



ГЛАДИШЕВСЬКИЙ Роман Євгенович — академік НАН України, завідувач кафедри неорганічної хімії хімічного факультету, проректор з наукової роботи Львівського національного університету імені Івана Франка

КРИСТАЛОХІМІЯ ДЛЯ СТВОРЕННЯ НОВІТНІХ ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Стенограма доповіді на засіданні Президії НАН України 12 травня 2021 року

У доповіді розглянуто історію створення Львівської наукової кристалохімічної школи. Наведено основні результати фундаментальних наукових досліджень, які проведені автором та успішно розвиваються на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка і стосуються вивчення системи взаємозв'язків «склад—структура—властивості» для цілеспрямованого синтезу нових сполук і розроблення матеріалів з унікальним комплексом хімічних та фізичних властивостей. Особливу увагу приділено співпраці між науковцями кафедри та вченими установ НАН України.

Шановний Анатолію Глібовичу!
Шановні учасники засідання!

Львівський національний університет імені Івана Франка цьогогоріч святкує 360 років від дати заснування. Дослідження в галузі хімії у Львівському університеті проводяться починаючи з XVIII ст., а кафедру неорганічної хімії в сучасному вигляді було засновано в 1895 р. Символічно, що в тому самому році було відкрито рентгенівське випромінювання, з використанням якого тісно пов'язана діяльність кафедри.

Значним поштовхом для розвитку кристалографії та кристалохімії в Україні стало створення в 1918 р. Української академії наук. Її перший президент, видатний учений Володимир Іванович Вернадський приділяв особливу увагу явищам ізоморфізму, поліморфізму, ізомерії, анізотропії, енантіоморфізму, симетрії та псевдосиметрії. Його ідеї випереджали час, попри те, що були сформульовані ще до остаточного формування атомної теорії.

1959 рік ми вважаємо роком заснування Львівської наукової кристалохімічної школи, об'єктами дослідження якої є передусім інтерметаліди. Засновниками школи були Євген Гладисhevський та Петро-Богдан Крип'якевич. Я маю честь очолювати школу з 2006 р. Паралельно в Україні розвивалися й інші

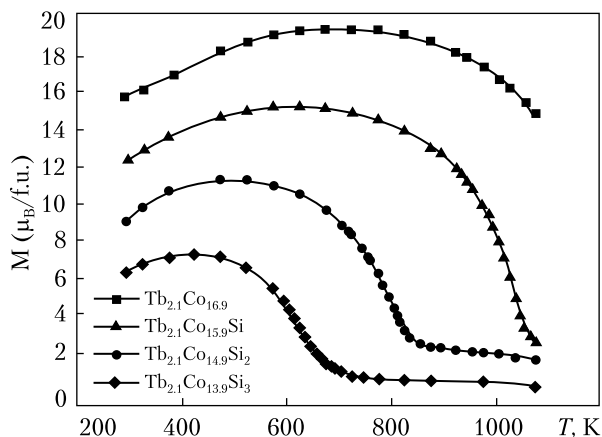


Рис. 1. Зміння температури магнітного впорядкування та магнітного моменту в межах твердого розчину Si в Tb_2Co_{17}

напрями кристалохімічних досліджень. Згадаймо Київську школу кристалохімії координаційних сполук, пов'язану з іменами Андрія Голуба, Костянтина Яцимірського, Віктора Скопенка.

Сьогодні кристалохімія — це наука, що вивчає залежність між хімічним складом, внутрішньою структурою та властивостями кристалічних речовин. Саме за таким алгоритмом ми й проводимо на кафедрі дослідження інтерметалідів.

Для нас інтерметалід — це більше, ніж сполука між металами, це також хімічна сполука між металами і неметалами, в якій проявляються металічний тип зв'язку і металічні властивості. Загалом ми вивчаємо взаємодію між 79 хімічними елементами періодичної системи.

Результати наших досліджень досить повно відображено в міжнародній базі даних неорганічних матеріалів Pauling File. Це найбільша у світі база даних для матеріалознавців, яка містить фазові діаграми (56 тис.), дані про кристалічні структури (380 тис.) і фізичні властивості (175 тис.) неорганічних кристалічних сполук. Над її наповненням працює міжнародна команда, а сама компанія розміщена у Львові, і я є її співзасновником.

Згідно зі статистикою наповнення цієї бази даних, найбільше публікацій у галузі кристалохімії неорганічних сполук мають вчені з на-

укових центрів Києва, Харкова, Львова, Луцька, Ужгорода. В Києві та Харкові пріоритет у галузі цих досліджень належить установам НАН України, тоді як на заході України — університетам.

Представникам Львівської кристалохімічної школи належить 20% світових досягнень у галузі кристалохімії інтерметалічних сполук. Такі дослідження проводять також вчені наукових центрів Європи, США, Китаю.

Свій авторитет Львівська кристалохімічна школа здобула завдяки ключовим відкриттям. Тут вперше було синтезовано $CeAl_2Ga_2$, $ZrNiAl$ — структурні прототипи тисяч інших сполук; $Nd_2Fe_{14}B$ — найпотужніший постійний магніт; $CeCu_2Si_2$ — сполуку, яка вперше показала співіснування магнетизму і надпровідності; $Gd_5Si_2Ge_2$ — матеріал рефрижератора завтрашнього дня.

Відомими є також відкриті представниками Львівської школи фундаментальні кристалохімічні закономірності. Розроблену систематику структурних типів за координаційним числом внесено в Міжнародний історичний атлас кристалографії.

Ми шануємо традиції і дбаємо про подальший розвиток школи. За час її існування на кафедрі було підготовлено 165 кандидатів і 29 докторів наук. Комплексність та міждисциплінарність наукових досліджень забезпечують гармонійний розвиток трьох основних складових кристалохімії: склад—структура—властивості.

Коротко зупинюся на окремих результатах, які стосуються сполук для отримання функціональних матеріалів. Почну з розроблення постійних магнітів. Найпоширенішими сьогодні є магніти на основі сполук $SmCo_5$ та $Nd_2Fe_{14}B$. Синтезувати в чистому вигляді сполуку $SmCo_5$ чи її похідні складу 2:17 доволі складно, але через елементні заміщення нам вдалося стабілізувати фазу. Наприклад, у межах твердого розчину Si в Tb_2Co_{17} значення температури магнітного впорядкування та магнітного моменту змінюються майже вдвічі, що зумовлено структурними переходами впорядкування-неупорядкування (рис. 1).

Інший шлях оптимізації магнітних параметрів полягає у керуванні мікроструктурою сплаву. Ефективним інструментом тут є процес гідрування-дегідрування. Так, нам вдалося отримати магнітні наночастинки, що привело до збільшення коерцитивності похідної сполуки SmCo_5 , тобто енергії магніту, що відображається у збільшенні площі петлі гістерезису.

Промисловість вимагає від науковців створення речовин з каталітичними властивостями. Розглянемо важливий процес гідрування ацетилену до етилену з подальшим виробництвом поліетилену. Потенційні каталізatori процесу містять Pd. Наша ідея полягає в тому, щоб заміщати його Ga в комбінації з іншим *p*-елементом. Серед низки сполук систем Ga–M–T ми шукали такі, які проявляють у процесі гідрування ацетилену до етилену високі селективність, активність і стабільність.

При оптимізації складу виходили з можливості утворення твердого розчину. Найбільш перспективними з нашої точки зору виявилися сполуки змінного складу в системі Ga–Sn–Pd. Отримання полікристалічних однофазних зразків потребує оптимізації методів синтезу та режиму термічної обробки.

Ці сплави показують добру конверсію та селективність, а їхня активність суттєво залежить від співвідношення *p*-елементів. Експериментальні й теоретичні дослідження електронної структури дали нам змогу встановити оптимальний склад сполуки для забезпечення високої активності. За селективністю синтезований нами зразок перевершує відомі технічні аналоги (рис. 2).

Збільшення споживання енергії, вичерпність природних ресурсів ставлять на порядок денний проблему пошуку альтернативних джерел енергії. Одним зі шляхів розв'язання цієї проблеми можуть бути метал-гідридні системи. Системи за участю *f*-, *d*- і *p*-елементів є перспективними сорбентами водню. Гідрування $\text{Dy}_2\text{Ni}_2\text{In}$ показало, що легування Al істотно пришвидшує цей процес. Поступове заміщення Ga на Al в $\text{Dy}_2\text{Ni}_2\text{Ga}$ веде до збільшення швидкості гідрування та підвищення вмісту водню. Алюмініди є винятково активними

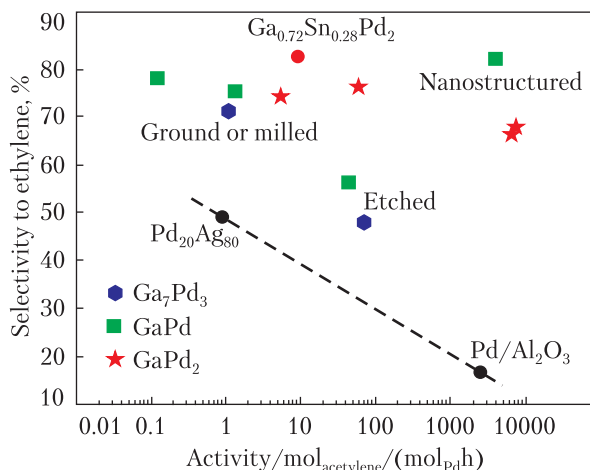


Рис. 2. Селективність каталізатора $\text{Ga}_{0.72}\text{Sn}_{0.28}\text{Pd}_2$ до етилену як функція швидкості гідрування порівняно з технічними аналогами

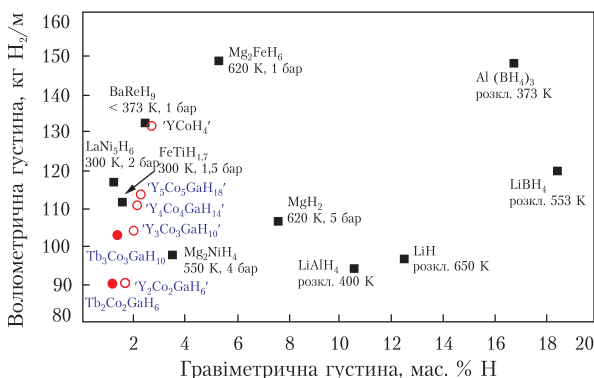
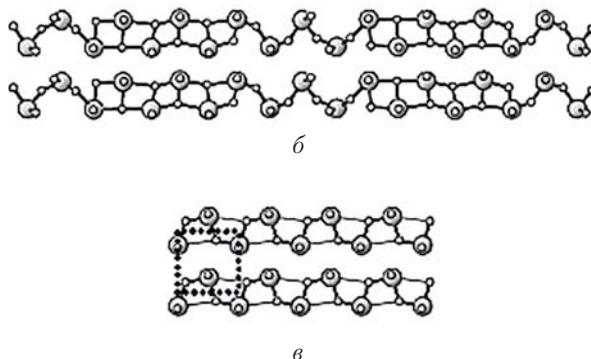
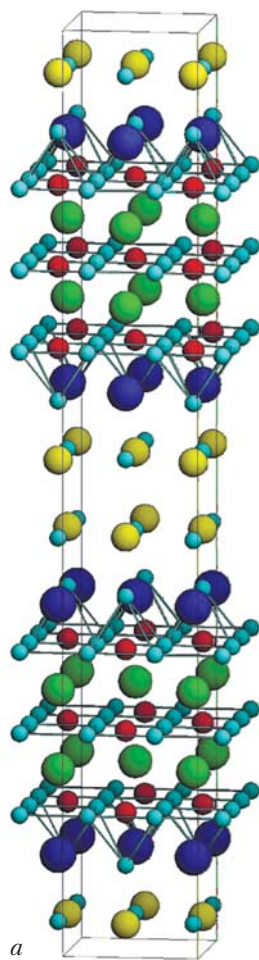


Рис. 3. Порівняння волюметричної і гравіметричної ємності синтезованих сорбентів водню з технічними аналогами

гетерами водню вже за кімнатної температури і тиску, значно нижчого за атмосферний.

Структурний тип W_2CoV_2 належить до гомологічної серії структур, заснованих на фрагментах більш простих типів ТПі та YAlGe . Відтак, ми звернули нашу увагу на сполуки системи Tb–Co–Ga і з'ясували, що для зазначеної структурної серії саме у фрагментах типу ТПі міститься основна кількість атомів водню. Суттєве вдосконалення полягає в заміні Tb на набагато легший Y, з яким структурна серія простягається аж до складу YCo. Ми перед-

Рис. 4. Ідеальна структура (а) надпровідника типу Ві-2223 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, $T_c = 110$ К); структурна модуляція в реальній структурі купрату $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8,22}$ (б) ($T_c = 90$ К; показано проєкцію двох ланцюгів шару BiO); структура купрату $\text{Bi}_{1,56}\text{Pb}_{0,44}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, отримана заміною частини атомів Ві на атоми Рб (в)



бачаємо, що за своїми параметрами такий матеріал перевершуватиме технічні аналоги (рис. 3).

Потреба в екологічно безпечних джерелах енергії підтримує інтерес до вивчення термоелектричних матеріалів — сполук, здатних перетворювати тепло на електрику чи навпаки. Наприклад, легування напівпровідника *n*-типу ZrNiSn акцепторною домішкою (Dy) веде до впорядкування кристалічної структури, зміни типу провідності з електронної на діркову і виникнення нової системи ковалентних зв'язків. Виведені критерії розчинності атомів рідкісноземельних металів у сполуці ZrNiSn сприяють цілеспрямованому пошуку матеріалів з оптимальними термоелектричними властивостями. Низку термоелектричних матеріалів, відкритих на кафедрі, захищено патентами України.

Надпровідники — це один клас матеріалів, важливий для розвитку енергоощадних технологій. У 1986 р. стався справжній прорив з відкриттям надпровідності в складних купратах за температури 90 К, тобто вищої за температуру кипіння азоту. Можна досягти навіть

і вищих температур, прикладаючи зовнішній тиск. Мрія синтезувати сполуку, яка проводить електричний струм без опору за температури навколишнього середовища, вже не є утопічною. Зокрема, заміна гідростатичного тиску внутрішнім хімічним тиском відкриває цікаві перспективи. Ще 25 років тому під моїм керівництвом було створено стрічки зі срібною оболонкою з волокнами надпровідної кераміки з високим значенням густини струму.

Базові структури надпровідних купратів виявилися напрочуд простими, ми розглядаємо їх як комбінацію чотирьох видів шарів. Шари можна поєднувати в різних пропорціях та складати за чітко визначеними правилами. На рис. 4а показано ідеальну структуру надпровідника Ві-2223. Кожен з основних шарів має квадратну сітку, завдяки чому ідеальні структури мають тетрагональну симетрію і одну з трьох можливих просторових груп ($P4/mmm$, $P4/nmm$, $I4/mmm$).

Принципи прості, але, як це часто буває, реальність виявляється складнішою. Проєкція двох ланцюгів шару BiO структури купрату Ві-2212 (рис. 4б) демонструє структурну модуляцію, спричинену додатковими атомами кисню. Зображення з електронного мікроскопа з високою роздільною здатністю підтверджують таку структурну модуляцію — хвилеподібну деформацію шарів атомів. Проте заміщення частини тривалентних атомів Ві дивалентними атомами Рб можна зменшити кількість кисню і отримати структуру з вищою симетрією та полішеними властивостями (рис. 4в).

Актуальною залишається також проблема ефективного та надійного збереження інформації. Вирішення її можливе через створення «розумних» (smart) матеріалів, особливості яких полягали б у наявності тих чи інших квантових ефектів з макроскопічними проявами. Їхньою основою можуть бути скірміони — топологічно стабільні вихрові об'єкти із закрученими спіновими конфігураціями, які існують у магнітах з хіральною кристалічною структурою. Ми синтезуємо сполуки, що кристалізуються в типі β -Mn чи його похідних, зокрема в системі Cr–Ni–Si. Отримання матеріалу з необхідними параметрами стало можливим у результаті часткової заміни атомів Cr та Ni атомами інших d -елементів, а саме, введення в систему атомів Fe сприяє збільшенню парамагнітної температури Кюрі та ефективного магнітного моменту.

Іншими важливими класами квантових матеріалів є топологічні ізолятори та напівметали, вже згадані надпровідні матеріали, середовища інших квазічастинок. Магнітну поведінку зразка $Du_{0,9}Ho_{0,1}Cu_5Sn$, з критичною температурою близько 0 K, можна описати квантовим фазовим переходом. Модульована композитна структура системи Ca–Sr–Cu–O є кандидатом у топологічні ізолятори.

Сьогодні вже недостатньо статичного опису структури, ми часто представляємо її як модульовану чи композитну, переходячи до надпростору. Цьому також сприяє розвиток інструментарію. Ми вже не обмежені виключно квантово-хімічними розрахунками для з'ясування природи хімічного зв'язку в речовині, оскільки прецизійні експериментальні дифракційні дані дозволяють візуалізувати розподіл електронної густини. Для цього ми користуємося авторським програмним забезпеченням. За допомогою мультипольної моделі виокремлюємо внесок електронів внутрішніх рівнів, а також валентних електронів у сферичній і деформаційній складових. Прикладом є структура сполуки $CaAl_2Si_2$.

Такий підхід дозволяє визначити реальний заряд іонів і оцінити іонно-ковалентну частку в хімічному зв'язку, зокрема в інтерметалідах.

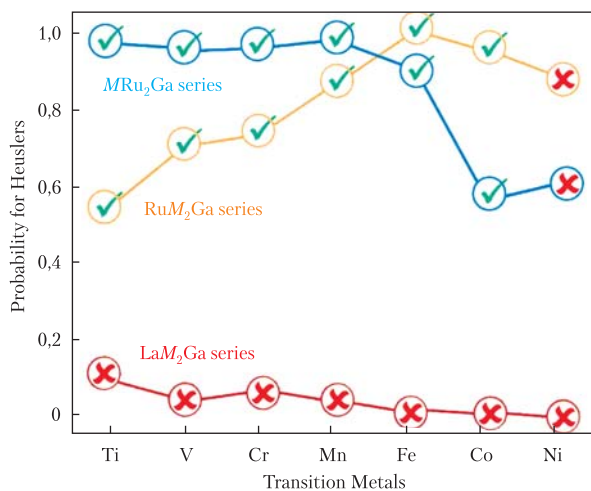


Рис. 5. Кількісна оцінка ймовірності утворення фази Гейслера, отримана за допомогою машинного навчання. Джерело: Oliynyk A.O., Antono E., Sparks T.D., Ghadbeigi L., Gaultois M.W., Meredig B., Mar A. *Chem. Mater.* 2016. **28**(20): 7324–7331

Результат демонструє додаткову електронну густину на атомах Si ($Ca^{1+}Al^{0,25+}_2Si^{0,75-}_2$).

Навіть після 100 років інтенсивних досліджень лише незначну частину всіх потенційних хімічних сполук було вивчено чи навіть синтезовано. Машини та штучний інтелект можуть знайти закономірності та взаємозв'язки, неочевидні для експериментатора, і проаналізувати величезні обсяги даних, накопичені роками. Проєкт Pauling File розпочато з метою забезпечення доступу до великої кількості критично оцінених експериментальних даних, даючи тим самим цілісний погляд на неорганічні речовини. Простий підхід до аналізу даних полягає в підготовці спеціальних карт, виборі відповідних координат, які розділяють різні результати на окремі області.

Ще у 2007 р. ми здійснили картографування бінарних інтерметалічних сполук з метою пошуку критеріїв-дескрипторів реалізації заданої кристалічної структури.

Сьогодні машинне навчання пропонує набагато більше можливостей. Я проілюструю це дослідженням, проведеним канадсько-американсько-британською командою (рис. 5). Воно стосується фаз Гейслера, які є важливи-

ми напівпровідниками, магнетокалориками. Проведено пошук нових комбінацій елементів (40 тис. варіантів), які дають змогу зреалізувати цей тип структури. Як джерело даних використано Pauling File, а як вхідні дані для машинного навчання – 22 дескриптори різної ваги, передусім електронні та розмірні фактори. Кінцевим результатом була кількісна оцінка ймовірності утворення фази Гейслера.

За авторством співробітників кафедри опубліковано понад 50 монографій та довідників, в яких відображено результати власних експериментальних досліджень, а також систематизовано відомі на той час дані. Опубліковано понад 5 тис. статей, зокрема 1,5 тис. – за останні 15 років, з них 500 у журналах з імпаکت-фактором.

Львівський університет у тісній співпраці з установами НАН України організовує наукові форуми різного рівня. З 1971 р. у Львові традиційно проходить міжнародна конференція з кристалохімії інтерметалічних сполук. До участі в ній зазвичай зголошуються близько двох сотень фахівців з усього світу.

За останні роки у Львові двічі відбувалися виїзні сесії наукових рад НАН України за тематикою «Альтернативна хімічна енергетика» та «Сучасні проблеми хімії неорганічних речовин і матеріалів цивільного і подвійного призначення». Проведення XVII Української конференції з неорганічної хімії було приурочено до 90-річчя заснування Національної академії наук України.

Питанням вивчення хімії у школах та закладах вищої освіти присвячено щорічну Науково-методичну конференцію «Сучасні тенденції навчання хімії». Крім традиційних питань, значну увагу на ній приділяють взаємній інтеграції науки і освіти.

Школа молодих науковців «Дифракційні методи» має на меті підготовку висококваліфі-

кованих кадрів. Серед її учасників – студенти, аспіранти, молоді вчені із закладів вищої освіти та академічних інститутів, яким читають лекції відомі науковці України, а також закордонні вчені з Бельгії, Німеччини, Польщі, США, Чехії.

Всеукраїнський конкурс юних дослідників «Кристали» імені Євгена Гладішевського, заснований у 2010 р., сприяє популяризації кристалохімії серед майбутніх дослідників. Інтелектуальне змагання серед школярів щороку збирає до 5 тис. учнів 1–11 класів з усієї України.

Зазначу, що кожен шостий випускник кафедри стає кандидатом наук, а кожен шостий кандидат наук – доктором наук. З 2006 р. працює 5 випускників і постдоків з провідних наукових центрів світу. З нами співпрацюють науковці найвідоміших кристалохімічних центрів світу. Освітньо-науковій програмі підготовки доктора філософії за спеціальністю «хімія» у Львівському університеті присвоєно зразковий рівень акредитації. Маємо міжнародний грант для запрошення закордонних лекторів, видатних вчених, у тому числі лауреатів Нобелівської премії.

На кафедрі відкрито Центр колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук» з унікальним сучасним обладнанням.

На завершення хочу зазначити, що ми високо цінуємо довготривалу співпрацю з нашими партнерами з установ Національної академії наук України і сподіваємося на її розширення в напрямі підготовки кадрів та впровадження фундаментальних результатів.

Дякую за увагу!

За матеріалами засідання підготувала О.О. Мележик

Roman E. Gladyshevskii

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1320-155X>

Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine

CRYSTAL CHEMISTRY AS A TOOL FOR THE CREATION OF NOVEL INTERMETALLIC MATERIALS

Transcript of the report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, May 12, 2021

The report considers the history of Lviv Scientific School on Crystal Chemistry at the Ivan Franko National University of Lviv. Some of the main results of the research carried out by the author at the Department of Inorganic Chemistry and elsewhere, focusing on relationships “composition—structure—properties”, are presented, illustrating the usefulness of a crystal chemical approach for a targeted synthesis of new compounds and development of materials with particular chemical and physical properties. The importance of cooperation with institutes of the NAS of Ukraine is emphasized.

Keywords: crystal chemistry, intermetallics, Pauling File.