

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ

Кафедра неорганічної та фізичної хімії

На правах рукопису

БАГЛИК ОКСАНА ЛЕОНІДІВНА

Кристалічна структура та властивості фаз



Спеціальність: 102 «Хімія»

Освітньо-професійна програма Хімія

Робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр»

Науковий керівник:

СМІТЮХ ОЛЕКСАНДР ВІКТОРОВИЧ

кандидат хімічних наук

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № _____

Засідання кафедри неорганічної та фізичної хімії

від _____ 2025 р.

Завідувач кафедри

(_____) _____

підпис ПІБ

ЛУЦЬК – 2025

АНОТАЦІЯ

Баглик О. Л. Кристалічна структура та властивості фаз $\text{Cu}_2\text{Co}_x(\text{Fe}, \text{Mn}_{1-x})\text{SnS}_{4-x}\text{Se}_x$. Спеціальність: 102 Хімія. Волинський національний університет імені Лесі Українки, Луцьк, 2025.

Дослідження присвячене вивченню структурних особливостей складних фаз, до складу яких входять екологічно безпечні компоненти, та їх впливу на окремі фізичні властивості, зокрема, термоелектричні.

Синтез структур здійснювали з використанням елементарних компонентів високого ступеня чистоти (99,999%): селен, мідь, кобальт, залізо, манган та олово. Фазовий аналіз здійснювали за дифрактограмами, отриманими з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН 4-13. Для аналізу кристалічної структури отримували експериментальні дифрактограми на BRUKER D8 Advance X-ray diffractometer з використанням $\text{Cu } K_\alpha$ -випромінюванням ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $\Delta 2\theta = 0.005^\circ$, 2θ діапазон $10 - 100^\circ$) з Bragg-Brentano geometry (Краків, Польща).

Термічний аналіз синтезованих матеріалів проводили за допомогою диференціального скануючого калориметра (DSC 404 F3 Pegasus) з масою зразка 15 мг в алюмінієвих тиглях, накритих кришкою (Краків, Польща).

Коефіцієнт термоЕРС S та електропровідність σ вимірювали за допомогою комерційного приладу NETZSCH SBA 458 Nemesis (Краків, Польща).

Робота посвячена встановленню впливу симетрії та елементного складу на термоелектричні властивості тощо.

Ключові слова: халькогеніди, синтез, термічний аналіз, термоелектричні та оптичні властивості, рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз.

ABSTRACT

Baglyk O. L. The crystal structure and the properties of the $\text{Cu}_2\text{Co}_x(\text{Fe}, \text{Mn}_{1-x})\text{SnS}_{4-x}\text{Se}_x$ phases. Speciality: 102 Chemistry. Lesya Ukrainka Volyn National University, Lutsk, 2025.

The research is devoted to investigation of the peculiarities of the multicomponent phases with ecofriendly and safety components. The influence of symmetry on some physical properties, for instance, thermoelectric has been established.

The synthesis is provided with using high purity elementary components (99,999%): selenium, copper, cobalt, iron, magnesium, and tint. The phase analysis has been carried out with X-ray diffractometer DRON 4-13. The crystal structure was performed with a BRUKER D8 Advance X-ray diffractometer using $\text{Cu } K_\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $\Delta 2\Theta = 0.005^\circ$, 2Θ range $10 - 100^\circ$) with Bragg-Brentano geometry. Rietveld refinement of the crystal structure was carried out using the WinCSD program package.

The thermal analysis of the synthesized materials was performed using a differential scanning calorimeter (DSC 404 F3 Pegasus) with a sample mass of 15 mg in Al crucibles covered with lid.

The Seebeck coefficient S and electrical conductivity σ were measured by commercial apparatus NETZSCH SBA 458 Nemesis.

The work is devoted to investigate the impact of the symmetry and elementary component on thermoelectric properties etc.

The key-words: chalcogenides, synthesis, thermal analysis, thermoelectric and optical properties, phase and crystal structure analysis.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1.....	8
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1. БІНАРНІ СИСТЕМИ	8
1.1.1. Система Cu – Se.....	8
1.1.2 Система Co – Se.....	9
1.1.3 Система Fe – Se	9
1.1.4 Система Mn – Se.....	10
<u>1.1.5</u> Система Sn – Se.....	10
1.2. ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ БІНАРНИХ ФАЗ	
1.2.1 Cu ₂ Se.....	10
1.2.2 CoSe	12
1.2.3 FeSe	13
1.2.4 MnSe	14
1.2.5 SnSe ₂	15
1.2.6 Cu ₂ SnSe ₃	16
1.2.7 CuFeSe ₂	16
<u>1.2.8</u> Cu ₂ CoSnSe ₄	17
1.3. Взаємозв’язок між кристалічною структурою та властивостями вихідних сполук.....	18
1.4. Висновки з літературного огляду.....	21
РОЗДІЛ 2.....	22
МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	22
2.1. Характеристика вихідних речовин, методу синтезу сплавів досліджуваної системи та розрахунок шихти.....	22
2.2. Рентгенофазовий аналіз.....	23
2.3. Диференційно-термічний аналіз	25
2.4. Термоелектричні вимірювання	25
РОЗДІЛ 3.....	27
РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	27
3.1. Фазові рівноваги в системі Cu₂CoSnSe₄-Cu₂FeSnSe₄.....	27

3.2. Кристалічні ґратки $\text{Cu}_2\text{Co}_x(\text{Fe}, \text{Mn}_{1-x})\text{SnS}_4\text{Se}_{4-x}$	30
3.2.1. $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$	30
3.2.2. $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{SnSe}_4$	33
3.2.3. $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{SnSe}_4$	35
3.2.4. $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$	37
3.2.5. $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$	39
3.3. Система $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$-$\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$	46
3.4. Порівняння кристалічної структури вихідних фаз і досліджених	48
3.5. Термoeлектричні властивості фаз $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_{4-x}\text{Se}_x$	49
ВИСНОВКИ	51
СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	52
ДОДАТОК А.....	56
ДОДАТОК Б	66
ДОДАТОК В	67

ВСТУП

Актуальність теми. Розвиток технологій та суспільний попит на екологічно-безпечну продукцію є важливим чинником, який стимулює пошук та розробку нових матеріалів для потреб суспільства. Використання лише простих речовин у техніці обмежує їх функціональність. Нашарування елементного складу створює нові можливості, але в той же час вимагає особливих підходів щодо структурної організації. Наприклад, речовина купрум(I) селенід є напівпровідником *p*-типу з шириною забороненої зони 0.53 eV [1] з коефіцієнтом Зеєбека $ZT = 1.5$ ($T = 1000$ K). Додавання третього учасника до цієї структури, значно змінює характер і поведінку в системі $\text{Cu}-E\text{-Se}$ ($E - \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn} \text{ і } \text{Sn}$). Для прикладу, сполука Cu_2SnSe_3 є також напівпровідником *p*-типу з коефіцієнтом Зеєбека $ZT = 0.42$ ($T = 773$ K), але має якісні показники за низьких температур, що важливо і для практичного використання [2]. У тетрарній фазі $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ максимальний $zT = 0,26$ ($T = 523$ K) для *F*-43 m та $zT = 0,46$ ($T = 523$ K) – для *I*-42m [3]. Але в той же час, оптичні властивості сприяють широкомасштабному використанню таких матеріалів як перетворювачів сонячної енергії [4]. Дослідження складних систем сприятиме покращенню і термоелектричних характеристик, оскільки можна регулювати число носіїв заряду.

Мета і завдання дослідження. Метою магістерської роботи є синтез нових багатофункціональних халькогенідів та вивчення їх термоелектричних властивостей і особливостей кристалічної структури. Це передбачає експериментальне визначення їх структури та виявлення зв'язку між кристалічною будовою і функціональними характеристиками. Також важливим аспектом дослідження є вивчення механізмів підвищення ефективності цих матеріалів для можливого застосування в термоелектричних приладах.

Об'єкт дослідження. Структурні особливості халькогенідних фаз $\text{Cu}_2\text{Co}_x(\text{Fe}, \text{Mn}_{1-x})\text{SnS}_{4-x}\text{Se}_x$.

Предмет дослідження. Фазові рівноваги у квазіпотрійних системах

$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Co}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Se} - \text{SnSe}_2$ за температури 773 K та кристалічна структура багатокomпонентних фаз.

Методи дослідження. Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз, термічний аналіз, вимірювання електро- та теплопровідності.

Практичне значення. Дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Co}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Se} - \text{SnSe}_2$ передбачає розробку нових матеріалів з заданими властивостями для використання в оптоелектроніці та термоелектриці. Водночас дослідження складних систем дозволяє знизити вартість матеріалів та зрозуміти характер впливу зміни носіїв заряду на поведінку матеріалів за різних температур. Отримані результати сприятимуть розвитку технологій, що стосуються енергетики та проблематики новітніх матеріалів для оптоелектроніки.

Апробація результатів. Результати досліджень доповідались на засіданнях проблемної групи, у виступах під час наукових конференцій всеукраїнського та міжнародного рівня. За результатами досліджень опубліковано 2 тез наукових конференцій.

Структура та обсяг роботи. Магістерська робота складається із загальної частини, вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (містить 50 позицій) та 3 додатків. Загальний обсяг роботи становить 76 сторінок.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1. Бінарні системи

1.1.1. Система Cu – Se

Бінарна система Cu – Se представлена декількома фазами: Cu_{2-x}Se , Cu_3Se_2 , CuSe, CuSe_2 , Cu_2Se [5]. Лише Cu_2Se має конгруентний тип плавлення і може виступати компонентом складної квазіпотрійної системи.

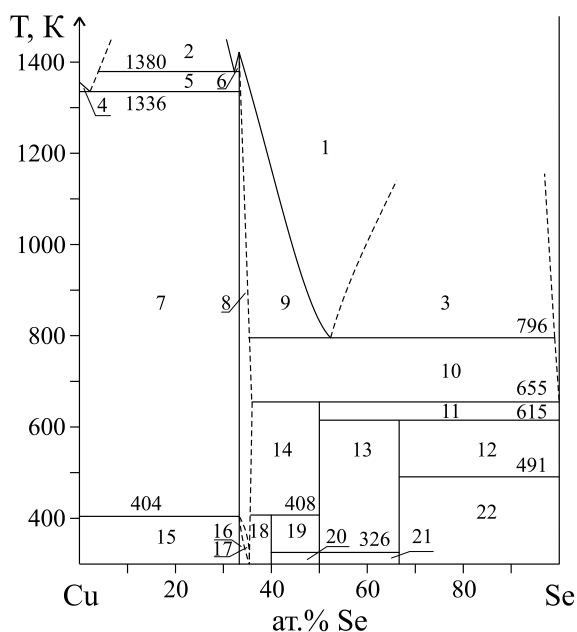


Рис.1. Фазова діаграма системи Cu – Se

1 – L, 2 – $L_1 + L_2$, 3 – $L_3 + L_4$, 4 – L + Cu, 5, 6, 9, 10 – L + α' - Cu_2Se , 7 – Cu + α' - Cu_2Se , 8 – α' - Cu_2Se , 11 – L + β -CuSe, 12 – L + CuSe_2 , 13 – β -CuSe + CuSe_2 , 14 – α' - Cu_2Se + β -CuSe, 15 – Cu + α - Cu_2Se , 16 – α - Cu_2Se + β -CuSe, 17 – α - Cu_2Se , 18 – α' - Cu_2Se + Cu_3Se_2 , 19 – Cu_3Se_2 + α -CuSe, 20 – Cu_3Se_2 + α -CuSe, 21 – α -CuSe + CuSe_2 , 22 – CuSe_2 + Se.

Важливо зазначити, що сполука Cu_2Se володіє поліморфними модифікаціями α і β . За температури експерименту кристалізується як високотемпературна модифікація, що володіє кубічною кристалічною структурою.

1.1.2. Система Co – Se

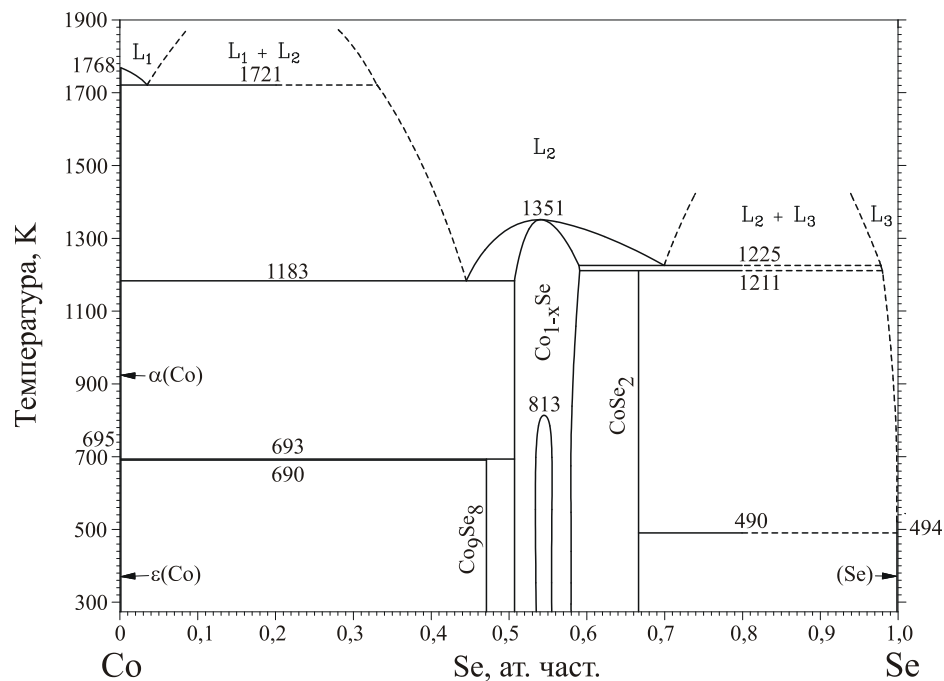


Рис.2. Фазова діаграма системи Co – Se

Бінарна система Co – Se описується складними рівновагами в температурному інтервалі 0 – 1400 °C. За температури 1351 K утворюється конгруентна сполука CoSe, що володіє значною розчинністю. Сполука має гексагональну елементарну комірку.

1.1.3. Система Fe – Se

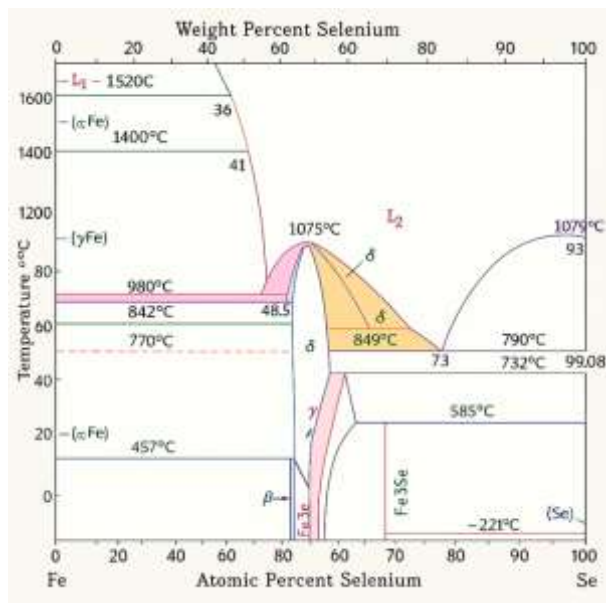


Рис.3. Фазова діаграма системи Fe – Se

Бінарна система Fe – Se [6] досліджена в межах 0 – 80 % ат. Se. У дослідженому інтервалі температур встановлено існування декількох фаз: FeSe, $\text{FeSe}_{0.96}$, Fe_7Se_6 , FeSe_2 . Сполука FeSe кристалізується в тетрагональній та гексагональній сингонії.

1.1.4. Система Mn – Se

У бінарній системі Mn – Se відомо про існування декількох сполук: MnSe_2 [7] і MnSe [8]. Сполука MnSe кристалізується і в кубічній, і в гексагональній сингонії. Має конгруентний тип плавлення.

1.1.5. Система Sn – Se

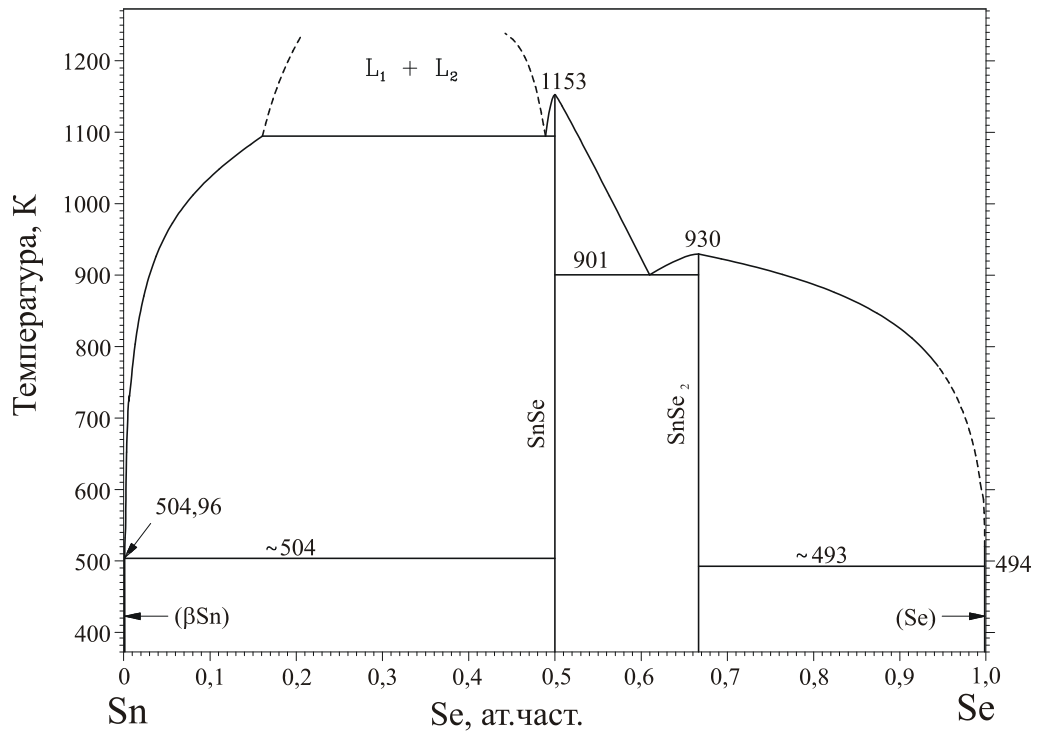


Рис.4. Фазова діаграма системи Sn – Se [9]

Бінарна система Sn – Se характеризується утворенням двох конгруентних фаз: SnSe і SnSe_2 . Сполука SnSe володіє поліморфним перетворенням за температури 526°C. Натомість сполука SnSe_2 кристалізується в тригональній сингонії в ПГ $R\text{-}\bar{3}m$.

1.2. Особливості кристалічної структури бінарних фаз

1.2.1. Cu_2Se

a) $F23$ [10]

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполуки Cu₂Se

		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Осс.</i>	$a = 5.840 \text{ \AA}$ $V = 199.2 \text{ \AA}^3$
<i>Se</i>	$4a$	0	0	0	1.0	
<i>Cu1</i>	$4c$	0.25	0.25	0.25	1.0	
<i>Cu2</i>	$4b$	0.5	0.5	0.5	0.25	
<i>Cu3</i>	$16e$	0.3333	0.3333	0.3333	0.0938	
<i>Cu4</i>	$16e$	0.6667	0.6667	0.6667	0.0938	

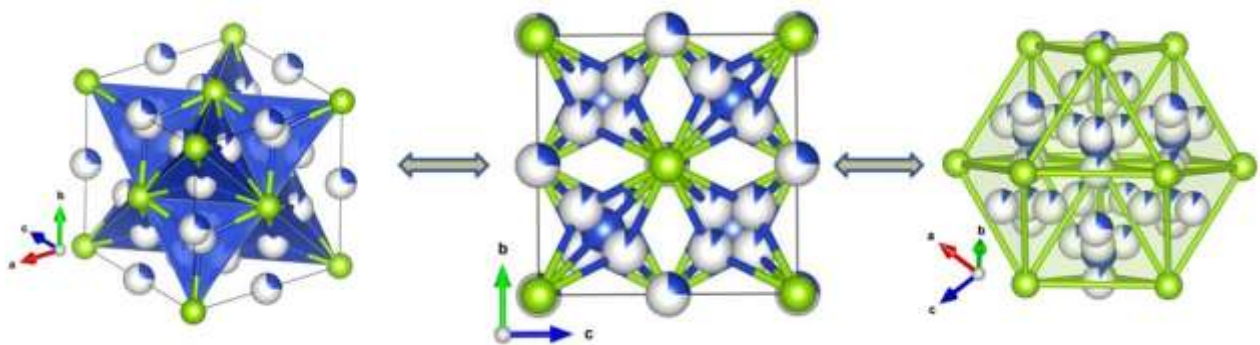


Рис.5. Проекції кристалічної структури сполуки Cu₂Se (*F*23).

Кубічна кристалічна структура є досить упакованою і утворена тетраедричними нашаруваннями, які повністю заповнюють тетраедричні пустоти в кубооктаедрі (другому координаційному оточенні атомів Селену). При цьому всі октаедричні пустоти є вільними. Таким чином, при нагріванні можлива міграція атомів Купруму, що змінює концентрацію носіїв заряду.

б) *Fm-3m* [11]

Таблиця 2

Кристалографічні характеристики сполуки Cu₂Se

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Осс.</i>	$a = 5.8707 \text{ \AA}$ $V = 202.334 \text{ \AA}^3$
<i>Se</i>	0	0	0	1.0	
<i>Cu1</i>	0.308	0.308	0.308	0.25	

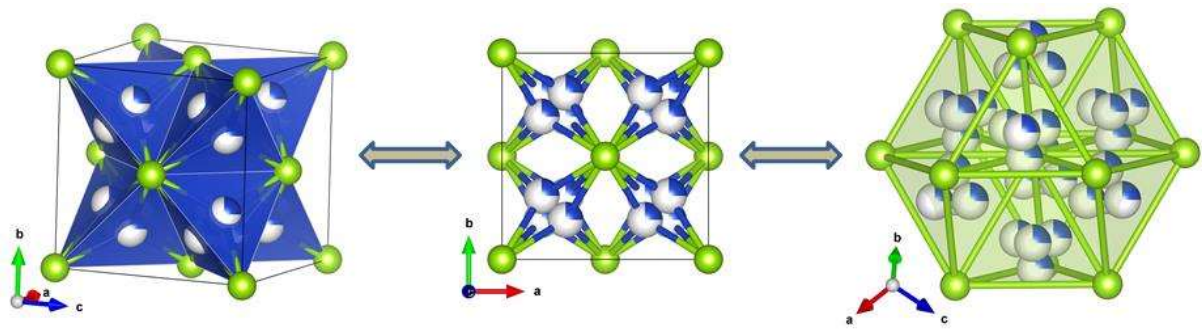


Рис.6. Проекції кристалічної структури сполуки Cu_2Se ($Fm\text{-}3m$).

Кубічна кристалічна структура характеризується упаковкою тетрадрів атомів Купруму, які в свою чергу заповнюють усі тетраедричні пустоти. В кожній такій пустоті сумарно зосереджений один атом Купруму. Зважаючи на такий характер наповнення комірки, очікувано, що замість часткового заповнення чотирма атомами, можна застосувати часткове додавання атомів, що мають близькі атомні радіуси, для прикладу, Co, Fe, Mn тощо.

1.2.2. CoSe

$P6_3mc$ [12]

Таблиця 3

Кристалографічні характеристики сполуки CoSe

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Осс.	$a = 3.6294 \text{ \AA}$ $c = 5.3006 \text{ \AA}$ $V = 60.468 \text{ \AA}^3$
Se	0	0	0	1.0	
Co	0.33333	0.66667	0.25	1.0	

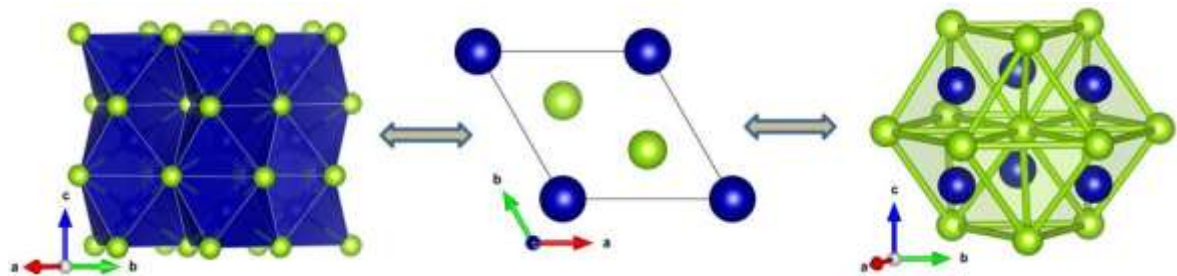


Рис.7. Проекції кристалічної структури сполуки CoSe ($P6_3mc$).

Кристалічна структура сполуки CoSe кристалізується в гексагональній сингонії (ПГ $P6_3mc$), в якій кожен атом Кобальту має октаедричне оточення з

атомів Селену. Таким чином, з точки зору другого координаційного оточення, всі октаедричні положення повністю зайняті, натомість тетраедричні пустоти є вільними. Отже, існує висока ймовірність для додавання атомів, що мають невеликий атомний радіус і заповнюють тетраедричні пустоти.

1.2.3. FeSe

a) $P4nmm$ [13]

Таблиця 4

Кристалографічні характеристики сполуки FeSe

		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Осс.	$a = 3.765 \text{ \AA}$ $c = 5.518 \text{ \AA}$ $V = 78.2 \text{ \AA}^3$
Se	$2c$	0	0	0	1.0	
Fe	$2a$	0	0.5	0.26	1.0	

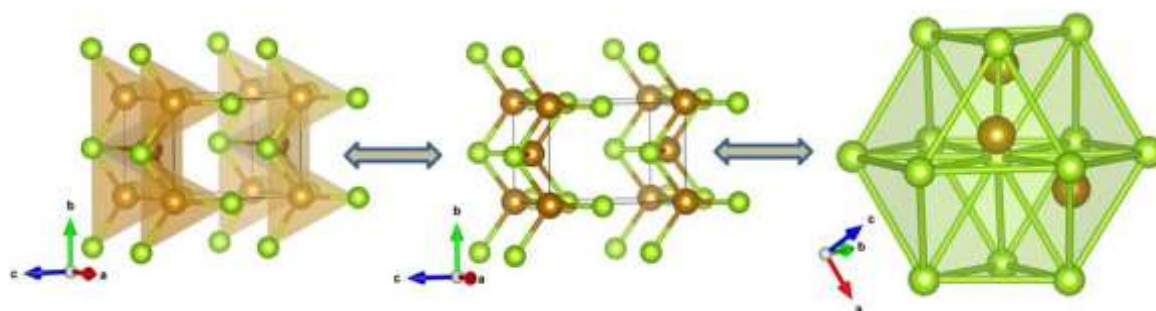


Рис.8. Проекції кристалічної структури сполуки FeSe ($P4nmm$).

Кристалічна структура сполуки FeSe ($P4nmm$) описується укладкою тетраедрів вздовж осі *b*. Тетраедричні пустоти в структурі заповнені на 3/8 частки, а октаедричні – вільні. Така формація структури цілком характерна для речовин, що характеризуються електричною провідністю та магнітними властивостями.

б) $P6_3mc$ [14]

Таблиця 5

Кристалографічні характеристики сполуки FeSe

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Осс.	$a = 3.61 \text{ \AA}$ $c = 5.87 \text{ \AA}$ $V = 66.2 \text{ \AA}^3$
Se	0	0	0	1.0	
Fe	0.33333	0.66667	0.25	1.0	

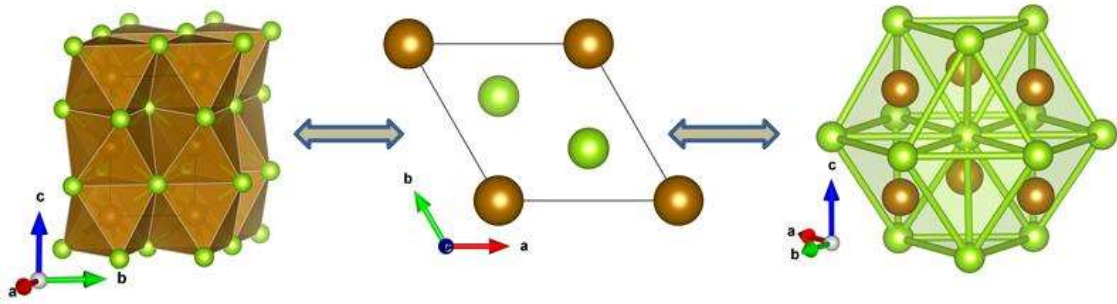


Рис.9. Проекції кристалічної структури сполуки FeSe ($P6_3mc$).

Кристалічна структура FeSe описується щільною октаедричною упаковкою, в якій всі октаедричні порожнини зайняті атомами Феруму, в той же час як тетраедричні – вільні.

1.2.4. MnSe

а) $P6_3mc$ [15]

Таблиця 6

Кристалографічні характеристики сполуки MnSe

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Осс.</i>	$a = 4.12 \text{ \AA}$ $c = 6.72 \text{ \AA}$ $V = 98.786 \text{ \AA}^3$
<i>Se</i>	0.33333	0.66667	0.385	1.0	
<i>Mn</i>	0.33333	0.66667	0	1.0	

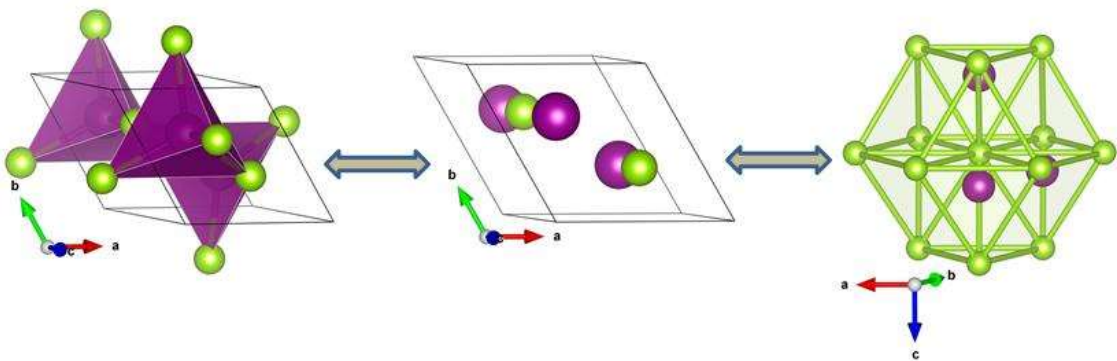


Рис.10. Проекції кристалічної структури сполуки MnSe ($P6_3mc$).

Кристалічна структура MnSe (ПГ $P6_3mc$) описується тетраедричною упаковкою, в якій 1/3 тетраедричних порожнин зайнята атомами Мангану, в той же час як всі октаедричні порожнини – вільні.

б) $Fm-3m$ [16]

Таблиця 7

Кристалографічні характеристики сполуки MnSe

	x	y	z	Осс.	$a = 5.44 \text{ \AA}$ $V = 161.0 \text{ \AA}^3$
Se	0.5	0.5	0.5	1.0	
Mn	0	0	0	1.0	

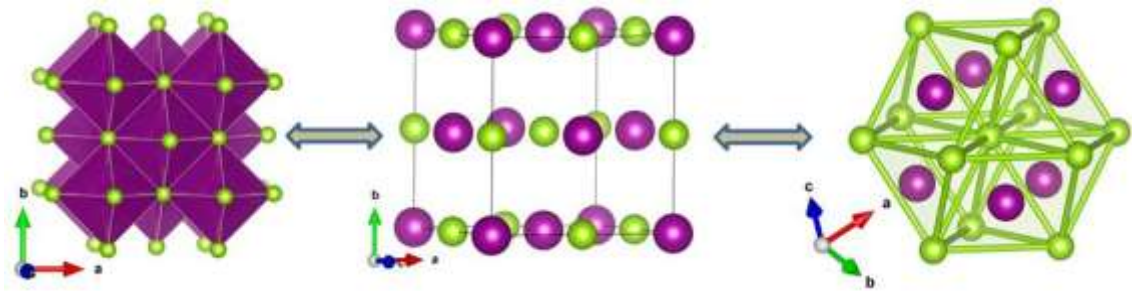


Рис.11. Проекції кристалічної структури сполуки MnSe ($Fm-3m$).

Кристалічна структура MnSe (ПГ $Fm-3m$) описується октаедричною упаковкою, в якій всі октаедричні порожнини зайняті атомами Мангану, в той же час як всі тетраедричні порожнини – вільні.

1.2.5. SnSe₂

$P-3m$ [17]

Таблиця 8

Кристалографічні характеристики сполуки SnSe₂

	x	y	z	Осс.	$a = 3.811 \text{ \AA}$ $c = 6.137 \text{ \AA}$ $V = 77.19 \text{ \AA}^3$
Se	0.3333	0.6667	0.25	1.0	
Sn	0	0	0	1.0	

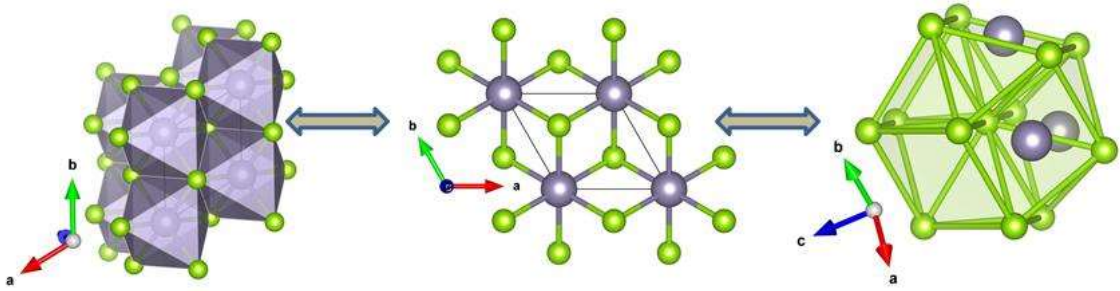


Рис.12. Проекції кристалічної структури сполуки SnSe₂ ($P-3m$).

Кристалічна структура SnSe_2 (ПГ $P-3m$) описується октаедричною упаковкою, в якій $1/3$ октаедричних порожнин зайняті атомами Стануму, в той же час як всі тетраедричні порожнини – вільні.

1.2.6. Cu_2SnSe_3

Cc [18]

Таблиця 9

Кристаліграфічні характеристики сполуки Cu_2SnSe_3

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Осс.	$a = 6.967 \text{ \AA}$ $b = 12.0493 \text{ \AA}$ $c = 6.9453 \text{ \AA}$ $V = 550.643 \text{ \AA}^3$
<i>Se1</i>	0	0.409	0	1.0	
<i>Se2</i>	-0.026	0.078	-0.015	1.0	
<i>Se3</i>	0.503	0.259	-0.014	1.0	
<i>Sn</i>	0	0	0	1.0	
<i>Cu1</i>	0.371	0.257	0.616	1.0	
<i>Cu2</i>	0.37	0.418	0.116	1.0	

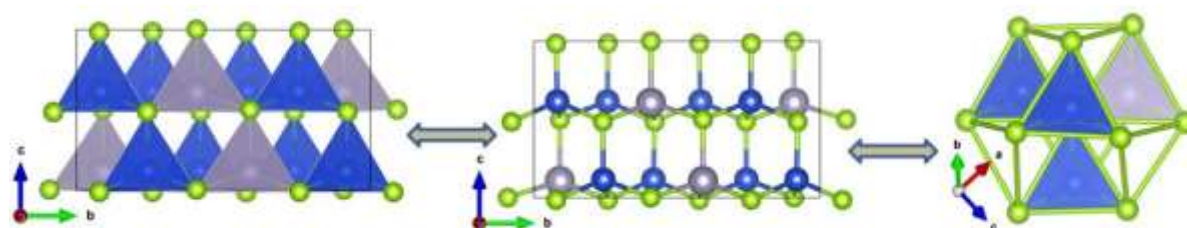


Рис.13. Проекції кристалічної структури сполуки Cu_2SnSe_3 (Cc).

Кристалічна структура Cu_2SnSe_3 (ПГ Cc) описується тетраедричною упаковкою, в якій $1/3$ октаедричних порожнин зайняті атомами Купруму, а $1/6$ – атомами Стануму. Натомість всі октаедричні порожнини – вільні.

1.2.7. CuFeSe_2

$P-4c$ [19]

Таблиця 10

Кристаліграфічні характеристики сполуки CuFeSe_2

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Осс.	$a = 5.530 \text{ \AA}$
--	----------	----------	----------	------	-------------------------

<i>Se</i>	0.2487	0.2597	0.1254	1.0	$c = 11.049 \text{ \AA}$ $V = 337.888 \text{ \AA}^3$
<i>Fe</i>	0	0.5	0.0001	1.0	
<i>Cu1</i>	0	0	0	1.0	
<i>Cu2</i>	0	0	0.25	1.0	

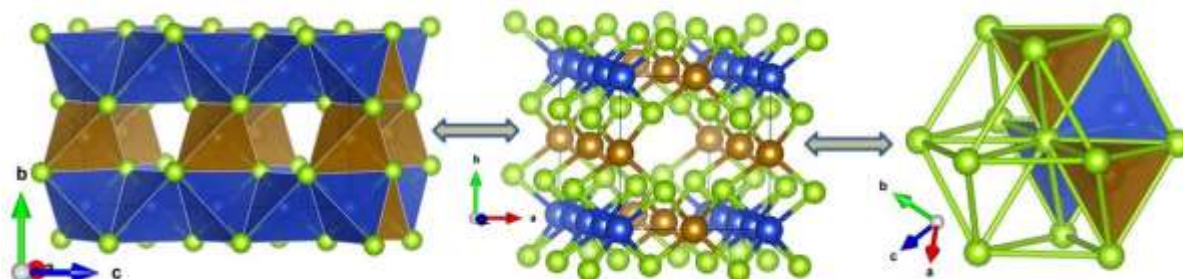


Рис.14. Проекції кристалічної структури сполуки CuFeSe_2 ($P-4c$).

Кристалічна структура CuFeSe_2 (ПГ $P-4c$) описується тетраедричною упаковкою, в якій 1/4 октаедричних порожнин зайняті атомами Купруму, а 1/4 – атомами Феруму. Натомість всі октаедричні порожнини – вільні.

1.2.8. $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$

$I-42m$ [20]

Таблиця 11

Кристалографічні характеристики сполуки $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>Осс.</i>	$a = 5.6676 \text{ \AA}$ $c = 11.3146 \text{ \AA}$ $V = 363.444 \text{ \AA}^3$
<i>Se</i>	0.2394	0.2394	0.1308	1.0	
<i>Co</i>	0	0	0	1.0	
<i>Sn</i>	0	0	0.5	1.0	
<i>Cu</i>	0	0.5	0.25	1.0	

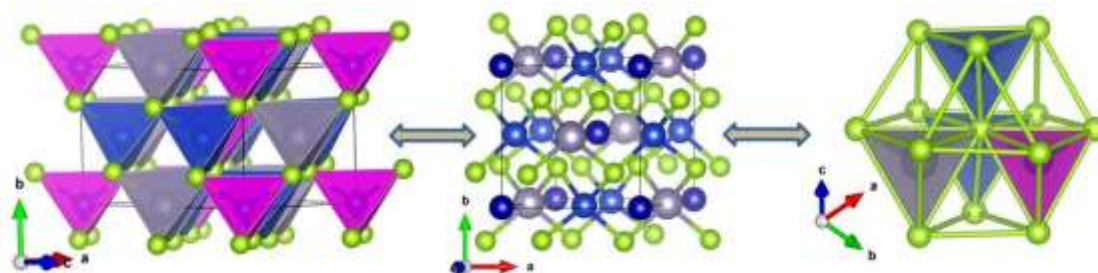


Рис.15. Проекції кристалічної структури сполуки $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ ($I-42m$).

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ (ПГ $I-42m$) описується тетраедричною упаковкою, в якій $1/4$ октаедричних порожнин зайняті атомами Купруму, $1/8$ – атомами Феруму та атомами Стануму. Натомість всі октаедричні порожнини – вільні.

1.3. Взаємозв'язок між кристалічною структурою та властивостями вихідних сполук

Дослідження кристалічної структури – це ключ до розуміння, яким чином можна впливати на властивості речовини. Носіями властивостей є ядра відповідних атомів. Тому їхнє просторове розміщення створює відповідну картину та характер властивостей. Тому важливо зрозуміти як певні структурні елементи мають тісний взаємозв'язок з властивостями речовини. Насамперед, будь-яка кристалічна речовина може бути описана певною елементарною коміркою. Тому важливо розуміти як змінюється відповідний параметр комірки при зміні типу атома та симетрії. На рис. 16 відображена залежність параметру a [Å] від сорту атомів у структурі.

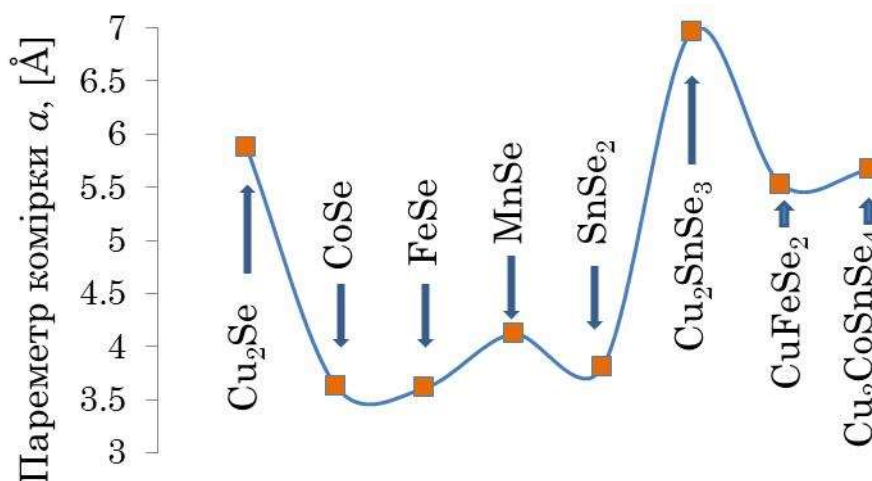


Рис.16. Параметр комірки a [Å] в структурі вихідних сполук.

Як видно з рис.16, параметр a для купрумовмісної сполуки має найвище значення серед вихідних бінарних сполук. Додавання атомів Стануму

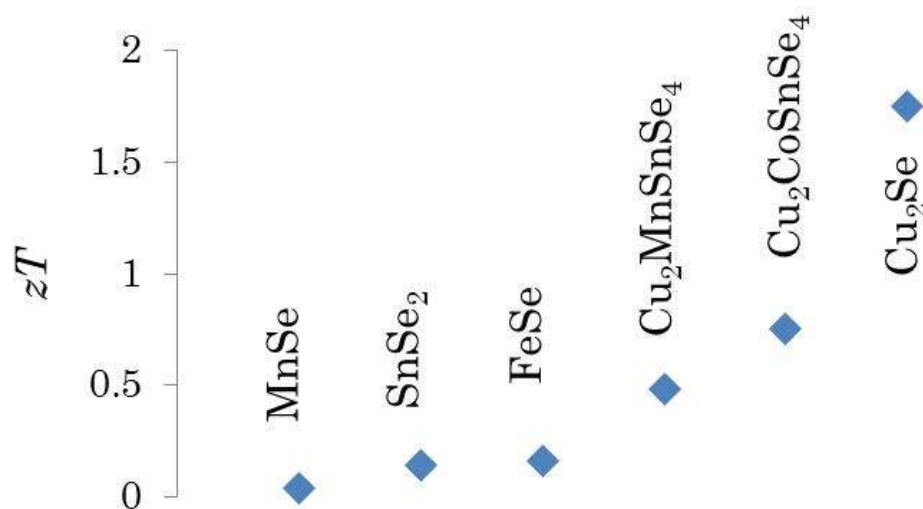
призводить до зростання цього параметру і як результат в комірці утворюється шароподібна структура представлена тетраедричним наповненням. Причому, відбувається чергування тетраедрів 3:1:3:1:3:1, що вказує на двошарову гексагональну щільну упаковку. При додаванні атомів Кобальту, параметр дещо зменшується і в цілому наближається до значення сполуки Cu_2Se . Таким чином, важливо прослідкувати характер зміни фізичних властивостей для цих сполук.

Аналіз таких матеріалів дозволяє окреслити різноманітний вплив на структурну стабільність, електропровідність, теплопровідність та термодинамічні характеристики, які є критичними для напівпровідникових технологій та каталізу.

Таблиця 12

Деякі властивості вихідних фаз

Сполука	Пр.гр.	zT	Література
Cu_2Se	$Fm-3m$	1,75 (T = 965 K)	[21]
SnSe_2	$P-3m1$	0,14 (T = 400 K)	[22]
FeSe	$P6_3mmc$	0,16 (T = 600 K)	[23]
MnSe	$Fm-3m$	0,04 (T = 780 K)	[24]
Cu_2SnSe_3	$I-42m$	0,45 (T = 700 K)	[25]
$\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$	$I-42m$	0,75 (T = 700 K)	Наші вимірювання
$\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$	$I-42m$	0,48 (T = 673 K)	[26]

Рис 17. Параметр zT для бінарних та тетрарних фаз [21-26]

Контролювання катіонного заміщення є очевидною стратегією підвищення технологічних показників для спеціальних індустріальних застосувань. Згідно з залежностями, досліджувані нові фази можуть володіти досить хорошими термоелектричними параметрами.

Зокрема, у роботі [27] зазначається, що заміщення атомів Купруму атомами Мангану є енергетично вигідно і значно покращує властивості фази CuInSe_2 . Структура також є тетраедричною. Таким чином, ця робота є важливим вкладом у розуміння того, як зміни в кристалічній структурі можуть покращити оптимізацію виготовлення високоякісних матеріалів. Зокрема, аналіз другого координаційного оточення у тетраарних халькогенідах вказує на можливість заселення однієї з позицій, яку займають атоми Купруму, атомами інших *d*-металів.

1.4. Висновки з літературного огляду

1. Згідно з літературними джерелами щодо утворення бінарних, тернарних та тетрарних фаз у системах за участю селенідів найкраще використовувати елементарні компоненти високого ступені чистоти, оскільки температури фазових утворень не перевищують 1000 °С.
2. Вихідні сполуки кристалізуються переважно в кубічній або гексагональній сингонії з утворенням тетраедричної структури, що вказує на можливість додавання аналогів або модифікацію певних положень атомів.
3. Дослідження вказує на те, що багатокомпонентні халькогеніди є перспективними, оскільки оптичні та електричні характеристики є значно кращими в порівнянні з їх бінарними аналогами.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Характеристика вихідних речовин, методу синтезу сплавів досліджуваної системи та розрахунок шихти

Для синтезу сплавів досліджуваної системи використовували прості речовини високого ступеня чистоти: Cu – 99,99 мас. %, Co – 99,99 мас. %, Fe – 99,99 мас. %, Mn – 99,99 мас. %, Sn – 99,99 мас. %, Se – 99,99 мас. %.

Розрахунок шихти здійснювався за формулою:

$$m_x = \frac{A_x A_x \%}{A_x A_x \% + A_y A_y \% + A_z A_z \% + A_j A_j \%} \cdot m,$$

де A_x , A_y , A_z , – атомні маси компонентів x, y, z; $A_x\%$, $A_y\%$, $A_z\%$ – атомні проценти компонентів; m_x – маса компонента x; m – маса всієї наважки.

Наприклад: (сплав № 1, див. таблиця 2.1)



$$m(\text{Cu}) = \frac{2 * 63.546}{2 * 63.546 + 1 * 58.933 + 1 * 118.71 + 4 * 78,96} * 1 = 0.2048 \text{ г}$$

$$m(\text{Co}) = \frac{1 * 58.933}{2 * 63.546 + 1 * 58.933 + 1 * 118.71 + 4 * 78,96} * 1 = 0.0950 \text{ г}$$

$$m(\text{Sn}) = \frac{1 * 118.71}{2 * 63.546 + 1 * 58.933 + 1 * 118.71 + 4 * 78,96} * 1 = 0.1913 \text{ г}$$

$$m(\text{Se}) = \frac{4 * 78,96}{2 * 63.546 + 1 * 58.933 + 1 * 118.71 + 4 * 78,96} * 1 = 0.5089 \text{ г}$$

Розраховані кількості вихідних компонентів зважували з точністю $\pm 0,0005$ г на терезах ВЛР-200. Загальна маса наважки становила 1 г. Наважку поміщали у кварцовий контейнер за допомогою кальки для запобігання прилипання частинок речовини до внутрішньої поверхні контейнера у верхній його частині. Вакуумували контейнер до тиску 10^{-2} Па і герметизували його на киснево-газовому пальнику.

Виходячи із Т-х діаграм вихідних речовин був вибраний однотемпературний метод синтезу. Синтез здійснювався в електричній

муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30 за таким режимом:

1. Нагрів до температури 1373 К із швидкістю 10 К/год;
2. Витримка за температури 1373 К протягом 4 годин;
3. Охолодження за температури 773 К із швидкістю 10 К/год;
4. Гомогенізуючий відпал за температури 773 К протягом 240 годин;
5. Гартування відпалених сплавів у холодну воду.

2.2. Рентгенофазовий аналіз

Відкриття дифракції рентгенівських променів Лауе та його колег у 1912 році стало основою для створення одного з найсучасніших прямих методів ідентифікації фаз — рентгенофазового аналізу. Існують два основні види аналізу: рентгенофазовий та рентгеноструктурний. Перший з них має на меті ідентифікацію кристалічної речовини, тоді як другий зосереджується на отриманні даних, необхідних для побудови просторової моделі кристалічної структури. Це включає визначення сингонії, параметрів елементарного паралелепіпеда, типу решітки Браве, точкової та просторової групи, а також кількості формульних одиниць в елементарному паралелепіпеді і координат атомів.

Головною метою рентгенофазового аналізу є ідентифікація різних фаз у їх суміші шляхом аналізу дифракційної картини. Коли рентгенівське випромінювання проходить через речовину, воно взаємодіє з нею. Відомо три типи цієї взаємодії: розсіювання рентгенівського випромінювання (з зміною і без зміни довжини хвилі), фотоелектричний ефект та утворення електронно-позитронних пар.

Речовина, що підлягає впливу рентгенівського випромінювання, випускає вторинне випромінювання, довжина хвилі якого або дорівнює довжині падаючих променів, або незначно відрізняється. При розсіянні без зміни довжини хвилі електромагнітне поле, створене пучком рентгенівських

променів, викликає коливання електронів в оброблюваній речовині, перетворюючи їх на джерела когерентного випромінювання.

Завдяки когерентності промені, що розсіюються різними атомами, можуть взаємодіяти між собою. Відстані між атомними площинами в кристалах є співмірними з довжинами хвиль рентгенівських променів, що робить кристал ефективною дифракційною решіткою для рентгенівського випромінювання. (рис. 18.).



Рис. 18. Схема відбиття рентгенівських променів від атомних площин (AI)

Для виникнення дифракційного ефекту необхідно, щоб виконувалась умова Вульфа – Брега:

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (2.1)$$

А також повинні виконуватися 3 умови Лауе:

$$\begin{aligned} a(\cos \varphi_1 - \cos i_1) &= h\lambda, \\ b(\cos \varphi_2 - \cos i_2) &= k\lambda, \\ c(\cos \varphi_3 - \cos i_3) &= l\lambda, \end{aligned} \quad (2.2)$$

де d – міжплощинні віддалі; Θ – кут відбиття; n – порядок відбиття; λ – довжина хвилі; a, b, c – періоди ідентичності; $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – кути падіння рентгенівських променів; i_1, i_2, i_3 – кути відбивання рентгенівських променів; h, k, l – індекси площин. На використанні рівняння Вульфа – Брега

базуються всі ті розрахунки рентгеноструктурних досліджень, що пов'язані з міжплощинними віддальми в кристалі.

2.3. Диференційно-термічний та аналіз

Диференційно-термічний аналіз синтезованих матеріалів був проведений за допомогою диференційного скануючого калориметра (DSC 404 F3 Regasus, Польща) з масою зразка 15 мг в алюмінієвих тиглях, накритих кришкою. Вимірювання проводилися при швидкості нагрівання 10 К/хв під потоком гелію. Метод використовується для ідентифікації фазових переходів та термічної стійкості.

2.4. Властивості електричного та теплопереносу

Коефіцієнт термоЕРС S та електропровідність σ вимірювали за допомогою приладу NETZSCH SBA 458 Nemesis (Польща). Вимірювання проводили в потоці аргону в діапазоні температур від 298 до 873 К.



Рис. 19. Прилад NETZSCH SBA 458 Nemesis (<https://analyzing-testing.netzsch.com/en/products/seebeck-analyzer-sba/sba-458-nemesis>)

Для дослідження систем $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Co}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Se} - \text{SnSe}_2$ нами було синтезовано 14 сплавів. У таблиці 3.1. представлено склад досліджених сплавів та компонентний вміст кожного із них. Загальна маса наважки для кожного сплаву становила 1 г.

Таблиця 2.1

Склад досліджуваних зразків систем $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Co}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Se} - \text{SnSe}_2$

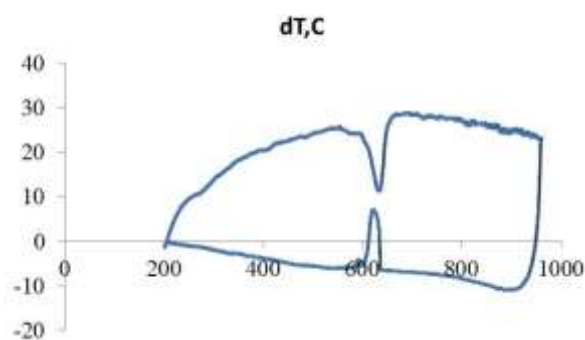
№	Хімічний склад	Маса компонентів, г					
		Cu	Co	Sn	Fe	Mn	Se
1.	$\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$	0.2048	0.0950	0.1913	-	-	0.5089
2.	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{SnSe}_4$	0.2049	0.0855	0.1914	0.0090		0.5092
3.	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SnSe}_4$	0.2050	0.0760	0.1915	0.0180		0.5095
4.	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{SnSe}_4$	0.2051	0.0666	0.1916	0.0270		0.5097
5.	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{SnSe}_4$	0.2052	0.0571	0.1917	0.0361		0.5100
6.	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$	0.2053	0.0476	0.1918	0.0451		0.5102
7.	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnSe}_4$	0.2054	0.0381	0.1919	0.0542		0.5105
8.	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{SnSe}_4$	0.2055	0.0286	0.1920	0.0632		0.5107
9.	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{SnSe}_4$	0.2056	0.0191	0.1921	0.0723		0.5110
10.	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{SnSe}_4$	0.2057	0.0095	0.1922	0.0814		0.5112
11.	$\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$	0.2058		0.1922	0.0904		0.5115
12.	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{SnSe}_4$	0.2051	0.0713	0.1916		0.0222	0.5098
13.	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SnSe}_4$	0.2054	0.0476	0.1919		0.0444	0.5106
14.	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{SnSe}_4$	0.2057	0.0239	0.1922		0.0667	0.5114
		Cu	Fe	Sn	S	Se	
15.	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	0.2956	0.1299	0.2761	0.2983		
16.	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_3\text{Se}$	0.2666	0.1171	0.2490	0.2018	0.1656	
17.	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_2\text{Se}_2$	0.2427	0.1066	0.2267	0.1225	0.3015	
18.	$\text{Cu}_2\text{FeSnSSe}_3$	0.2227	0.0979	0.2080	0.0562	0.4151	

РОЗДІЛ 3

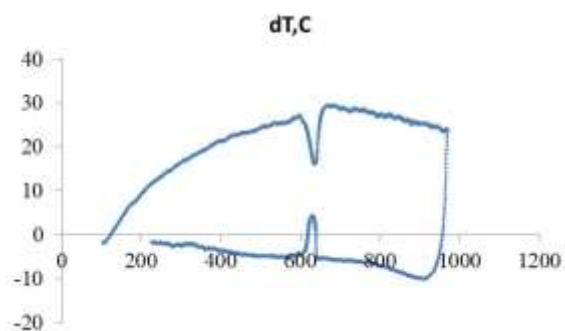
РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

3.1. Фазові рівноваги в системі $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4\text{-Cu}_2\text{FeSnSe}_4$

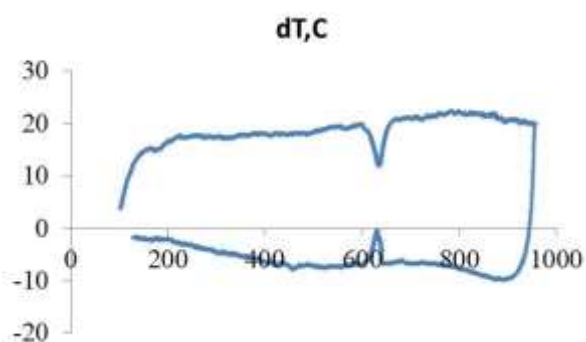
У системі $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4\text{-Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ було досліджено 11 зразків. Фазовий аналіз здійснювали за дифрактограмами, отриманими на приладі ДРОН 4-13. Згідно з результатами аналізу в програмному забезпеченні X'Pert HighScore Plus [28], встановлено, що в системі відбувається поступова заміна атомів Кобальту атомами Феруму. Таким чином, існує **неперервний ряд твердих розчинів**. На рис.3.1. представлено результати диференційно-термічного аналізу зразків системи $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4\text{-Cu}_2\text{FeSnSe}_4$.



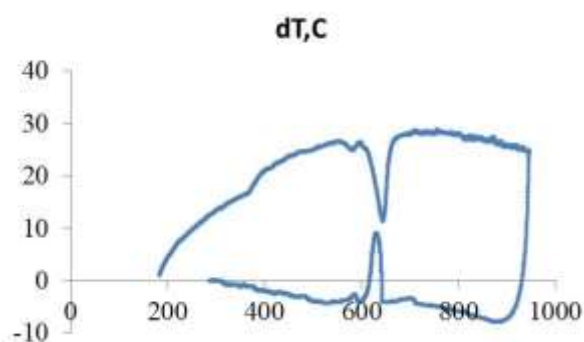
100 мол.% Fe



10 мол.% Co



20 мол.% Co



30 мол.% Co

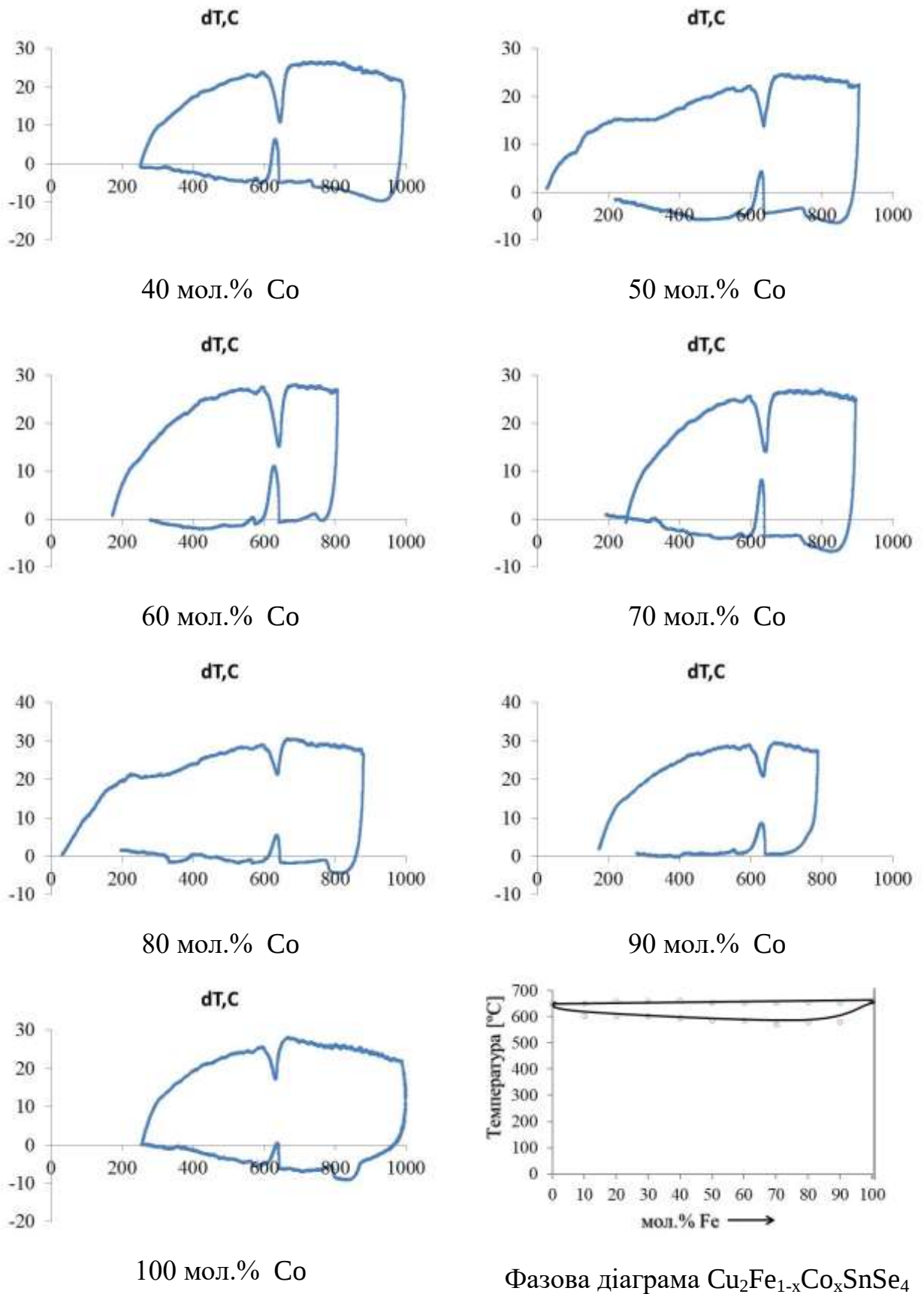


Рис.3.1. Результати диференційно-термічного аналізу зразків системи $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ та фазова діаграма

Аналіз параметрів комірки зразків системи вказує, що параметр a зменшується, в той час як параметр c зростає (Рис.3.2). Таким чином, додавання атомів Кобальту сприяє покращенню симетричності у внутрішньому об'ємі елементарної комірки. Об'єм комірки змінюється зі значним позитивним відхиленням від правила Вегарда, що свідчить про певну нестабільність твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{SnSe}_4$, яку можна спостерігати у зміні теплових параметрів B_{iso} (Рис.3.3), міжатомних віддалей (Рис.3.4), об'ємів поліедрів. Крім того, важливою є зміна положення атомів Селену (Рис.3.5).

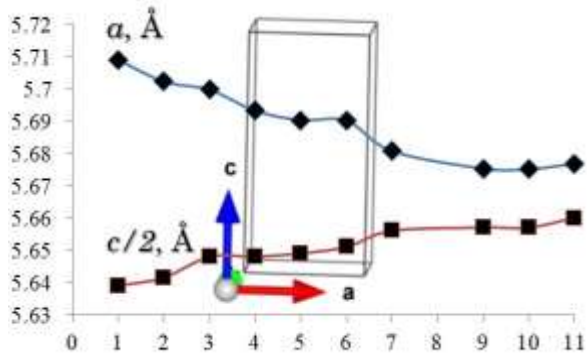


Рис.3.2. Зміна параметрів комірки a і c в межах твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{SnSe}_4$

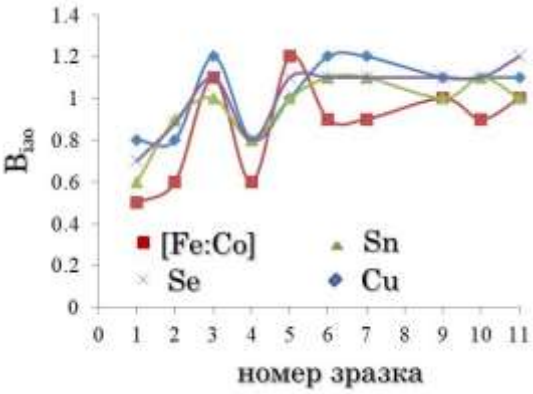


Рис.3.3. Зміна теплових параметрів B_{iso} в межах твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{SnSe}_4$

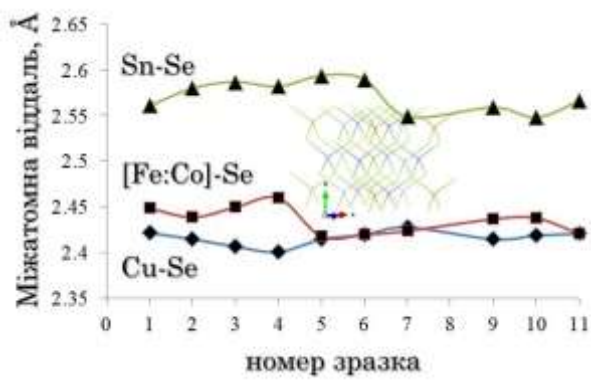


Рис.3.4. Зміна міжатомних віддалей Cu-Se , $[\text{Fe:Co}]\text{-Se}$ та Sn-Se в межах твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{SnSe}_4$

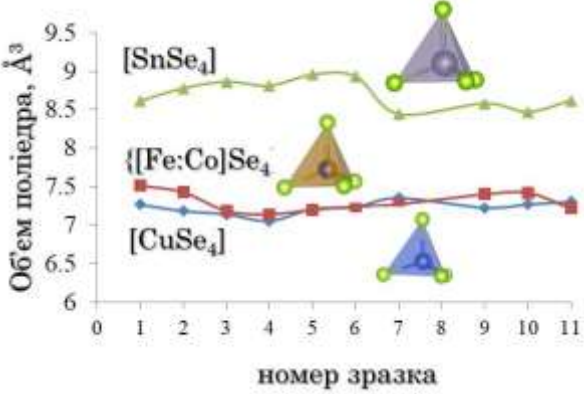


Рис.3.5. Зміна об'ємів $[V, \text{\AA}^3]$, поліедрів $[\text{CuSe}_4]$, $\{[\text{Fe:Co}]\text{Se}_4\}$ та $[\text{SnSe}_4]$ в межах твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{SnSe}_4$

Теплові параметри різко змінюються у складі $[0.7\text{Fe}:0.3\text{Co}]$, після чого спостерігається їх вирівнювання. У міжатомних віддальях найбільше зміни помітні у Sn-Se, менше – у $[\text{Fe}:\text{Co}]\text{-Se}$ і незначні зміни спостерігаються у Cu-Se. Ця ж сама тенденція присутня і в зміні об'ємів поліедрів. Дані усіх графіків є у Додатку Б (Таблиця Б1 і таблиця Б2). Кристалографічні параметри розрахунків наведені в Додатку В.

3.2. Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{Co}_x(\text{Fe}, \text{Mn}_{1-x}) \text{SnS}_{4-x}\text{Se}_x$

Дослідження кристалічної структури є важливим етапом для розуміння стартових позицій для дослідження різноманітних фізичних властивостей. Система взаємозв'язків між структурними елементами формує напрямок, який посилює накопичення фізичних взаємодій між фрагментами. Таким чином, важливо розуміти не лише першу координаційну сферу, а також і другу. Кристалічну структуру досліджено з використанням комплексу програм X'Pert HighScore Plus [28], GSAS II [29], WINCSD [30]. Для візуалізації елементів кристалічної структури було використано програмне забезпечення Vesta [31].

3.2.1. $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Фаза $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$ кристалізується в тетрагональній сингонії з просторовою групою $I-42m$. Структура була досліджена за отриманою порошковою з параметрами розрахунку, які зазначені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Параметри кристалографічних розрахунків

Параметри комірки:	
$a, \text{\AA}$	5.7330(5)
$c, \text{\AA}$	11.336(2)
$V, \text{\AA}^3$	372.6(1)
F(000) електронів	539.0

Число атомів у комірці	16
Розрахована густина (г/см ³)	5.500(2)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	2
2 θ і sin θ /l (max)	100.01 0.497
R_I	0.0942
R_p	0.2186
Фактор добротності	2.1
Фактор шкали	0.19636(3)

На рис 3.1. представлено результати рентгенофазового аналізу.

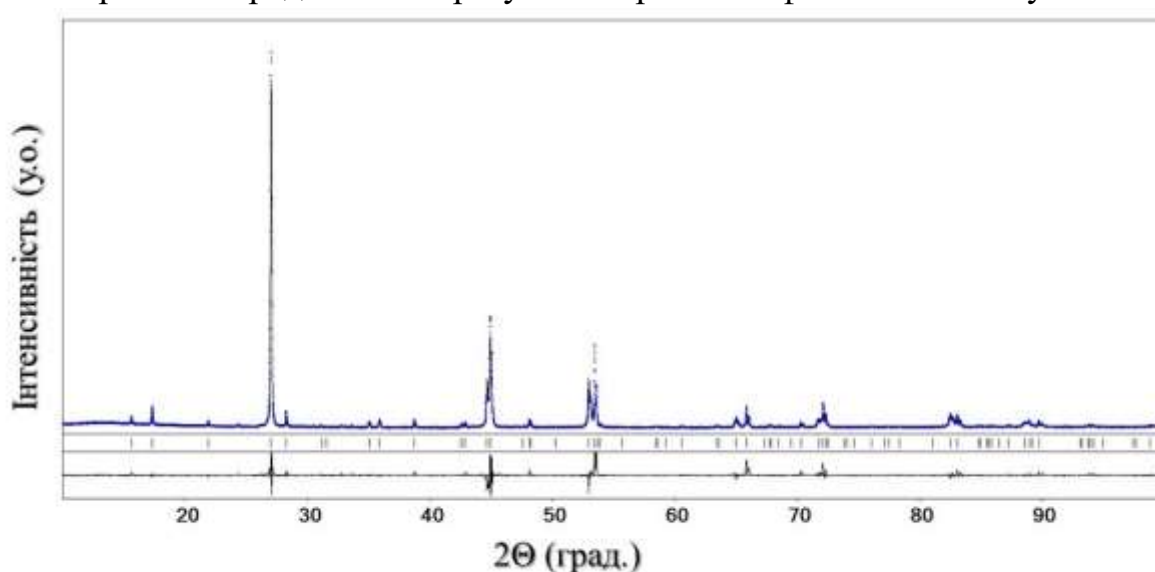


Рис.3.1. Теоретична (-), експериментальна (ooo) та різницева дифрактограми фази $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$

У таблиці 3.2. зазначені положення атомів у комірці та теплові параметри, з яких слідує, що найбільш рухливими є атоми Купруму.

Таблиця 3.2

Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Атом	x	y	z	B_{iso}
Cu	0	1/2	1/4	1.2(5)
M*	0	0	0	0.7(6)
Sn	0	0	1/2	0.6(3)
Se	0.2553(11)	0.2553(11)	0.6322(10)	0.9(2)
M* - 0.5 Mn + 0.5 Fe				

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$ – це композиція ідеальних тетраедрів (індекс дисторсії = 0) у тетрагональній сингонії (Рис.3.2), середні значення міжатомних віддалей наступні: $\delta(\text{Sn-Se}) = 2.5429 \text{ \AA}$, $\delta(\text{Cu-Se}) = 2.4355 \text{ \AA}$ і $\delta([\text{Fe:Mn}]\text{-Se}) = 2.4815 \text{ \AA}$.

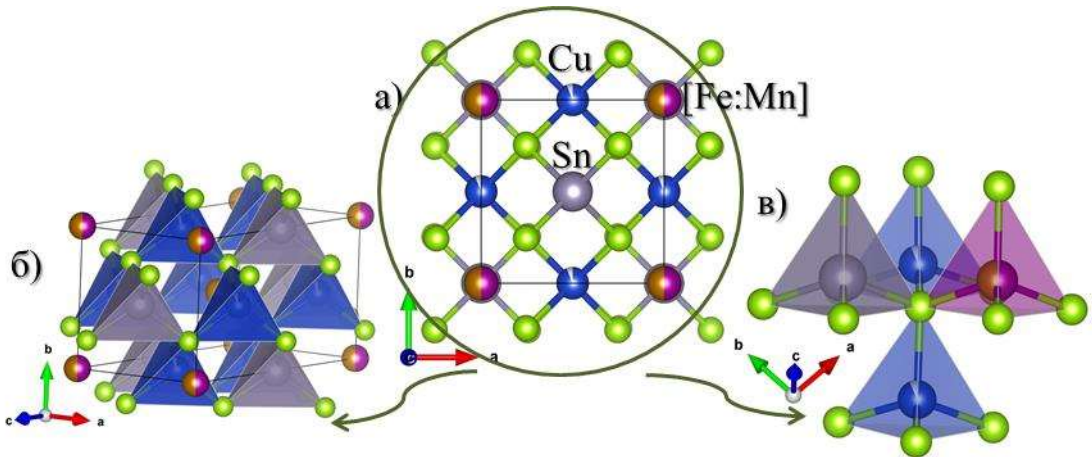


Рис.3.2. Проекція елементарної комірки (а), координаційне оточення першої (б) та другої сфери (в) фази $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Важливо зазначити, що зміна атомних радіусів є наступною

$$\text{Sn} \xrightarrow{1.45 \text{ \AA}} \text{Cu} \xrightarrow{1.45 \text{ \AA}} \text{Fe} \xrightarrow{1.56 \text{ \AA}} \text{Mn} \xrightarrow{1.61 \text{ \AA}} .$$

Таблиця 3.3

Перша координаційна сфера атомів Cu, Mn, Fe і Sn у структурі $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Cu	4-Se1 2.435(5)
Mn	4-Se1 2.482(5)
Fe	4-Se1 2.482(5)
Sn	4-Se1 2.543(5)

Зважаючи на це, зрозуміло, що суміш атомів $[\text{Fe:Mn}]$ є важливою складовою в покращенні транспортних властивостей фази. Чим більший вміст Мангану в позиції, тим більшою буде іонна складова.

3.2.2. $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{SnSe}_4$

Фаза $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{SnSe}_4$ кристалізується в тетрагональній сингонії з просторовою групою $I-42m$. Структура розрахована за отриманою порошковою з наступними даними, які є зазначені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4

Параметри кристалографічних розрахунків

Параметри комірки:	
a , Å	5.72005(7)
c , Å	11.3390(3)
V , Å ³	371.00(2)
F(000) електронів	522.2
Число атомів у комірни	15.4
Розрахована густина (г/см ³)	5.3590(3)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	6
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	100.01 0.497
R_I	0.0982
R_p	0.2872
Фактор добротності	3.290
Фактор шкали	0.14753(1)

На рис 3.3. представлено результати рентгенофазового аналізу.

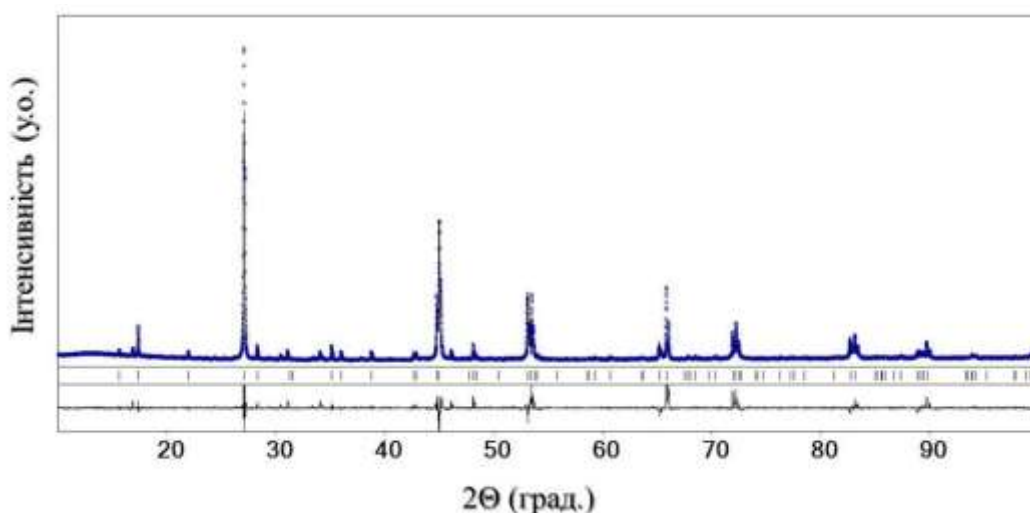


Рис.3.3. Теоретична (-), експериментальна (•••) та різницева дифрактограми фази $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{SnSe}_4$

У таблиці 3.5. зазначені положення атомів у комірці та теплові параметри. Атоми Купруму мають найбільше значення теплових коливань.

Таблиця 3.5

**Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі
 $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{SnSe}_4$**

Атом	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$
Cu	0	1/2	1/4	1.79(13)
M*	0	0	0	0.8(9)
Sn	0	0	1/2	0.38(7)
Se	0.2553(3)	0.2553(3)	0.6330(2)	0.99(6)
M* - 0.33 Mn + 0.33 Fe + 0.33 Co				

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{SnSe}_4$ – це композиція ідеальних тетраедрів (індекс дисторції = 0) у тетрагональній сингонії (Рис.3.4), середні значення міжатомних віддалей наступні: $\delta(\text{Sn-Se}) = 2.5566 \text{ \AA}$, $\delta(\text{Cu-Se}) = 2.4196 \text{ \AA}$ і $\delta([\text{Fe:Mn:Co}]\text{-Se}) = 2.4878 \text{ \AA}$.

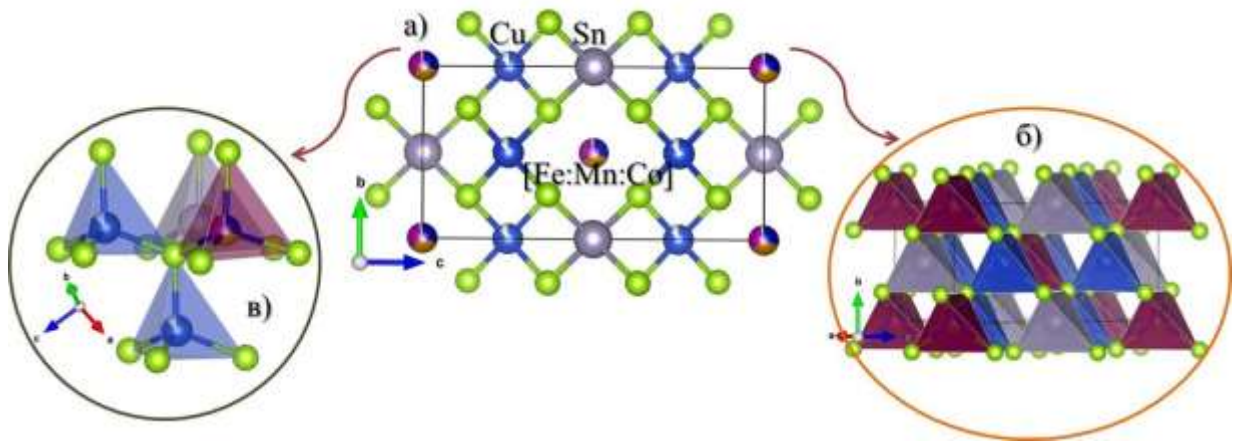


Рис.3.4. Проекція елементарної комірки (а), координаційне оточення першої (б) та другої сфери (в) фази $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{SnSe}_4$

Таблиця 3.6

Окремі характеристики атомів

елемен т	атомний радіус, $\text{\AA}$	іонний радіус, $\text{\AA}$	ковалентний радіус, $\text{\AA}$	Електронегати -вність
Cu	1.45	1.35	1.38	1.90
Co	1.52	1.35	1.26	1.88
Fe	1.56	1.4	1.25	1.83
Mn	1.61	1.4	1.39	1.55
Sn	1.45	1.45	1.41	1.96

S	0.88	1	1.02	2.58
Se	1.03	1.15	1.16	2.55

Важливо зазначити, що зміна електронегативності вказує на те, що зв'язки за участю [Fe:Mn:Co]-Se є більш іонними (різниця електронегативностей 0.75, 1.03 і 0.7, відповідно). Таким чином, присутність Мангану підвищує іонну складову у зв'язку.

3.2.3. $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Фаза $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SnSe}_4$ кристалізується в тетрагональній сингонії з просторовою групою $I-42m$. Структура розрахована за отриманою порошкограмою з наступними даними, які зазначені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7

Параметри кристалографічних розрахунків

Параметри комірки:	5.70588(9)
a , Å	11.4321(4)
c , Å	372.19(2)
V , Å ³	540.0
F(000) електронів	16.0
Число атомів у комірці	5.5192(4)
Розрахована густина (г/см ³)	5.76
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	4
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	100.01 0.497
R_I	0.0447
R_p	0.1563
Фактор добротності	2.610
Фактор шкали	0.20052(1)

На рис 3.3. представлено результати рентгенофазового аналізу.

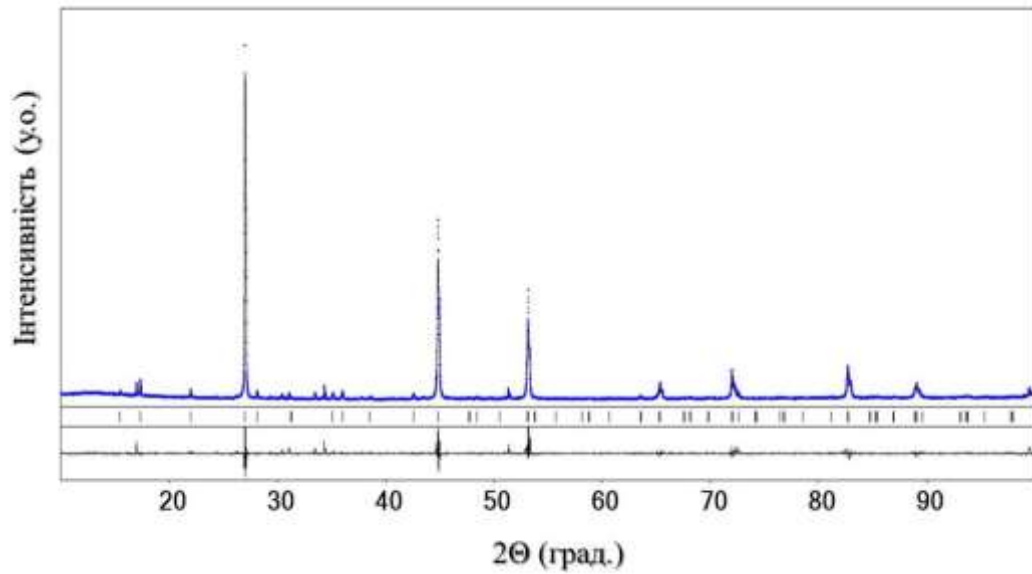


Рис.3.5. Теоретична (-), експериментальна (ooo) та різницева дифрактограми фази $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SnSe}_4$

У таблиці 3.8 представлені положення атомів та їх теплові параметри.

Таблиця 3.8

Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Атом	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$
Cu	0	1/2	1/4	1.03(8)
M*	0	0	0	0.6(10)
Sn	0	0	1/2	0.26(5)
Se	0.2573(2)	0.2573(2)	0.6286(2)	0.22(3)
$\text{M}^* - 0.5 \text{ Co} + 0.5 \text{ Mn}$				

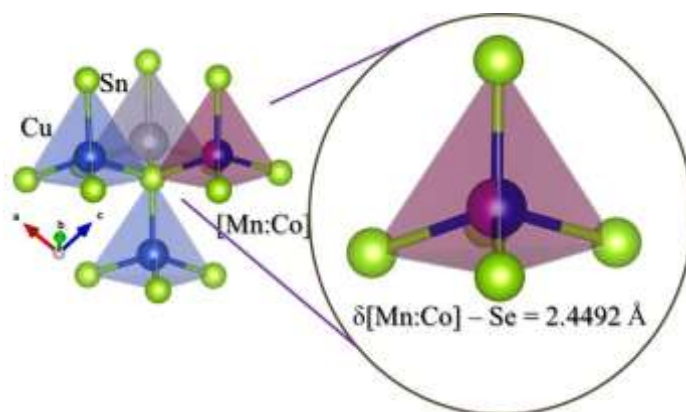


Рис.3.6. Проекція другої сфери координаційного оточення у фазі $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SnSe}_4$ – це композиція ідеальних тетраедрів (індекс дисторсії = 0) у тетрагональній сингонії (Рис.3.6), середні значення міжатомних віддалей наступні: $\delta(\text{Sn-Se}) = 2.5437 \text{ \AA}$, $\delta(\text{Cu-Se}) = 2.4496 \text{ \AA}$ і $\delta([\text{Mn:Co}]\text{-Se}) = 2.4492 \text{ \AA}$. Зміна електронегативності вказує на те, що зв'язки за участю $[\text{Mn:Co}]\text{-Se}$ є більш іонними (різниця електронегативностей 1.03 і 0.7, відповідно). Таким чином, присутність Мангану підвищує іонну складову у зв'язку у цій структурі.

3.2.4. $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Фаза $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$ кристалізується в тетрагональній сингонії з просторовою групою $I-42m$. Параметри розрахунку кристалічної структури зазначені в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9

Параметри кристалографічних розрахунків

Параметри комірки:	
$a, \text{ \AA}$	5.68796(6)
$c, \text{ \AA}$	11.3162(3)
$V, \text{ \AA}^3$	366.11(2)
F(000) електронів	541.0
Число атомів у комірці	16.0
Розрахована густина (г/см^3)	5.6150(3)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	4
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	100.01 0.497
R_I	0.0494
R_p	0.1554
Фактор добротності	2.750
Фактор шкали	0.21578(1)

На рис 3.7. представлено результати рентгенофазового аналізу.

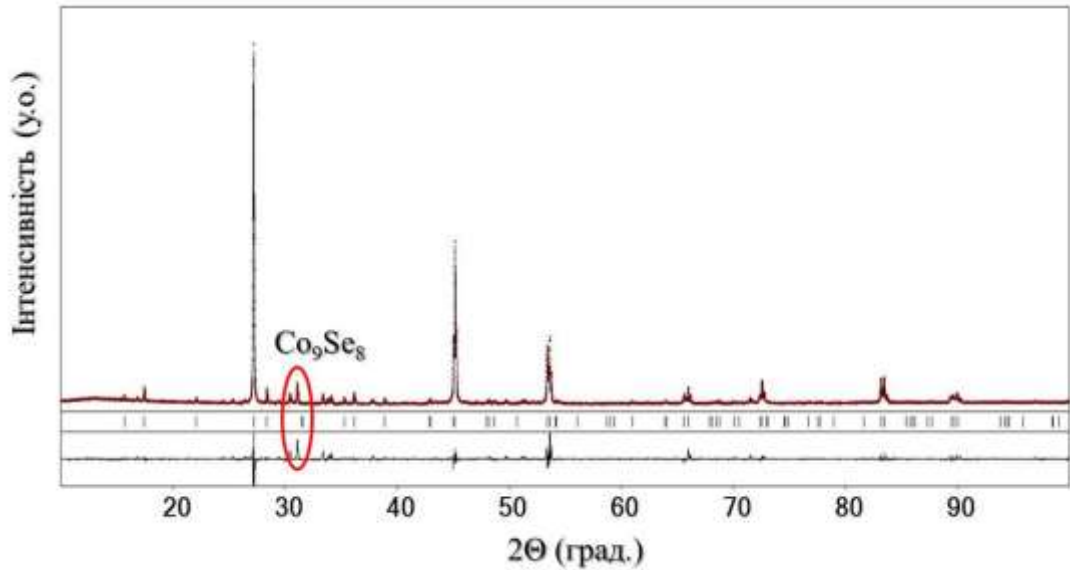


Рис.3.7. Теоретична (-), експериментальна (ooo) та різницева дифрактограми фази $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$

На дифрактограмі окрім основної фази $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$ є присутніми 2 відбиття сполуки Co_9Se_8 . Дослідження Co-вмісних фаз в інших системах вказує на те, що присутність цієї бінарної фази є постійно. Причиною є неможливість її усунення в процесі синтезу за температур до 770 К. За вищих температур ця сполука відсутня на дифрактограмах.

Таблиця 3.10

Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Атом	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$
Cu	0	1/2	1/4	0.80(9)
M*	0	0	0	0.40(13)
Sn	0	0	1/2	0.66(7)
Se	0.2622(3)	0.2622(3)	0.6309(3)	0.21(4)
M* - 0.5 Co + 0.5 Fe				

Теплові коливання атомів залежать від природи атома, а також від його положення в простовій системі координат і оточення. Дивлячись на друге координаційне оточення атомів Селену, стає зрозуміло, що половина атомів

Купруму займають тетраедричні пустоти нижньої частини кубооктаедра. Всі інші пустоти цієї частини – вільні (Рис. 3.8).

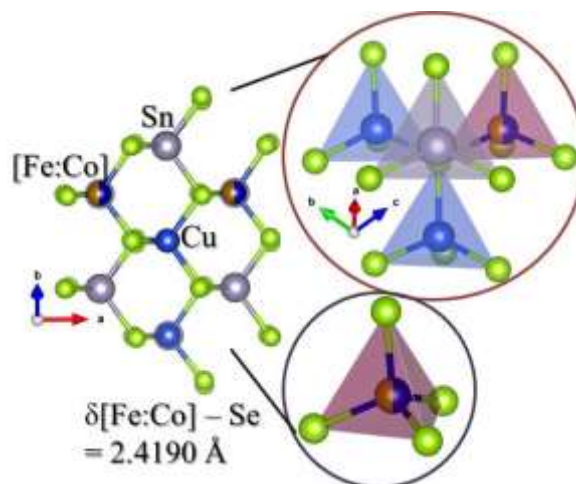


Рис.3.8. Проекція другої сфери координаційного оточення у фазі $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Зміна електронегативності вказує на те, що природа зв'язків цієї структури буде визначатися вмістом Феруму. У таблиці 3.11 наведені міжатомні віддалі у першому координаційному оточенні атомів Cu, Fe, Co і Sn.

Таблиця 3.11

Перша координаційна сфера атомів Cu, Fe, Co і Sn у структурі $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Cu	4-Se1 2.421(1)
Co	4-Se1 2.421(1)
Fe	4-Se1 2.432(1)
Sn	4-Se1 2.578(1)

3.2.5. Система $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$

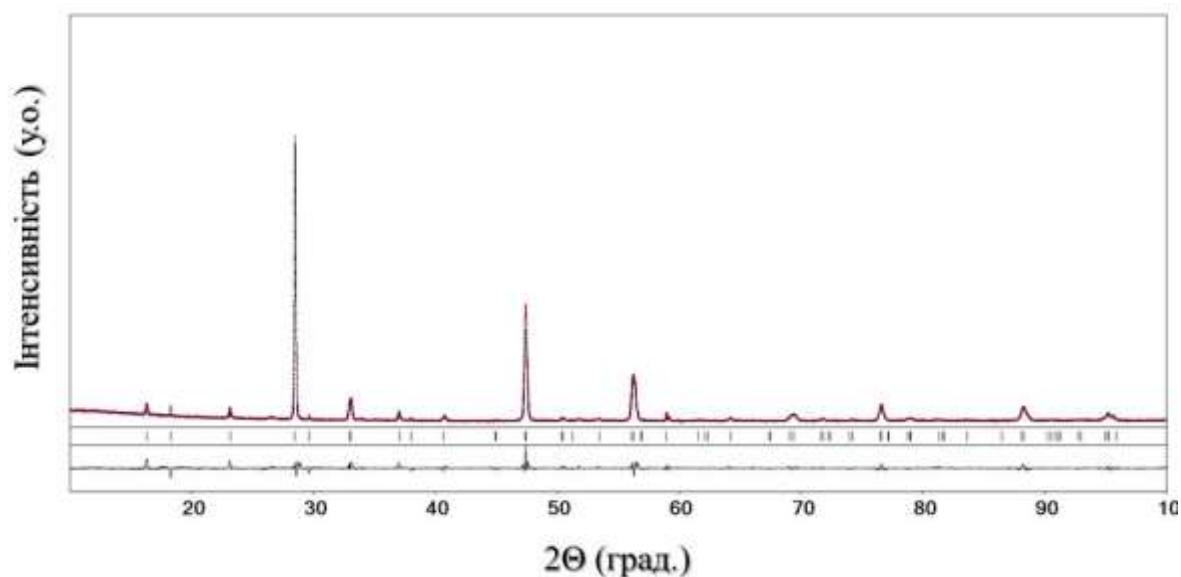
Кристалічна структура сполук $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ є відомою. У цій роботі наведено розрахунок сплавів, отриманих за дещо інших умов синтезу. Для розуміння цілісної картини нами наведено параметри розрахунку (Таблиця 3.12), які були використані для аналізу змін кристалічної структури у межах твердого розчину $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_{4-x}\text{Se}_x$.

Таблиця 3.12

Параметри кристалографічних розрахунків

Параметри комірки:		
a , Å	5.4142(8)	5.70400(7)
c , Å	10.863(3)	11.2903(2)
V , Å	318.4(2)	367.34(2)
F(000) електронів	396.8	535.3
Число атомів у комірці	16.0	15.8
Розрахована густина (г/см ³)	4.493(3)	5.5357(2)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185	
Дифрактометр ДРОН 4-13		
Число атомних позицій	4	4
2θ і sinθ/λ (max)	99.99 0.497	100.00 0.497
R_I	0.0965	0.0531
R_P	0.2652	0.2391
Фактор добротності	3.460	3.130
Фактор шкали	0.22496(4)	0.19655(1)

На рис 3.9-10. представлено результати рентгенофазового аналізу.



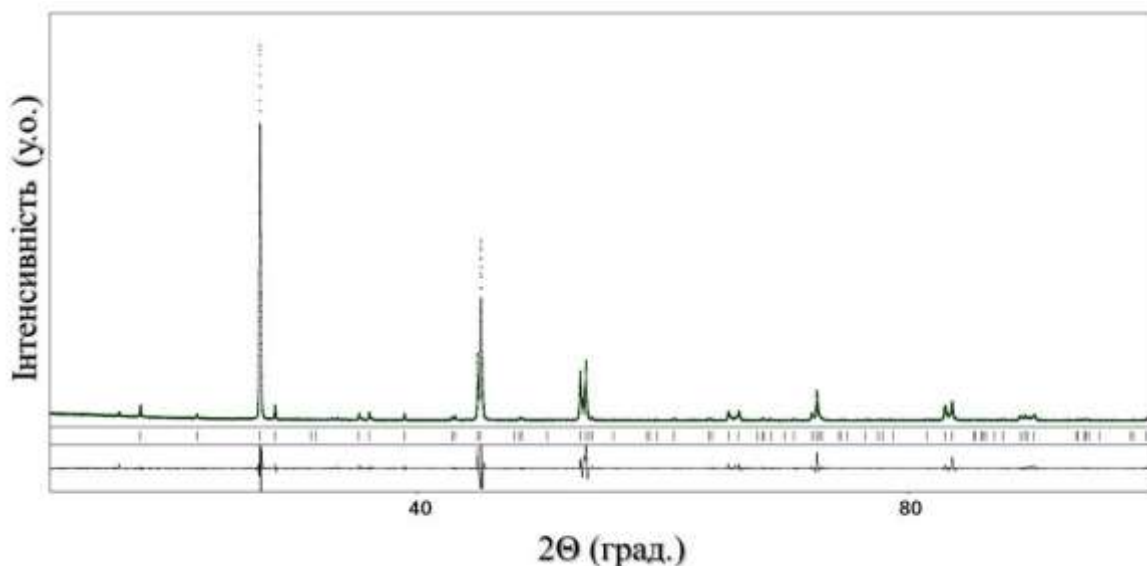


Рис.3.9-10. Теоретична (-), експериментальна (ooo) та різницева дифрактограми сполук $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ та $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$

Згідно з розрахунками, кристалічна структура сполук $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ і $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ кристалізується в тетрагональній сингонії в просторовій групі $I-42m$ (Рис. 3.11). Як видно з рис.3.11, положення атомів Селену дещо зміщується і як наслідок, це викликає певні структурні зміни, які варто дослідити поступовою заміною Сульфуру на Селен.

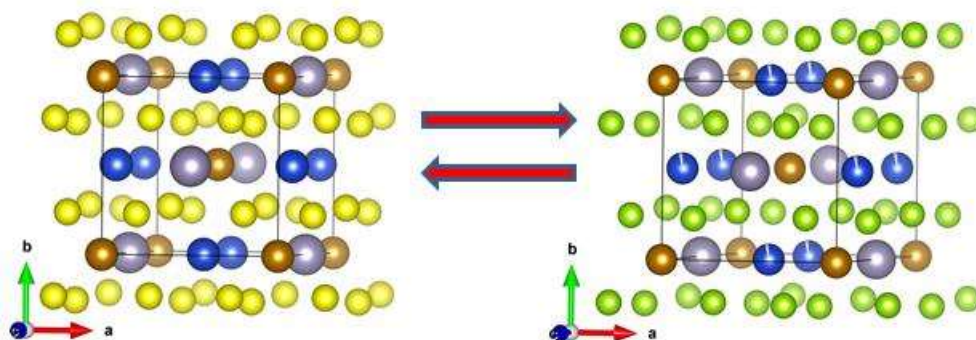


Рис.3.11. Проекція елементарної комірки сполук $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ і $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$

Аналіз положень атомів у кристалічній структурі дає змогу зрозуміти, що положення атомів Селену відносно атомів Сульфуру зміщується відповідно на 2.1% (x і y) і 8.76% (z).

Таблиця 3.13

**Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі
Cu₂FeSnS₄ і Cu₂FeSnSe₄**

Атом	x	y	z	B ₁₃₀ (S- вмісна)	B ₁₃₀ (Se- вмісна)
Cu	1/2	0	1/4	2.2(4)	1.18(6)
Fe	0	0	0	2.6(4)	0.76(9)
Sn	0	0	1/2	2.2(3)	1.14(5)
S	0.2338(4)	0.2338(4)	0.121(3)	1.0(6)	
Se	0.2388(2)	0.2388(2)	0.1316(1)		0.98(3)

Міжатомні віддалі Cu-Se, Fe-Se і Sn-Se змінюються в порівнянні з Cu-S, Fe-S і Sn-S на 1.7%, 9.55% і 6.5%, відповідно. Таким чином, найбільше змін відбувається навколо атомів Феруму.

Таблиця 3.14

**Перша координаційна сфера атомів Cu, Fe і Sn
у структурі Cu₂FeSnS₄ і Cu₂FeSnSe₄**

Cu	4-S 2.38(2)	4-Se 2.421(1)
Fe	4-S 2.22(2)	4-Se 2.432(1)
Sn	4-S 2.42(2)	4-Se 2.578(1)

Кристалічну структуру фаз Cu₂FeSnS₃Se, Cu₂FeSnS₂Se₂ і Cu₂FeSnSSe₃ було досліджено за порошкограмами, що були отримані на дифрактометрі BRUKER D8 Advance (Польща) з використанням CuK α -випромінювання ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, $\Delta 2\theta = 0,005^\circ$, діапазон 2θ 10–120°) з геометрією Брегга-Брентано. Уточнення кристалічної структури за Рітвельдом проводили за допомогою програмного пакету WinCSD. У таблиці 3.16 наведено параметри розрахунку.

Таблиця 3.15

Параметри кристалографічних розрахунків

Параметри комірки:	Cu ₂ FeSnS ₃ Se,	Cu ₂ FeSnS ₂ Se ₂	Cu ₂ FeSnSSe ₃
a, Å	5.5132(1)	5.5752(3)	5.63775(6)
c, Å	10.8702(3)	11.0264(8)	11.1575(2)
V, Å ³	330.40(2)	342.73(5)	354.63(2)
F(000) електронів	430.3	466.2	511.2

Число атомів у комірці	16.0	16.0	16.0
Розрахована густина (г/см ³)	4.7707(3)	5.0515(8)	5.4312(2)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185		
Дифрактометр ДРОН 4-13			
Число атомних позицій	4	4	4
2θ і sinθ/λ (max)	99.99 0.497	99.99 0.497	99.99 0.497
R _I	0.0750	0.0415	0.0383
R _P	0.2040	0.1646	0.1576
Фактор добротності	2.120	1.470	1.630
Фактор шкали	0.13745(1)	0.12610(0)	0.16662(0)

На рис 3.12-14. представлено результати рентгенофазового аналізу.

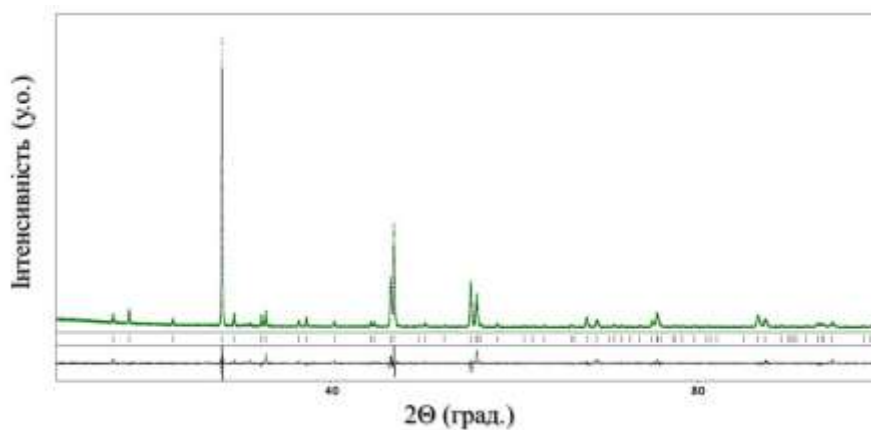


Рис.3.12. Теоретична (-), експериментальна (ooo) та різницева дифрактограми фази $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_3\text{Se}$

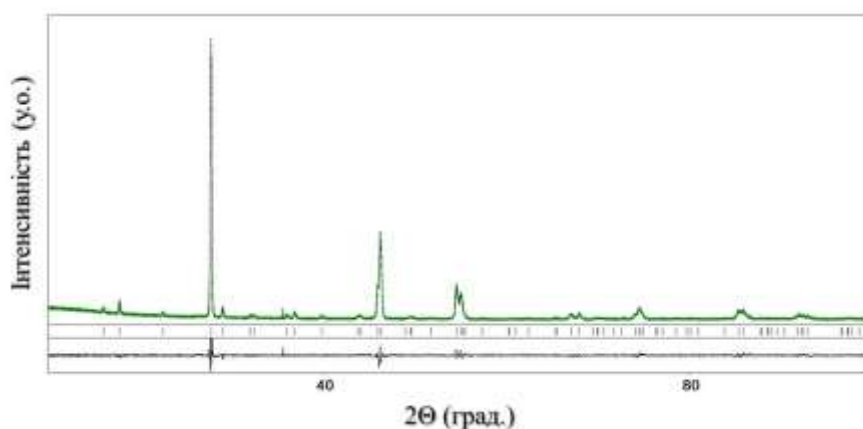


Рис.3.13. Теоретична (-), експериментальна (ooo) та різницева дифрактограми фази $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_2\text{Se}_2$

В попередньому підрозділі було зазначено, що основні зміни спостерігаються за рахунок змін навколо атомів Феруму. Кристалічна структура фаз $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_3\text{Se}$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_2\text{Se}_2$ і $\text{Cu}_2\text{FeSnSSe}_3$ утворена тетраедрами.

Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі
 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_3\text{Se}$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_2\text{Se}_2$ і $\text{Cu}_2\text{FeSnSSe}_3$

[illegible]

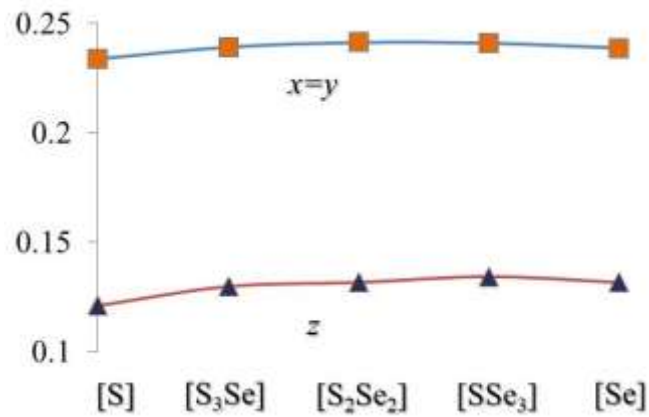


Рис.3.15. Зміна положення координат x та z

У таблиці 3.17 представлені міжатомні віддалі в структурі $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_3\text{Se}$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_2\text{Se}_2$ і $\text{Cu}_2\text{FeSnSSe}_3$.

Таблиця 3.17

**Перша координаційна сфера атомів Cu, Fe і Sn у структурі
 $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_3\text{Se}$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_2\text{Se}_2$ і $\text{Cu}_2\text{FeSnSSe}_3$**

Cu	4- S* 2.348(6)	4- S* 2.365(3)	4-Se1 2.3758(8)
Fe	4- S* 2.338(6)	4- S* 2.393(3)	4-Se1 2.4367(8)
Sn	4- S* 2.475(6)	4- S* 2.504(3)	4-Se1 2.5516(8)

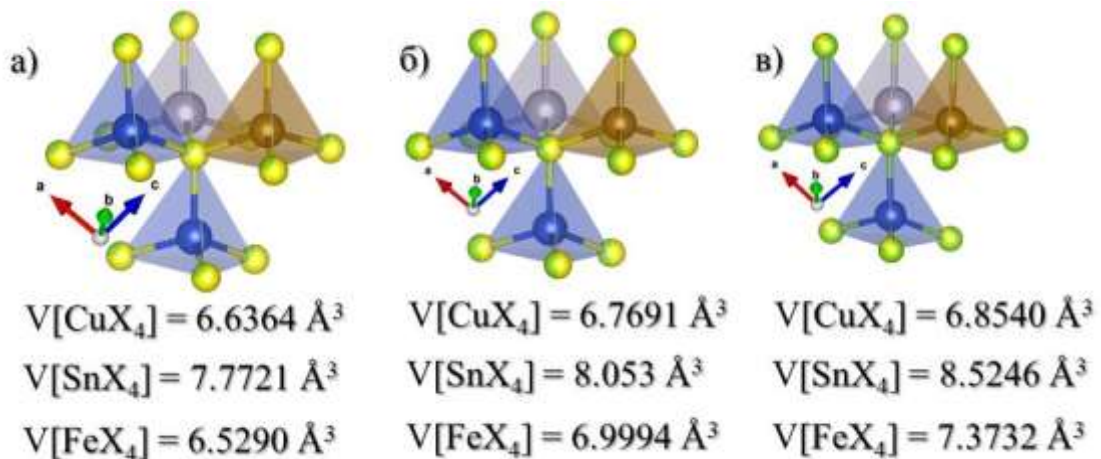


Рис.3.16. Проекція тетраедричного заповнення кубооктаедра з атомів X у фазах $\text{Cu}_2\text{FeSnX}_4$ ($a - \text{S}_3\text{Se}$, $б - \text{S}_2\text{Se}_2$ і $в - \text{SSe}_3$)

Як видно з рис.3.16, об'єми поліедрів відносно вихідної сполуки $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ змінюються наступним чином: $V[\text{CuX}_4]$ – 4.23%, 2.3% і 1.09%;

$V[\text{SnX}_4] - 7.57\%$, 11.46% і 17.99% ; $V[\text{FeX}_4] - 17.3\%$, 25.7% і 32.5% ; Таким чином, з результатів оцінки об'ємів поліедрів зрозуміло, що об'єм $[\text{FeX}_4]$ має найвищі зміни. При повному переході у структуру $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, відбувається деяка стабілізація і зменшення таких впливів – $V[\text{CuX}_4] - 4.94\%$, $V[\text{SnX}_4] - 21.7\%$ і $V[\text{FeX}_4] - 31.9\%$. Присутність Сульфуру та Селену підвищує загальну ентропію матеріалу, що може в деяких вимірах позитивно впливати на окремі фізичні властивості.

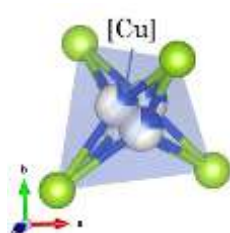
3.3. Порівняння кристалічної структури вихідних фаз і досліджених

У таблиці 3.18 наведені кристалографічні характеристики окремих фаз і встановлено характер змін, які відбуваються при переході від бінарних до складних халькогенідних фаз.

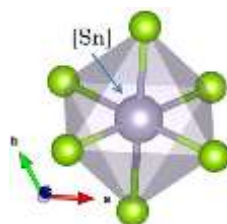
Таблиця 3.18

Кристалографічні характеристики халькогенідів

Сполука	Пр.гр.	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Література
Cu ₂ Se	<i>Fm-3m</i>	5.8482			[32]
SnSe ₂	<i>P-3m1</i>	3.811		6.136/ γ =120°	[33]
CoSe	<i>P6₃mmc</i>	3.62		5.286/ γ =120°	[34]
MnSe	<i>Fm-3m</i>	5.488			[35]
Cu ₂ CoSnSe ₄	<i>I-42m</i>	5.6676		11.3146	[36]
Cu ₂ FeSnSe ₄	<i>I-42m</i>	5.7086		11.2786	[37]
Cu ₂ MnSnSe ₄	<i>I-42m</i>	5.7362		11.4007	[38]
Cu ₂ Co _{0.5} Mn _{0.5} SnSe ₄	<i>I-42m</i>	5.70587		11.4320	[39]
Cu ₂ Co _{0.5} Fe _{0.5} SnSe ₄	<i>I-42m</i>	5.68796		11.3162	[40]



$$\begin{aligned}
 &[\text{CuSe}_3] \\
 &\delta_{\text{сер.}}[\text{Cu-Se}] = 2.4189 \text{ \AA} \\
 &V = 0.9584 \text{ \AA}^3 \\
 &\text{CN}_{\text{ефективне}} = 3
 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 &[\text{SnSe}_6] \\
 &\delta_{\text{сер.}}[\text{Sn-Se}] = 2.6787 \text{ \AA} \\
 &V = 25.6231 \text{ \AA}^3 \\
 &\text{CN}_{\text{ефективне}} = 6
 \end{aligned}$$

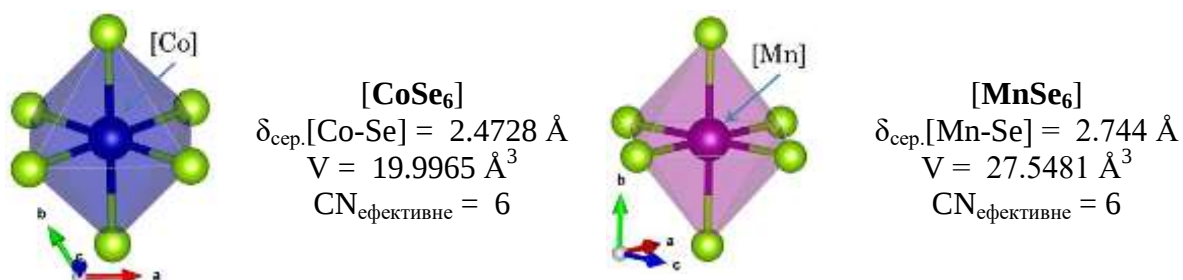
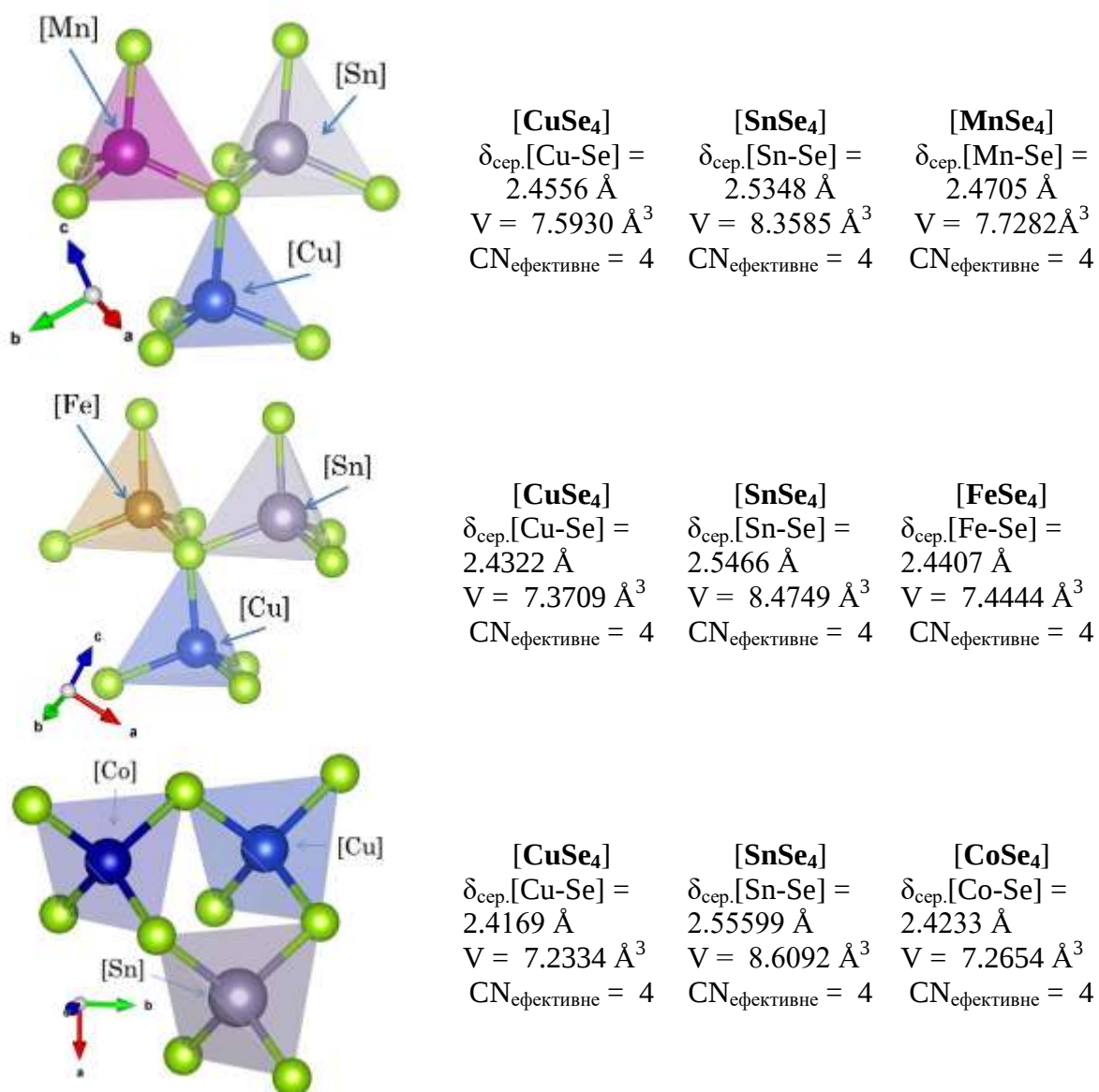


Рис.3.17. Характеристика поліедрів у вихідних бінарних сполуках [41]



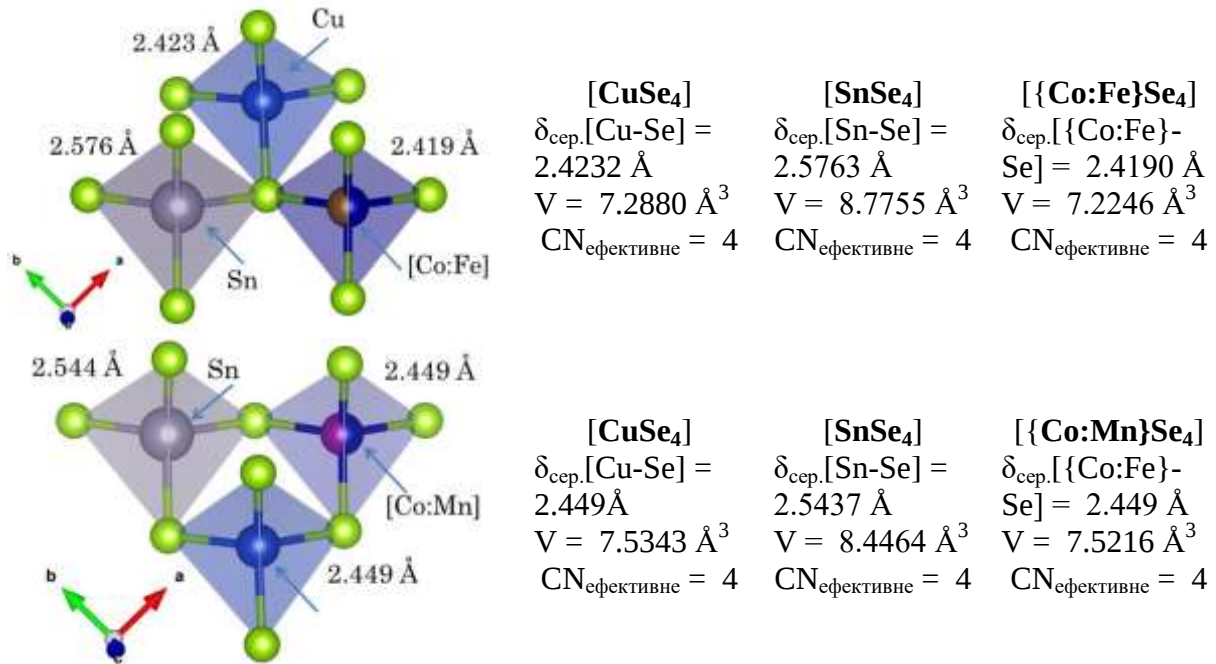


Рис.3.18. Характеристика поліедрів у вихідних тетраарних та нових фазах

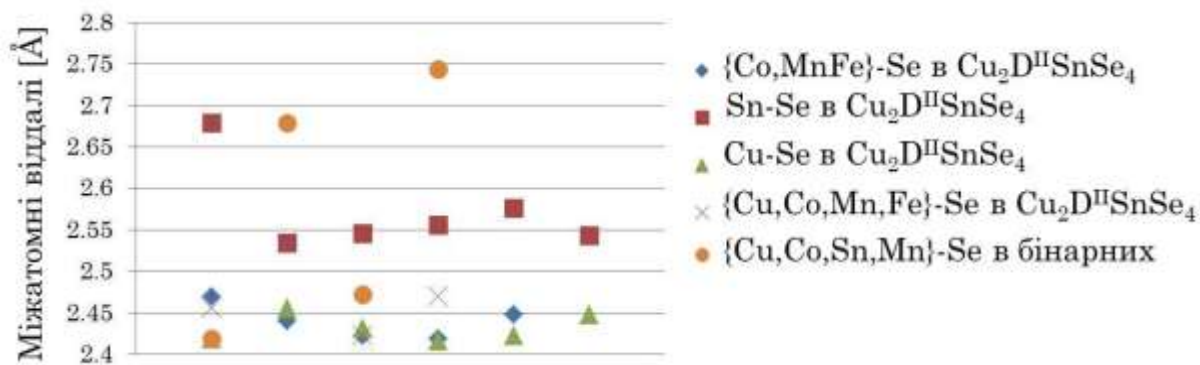


Рис.3.19. Зміна міжатомних віддалей у тетраарних фазах

Як стає зрозуміло з рис. 3.19, найбільші зміни у міжатомних віддальх спостерігаються у *d*-елементів. Таким чином, присутність такого елемента буде сприяти покращенню певної динаміки окремих фізичних властивостей.

3.4. Термоелектричні властивості фаз $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_{4-x}\text{Se}_x$

Для всіх зразків опір зменшується зі зростанням температури (від 300 до ~780 K). Така поведінка характерна для напівпровідників, де підвищення температури сприяє термічному збудженню носіїв заряду. При збільшенні значення *x*, тобто збільшенні вмісту Селену замість Сульфуру, загальний

рівень електричного опору зменшується: $x = 0$ (чиста сульфуровмісна сполука) має найвищий опір. $x = 4$ (чиста селеновмісна сполука) — найнижчий опір. Це свідчить про те, що заміна S на Se підвищує електропровідність матеріалу.

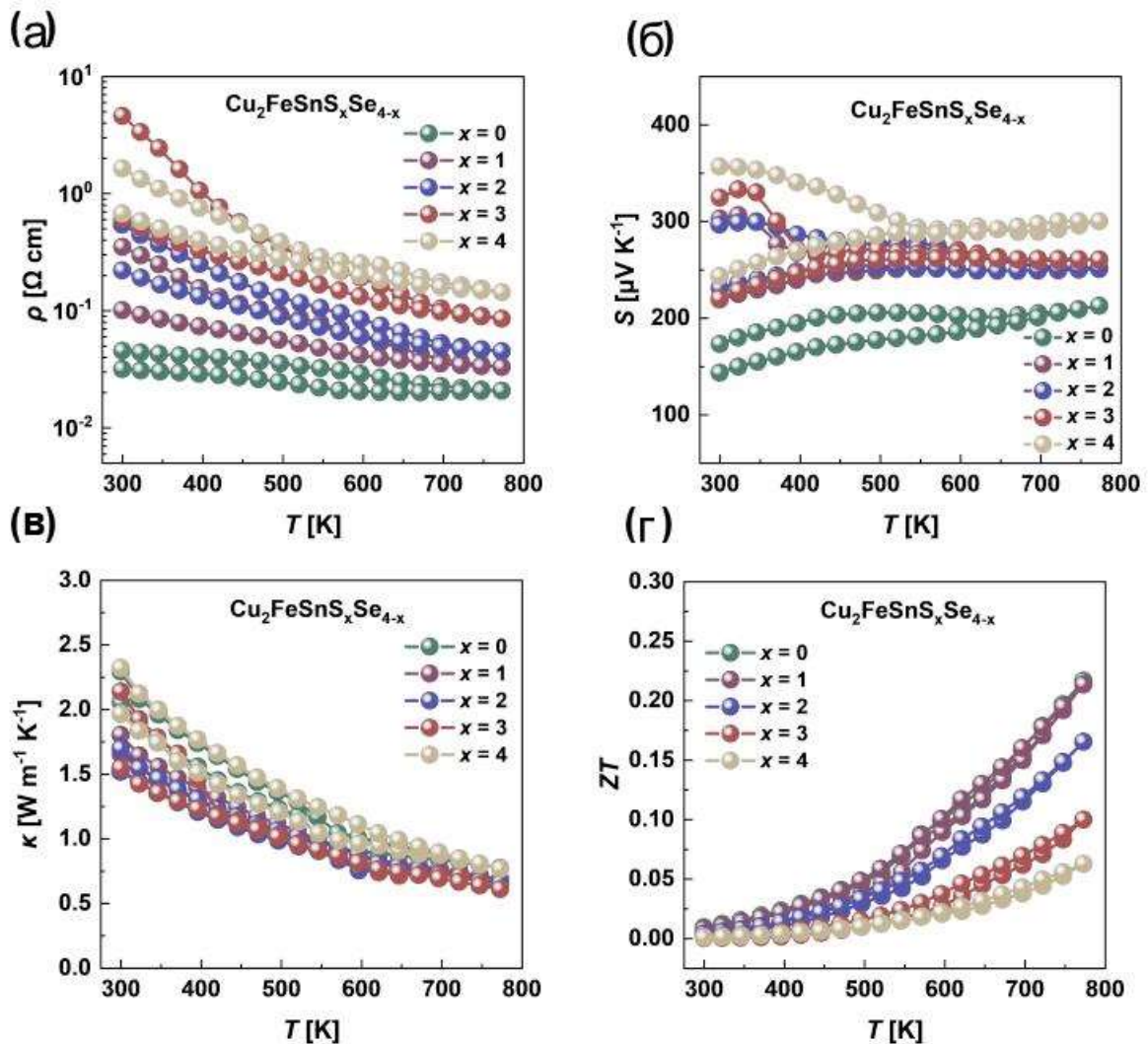


Рис. 3.20. Цикл нагрівання та охолодження (а) питомого електричного опору, (б) коефіцієнта Зеєбека, (в) теплопровідності та (г) параметра ZT для твердого розчину $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_{4-x}\text{Se}_x$.

Селен має меншу електронегативність і більший радіус у порівнянні з Сульфуром [42-45]: це може зменшувати енергетичний бар'єр для переносу заряду. Заміщення S на Se зменшує ширину забороненої зони [46-50] (band gap), що полегшує збудження електронів і знижує опір. Може відбуватися

зменшення кількості дефектів або зростання концентрації носіїв заряду при селенуванні.

Для всіх зразків значення ZT зростає зі збільшенням температури. Це типово для термоелектричних матеріалів, у яких підвищення температури покращує транспортні властивості. Найвищі значення ZT має сполука з $x = 2$ (часткова заміна S на Se), особливо в діапазоні 600–800 К, де значення сягає близько 0.25. Заміщення Сульфуру на Селен покращує термоелектричні властивості не лінійно: $x = 0$ (чиста сульфуровмісна) і $x = 4$ (чиста селеновмісна) мають найнижчі значення $ZT < 0.05$. Оптимальні значення спостерігаються при частковому заміщенні ($x = 1-3$), особливо при $x = 2$.

Термоелектрична добротність ZT визначається формулою:

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa$$

де:

S — коефіцієнт Зеебека,

σ — електропровідність,

T — температура,

κ — теплопровідність.

Часткова заміна S на Se змінює: електронну структуру, покращуючи коефіцієнт Зеебека та провідність; зменшує теплопровідність через створення масових і структурних флуктуацій. Але при повному заміщенні ($x = 4$) електронні або фононні процеси можуть стати менш оптимальними — це пояснює зниження ZT при $x = 4$.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено 19 зразків твердих розчинів $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{SnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ методами диференційно-термічного, рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу. Встановлено періодичний характер зміни усіх структурних характеристик: параметрів комірки, теплових параметрів, міжатомних віддалей та об'ємів поліедрів. Додавання атомів Кобальту сприяє покращенню симетрії комірки, що відповідним чином впливає на властивості (оптичні, термоелектричні тощо.)
2. Розрахована кристалічна структура багатоконпонентних фаз: $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$ ($a = 5.7330(5)$ Å та $c = 11.336(2)$ Å), $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{SnSe}_4$ ($a = 5.72005(7)$ Å та $c = 11.3390(3)$ Å), $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{SnSe}_4$ ($a = 5.70559(9)$ Å та $c = 11.432(4)$ Å), $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$ ($a = 5.68796(6)$ Å та $c = 11.3162(3)$ Å). Додавання у структуру атомів Феруму сприяє покращенню термоелектричних та магнітних властивостей фаз.
3. Поєднання у структурі різних хімічних елементів, для прикладу *d*-металів, сприяє покращенню, зокрема, термоелектричних властивостей: SnSe_2 ($ZT = 0.14$), FeSe ($ZT = 0.16$), CoSe ($ZT = 0.18$) і $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$ ($ZT = 0.75$, отримані експериментальні дані).
4. Сполуки $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ є напівпровідниками, про що свідчить спад опору зі зростанням температури. Заміна S на Se призводить до зменшення електричного опору — тобто до підвищення електропровідності. Цей ефект є важливим для термоелектричних матеріалів, сонячних елементів або інших електронних пристроїв, де необхідне оптимальне співвідношення провідності й температурної стабільності. Найвища термоелектрична ефективність $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_{4-x}\text{Se}_x$ спостерігається при $x = 2$.

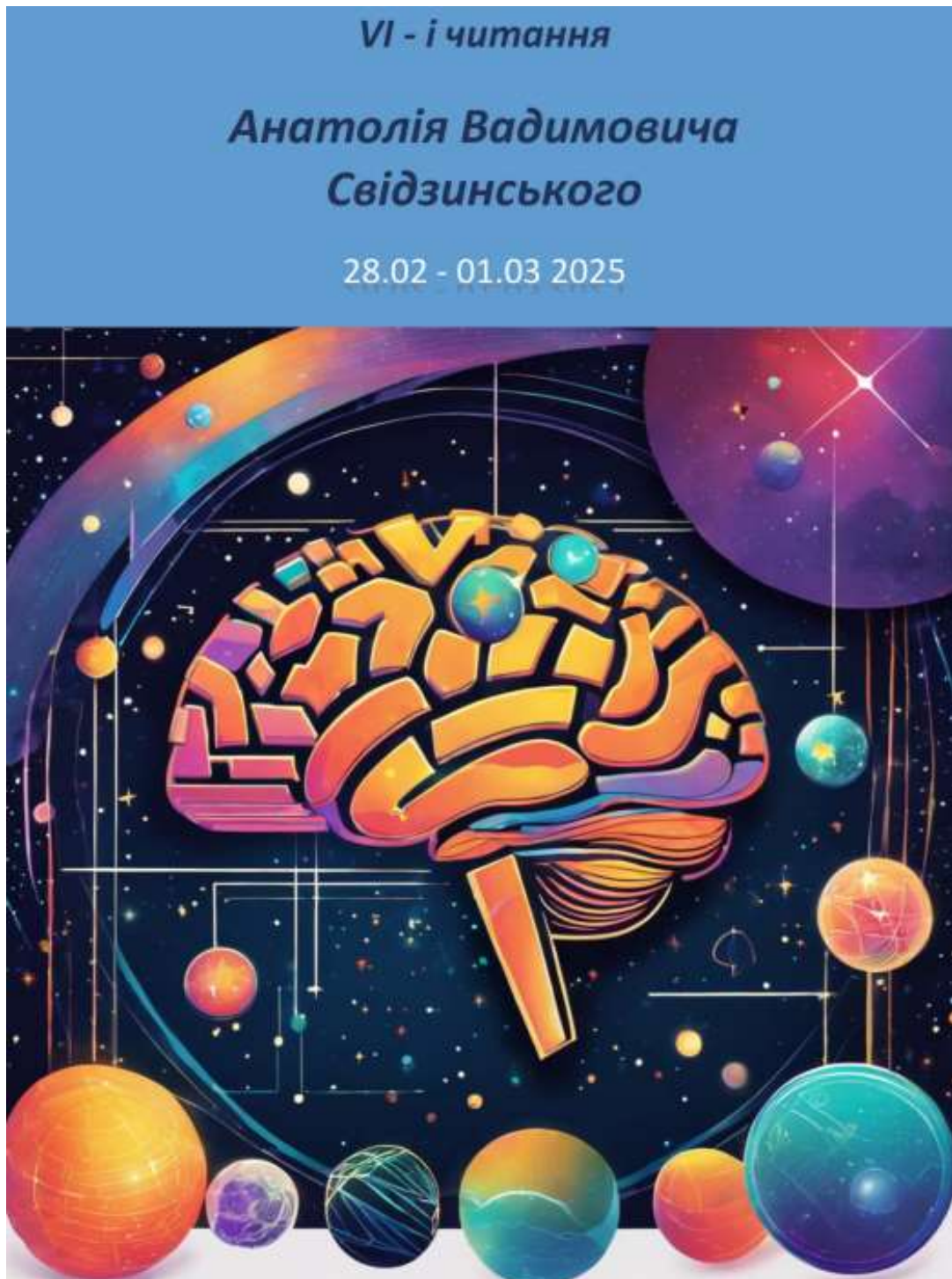
СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. K. Zhuo, J. Wang, J. Gao, U. Landman, M.-Y. Chou. *Phys. Rev. B*, 2020, 102.
2. R. Ma, G. Liu, J. Li, Y. Li, K. Chen, Y. Han, M. Zhou, L. Li. *Ceramics International*, 2017, 43(9), 7002–7010.
3. B. Mukherjee, E. Isotta, M. A. Malagutti, K. Lohani, L. Rebuffi, C. Fanciulli, P. Scardi. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 933, 167756.
4. F. Luckert, D. I. Hamilton, M. V. Yakushev, N. S. Beattie, G. Zoppi, M. Moynihan, I. Forbes, A. V. Karotki, A. V. Mudryi, M. Grossberg, J. Krustok, R. W. Martin. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99, 062104.
5. C. Han, Z. Li, S. Dou. *Chin. Sci. Bull.*, 2014, 59(18), 2073–2091.
6. M. Ma, D. Yuan, Y. Wu, H. Zhou, X. Dong, F. Zhou. *Supercond. Sci. Technol.*, 2014, 27, 122001.
7. Z. Han, L. Zhen, X. Dou. *Chin. Sci. Bull.*, 2014, 59(18), 2073–2091.
8. N. Elliott. *Journal of the American Chemical Society*, 1937, 59, 1958–1962.
9. M. Morocoima, J. C. Woolley, M. Quintero. *Physica Status Solidi A*, 1994, 141, 53–58.
10. X. L. Shi, X. Tao, J. Zou, Z. G. Chen. *Adv. Sci. (Weinh.)*, 2020, 7(7), 1902923.
11. P. Rahlfs. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie*, 1936, 31, 157–194.
12. P. Rahlfs, R. K. McMullan, B. J. Wuensch. *Solid State Ionics*, 1988, 28, 1332–1337.
13. R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures, Interscience Publishers, New York*, 1963, 1, 85–237.
14. G. Haegg, A. L. Kindstroem. *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie, Abteilung B: Chemie der Elementarprozesse, Aufbau der Materie*, 1933, 22, 453–464.
15. N. Alsen. *Geologiska Foereningens i Stockholm Foerhandlingar*, 1925, 47, 19–73.
16. R. W. G. Wyckoff. *Crystal Structures, Second edition, Interscience Publishers, New York*, 1963, 1, 85–237.

17. A. Baroni. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 1938, 99, 336–339.
18. E. Busch, G. Fröhlich, C. Hulliger, F. Steigmeir. *Helvetica Physica Acta*, 1961, 4(34), 359–368.
19. G. E. Delgado, A. J. Mora, G. Marcano, C. Rincon. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38, 1949–1955.
20. J. M. Delgado, G. Diaz de Delgado, M. Quintero, J. C. Woolley. *Materials Research Bulletin*, 1992, 27, 367–373.
21. L. D. Gulay, O. P. Nazarchuk, I. D. Olekseyuk. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 377, 306–311.
22. D. Shi, Z. Geng, K. K.-H. Lam. *Energies*, 2019, 12(3), 401.
23. A. Rajbanshi, D. Duong, E. Thareja, W. A. Shelton, R. Jin. *Phys. Rev. Materials*, 2018, 8, 023601.
24. S. M. Kang, J. W. Roh, S. Park, J. Cho, B. Kim, S. Kim. *Vacuum*, 2024, 226, 113351.
25. L. Zheng, J. Li, B. Zhou, H. Liu, Z. Bu, B. Chen, R. Ang, W. Lin. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 789.
26. D. Zhao, L. Wang, D. Wu, L. Bo. *Metals*, 2019, 9, 971.
27. Y. Sun, A. Abbas, H. Wang, C. Li, Z. Zong, Y. Sun, H. Wang, H. Wang. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486, 150158.
28. J. Yao, Z. Wang, J. van Tol, N. S. Dalal, J. A. Aitken. *Chem. Mater.*, 2010, 22(5), 1647–1655.
29. T. Degen, E. Bron, M. Sadki. PANalytical B.V., Almelo. *HighScore Plus Manual*.
30. Advanced Photon Source. *GSAS-II Tutorials*.
31. L. Akselrud, Y. Grin. *J. Appl. Crystallogr.*, 2014, 47.
32. K. Momma, F. Izumi. *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, 41(3), 653–658.
33. M. Oliveria, R. K. McMullan, B. J. Wuensch. *Solid State Ionics*, 1988, 28, 1332–1337.
34. H. Liu, L. Y. Chang. *Journal of Alloys and Compounds*, 1992, 185(1), 183–190.

35. V. N. Kamat Dalal, H. V. Keer, A. B. Biswas. *Journal of Applied Physics*, 1985, 57, 3244–3246.
36. M. Morocoima, M. Quintero, J. C. Woolley. *Physica Status Solidi A*, 1994, 141, 53–58.
37. L. D. Gulay, O. P. Nazarchuk, I. D. Olekseyuk. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 377, 306–311.
38. J. A. Henao, M. A. Macias, M. Quintero, E. Moreno, M. Morocoima, E. Quintero, P. Grima, R. Tovar, P. Bocanarda. *Chalcogenide Letters*, 2009, 6(11), 583–593.
39. V. P. Sachanyuk, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk. *Physica Status Solidi A: Applied Research*, 2006, 203(3), 459–465.
40. О. Баглик, О. Смітюх, О. Марчук, О. Чернюшок. *Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук: матеріали VIII Міжнародної наук.-практ. конф. молодих учених, студентів та аспірантів (14 листопада 2024 року)*, Луцьк: ВНУ ім. Лесі Українки, 2024, с. 168–170.
41. О. Баглик, О.В Смітюх, О.В Марчук, О.І Чернюшок. *VI-і читання Анатолія Вадимовича Свідзинського. Природничі науки: матеріали допов (28 лютого – 01 березня 2025 р.)*, Луцьк: Вежа-Друк, 2025, с. 14–16.
42. Pehlivan Ö., Waliczek M., Kijewska M., Stefanowicz P. *Molecules*, 2023, 28(7), 3198. <https://doi.org/10.3390/molecules28073198>
43. Yanbo Zhao. Expanding the scope of Next Generation Maleimides for Antibody Conjugation. A thesis. July 2023. chrome-extension://kdpelmjpfafjppnhbloffcjpeomlnpah/https://discovery.ucl.ac.uk/id/eprint/10173516/2/YZ%20PhD%20Thesis.pdf?utm_source=chatgpt.com
44. 22.4 The Elements of Group 16 (The Chalcogens). <https://surl.li/zpboqx> (date of access: 11.11.2025).
45. Compare Sulfur vs Selenium: Periodic Table Element Comparison Table and Properties. <https://surl.li/ugwoee> (date of access: 11.11.2025).
46. Roberto F´elix, Alfons Weber, Ole Zander, Humberto Rodriguez-Alvarez, Björn-Arvid Schubert, Joachim Klaer, Regan G. Wilks, Hans-Werner Schock,

- Roland Mainz and Marcus B. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 2087.
<https://doi.org/10.1039/c8ta10823d>
47. Jacob Andrade-Arvizu, Víctor Izquierdo-Roca, Ignacio Becerril-Romero, Pedro Vidal-Fuentes, Robert Fonoll-Rubio, Yudania Sánchez, Marcel Placidi, Lorenzo Calvo-Barrio, Osvaldo Vigil-Galán, Edgardo Saucedo. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 36, 32945–32956. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09813>
48. N. Messei, M. S. Aida, A. Attaf, N. Hamani, S. Laznek. *Chalcogenide Letters*, 2023, 20(2), 165 - 175.
49. M. Odeh; Said M. Azar, Anas Y. Al-Reyahi, Ahmad A. Mousa, Emad K. Jaradat, Nabil Al Aqtash. *AIP Advances*, 2023, 13, 075118.
<https://doi.org/10.1063/5.0156875>
50. Gopabandhu Panigrahi, Habiba Binte Kashem, Gregory Morrison and Hans-Conrad zur Loye. *Dalton Trans.*, 2025, 54, 6252.
<https://doi.org/10.1039/d4dt03506b>

ДОДАТОК А**Публікації за темою магістерської роботи**

УДК 001+004+51+53+54+821+94
П 99

Рекомендовано до друку програмно-організаційним комітетом VI-их читань Анатолія
Вадимовича Свідзинського та вченою радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
(протокол № 2 від 25.02.2025 року)

Організатор: Наукове товариство імені Шевченка, Волинський національний
університет імені Лесі Українки.

Програмно-організаційний комітет: Жуйкова М. В., Марчук О. В., Пастернак Я. М.,
Сахнюк В. Є., Трохимчук П. П.

VI-і читання Анатолія Вадимовича Свідзинського: матеріали доповідей. –
П99 (Луцьк, 28 лютого – 01 березня 2025 р.). – Луцьк: Вежа - Друк, 2025. – 84 с.

ISBN 978-966-940-635-4

Подано праці VI-их читань Анатолія Вадимовича Свідзинського.

Матеріали були заслухані на читаннях, їх подано в авторській редакції та
підготовлено до друку програмно-організаційним комітетом.

Видавнича рада читань: Марчук О. В., Соренсен Л. М., Трохимчук П. П.

УДК 001+004+51+53+54+821+94

ISBN 978-966-940-635-4

© Волинський національний університет імені
Лесі Українки, 2025

Заміщення в кристалічній структурі та властивості Cu-вмісних складних селенідів

Базлик О.¹, Смітюх О.В.¹, Марчук О.В.¹, Чернюшок О.І.²

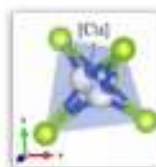
¹Волинський національний університет імені Лесі Українки

²Thermoelectric Research Laboratory, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Krakow, Mickiewicza Avenue 30, Krakow, 30-059, Poland
Smitiukh.Oleksandr@vnu.edu.ua

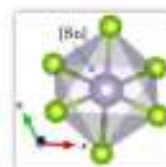
Токсичність таких речовин, як кадмій і телур, а також зростання вартості індію, є однією з причин пошуку нових екологічно безпечних матеріалів. Зокрема, сульфіді та селеніді можуть стати альтернативами відомим термоелектричним матеріалам PbTe та Bi₂Te₃. Наразі вчені активно досліджують такі складні халькогеніді, як Cu₂ZnSnS₄ [1-3], Cu₂CoSnS₄ [4], Cu₂FeSnS₄ та Cu₂NiSnS₄ і ін.

Таблиця 1. Кристалографічні характеристики халькогенідів

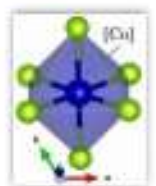
Сполука	Пр.гр.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	Література
Cu ₂ Se	<i>Fm-3m</i>	5.8482			[5]
SnSe ₂	<i>P-3m1</i>	3.811		6.136/ <i>γ</i> =120°	[6]
CoSe	<i>P6₃mmc</i>	3.62		5.286/ <i>γ</i> =120°	[7]
MnSe	<i>Fm-3m</i>	5.488			[8]
Cu ₂ CoSnSe ₄	<i>I-42m</i>	5.6676		11.3146	[9]
Cu ₂ FeSnSe ₄	<i>I-42m</i>	5.7086		11.2786	[10]
Cu ₂ MnSnSe ₄	<i>I-42m</i>	5.7362		11.4007	[11]
Cu ₂ Co _{0.5} Mn _{0.5} SnSe ₄	<i>I-42m</i>	5.70587		11.4320	ця робота
Cu ₂ Co _{0.5} Fe _{0.5} SnSe ₄	<i>I-42m</i>	5.68796		11.3162	ця робота



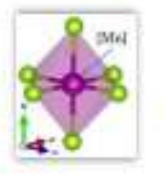
[CuSe₄]
 $\delta_{\text{ср.}}[\text{Cu-Se}] = 2.4189 \text{ Å}$
 $V = 0.9584 \text{ Å}^3$
 $K_{\text{Чефестивне}} = 3$



[SnSe₆]
 $\delta_{\text{ср.}}[\text{Sn-Se}] = 2.6787 \text{ Å}$
 $V = 25.6231 \text{ Å}^3$
 $K_{\text{Чефестивне}} = 6$



[CoSe₆]
 $\delta_{\text{ср.}}[\text{Co-Se}] = 2.4728 \text{ Å}$
 $V = 19.9965 \text{ Å}^3$
 $K_{\text{Чефестивне}} = 6$



[MnSe₆]
 $\delta_{\text{ср.}}[\text{Mn-Se}] = 2.744 \text{ Å}$
 $V = 27.5481 \text{ Å}^3$
 $K_{\text{Чефестивне}} = 6$

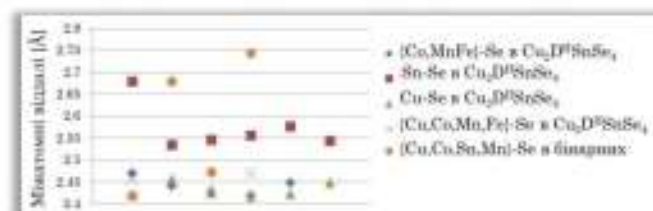
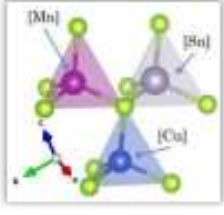
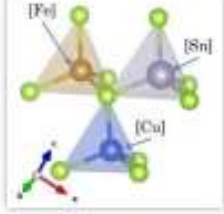
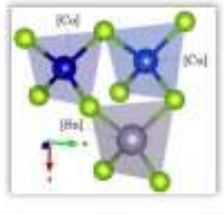
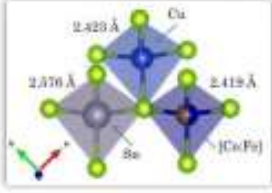
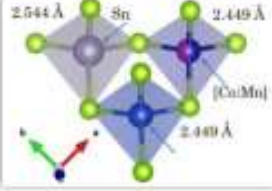


Рис 1. Розподіл міжатомних віддалей у бінарних і складних фазах

VI-е читання Анатолія Вадимовича Свідзинського
Природничі науки

	[CuSe₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{Cu-Se}] = 2.4556 \text{ \AA}$ $V = 7.5930 \text{ \AA}^3$ $K\chi_{\text{ефективне}} = 4$	[SnSe₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{Sn-Se}] = 2.5348 \text{ \AA}$ $V = 8.3585 \text{ \AA}^3$ $K\chi_{\text{ефективне}} = 4$	[MnSe₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{Mn-Se}] = 2.4705 \text{ \AA}$ $V = 7.7282 \text{ \AA}^3$ $K\chi_{\text{ефективне}} = 4$
	[CuSe₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{Cu-Se}] = 2.4322 \text{ \AA}$ $V = 7.3709 \text{ \AA}^3$ $K\chi_{\text{ефективне}} = 4$	[SnSe₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{Sn-Se}] = 2.5466 \text{ \AA}$ $V = 8.4749 \text{ \AA}^3$ $K\chi_{\text{ефективне}} = 4$	[FeSe₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{Fe-Se}] = 2.4407 \text{ \AA}$ $V = 7.4444 \text{ \AA}^3$ $K\chi_{\text{ефективне}} = 4$
	[CuSe₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{Cu-Se}] = 2.4169 \text{ \AA}$ $V = 7.2334 \text{ \AA}^3$ $CN_{\text{ефективне}} = 4$	[SnSe₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{Sn-Se}] = 2.55599 \text{ \AA}$ $V = 8.6092 \text{ \AA}^3$ $CN_{\text{ефективне}} = 4$	[CoSe₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{Co-Se}] = 2.4233 \text{ \AA}$ $V = 7.2654 \text{ \AA}^3$ $CN_{\text{ефективне}} = 4$
	[CuSe₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{Cu-Se}] = 2.4232 \text{ \AA}$ $V = 7.2880 \text{ \AA}^3$ $K\chi_{\text{ефективне}} = 4$	[SnSe₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{Sn-Se}] = 2.5763 \text{ \AA}$ $V = 8.7755 \text{ \AA}^3$ $K\chi_{\text{ефективне}} = 4$	[{Co:Fe}Se₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{{Co:Fe}-Se}] = 2.4190 \text{ \AA}$ $V = 7.2246 \text{ \AA}^3$ $K\chi_{\text{ефективне}} = 4$
	[CuSe₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{Cu-Se}] = 2.449 \text{ \AA}$ $V = 7.5343 \text{ \AA}^3$ $K\chi_{\text{ефективне}} = 4$	[SnSe₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{Sn-Se}] = 2.5437 \text{ \AA}$ $V = 8.4464 \text{ \AA}^3$ $K\chi_{\text{ефективне}} = 4$	[{Co:Mn}Se₄] $\delta_{\text{сер.}}[\text{{Co:Mn}-Se}] = 2.449 \text{ \AA}$ $V = 7.5216 \text{ \AA}^3$ $K\chi_{\text{ефективне}} = 4$

Метою цієї роботи є аналіз впливу заміщення в кристалічній структурі купрумівмісних селенідів на їх фізико-хімічні характеристики. Це дослідження дозволяє оцінити, як зміни в структурі впливають на стабільність матеріалу, електричну і теплову провідність, а також термодинамічні характеристики, що є важливими для розвитку напівпровідникових технологій і застосувань у каталізі.

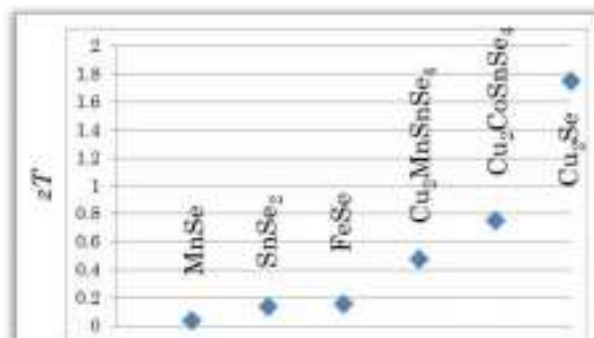


Рис 2. Параметр zT для бінарних та тетрарних фаз (літературні дані)

Контроль катіонного заміщення є важливою стратегією для покращення технологічних властивостей матеріалів, що використовуються в спеціалізованих промислових галузях. Це дозволяє значно вдосконалити їх ефективність і забезпечити стабільність в умовах високих навантажень або специфічних експлуатаційних умов. Згідно з отриманими результатами, досліджувані нові фази $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SnSe}_4$ та $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SnSe}_4$ мають потенціал для демонстрації хороших термоелектричних характеристик, що відкриває можливості для їх використання в термоелектричних пристроях і інших технічних застосуваннях. Ця робота сприяє глибшому розумінню того, як варіації в кристалічній структурі, зокрема через катіонне заміщення, можуть суттєво впливати на властивості матеріалів, що в свою чергу допомагає оптимізувати процеси виготовлення високоякісних матеріалів з поліпшеними експлуатаційними характеристиками.

Список літератури

1. Su, L., & Xu, J. Tailoring the electrical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film by heterovalent Al^{3+} doping. *Ceramics International*, 49(8), 13167-13175 (2023).
2. Tumbul, A. Improving grain size and surface roughness of chemically derived $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (CCTS) solar absorber material by controlling of Cu/Co ratios. *Ceramics International*, 46(1), 289-296 (2019).
3. Xiao, Z., Luan, H., Liu, R., Yao, B., Li, Y., Ding, Z., Yang, G., Deng, R., Wang, G., Zhang, Z., Zhang, L., & Zhao, H. Behavior of indium alloying with $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ and its effect on performances of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ -based solar cell. *Journal of Alloys and Compounds*, 767, 439-447 (2018).
4. Pei, Y., Guo, J., Kou, D., Zhou, W., Zhou, Z., Tian, Q., Meng, Y., & Wu, S. Precise-tuning the In content to achieve high fill factor in hybrid buffer structured $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells. *Solar Energy*, 148, 157-163 (2017).
5. Oliveria M., McMullan R.K., Wuensch, B.J. Single crystal neutron diffraction analysis of the cation distribution in the high-temperature phases $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$, $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, and $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$. *Solid State Ionics*, 28, 1332-1337(1988).
6. Liu Huifang, Chang, L.Y. Phase relations in systems of tin chalcogenides. *Journal of Alloys Compd.*, 185(1), 183-190 (1992).
7. Kamat Dalal V.N., Keer H.V., Biswas A.B. Studies on some mixed chalcogenides. *Journal of Applied Physics*, 57, 3244-3246 (1985).
8. Morocoima M., Quintero M., Woolley J.C. T(x) diagram of the $\text{Mn}_x\text{Ga}_{2(1-x)}\text{Se}_2$ system. *Physica Status Solidi, Sectio A: Applied Research*, 141, 53-58(1994).
9. Gulay, L.D., Nazarchuk O.P., Oleksyuk, I.D. Crystal structures of the compounds $\text{Cu}_2\text{CoSi}(\text{Ge},\text{Sn})\text{S}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$. *Journal of Alloys Compd.*, 377, 306-311(2004).
10. Henao J.A., Macias M.A., Quintero M., Moreno E., Morocoima M., Quintero E., Grima P., Tovar R., Bocuranda P. X-ray powder diffraction study for the $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnSe}_4$ alloy system. *Chalcogenide letters*, 6(11), 583-593(2009).
11. Sachanyuk V.P., Oleksyuk I.D., Parasyuk, O.V. X-ray powder diffraction study of the $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnSe}_4$ alloys. *Physica Status Solidi A: Applied Research*, 203(3), 459-465 (2006). <https://doi.org/10.1002/pssa.200521349>

Міністерство освіти і науки України
 Волинський національний університет
 імені Лесі Українки
 Рада молодих вчених
 Наукове товариство студентів та аспірантів
 Рада молодих вчених при Волинській ОДА



«АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ РОЗВИТКУ ПРИРОДНИЧИХ ТА ГУМАНІТАРНИХ НАУК»

Збірник матеріалів
 VIII Міжнародної науково-практичної
 конференції молодих учених, студентів
 та аспірантів

14 листопада 2024 року

УДК 33
Т 33

*Рекомендовано до друку вченою радою
Волинського національного університету імені Лесі Українки
(протокол № 15 від 30.10.2024 р.)*

Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук: збірник матеріалів VIII Міжнар. наук. практ. конф. (14 листопада 2024 р.) / відп. ред. Шуляк Н. О., Зінченко М. О. Луцьк, 2024. Луцьк: ВНУ ім. Лесі Українки, 2024. 1 електрон. опт. диск (CD-ROM). Об'єм даних 5,49 Мб.

У збірнику подано тези доповідей та виступів учасників VIII Міжнародної науково-практичної конференції «Актуальні проблеми розвитку природничих та гуманітарних наук», присвяченої удосконаленню та розвитку теоретичних, методичних і прикладних аспектів природничих та гуманітарних наук.

Матеріали представлені в авторській редакції. Організаційний комітет не несе відповідальності за достовірність фактів, власних імен та іншої інформації поданої в публікаціях. Відповідальність за зміст та оригінальність матеріалів конференції несе автор і його науковий керівник.

УДК 33

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ФАЗИ $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SnSe}_4$ **Баглик О., Смітюх О., Марчук О., Чернюшок О.**

Волинський національний університет імені Лесі Українки

У сфері термоелектричних матеріалів пошук ефективних і стійких технологій перетворення енергії призвів до значного інтересу до халькогенідів, особливо тих, що містять мідь, залізо, олово та марганець. Серед них сполуки $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ і $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ виявилися хорошими кандидатами завдяки своїм унікальним структурним характеристикам і сприятливим електронним властивостям. Ці матеріали належать до класу двошарових сульфідів і селенідів, які демонструють характерну шарувату структуру, яка може сприяти транспортуванню заряду, одночасно забезпечуючи термічну стабільність.

$\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ і $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ характеризуються тим, що на їх основі можна прогнозувати матеріали з наперед заданими властивостями, які виникають завдяки взаємодії між їхніми катіонними підгратками та аніонним халькогеновим каркасом. Включення перехідних металів, таких як залізо та марганець, не тільки покращує термоелектричні характеристики, але також вводить магнітні взаємодії, які можна використовувати для застосувань спінтроніки. Можливість керувати цими властивостями за допомогою варіацій композиції та структурних модифікацій відкриває можливості для оптимізації їх термоелектричної ефективності.

Термоелектрична добротність (ZT) є критичним параметром, який визначає характеристики матеріалів у здатності перетворювати енергію. Недавні дослідження показали, що як $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ так і $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ демонструють значні показники ZT при підвищених температурах, що робить їх придатними для високотемпературних термоелектричних застосувань. Крім того, їх відносно велика кількість і нетоксичні складові елементи позиціонують їх як екологічно чисті альтернативи традиційним термоелектричним матеріалам. Саме тому комбінація $[\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]$, на нашу думку, дає можливість покращити існуючі матеріали. У цій роботі, розглядаємо кристалічну структуру фази $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SnSe}_4$.

Для синтезу сплаву використовували прості речовини (Cu, Mn, Fe і Se) високого ступеня чистоти (99.99 мас. % основного компонента). Загальна маса шихти для синтезу становила 1,0 г. Її компановку проводили на аналітичних терезах ВЛР 200. Кварцеву ампулу з шихтою перед синтезом вакуумували до залишкового (10^{-2} Па) тиску. Синтез проводили у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами МП-30: максимальна температура синтезу становила 1320 К, гомогенізуючий відпал за температури 770 К – 240 годин. Після завершення відпалу сплав (без розбивання контейнера) гартували у воду кімнатної температури. Наступним етапом було подрібнення отриманого матеріалу та пресування порошкоподібного продукту у таблетку діаметром 8 мм із наступним її відпалом за температури 700 К. Рентгенограму зразка отримували на дифрактометрі BRUKER D8 Advance ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, $\Delta 2\theta = 0.005^\circ$, 2θ range of 10–100°).

У структурі $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SnSe}_4$ (рис. 1) атоми купруму, стануму та $[\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]$ займають тетраедричні положення. Візуалізацію кристалічної структури проведено за допомогою програми VESTA [1].

Результати X-променевого фазового аналізу також підтверджують відсутність домішок інших фаз. Рентгенофазовий аналіз проведено з використанням програми X'pert HighScore Plus (рис. 2).

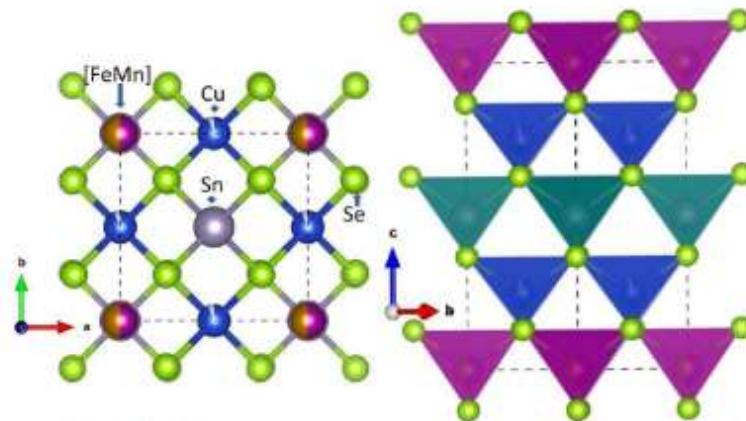


Рис. 1. Проекція кристалічної структури селеніду $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SnSe}_4$.

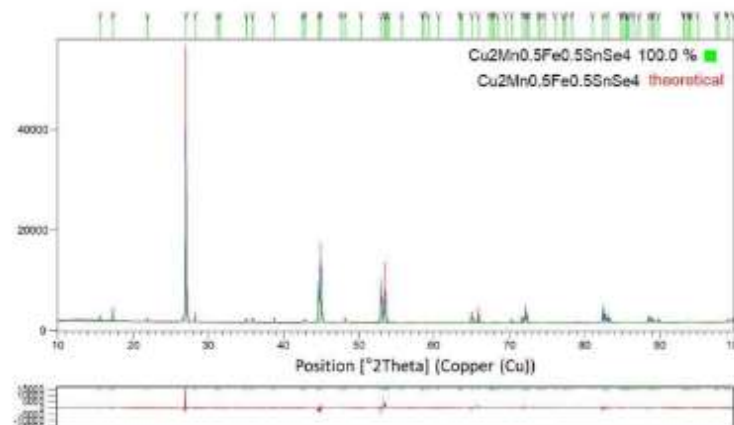


Рис. 2. Результати рентгенофазового аналізу зразка $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SnSe}_4$.

Досліджуючи стратегію синтезу, характеристики кристалічної структури, ми можемо краще зрозуміти їхню роль у розвитку технології термоелектричних матеріалів.

Джерела та література

1. Momma K., Izumi F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 44(6), 1272-1276. DOI: 10.1107/S0021889811038970

Додаток Б

Таблиця Б1

Параметри комірки в межах твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{SnSe}_4$

	a	c/2	c	V	x	y
1	5.709	5.639	11.278	367.6	0.2586	0.6315
2	5.7022	5.6415	11.283	366.87	0.261	0.6323
3	5.6997	5.648	11.296	367	0.261	0.6337
4	5.6932	5.648	11.296	366.1	0.26	0.6344
5	5.6903	5.649	11.298	365.83	0.2637	0.6321
6	5.6901	5.651	11.312	366.6	0.263	0.632
7	5.6807	5.656	11.312	365	0.2596	0.63
9	5.6753	5.657	11.314	364.4	0.2595	0.6314
10	5.6751	5.657	11.314	364.4	0.2586	0.6307
11	5.6768	5.66	11.32	364.8	0.2612	0.6306

Таблиця Б2

Теплові коливання, міжатомні віддалі та об'єми поліедрів в межах твердого розчину $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{SnSe}_4$

	Cu Biso	Fe:Co Biso	Sn Biso	Se Biso	Cu-Se	Fe:Co-Se	Sn-Se	CuSe_4	$[\text{Fe:Co}]\text{Se}_4$	SnSe_4
1	0.8	0.5	0.6	0.7	2.422	2.449	2.561	7.2649	7.5142	8.6155
2	0.8	0.6	0.9	0.88	2.415	2.439	2.58	7.1831	7.427	8.7795
3	1.2	1.1	1	1.1	2.407	2.45	2.587	7.142	7.1831	8.8646
4	0.8	0.6	0.8	0.8	2.401	2.46	2.582	7.0552	7.142	8.8121
5	1	1.2	1	1.1	2.415	2.418	2.594	7.2112	7.2002	8.9561
6	1.2	0.9	1.1	1.1	2.42	2.42	2.59	7.2358	7.2422	8.933
7	1.2	0.9	1.1	1.1	2.428	2.424	2.549	7.3524	7.2735	8.4438
9	1.1	1	1	1.1	2.415	2.437	2.559	7.2276	7.4004	8.5822
10	1.1	0.9	1.1	1.1	2.419	2.438	2.548	7.2691	7.4208	8.4717
11	1.1	1	1	1.2	2.421	2.421	2.566	7.305	7.2183	8.6194

ДОДАТОК В

Таблиця В1

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$

Параметри комірки:	
$a, \text{\AA}$	5.7090(5)
$c, \text{\AA}$	11.278(2)
$V, \text{\AA}$	367.6(1)
F(000) електронів	540.0
Число атомів у комірці	16.0
Розрахована густина (г/см^3)	5.579(2)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	4
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	79.95 0.417
R_I	0.0508
R_p	0.1793
Фактор добротності	2.840
Фактор шкали	0.4267(3)

Таблиця В2

Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі
 $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$

Атом	x	y	z	B_{iso}
Cu	0	1/2	1/4	0.8(4)
Fe	0	0	0	0.5(6)
Sn	0	0	1/2	0.6(3)
Se	0.2586(8)	0.2586(8)	0.6315(7)	0.7(3)

Таблиця В4

Перша координаційна сфера атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$

Cu	4-Se1 2.422(6)
Fe	4-Se1 2.449(6)
Sn	4-Se1 2.561(6)
Se	4-Se1 3.911(9)

Таблиця В4

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{SnSe}_4$

Параметри комірки:	
$a, \text{\AA}$	5.7022(3)
$c, \text{\AA}$	11.2830(9)
$V, \text{\AA}$	366.87(7)
F(000) електронів	540.2
Число атомів у комірці	16.0
Розрахована густина (г/см^3)	5.592(1)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	5
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	79.95 0.417
R_I	0.0354
R_p	0.1625
Фактор добротності	2.530
Фактор шкали	0.4259(2)

Таблиця В5

Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі
 $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{SnSe}_4$

Атом	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$
Cu	0	1/2	1/4	0.8(4)
M	0	0	0	0.2(6)
Sn	0	0	1/2	0.9(2)
Se	0.261(2)	0.261(2)	0.6324(4)	0.88(15)
M – Fe + Co				

Таблиця В6

Перша координаційна сфера атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{SnSe}_4$

Cu	4-Se1 2.415(8)
Fe	4-Se1 2.439(8)
Co	4-Se1 2.439(8)
Sn	4-Se1 2.580(8)

Таблиця В7

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{SnSe}_4$

Параметри комірки:	
$a, \text{\AA}$	5.6997(5)
$c, \text{\AA}$	11.296(2)
$V, \text{\AA}$	367.0(1)
F(000) електронів	540.4
Число атомів у комірці	16.0
Розрахована густина (г/см^3)	5.594(2)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	4
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	79.95 0.417
R_I	0.0573
R_p	0.1836
Фактор добротності	2.680
Фактор шкали	0.4305(9)

Таблиця В8

Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі
 $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{SnSe}_4$

Атом	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$
Cu	0	1/2	1/4	1.2(4)
M	0	0	0	1.1(6)
Sn	0	0	1/2	1.0(3)
Se	0.261(2)	0.261(2)	0.6337(7)	1.1(3)
M – Fe + Co				

Таблиця В9

Перша координаційна сфера атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{SnSe}_4$

Cu	4-Se1 2.407(9)
Fe	4-Se1 2.450(9)
Sn	4-Se1 2.587(9)
Se	3.878(12)

Таблиця В10

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{SnSe}_4$

Параметри комірки:	
$a, \text{\AA}$	5.6932(7)
$c, \text{\AA}$	11.296(2)
$V, \text{\AA}$	366.1(2)
F(000) електронів	540.6
Число атомів у комірці	16.0
Розрахована густина (г/см^3)	5.609(2)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	4
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	79.95 0.417
R_I	0.0809
R_p	0.2479
Фактор добротності	3.190
Фактор шкали	0.4489(5)

Таблиця В11

Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі
 $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{SnSe}_4$

Атом	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$
Cu	0	1/2	1/4	0.8(7)
M	0	0	0	0.6(10)
Sn	0	0	1/2	0.8(5)
Se	0.260(2)	0.260(2)	0.6344(8)	0.8(4)
M – Fe + Co				

Таблиця В12

Перша координаційна сфера атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{SnSe}_4$

Cu	4-Se1 2.422(6)
Fe	4-Se1 2.449(6)
Sn	4-Se1 2.561(6)
Se	4-Se1 3.911(9)

Таблиця В13

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnSe}_4$

Параметри комірки:	
$a, \text{\AA}$	5.6903(4)
$c, \text{\AA}$	11.298(1)
$V, \text{\AA}$	365.83(9)
F(000) електронів	551.6
Число атомів у комірці	16.4
Розрахована густина (г/см^3)	5.724(2)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	4
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	79.95 0.417
R_I	0.0867
R_p	0.2628
Фактор добротності	3.020
Фактор шкали	0.4302(5)

Таблиця В14

Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі
 $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnSe}_4$

Атом	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$
Cu	0	1/2	1/4	1.0(3)
M	0	0	0	1.2(4)
Sn	0	0	1/2	1.0(3)
Se	0.2637(9)	0.2637(9)	0.6321(7)	1.1(2)
M – Fe + Co				

Таблиця В15

Перша координаційна сфера атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnSe}_4$

Cu	4-Se1 2.422(6)
Fe	4-Se1 2.449(6)
Sn	4-Se1 2.561(6)
Se	4-Se1 3.911(9)

Таблиця В16

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Параметри комірки:	
$a, \text{\AA}$	5.6901(6)
$c, \text{\AA}$	11.322(2)
$V, \text{\AA}$	366.6(1)
F(000) електронів	541.0
Число атомів у комірці	16.0
Розрахована густина (г/см^3)	5.608(2)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	4
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	79.95 0.417
R_I	0.0579
R_p	0.2547
Фактор добротності	3.580
Фактор шкали	0.455(1)

Таблиця В17

Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі
 $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Атом	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$
Cu	0	1/2	1/4	1.2(6)
M	0	0	0	0.9(8)
Sn	0	0	1/2	1.1(4)
Se	0.263(2)	0.263(2)	0.632(2)	1.1(4)
M – Fe + Co				

Таблиця В18

Перша координаційна сфера атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{SnSe}_4$

Cu	4-Se1 2.422(6)
Fe	4-Se1 2.449(6)
Co	4-Se1 2.561(6)
Sn	4-Se1 3.911(9)

Таблиця В19

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnSe}_4$

Параметри комірки:	
$a, \text{\AA}$	5.6807(5)
$c, \text{\AA}$	11.312(2)
$V, \text{\AA}$	365.0(1)
F(000) електронів	541.2
Число атомів у комірці	16.0
Розрахована густина (г/см^3)	5.634(2)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	4
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	79.95 0.417
R_I	0.0359
R_p	0.2057
Фактор добротності	3.040
Фактор шкали	0.4513(4)

Таблиця В20

Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі
 $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnSe}_4$

Атом	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$
Cu	0	1/2	1/4	1.2(5)
M	0	0	0	0.9(6)
Sn	0	0	1/2	1.1(3)
Se	0.2596(10)	0.2596(10)	0.630(2)	1.1(3)
M – Fe + Co				

Таблиця В21

Перша координаційна сфера атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnSe}_4$

Cu	4-Se1 2.428(11)
Fe	4-Se1 2.424(12)
Sn	4-Se1 2.549(11)
Se	4-Se1 3.94(2)

Таблиця В22

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{SnSe}_4$

Параметри комірки:	
$a, \text{\AA}$	5.6753(4)
$c, \text{\AA}$	11.314(2)
$V, \text{\AA}$	364.4(1)
F(000) електронів	541.6
Число атомів у комірни	16.0
Розрахована густина (г/см^3)	5.649(2)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	4
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	79.95 0.417
R_I	0.0482
R_p	0.2068
Фактор добротності	3.260
Фактор шкали	0.4220(3)

Таблиця В23

Положення атомів у комірни, теплові параметри атомів у структурі
 $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{SnSe}_4$

Атом	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$
Cu	0	1/2	1/4	1.1(5)
M	0	0	0	1.0(6)
Sn	0	0	1/2	1.0(3)
Se	0.2595(10)	0.2595(10)	0.6314(8)	1.1(3)
M – Fe + Co				

Таблиця В24

Перша координаційна сфера атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{SnSe}_4$

Cu	4-Se1 2.415(7)
Fe	4-Se1 2.437(7)
Sn	4-Se1 2.559(7)
Se	4-Se1 3.907(11)

Таблиця В25

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{SnSe}_4$

Параметри комірки:	
$a, \text{\AA}$	5.6751(5)
$c, \text{\AA}$	11.314(2)
$V, \text{\AA}$	364.4(1)
F(000) електронів	541.8
Число атомів у комірці	16.0
Розрахована густина (г/см^3)	5.653(2)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	4
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	79.95 0.417
R_I	0.0396
R_p	0.2046
Фактор добротності	2.950
Фактор шкали	0.4484(4)

Таблиця В26

Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі
 $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{SnSe}_4$

Атом	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$
Cu	0	1/2	1/4	1.1(5)
M	0	0	0	0.9(6)
Sn	0	0	1/2	1.1(3)
Se	0.2586(11)	0.2586(11)	0.6307(8)	1.1(3)
M – Fe + Co				

Таблиця В27

Перша координаційна сфера атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{SnSe}_4$

Cu	4-Se1 2.419(7)
Fe	4-Se1 2.438(8)
Sn	4-Se1 2.548(7)
Se	4-Se1 3.917(11)

Таблиця В28

Кристалічна структура $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$

Параметри комірки:	
$a, \text{\AA}$	5.6768(10)
$c, \text{\AA}$	11.320(3)
$V, \text{\AA}$	364.8(2)
F(000) електронів	542.0
Число атомів у комірці	16.0
Розрахована густина (г/см^3)	5.649(3)
Випромінювання і довжина хвилі	CuK 1.54185
Дифрактометр ДРОН 4-13	
Число атомних позицій	4
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	79.95 0.417
R_I	0.0472
R_p	0.2207
Фактор добротності	3.230
Фактор шкали	0.4681(6)

Таблиця В29

Положення атомів у комірці, теплові параметри атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$

Атом	x	y	z	$B_{\text{ізо}}$
Cu	0	1/2	1/4	1.1(5)
Co	0	0	0	1.0(7)
Sn	0	0	1/2	1.0(3)
Se	0.2612(12)	0.2612(12)	0.6306(10)	1.2(3)

Таблиця В30

Перша координаційна сфера атомів у структурі $\text{Cu}_2\text{CoSnSe}_4$

Cu	4-Se1 2.419(7)
Fe	4-Se1 2.438(8)
Sn	4-Se1 2.548(7)
Se	4-Se1 3.917(11)