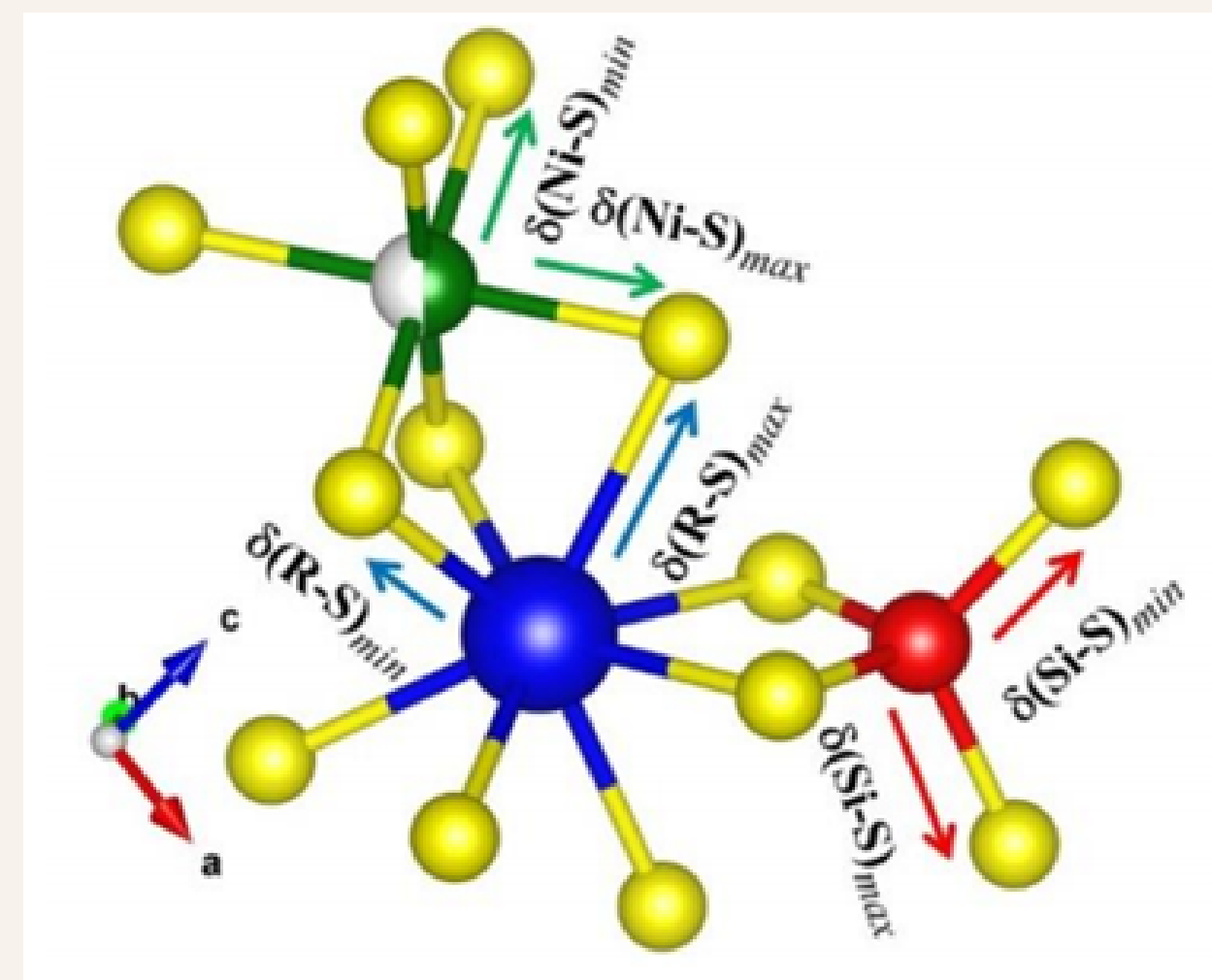


Рис.8. Діапазон міжатомних відстаней сполук $R_3Ni_{0.5}SiS_7$ (R – Y, Sm, La).

Структура мультикомпонентних халькогенідів $R'_x R''_y R'''_z \text{PbSi}_2\text{S}_8$ (R' – La, R'' – Tb, R''' – Er)

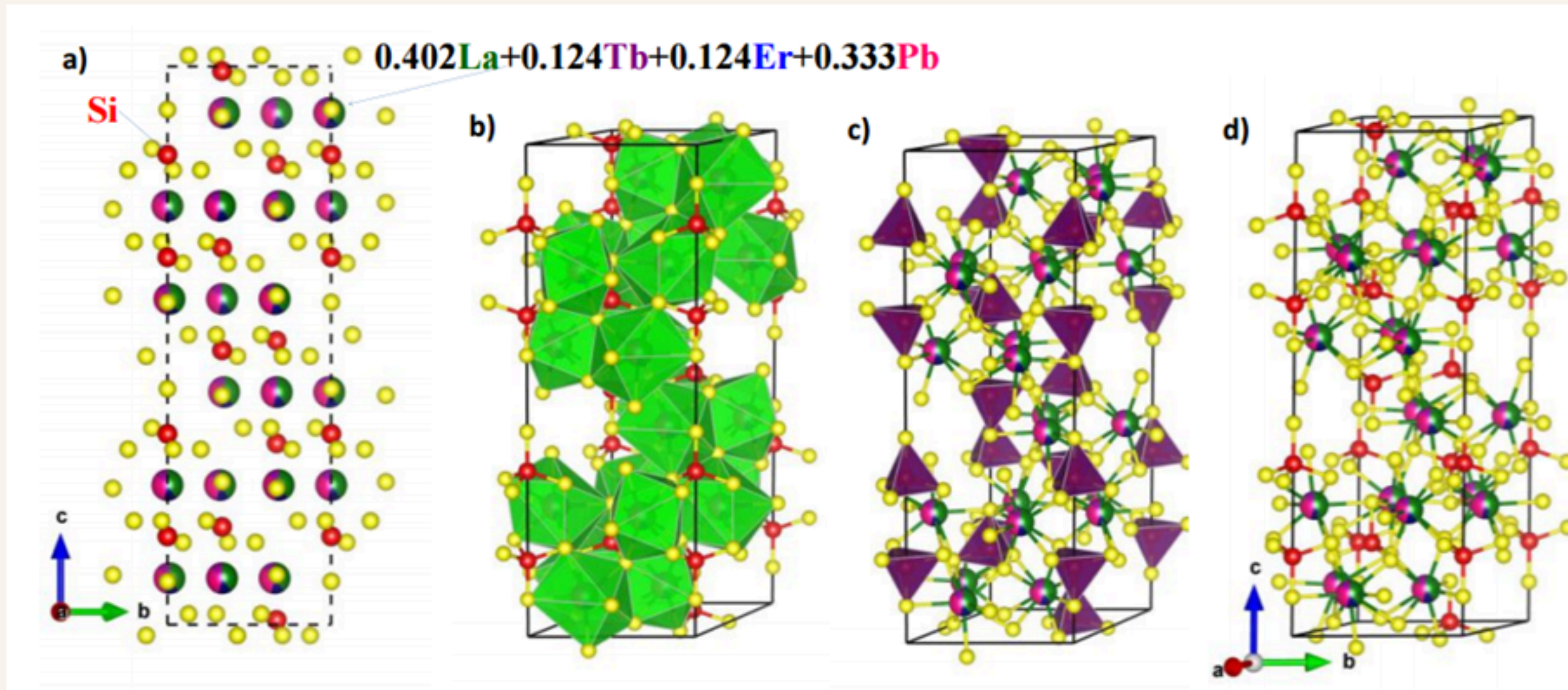


Рис.9. Укладка многогранників атомів у структурі $\text{La}_x \text{Tb}_y \text{Er}_z \text{PbSi}_2 \text{S}_8$

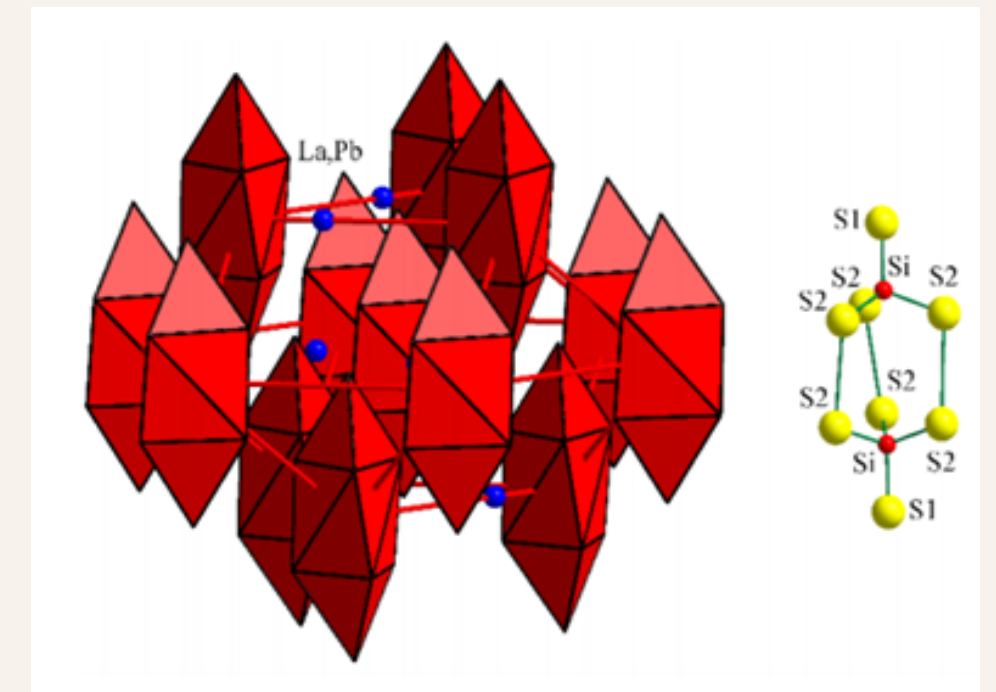
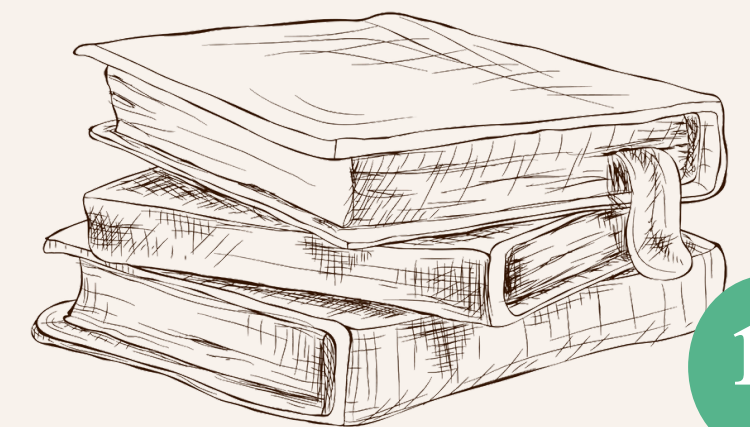


Рис.10. Друга координаційна сфера фази $\text{La}_2 \text{PbSi}_2 \text{S}_8$



Кристалічна структура і термоелектричні властивості тетрарних тіошпінелей $\text{Cu}_2\text{MHf}_3\text{S}_8$ ($\text{M} \rightarrow \text{Mn, Fe, Co та Ni}$) з низькою теплопровідністю

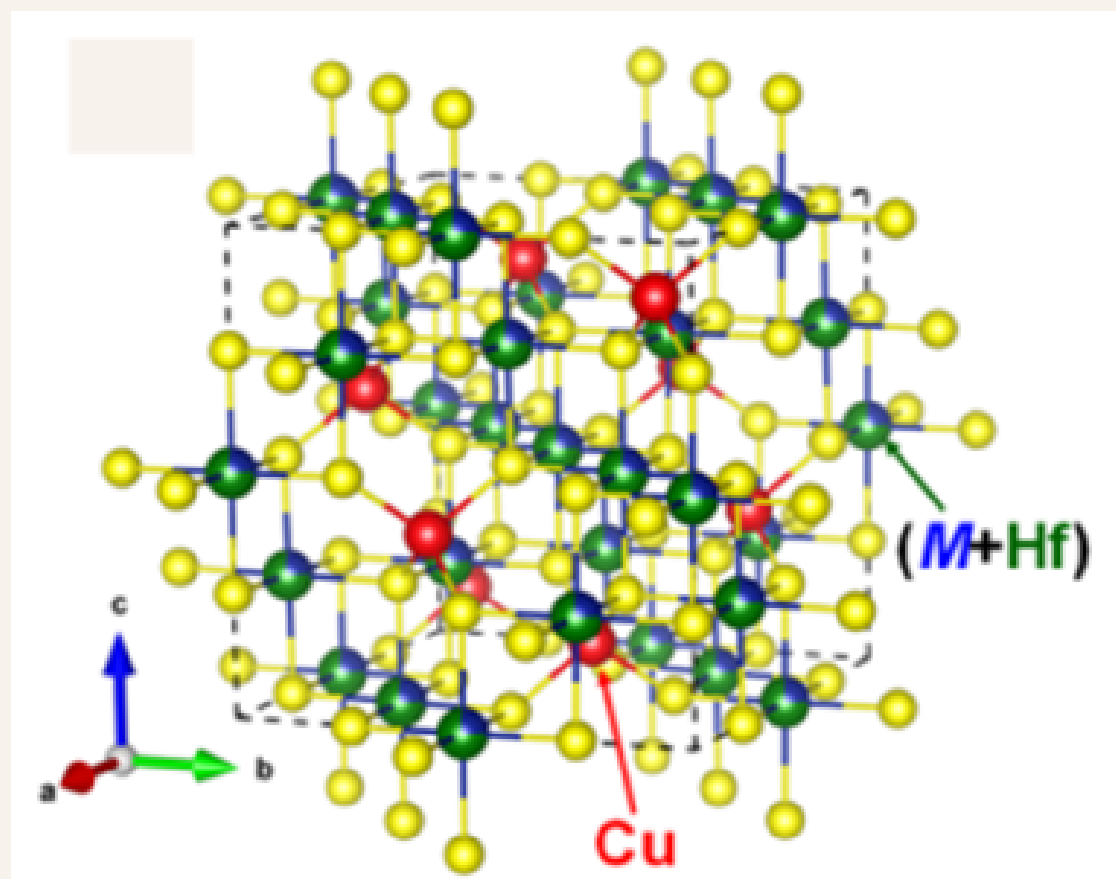


Рис.11. Проекція елементарної комірки тіошпінелей $\text{Cu}_2\text{MHf}_3\text{S}_8$

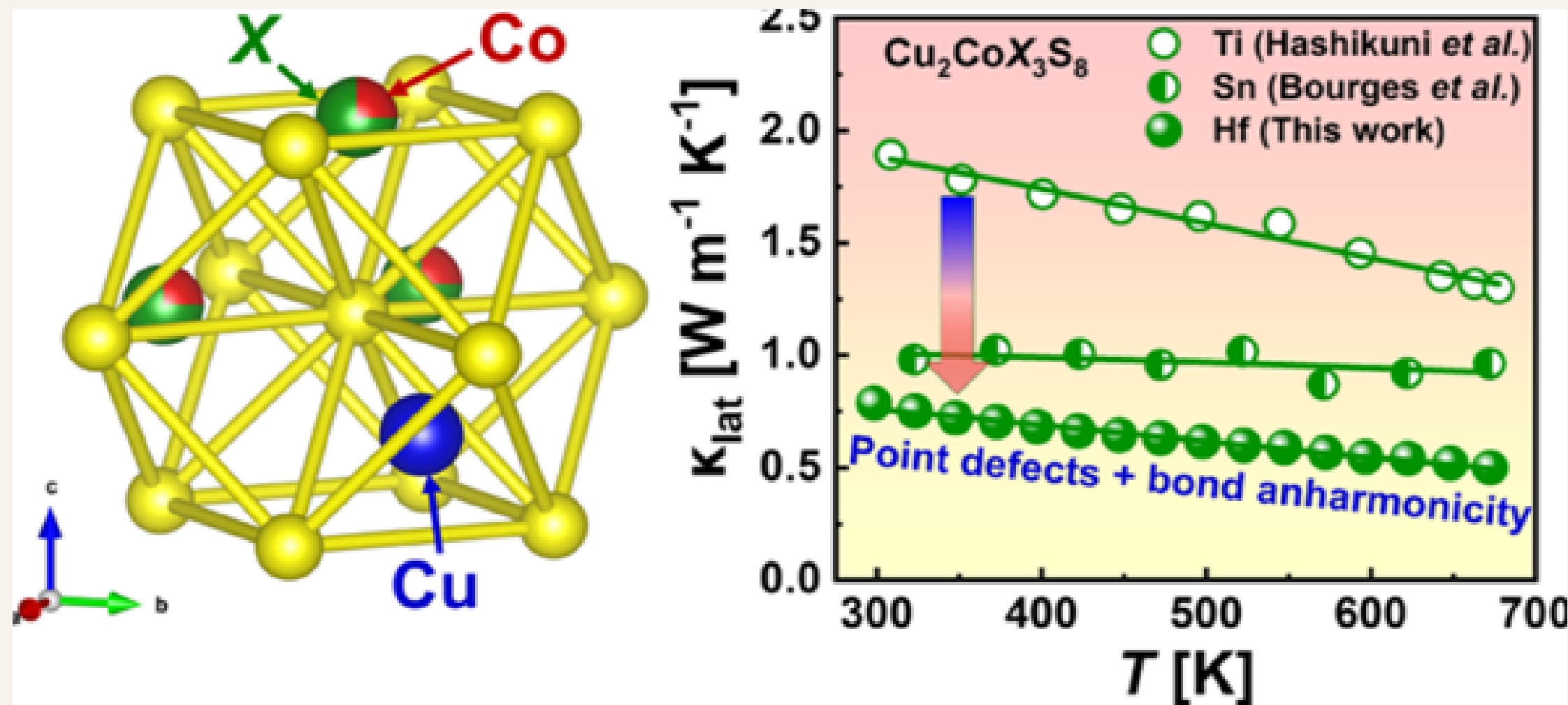


Рис.12. Вплив другого координаційного оточення на властивості речовини

Кристалічна структура $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$

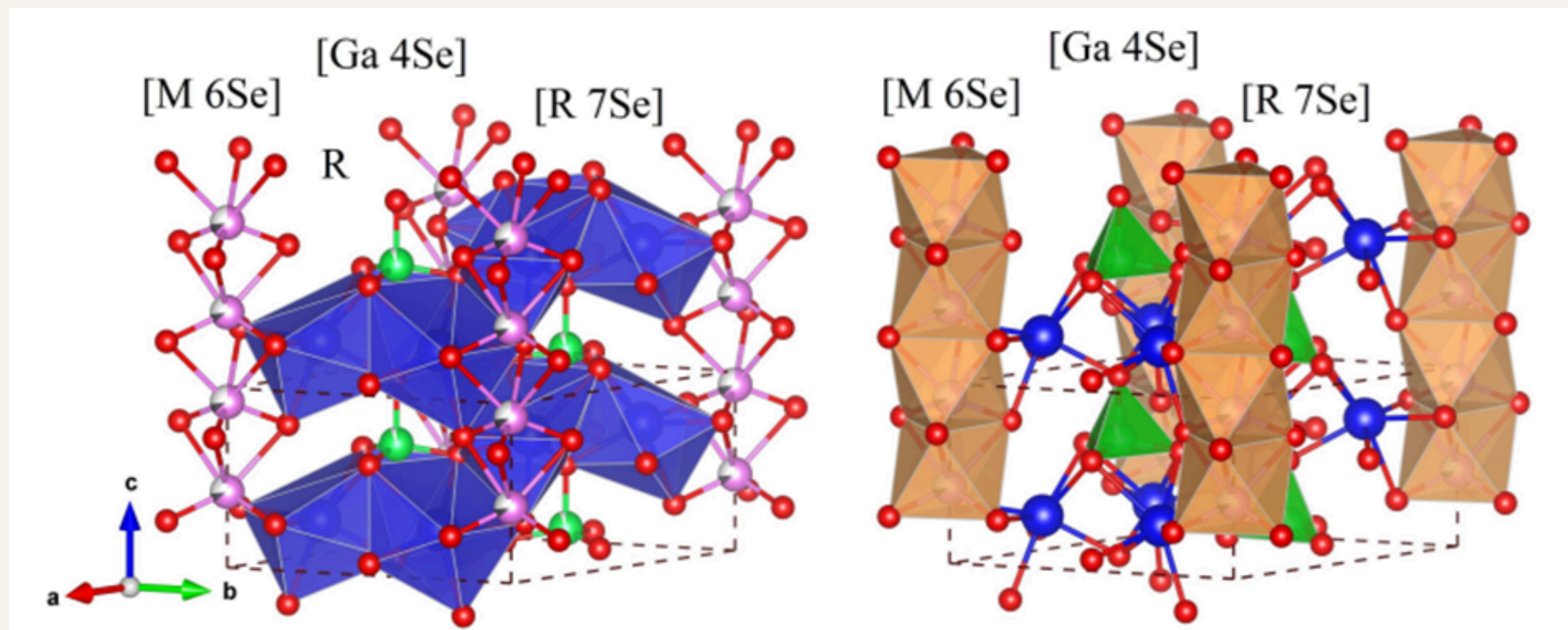
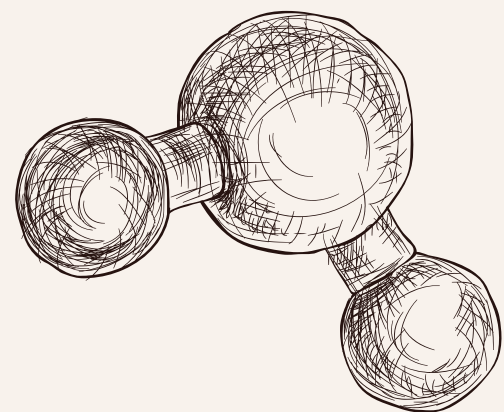
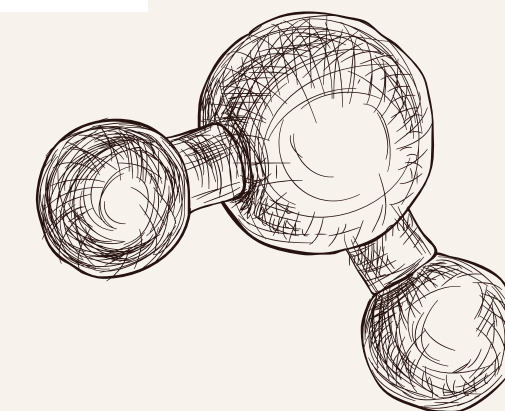


Рис.13. Елементарна комірка та координаційні поліедри [R 7Se], [M 6Se] і [Ga 4Se] у структурі селенідів $\text{La}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$ і $\text{Pr}_3\text{Pb}_{0.1}\text{Ga}_{1.6}\text{Se}_7$



Вплив легування РЗМ на структурні та оптичні властивості $\text{Ag}_3\text{As}(\text{Sb})\text{S}_3$

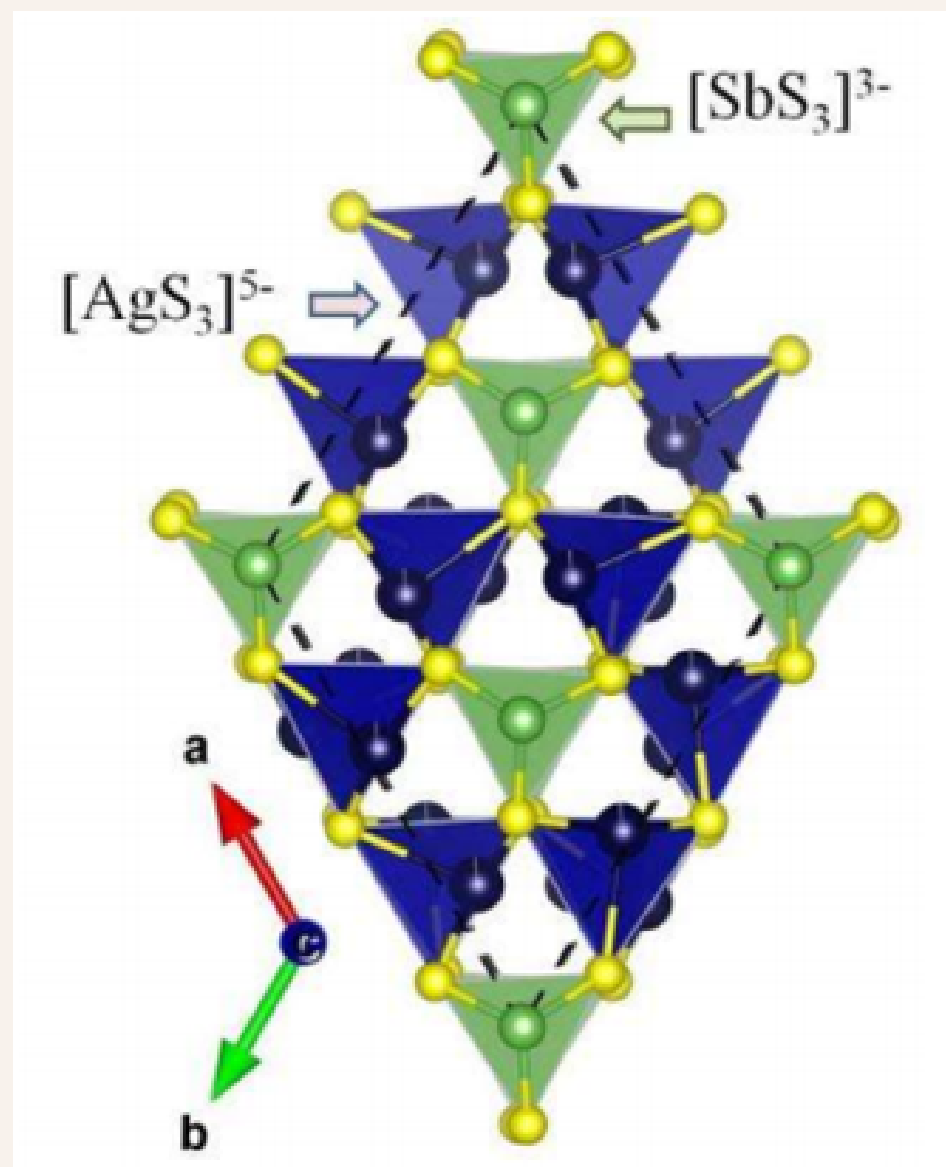
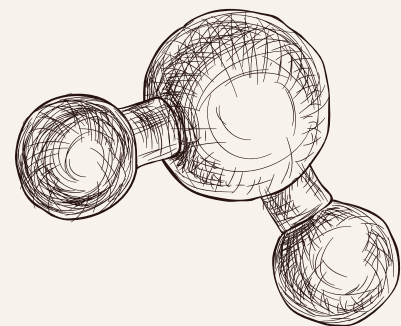


Рис.14. Проекція елементарної комірки

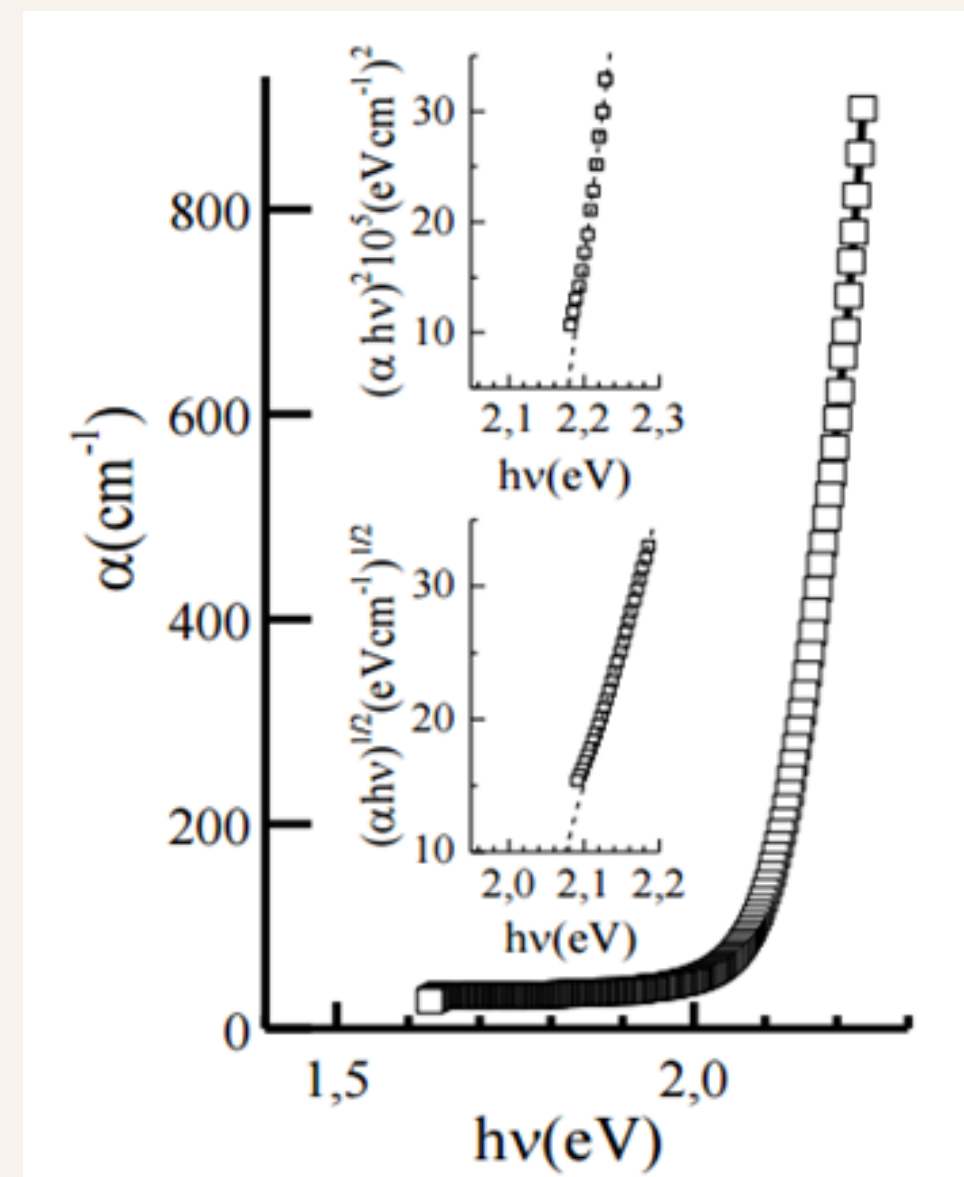
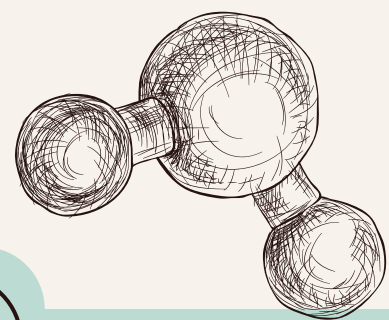
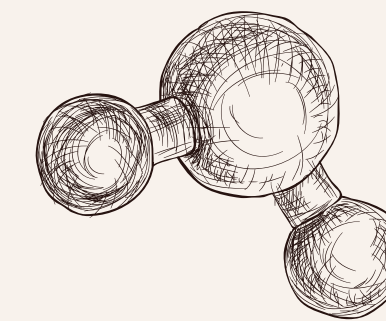


Рис.15. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання фази Ag_3AsS_3



Електронна структура орторомбічної фази ВТ- $\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$

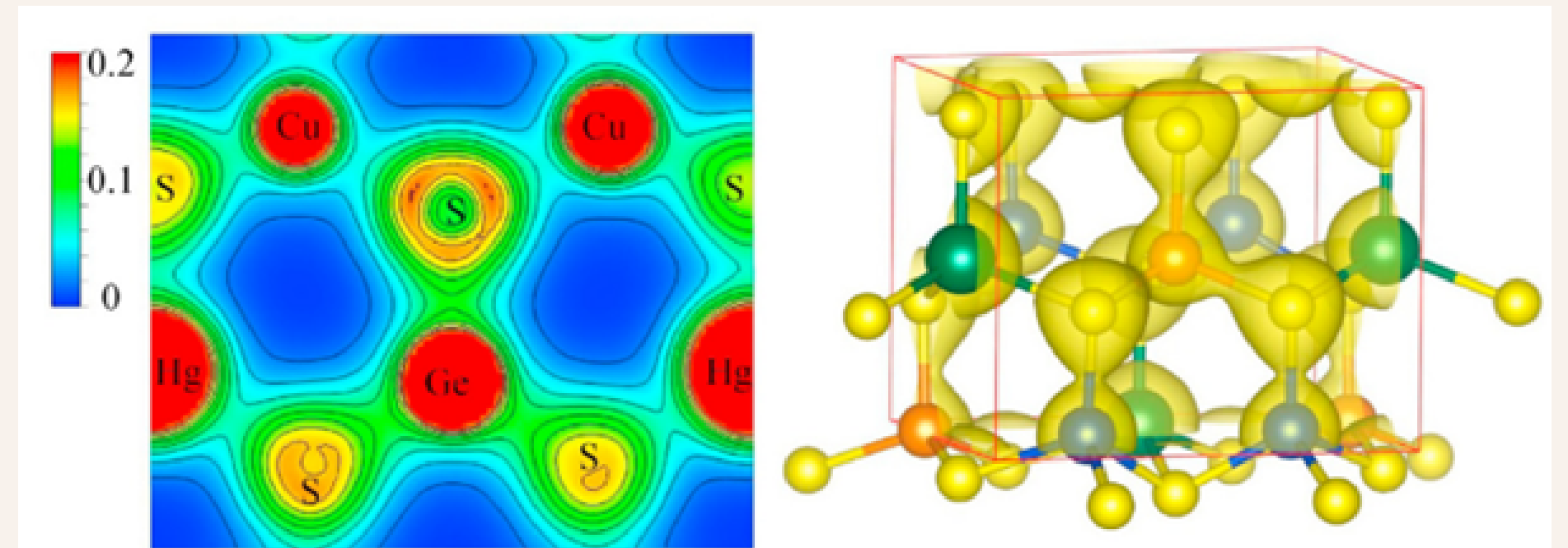
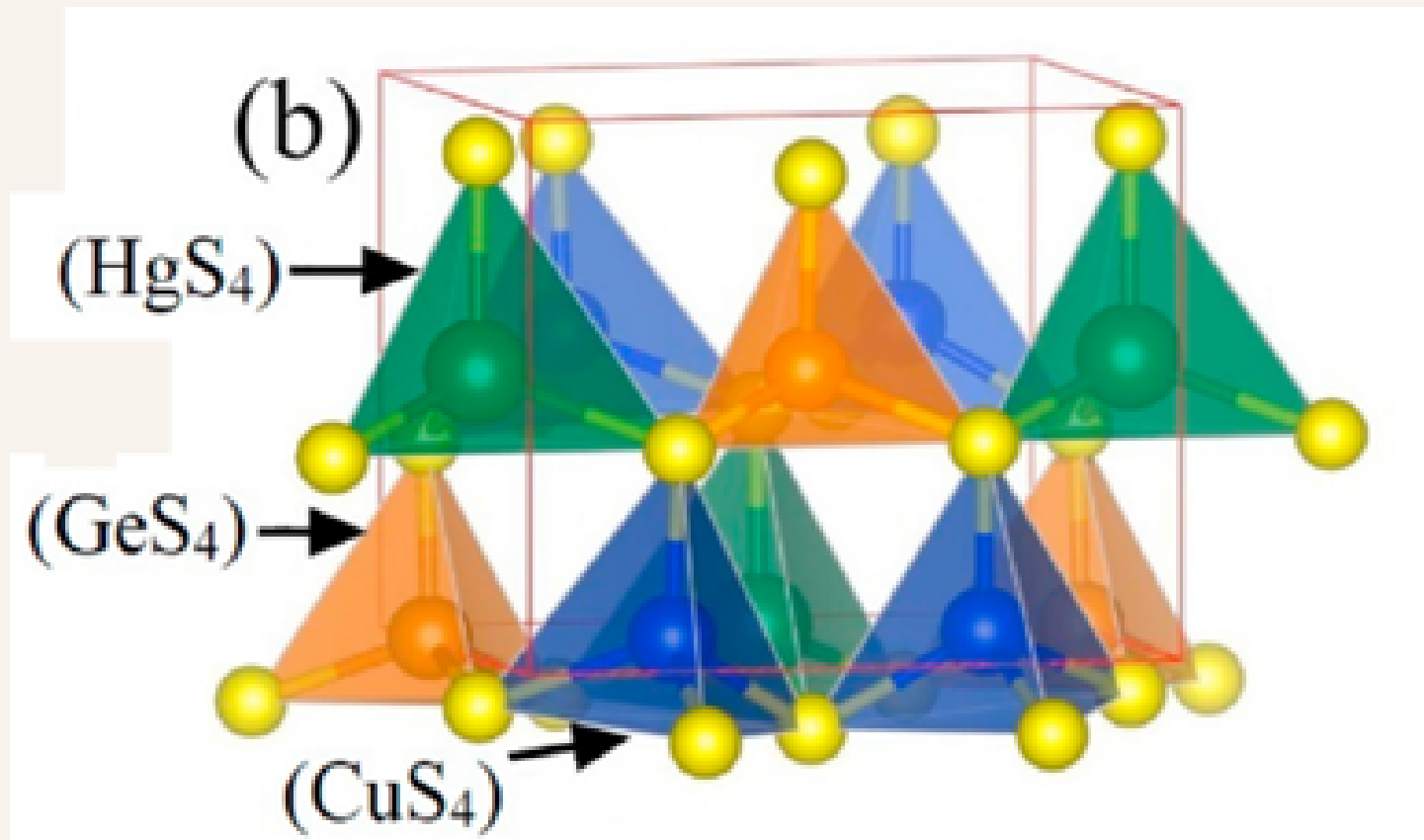
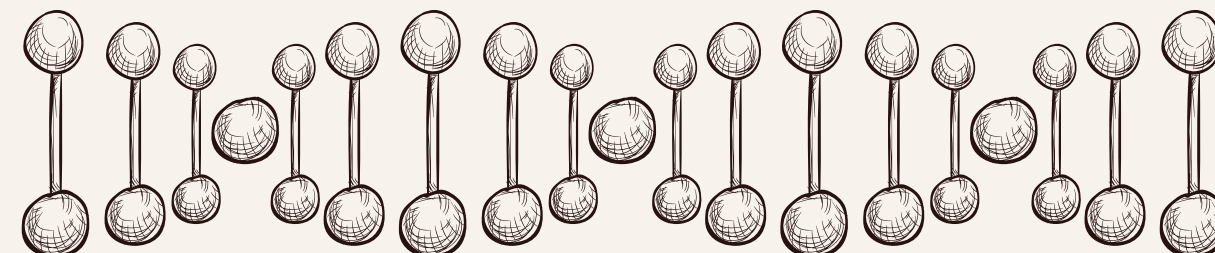


Рис.16. Проекція елементарної комірки

Рис.17. Карта розподілу електронної густини



Вплив аніонного заміщення у структурі $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{12-x}\text{Se}_x$

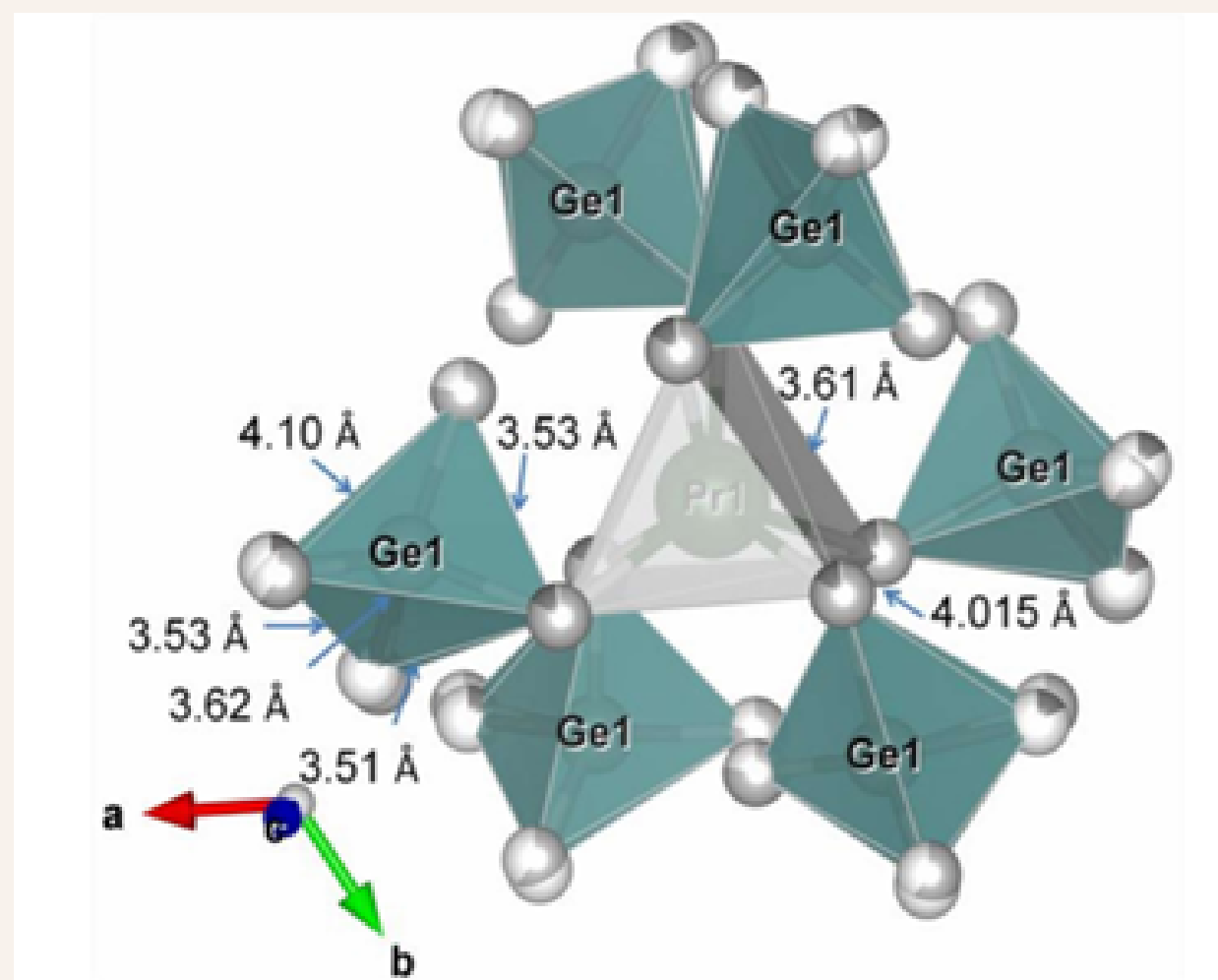


Рис.17. Секстетний мотив катонного оточення атомів Pr в структурі $\text{Pr}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Se}_2$

Особливості кристалічної структури сульфідів $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$

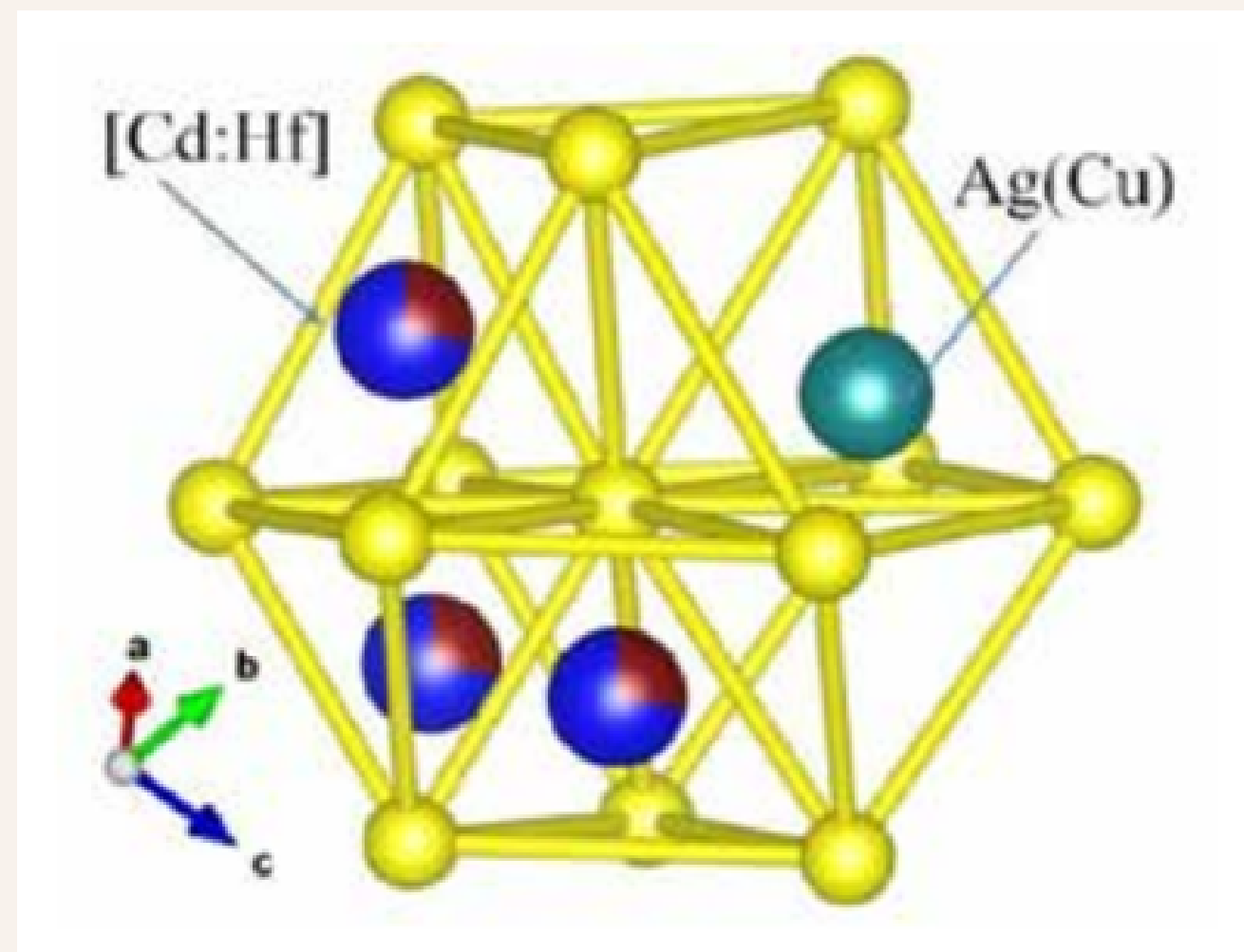


Рис.18. Друга координаційна сфера (ДКО) у структурі $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$

Кристалічна структура $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$ ($x = 0.10; 0.15$)

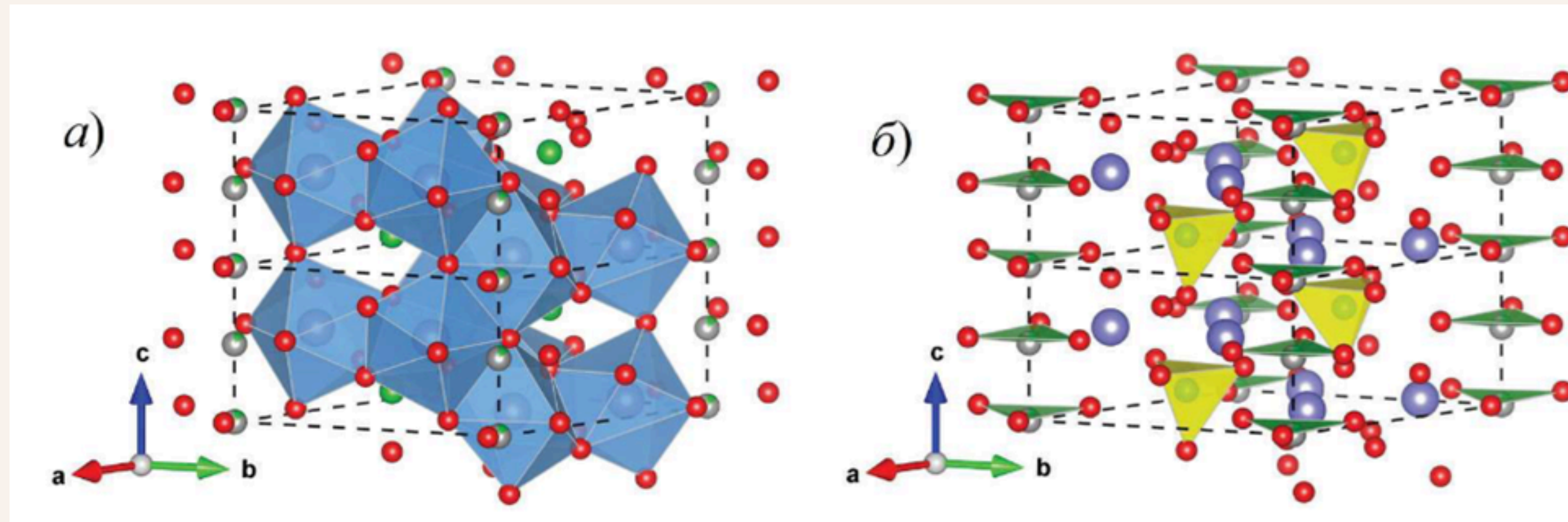
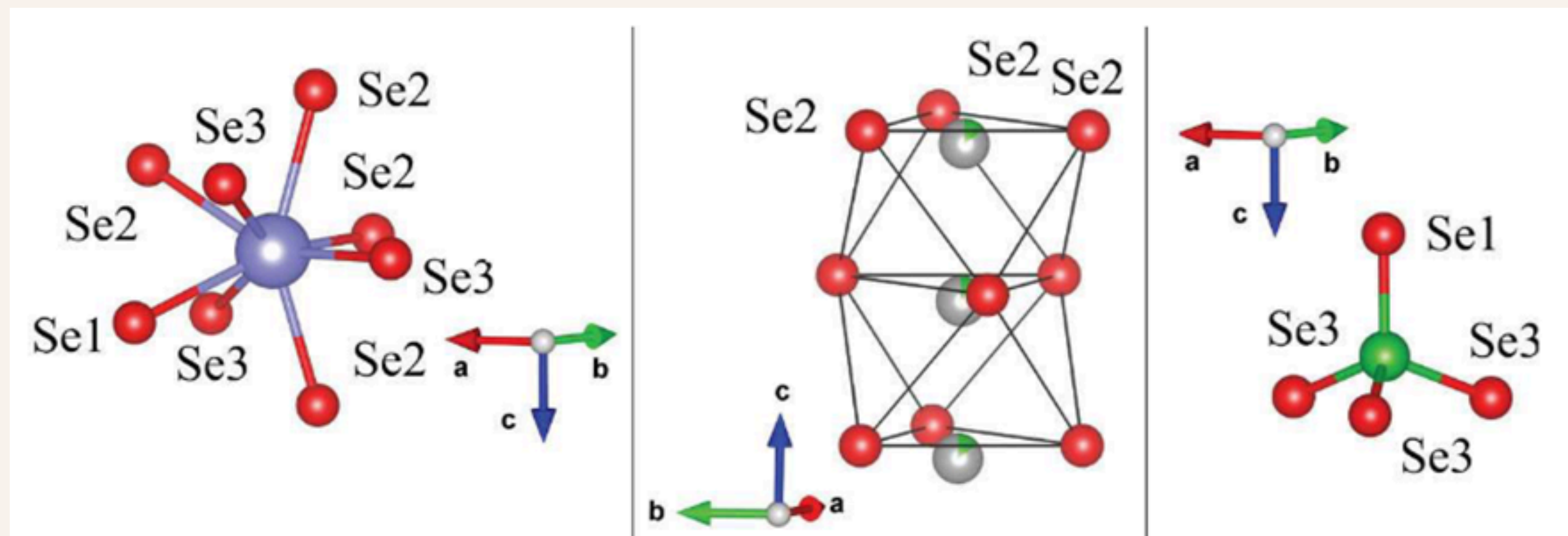


Рис.19. Елементарна комірка та координаційні поліедри у структурі селенідів $\text{Pr}_3\text{Ag}_{4x}\text{Ge}_{1.25-x}\text{Se}_7$



Вплив заміщення $\text{Bi} \rightarrow \text{Sb}$ на структурні зміни в межах твердого розчину $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$ ($x = 0-1$)

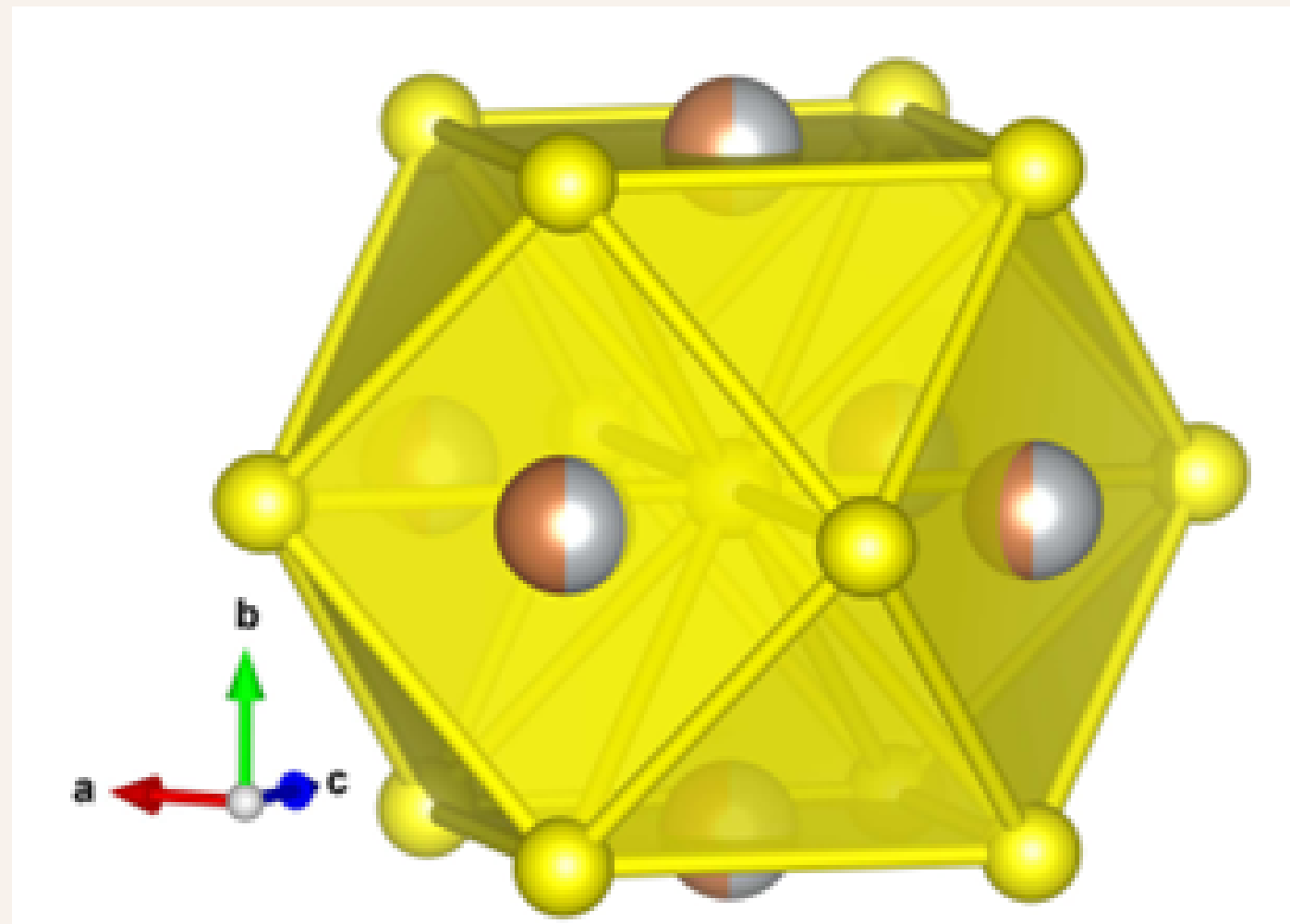


Рис.20. Друга координаційна сфера у структурі $\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{S}_2$ ($x = 0-1$)

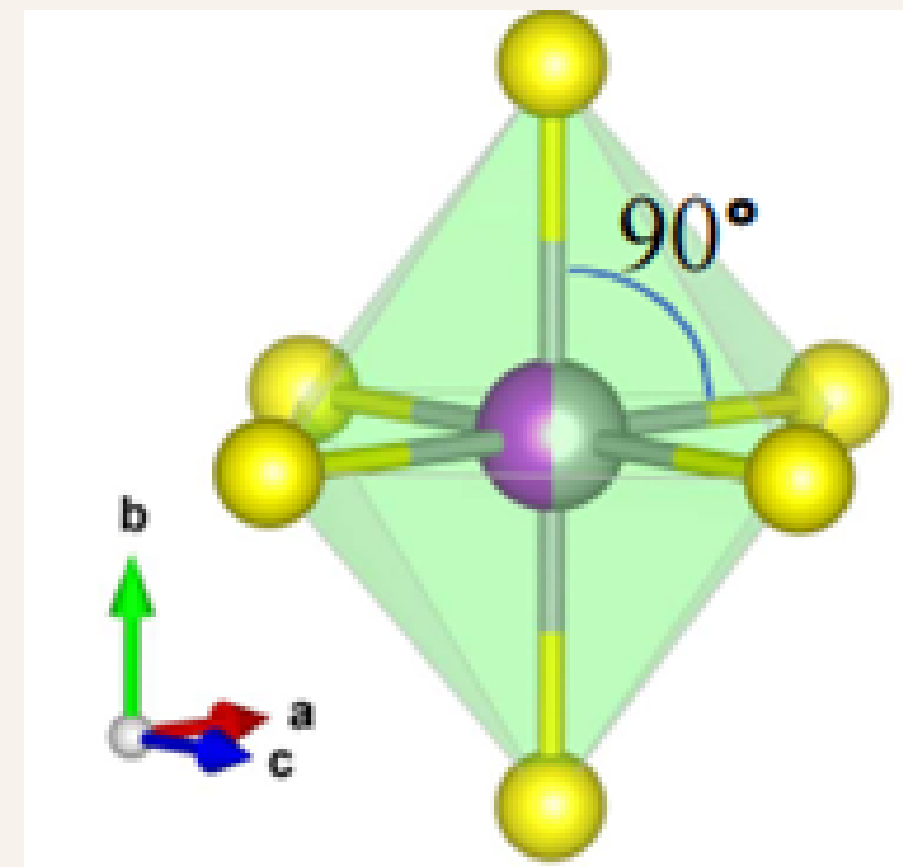


Рис.21. Параметри октаедричного оточення атомів X

Вплив змін у структурі та неомогенності зв'язків на термоелектричні властивості матеріалів на основі $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_{4-x}\text{Se}_x$

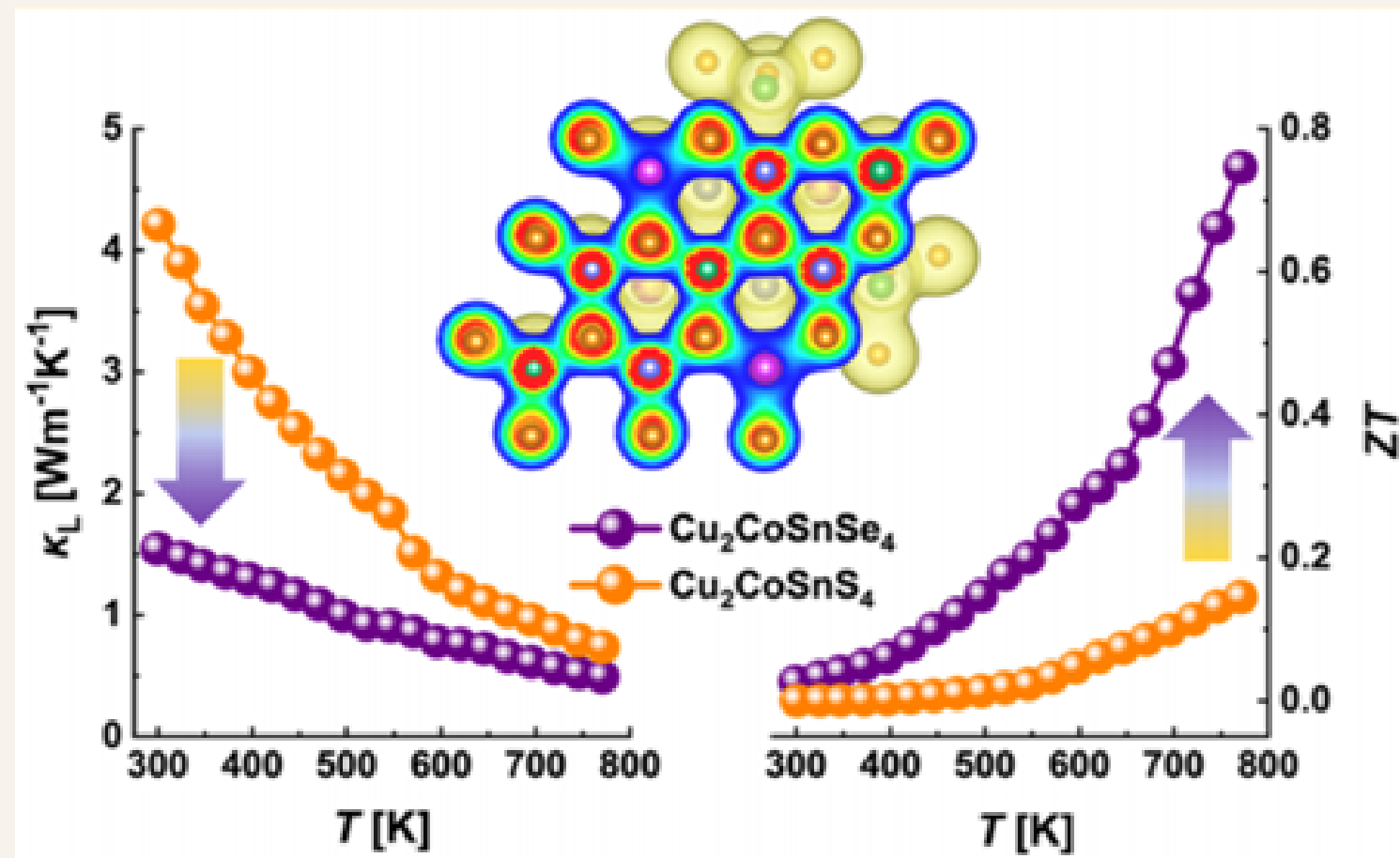


Рис.22. Спектр властивостей

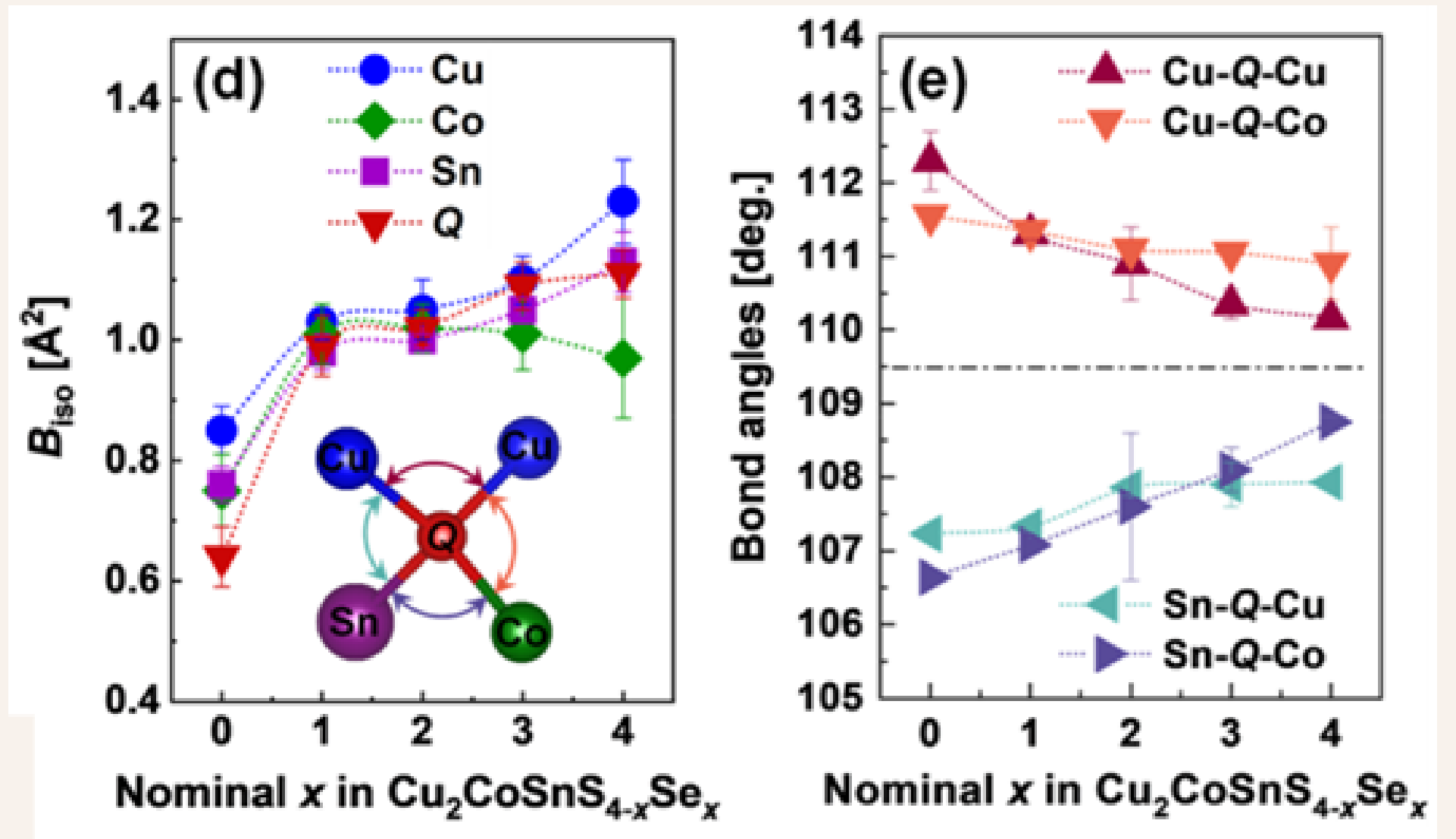


Рис.23. Теплові коливання та зміна кутових характеристик

Висновки



01

Проведено синтез нових фаз $Tl_2B^{II}D^{IV}X_4$ (B^{II} –Cd, Hg; D^{IV} – Si, Ge; X–Se, Te), $R_3Co(Ni)_{0,5}SiS_7$ (R – Ce, Pr), $Cu_2MHf_3S_8$ (M→Mn, Fe, Co, і Ni), $R'_xR''_yR'''_zPbSi_2S_8$ (R' – La, R'' – Tb, R''' – Er), $La_3Pb_{0,1}Ga_{1,6}Se_7$, $Pr_3Pb_{0,1}Ga_{1,6}Se_7$, $AgBi_{1-x}Sb_xS_2$ (x = 0-1), $Cu_2CoSnS_{4-x}Se_x$, $Cu_{8-x}Ge_{1-x}P_xS_6$, $Ag(Cu)_2CdHf_3S_8$, $Ag_3SbS_3:Pr$, $Pr_3Ag_{4x}Ge_{1,25-x}Se_7$ (x = 0,10; 0,15), $R_3Ni_{0,5}SiS_7$ (R – Y, Sm, La) з різною кристалічною структурою

02

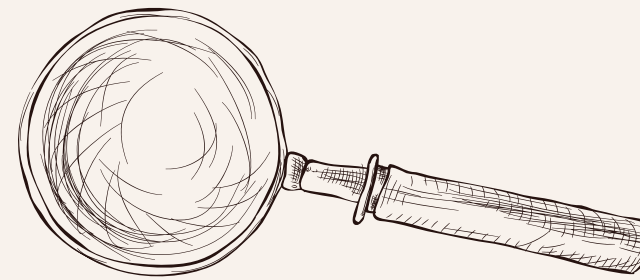
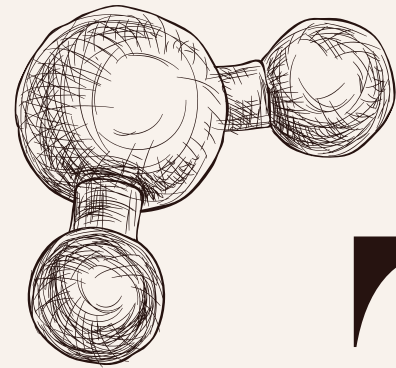
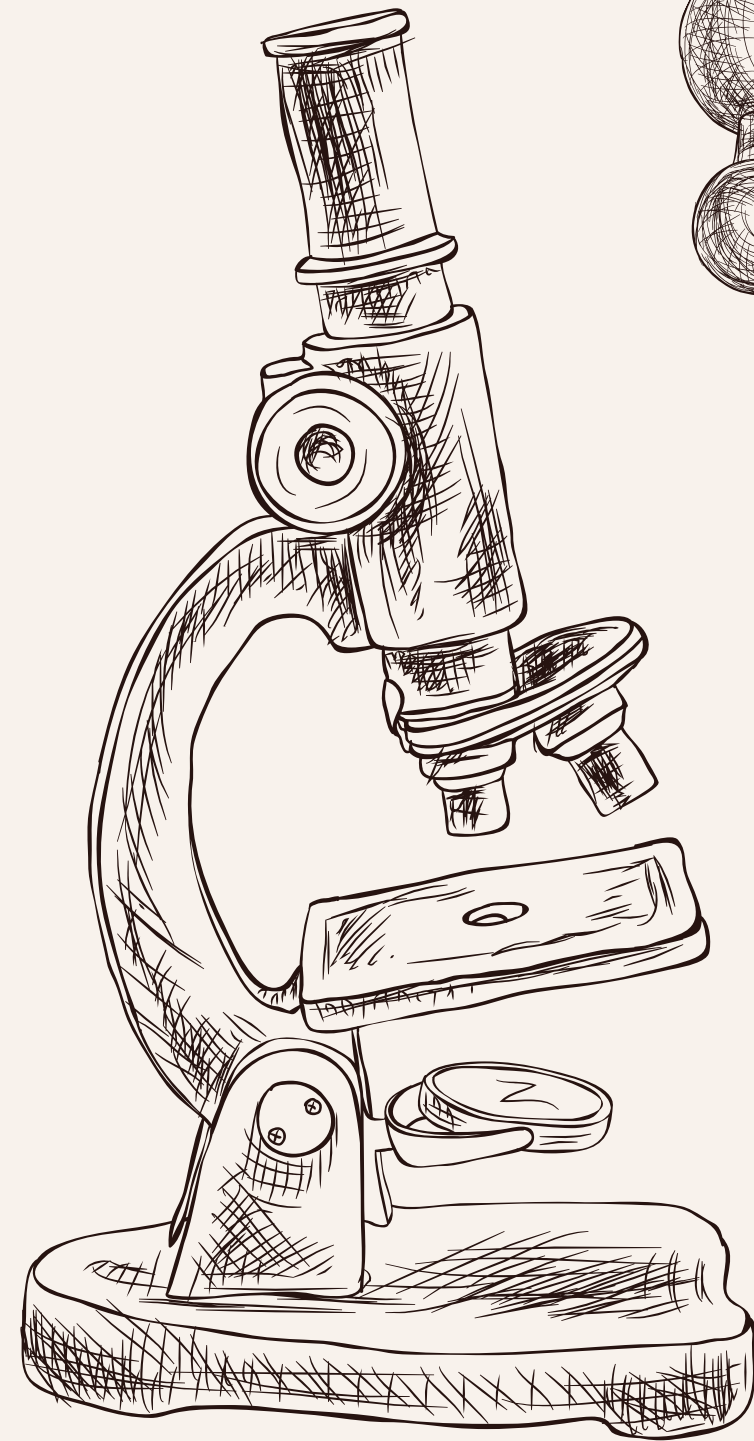
Друга координаційна сфера має чіткий взаємозв'язок із дизайном властивостей матеріалів з наперед заданими властивостями

03

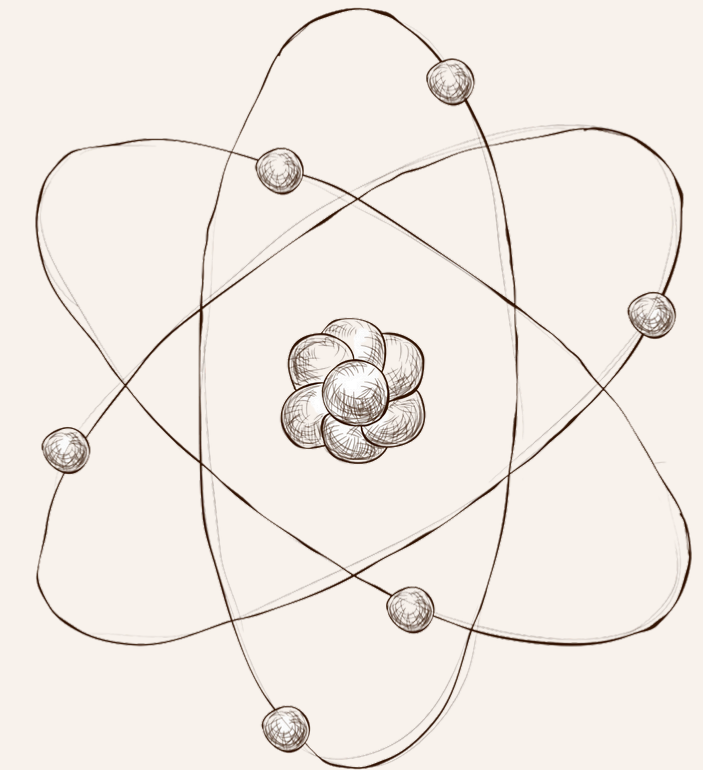
Досліджені матеріали володіють оптичними, нелінійно-оптичними та термоелектричними властивостями

04

Для виконання роботи використано сучасні методи дослідження речовини та високоякісне програмне забезпечення для аналізу матеріалу



Thank you!



Do you have any questions?

Smitiukh.Oleksandr@vnu.edu.ua

