

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Полевик Алексей Олегович

**Сложные сульфиды меди со структурой колюзита и оуэнсита как
перспективные термоэлектрические материалы**

Специальность 1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2026

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель –

Шевельков Андрей Владимирович

доктор химических наук, член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты:

Еремин Николай Николаевич

доктор химических наук, член-корреспондент РАН, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова геологический факультет, заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии
Лазорьяк Богдан Иосипович

доктор химических наук, профессор, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов

Глушков Владимир Витальевич

доктор физико-математических наук, доцент, Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» заместитель директора по научной работе

Защита диссертации состоится «29» сентября 2026 г. в 17:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.08 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, ауд. 446.

E-mail: klimashinaes@my.msu.ru (Климашина Е.С., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.08).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций Научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/4010/>

Автореферат разослан _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного

совета МГУ.014.08, кандидат _____ Е.С. Климашина
химических наук

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Актуальной задачей является повышение энергоэффективности тепловых машин, а также поиск альтернативных источников энергии. Одним из способов решения данной проблемы является внедрение устройств на основе термоэлектрических материалов, которые способны преобразовывать тепловую энергию в электрическую [1]. В настоящее время эти устройства построены на основе теллуридов висмута и свинца, содержащих в своём составе дорогие и токсичные элементы, поэтому активно ведётся поиск соединений, состоящих из распространенных в природе элементов, обладающих низкой токсичностью и стоимостью [2]. Одним из классов таких соединений являются синтетические аналоги медь-сульфидных минералов, многие из которых показали термоэлектрическую эффективность, характеризуемую безразмерным коэффициентом термоэлектрической добротности ZT , на уровне традиционных термоэлектрических теллуридов свинца и висмута, многие годы применяемые в разных устройствах [3].

Несмотря на то, что простые сульфиды и селениды меди являются высокоэффективными термоэлектриками с показателями добротности $ZT_{\max} = 1.5$ при $T = 1000$ К для Cu_{2-x}Se и $ZT_{\max} = 1.7$ при $T = 1000$ К для $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ [4], материалы на их основе не могут найти широкое применение из-за высокой деградации при использовании. Дело в том, что такие высокие значения термоэлектрической добротности достигаются благодаря работе этих соединений в модели фононное стекло-электронный кристалл – транспортные свойства связаны в первую очередь с жёстким анионным каркасом, а низкая теплопроводность даже при высоких температурах сохраняется за счёт сильной подвижности ионов меди. Однако высокая подвижность вызывает необратимую диффузию ионов меди в процессе использования, что приводит к быстрому разрушению устройств на их основе [5].

Сложные халькогениды меди оказались более перспективными с точки зрения дальнейшего практического применения, поскольку миграция ионов меди в них существенно заторможена атомами других металлов в кристаллической решётке. Кроме того, разнообразие металлов в кристаллической структуре

расширяет возможности для варьирования катионного состава с целью оптимизации термоэлектрических свойств [6–8]. Наибольшую эффективность показывают соединения с низкой теплопроводностью, поскольку недостатки, связанные с неоптимальной концентрацией носителей заряда, обычно удается решить путем замещений. Так, например, тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в незамещенном виде не проявляет высоких значений ZT ввиду высокой концентрации носителей заряда, понижающей коэффициент Зеебека [7]. Однако понижение концентрации носителей заряда в тетраэдрите путём замещения меди на другие переходные металлы позволяет увеличить значения добротности вплоть до $ZT_{\text{max}} = 0.95$ при 720 К для $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $ZT = 1.13$ при $T = 575$ К для $\text{Cu}_{11}\text{Mn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [9,10].

Синтетические аналоги на основе минерала колюзита $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$) наиболее активно изучаются в последние годы. Даже незамещенные колюзиты обладают коэффициентом термоэлектрической добротности на уровне 0.6-0.8 при $T = 700$ К, что делает их перспективными с точки зрения дальнейшей оптимизации термоэлектрических свойств [11].

Синтетические аналоги на основе минерала оуэнсита ранее не изучались с точки зрения термоэлектрических свойств. Тем не менее, данные об электропроводности оуэнситов указывают, что четверной синтетический аналог формулы $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ является полупроводником [12]. В кристаллической структуре оуэнситов можно выделить электропроводящий каркас из тетраэдров $(\text{Cu}/\text{Fe})\text{S}_4$ и октаэдров FeS_6 , а также относительно свободно расположенные атомы бария, которые могут стать центрами рассеяния тепла. Термоэлектрические измерения проводились для родственного оуэнситу соединения Co_9S_8 , структура которого отличается от структуры оуэнсита тем, что вместо атомов бария располагаются дополнительные октаэдры CoS_6 . Такое соединение является металлическим проводником с максимальным $ZT = 0.015$ при $T = 300$ К [13]. Понижение решеточной теплопроводности за счёт замещения атомов кобальта более тяжелыми атомами бария, а также увеличение фактора мощности за счёт перехода к полупроводниковому типу проводимости позволяет спрогнозировать значительно более высокие ожидаемые значения термоэлектрической добротности для соединений на основе оуэнсита.

Целью данной работы является выявление закономерностей между составом, кристаллической и электронной структурой и термоэлектрическими свойствами железосодержащих синтетических аналогов минералов колюзита и оуэнсита.

Для достижения цели исследования поставлены следующие **задачи**:

1. Разработка методики синтеза поликристаллических и монокристаллических синтетических аналогов минералов колюзита и оуэнсита, содержащих железо, определение областей существования твёрдых растворов.
2. Установление особенностей локальной и протяженной кристаллической структуры, а также определение особенностей электронного переноса в полученных соединениях.
3. Определение термоэлектрических свойств соединений в широком диапазоне температур и выявление их взаимосвязи с локальной и протяженной кристаллической и электронной структурой.

В работе в качестве методов синтеза и исследования были использованы:

- Синтез поликристаллических образцов методами высокотемпературного ампульного синтеза, механоактивации и искрового плазменного спекания
- синтез монокристаллов методом химической транспортной реакции
- рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы
- сканирующая электронная микроскопия и локальный рентгеноспектральный анализ
- мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- измерения магнитных свойств в широком диапазоне температур
- измерения термоэлектрических свойств (удельной электропроводности, коэффициента Зеебека и теплопроводности) и теплоемкости

Научная новизна работы

В работе впервые получены и охарактеризованы соединения на основе минерала колюзита общей формулы $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) и минерала оуэнсита общей формулы $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$. Методами рентгеновской дифракции определены границы областей гомогенности твердых растворов и установлены особенности протяженной кристаллической структуры. Методами мессбауэровской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выявлены характер зарядовых состояний атомов и особенности электронного переноса между ними. Для оуэнситов и колюзитов с ванадием и танталом установлены особенности магнитного поведения на основании температурных зависимостей намагниченности. Для соединений на основе колюзита определены термоэлектрические свойства в среднетемпературной области ($T = 300 \div 700 \text{ K}$), для соединений на основе оуэнсита – в низкотемпературной ($T = 77 \div 323 \text{ K}$). На основании полученных данных установлены закономерности между составом, строением и термоэлектрическими свойствами таких соединений.

Практическая и теоретическая значимость работы

Полученные данные позволят в дальнейшем разработать экологически чистые материалы для генерации тока, что найдёт применение в сфере энергосбережения в различных промышленных областях, в частности, в области автомобилестроения. Результаты уточнения кристаллических структур включены в международные базы данных CCDC и ICSD.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (гранты 22-13-00006 и 25-13-00005) и Министерства науки и высшего образования РФ (грант 075-15-2021-1353 и госзадание АААА-А21-121011590082-2). Часть работы выполнена на установке для искрового плазменного спекания Labox-625 (SinterLand, Япония), приобретенной в рамках Программы Развития Московского Университета.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработанные методики синтеза позволяют получить ряды твердых растворов на основе сложных сульфидов со структурой колюзита $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) и оуэнсита $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ и установить их области гомогенности.

2. Особенностью кристаллических структур колюзитов является замещение Cu на Fe только в одной позиции, причем в системах с Nb и Ta возникает дефицит этих элементов, связанный с особым механизмом зарядовой компенсации. Электронный обмен, вовлекающий Fe, происходит с участием атомов Cu.
3. Выявленная взаимосвязь между составом, структурой и термоэлектрическими свойствами колюзитов позволяет установить роль зарядового состояния Fe и разупорядочений в кристаллической структуре на термоэлектрические свойства.
4. Низкая теплопроводность оуэнситов обусловлена взаимодействием между ионными фрагментами Ba_6S и ковалентным каркасом, в котором с ростом содержания атомов Fe увеличивается степень взаимодействия.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием широкого спектра современных физико-химических методов анализа, включая рентгеновскую дифракцию, в том числе с применением синхротронного излучения, сканирующую электронную микроскопию, рентгеноспектральный микроанализ, мессбауэровскую и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, измерение транспортных свойств, надежных средств и методик проведения исследований, а также воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных в работе при изучении физико-химических свойств объектов исследования – твердых растворов на основе колюзита $Cu_{26-x}Fe_xA_2Sn_6S_{32}$ ($A = V, Nb, Ta$) и оуэнсита $Ba_6Cu_{25-x}Fe_xS_{27}$. Результаты, полученные в ходе научно-квалификационной работы, были представлены в докладах на российских и международных конференциях.

Публикации и апробация работы

Результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности и отрасли наук. Материалы настоящей работы были представлены в устных и стендовых докладах на 11 конференциях.

Личный вклад автора

В основу диссертационной работы положены результаты научных исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном

участии во время обучения в очной аспирантуре на кафедре неорганической химии в период 2022 – 2026 гг. Личный вклад автора состоял в постановке задач, анализе и систематизации литературных данных, подготовке, планировании и проведении экспериментальной работы, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций по теме диссертационной работы и представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях. Во всех опубликованных работах вклад автора был определяющим.

Часть инструментальных исследований была выполнена к.х.н. Верченко В.Ю. и доктором Raivo Stern (измерение теплоемкости, измерение магнитных свойств) в National Institute for Chemical Physics and Biophysics (Таллинн, Эстония); к.х.н. Кульчу А.Н. (проведение локального рентгеноспектрального анализа) на кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; д.ф.-м.н. Пресняковым И.А. и к.х.н. Соболевым А.В. (исследование методом мессбауэровской спектроскопии) на кафедре радиохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; д.ф.-м.н. Тетериным Ю.А., к.ф.-м.н. Маслаковым К.И. (исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) в НИЦ Курчатовский институт; д.х.н. Лысенко К.А. (проведение дифракционного эксперимента на монокристаллах) на кафедре физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; д.ф.-м.н. Кульбачинским В.А. и к.ф.-м.н. Кытиным В.Г. (проведение термоэлектрических измерений) на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; к.ф.-м.н. Богачем А.В. (измерение термоэлектрических свойств) в институте общей физики им. А.М. Прохорова; к.х.н. Ефимовым Н.Н. (измерение магнитных свойств) в институте неорганической химии им. Н.С. Курнакова; доктором Guilmeau E. (измерение термоэлектрических свойств) в Laboratoire CRISMAT (Каен, Франция). Автор принимал непосредственное участие в обработке, анализе и интерпретации полученных данных.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, включающие заключение), выводов, списка цитируемой литературы и приложений, изложена

на 136 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка и 26 таблиц. Список литературы включает 129 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулированы цель и задачи, перечислены использованные методы исследования, показаны научная новизна работы и ее теоретическая и практическая значимость, степень достоверности и апробация результатов.

Обзор литературы состоит из пяти частей. В первой части обсуждены основы термоэлектрического эффекта, во второй части рассмотрены традиционные термоэлектрические материалы на основе теллуридов висмута и свинца, скуттерудитов. В третьей части описаны основные взаимосвязи между составом, структурой и термоэлектрическими свойствами различных семейств синтетических аналогов медь-сульфидных минералов. В четвертой части подробно рассмотрены синтетические незамещенные колюзиты и твердые растворы на их основе, описаны методики синтеза колюзитов, особенности их кристаллической и электронной структур и термоэлектрические свойства. В пятой части описаны синтетические аналоги минерала оуэнсита, их кристаллическое строение, магнитные и транспортные свойства. В завершении обзора литературы сформулирована постановка задачи, в которой обоснован выбор объектов исследования и сформулированы задачи для реализации поставленной цели работы.

В экспериментальной части приведен перечень использованных в работе исходных веществ и реагентов, подробно описаны методики синтеза поли- и монокристаллических образцов и экспериментальные методы их исследования.

Твёрдые растворы со структурой колюзита получали, используя методику высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ с двумя последовательными отжигами. В качестве второй стадии синтеза колюзитов с ниобием применялась методика искрового плазменного спекания (ИПС). Твёрдые растворы со структурой оуэнсита получали, также используя методику высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ, BaS и CuFeS_2 с предварительной карбонизацией ампул. Монокристаллы колюзитов и оуэнситов

получали методом химической транспортной реакции с I_2 в качестве транспортного агента из поликристаллических образцов.

Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом дифрактометре Huber G670 ($Cu\ K_\alpha$ излучение, Ge монохроматор, $\lambda = 1.540598\ \text{\AA}$) Для порошков колюзитов также был проведен рентгенофазовый анализ высокого разрешения на линии синхротронного излучения ID22 ESRF (Гренобль) (Ge монохроматор, $\lambda = 0.35422\ \text{\AA}$). Для проведения рентгенофазового анализа, расчета параметра элементарных ячеек и уточнения кристаллических структур методом Ритвельда использовали стандартный пакет программ STOE WinXPOW и Jana2006 [14].

Уточнение структуры монокристаллов колюзитов с танталом и ниобием составов $Cu_{26-x}Fe_xTa_2Sn_6S_{32}$ ($x = 0, 2, 3, 4$) и $Cu_{23}Fe_3Nb_2Sn_6S_{32}$, а также оуэнситов составов $Ba_6Cu_{25-x}Fe_xS_{27}$ ($x = 9.8 - 25$) проводили по данным рентгеновской дифракции, полученным на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Bruker D8 QUEST (50 кВ, 1.5 мА, MoK_α излучение, двухкоординатный детектор PHOTON II). Коррекция поглощения проводилась с помощью процедуры мультисканирования, реализованной в SADABS (версия 2016/2). Решение и уточнение кристаллической структуры проводилось с использованием пакета SHELX-2018 [15].

Для определения элементного состава использовали сканирующий электронный микроскоп JSM JEOL 6490-LV, оснащённый приставкой INCA x-Sight.

Мёссбауэровские спектры колюзитов на ядрах ^{57}Fe были записаны в диапазоне температур $10 \div 298\ K$, ^{119}Sn мёссбауэровские спектры колюзитов и ^{57}Fe спектры оуэнситов были зарегистрированы при температуре $298\ K$ на спектрометре MS-1104Em (геометрия на пропускание, источники излучения – $^{57}Co(Rh)$ и $Ca^{119m}SnO_3$). Обработку и анализ полученных спектров проводили в программе SpectrRelax [16].

Измерение термоэлектрических свойств колюзитов проводили в диапазоне температур $300 \div 700\ K$ с помощью стандартной системы для измерения физических свойств ULVAC ZEM-3 четырёхконтактным и дифференциальным методом соответственно. Температуропроводность была измерена методом лазерной вспышки на установке LFA-457. Измерение термоэлектрических

свойств оуэнситов проводили с помощью стандартного четырехконтактного метода в интервале температур $77 \div 323$ К.

Измерение магнитной восприимчивости колюзитов и оуэнситов проводили с помощью вибрационного магнетометра (Quantum Design) в диапазоне температур $1.8 \div 380$ К при магнитном поле 0.1 Тл.

Обсуждение результатов посвящено представлению и обсуждению полученных результатов.

Твердые растворы на основе колюзита $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)

Результаты рентгенофазового анализа твердых растворов на основе колюзита показали, что предел замещения меди на железо находится в диапазоне составов $x = 4.2 - 4.5$ в случае ванадия и $x = 3.5 - 4.0$ в случае ниобия и тантала. При этом параметр элементарной ячейки фазы колюзита в образцах увеличивается во всем диапазоне составов в пределах области гомогенности. Применение многостадийного высокотемпературного ампульного синтеза не позволяет получить однофазные железо-замещенные колюзиты с ниобием, поэтому для дополнительной гомогенизации был применен метод искрового плазменного спекания, позволивший получить однофазные образцы с содержанием железа $x = 0 \div 3.5$. Параметр элементарной ячейки колюзитов в этой серии линейно уменьшается с ростом содержания железа.

Особенности кристаллической структуры в колюзитах с ванадием

Анализ особенностей кристаллической структуры позволил установить, что правильная структура колюзита реализуется только для составов с $x \geq 2$. На рисунке 1 представлена модель кристаллической структуры соединения $\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. Соединение кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $P\bar{4}3n$). В его структуре тетраэдры CuS_4 и SnS_4 , связанные через вершины, образуют сфалеритоподобный каркас. Дополнительно в центре и вершинах элементарной ячейки располагаются атомы ванадия в тетраэдрическом окружении атомов серы, при этом эти тетраэдры связаны с другими через ребра. Во второй координационной сфере по отношению к атомам ванадия расположен октаэдр из атомов Cu_3 . В результате независимого уточнения заселенностей всех элементов было установлено, что в соединениях $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 2, 3, 4$)

железо всегда замещает медь только в позиции 6d, при этом антисайтные эффекты не наблюдаются.

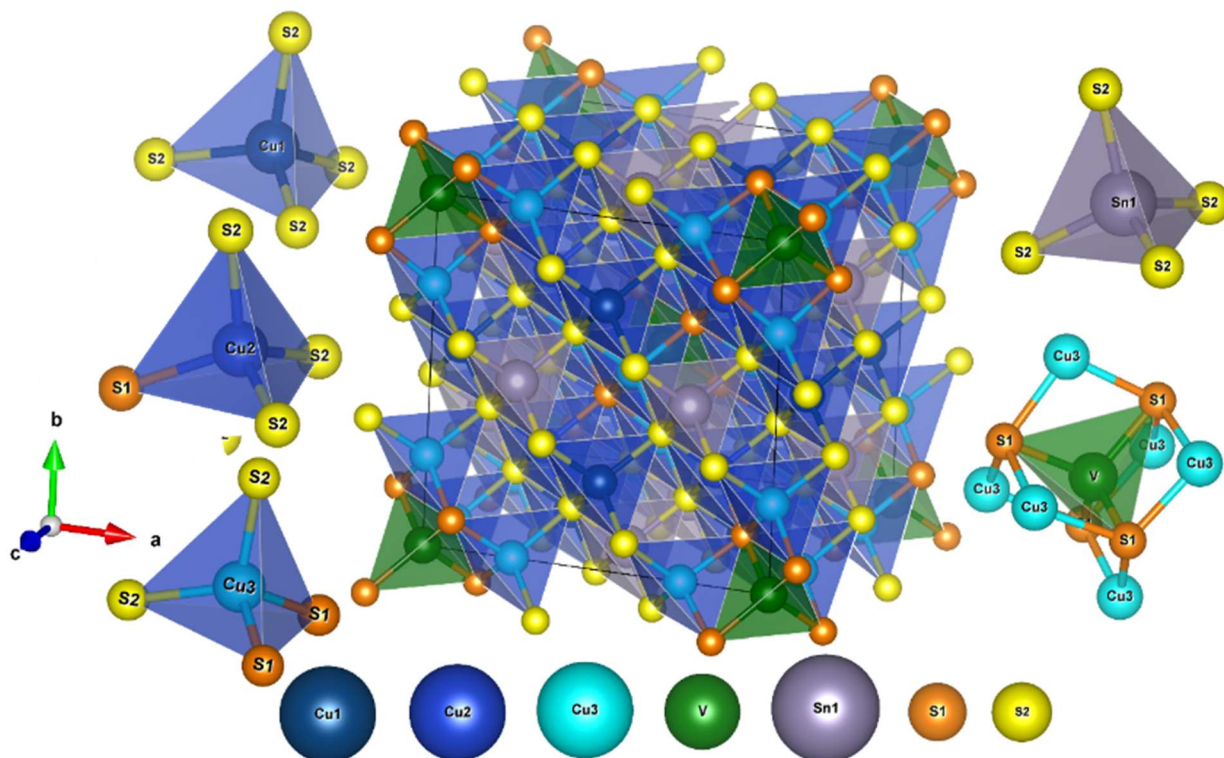


Рисунок 1. Кристаллическая структура колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 2, 3, 4$)

Уточнение структуры соединения $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ привело к обнаружению атомов олова в позиции V1. По результатам уточнения заселенностей в позиции 2a присутствует 80% атомов ванадия и 20% атомов олова, что приводит к увеличению расстояний до атомов серы в первой координационной сфере с 2.25 Å в соединении $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ до 2.34 Å в $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. Кроме того, анализ разностных карт Фурье показал, что атомы олова частично выходят из позиции 6c в 24-кратную позицию в количестве 29%.

По данным профильного анализа дифрактограммы незамещенного колюзита, полученной на синхротронном источнике излучения, были обнаружены три фазы – фаза колюзита ($P\bar{4}3n$), кубическая фаза ($F\bar{4}3m$) и минорная примесь ковеллина CuS ($P6_3/mmc$). В результате уточнения кристаллической структуры было установлено, что в фазе

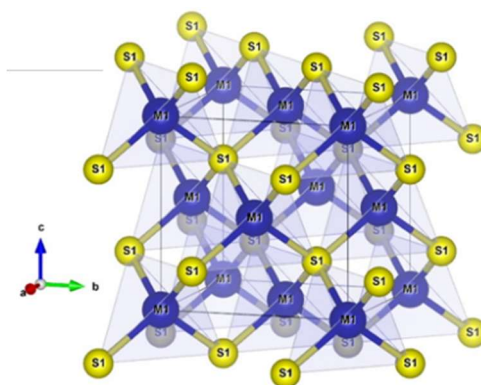


Рисунок 2. Кристаллическая структура кубической фазы, содержанием 20.9%, общий вид, синим отмечены позиции, в которых смешаны медь, ванадий и олово

колюзита позиция ванадия заселена на 97.5(2)%, а структура кубической фазы отвечает дефектной сфалеритной структуре (рис. 2), в которой в позиции атома металла смешиваются медь, олово и ванадий в соотношении, близком в соотношении этих металлов в колюзите. На это указывает отсутствие фазового контраста по данным сканирующей электронной микроскопии.

Особенности кристаллической структуры в колюзитах с танталом и ниобием

Уточнение кристаллической структуры в соединениях на основе колюзита с танталом $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ проводили как для поликристаллических образцов (номинальные составы с $x = 1, 2, 3, 4$), так и для монокристаллов ($x = 0, 2, 3, 4$). Из рентгеноструктурного анализа следует, что во всех случаях сохраняется нормальная структура колюзита. Аналогично серии колюзитов с ванадием железо замещает медь только в позиции 6d. При этом во всех образцах наблюдается дефицит тантала в его позиции, которая заселена на 69.5% - 91% в монокристаллах и на 87%-97.5% в поликристаллических образцах. Эти структурные особенности были обнаружены и в колюзитах с ниобием. Однако, поскольку дифракционные эксперименты для этой серии были проведены на лабораторном дифрактометре, не удалось установить наличие/отсутствие особенностей структуры, которые могли бы объяснять уменьшение параметра элементарной ячейки при увеличении содержания железа.

Особенности локальной структуры в колюзитах

Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe зарегистрированные при комнатной температуре для всех серий колюзитов можно разделить на две группы. Так, спектры с низким содержанием железа ($x = 1$ для серии с ванадием, $x = 1; 1.5$ для серий с ниобием и танталом) указывают на наличие только атомов железа в степени окисления +3 (рис. 3). С увеличением содержания железа в спектрах появляется компонента, отвечающая атомам

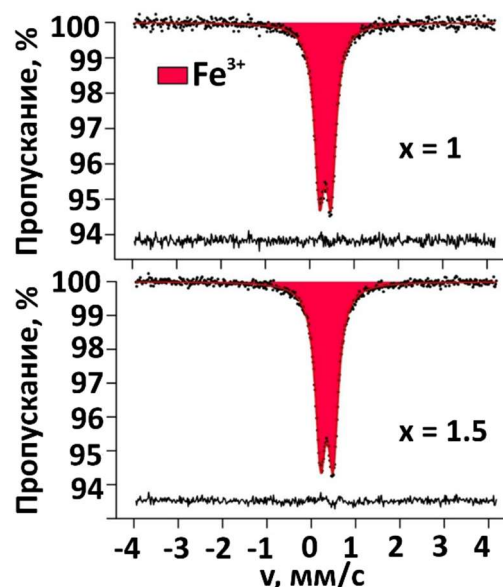


Рисунок 3. ^{57}Fe мессбауэровские спектры $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 1.5$) записанные при температуре $T = 300 \text{ K}$

железа в степени окисления +2, а также релаксационная компонента, отвечающая быстрым электронным переходам между двумя состояниями железа, частота которых составляет $1.7\text{--}2.8 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. С ростом содержания железа увеличивается доля компоненты, отвечающей железу +2, и уменьшается доля релаксационной компоненты. При уменьшении температуры эксперимента наблюдается вымораживание релаксационной компоненты (рис. 4), что указывает на термически активированную природу процесса электронного переноса. Поскольку по данным РСА во второй координационной сфере атомов железа нет других атомов железа, то маловероятным представляется прямой электронный обмен по схеме $\text{Fe}^{+3} + e \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$. Скорее всего, в обмене будут участвовать также и атомы меди, поэтому корректнее будет его записать как $\text{Cu}^{+} + \text{Fe}^{+3} \leftrightarrow \text{Cu}^{+2} + \text{Fe}^{+2}$.

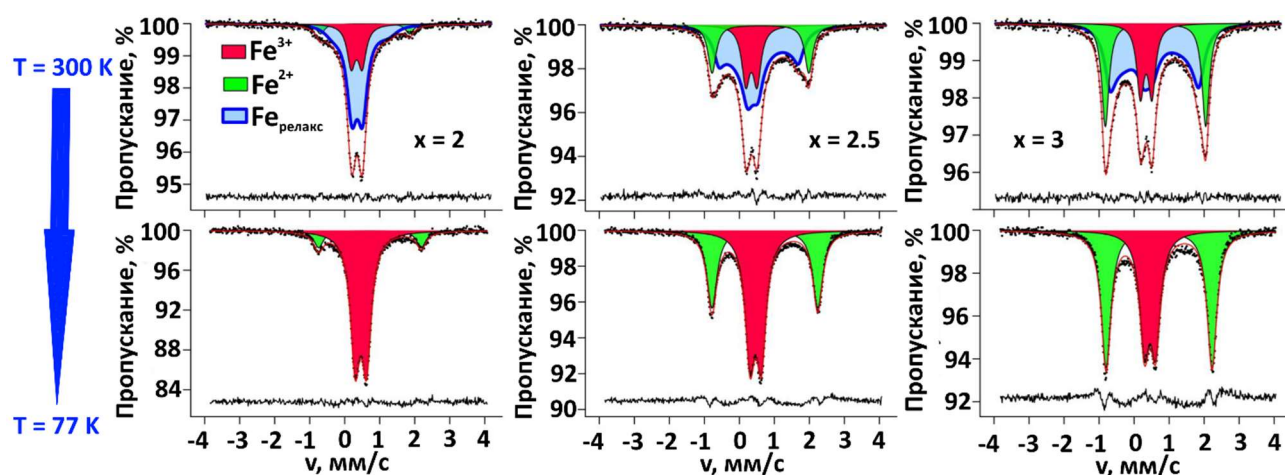


Рисунок 4. ^{57}Fe мессбауэровские спектры $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 2, 2.5, 3$) записанные при температурах $T = 300 \text{ K}$ и $T = 77 \text{ K}$

Исследования локальной структуры колюзитов с танталом методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтвердили сосуществование меди в степенях окисления +1 и +2 во всех образцах, а также железа +2 и +3 в образцах с содержанием железа $x \geq 2$. При этом на спектрах четко разделяются компоненты Fe^{+2} и Fe^{+3} (рис. 5), что связано с существенно меньшим характеристическим временем метода ($\tau_{\text{РФЭС}} \approx 10^{-16} \text{ с}$).

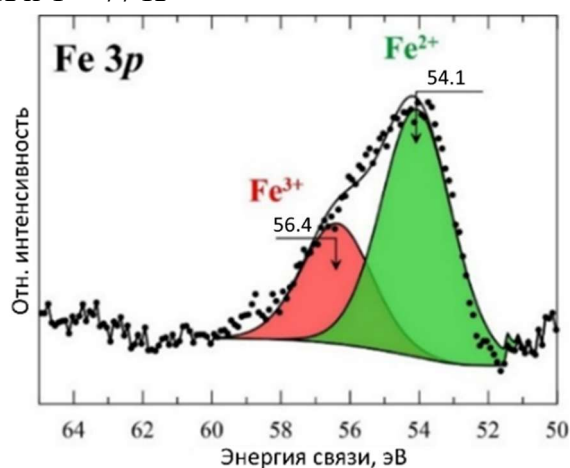


Рисунок 5. РФЭС спектр 3p-электронов железа для образца $\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$

Измерения магнитных свойств поликристаллических колюзитов с ванадием и танталом показали, что все колюзиты являются парамагнетиками Кюри-Вейсса, значения температур Вейсса которых находятся в диапазоне $-14.5 \div -50$ К, что свидетельствует о слабых антиферромагнитных спиновых взаимодействиях между ионами железа.

Термоэлектрические свойства колюзитов

В работе впервые изучены термоэлектрические свойства Fe-замещенных колюзитов состава $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($A = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $x = 1, 2, 3, 4$) в диапазоне $300 \div 700$ К (рис. 6 - 7). Высокие положительные значения коэффициента Зеебека

во всех случаях указывают на p-тип проводимости. Теплопроводность всех изученных образцов не превышает $0.8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при $T = 700$ К. Однако только в случае колюзита с ванадием

замещение меди на железо привело к

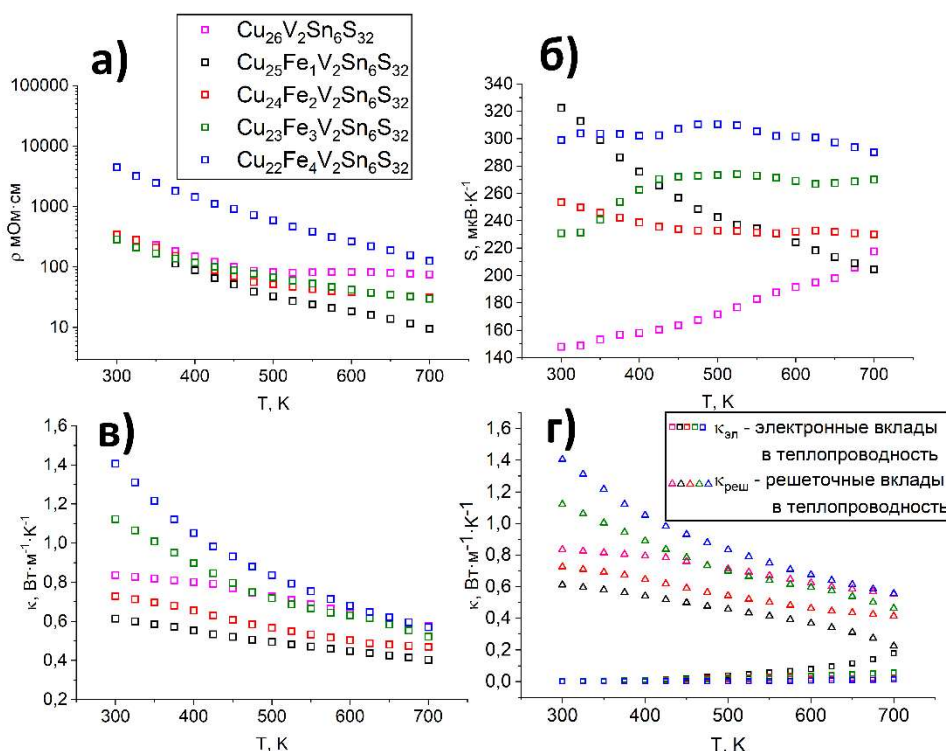


Рисунок 6. Термоэлектрические свойства колюзитов состава $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$)

увеличению добротности – $ZT_{\text{max}} = 0.8$ для $\text{Cu}_{25}\text{FeV}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ при $T = 700$ К, что шесть раз выше добротности для незамещенного колюзита, полученного в этих же условиях (рис. 7а). К этому приводят не только низкие значения электросопротивления в этом образце, но и крайне низкий решеточный вклад в теплопроводность, который может быть связан с локальными разупорядочениями, обнаруженными в этом образце по результатам рентгеноструктурного анализа. Кроме того, максимальная добротность характерна для образца, содержащего максимальное количество только железа +3, что также наблюдалось в железозамещенных тетраэдритах [7, 17]. Среди

железозамещенных колюзитов с ниобием и танталом максимальной добротностью также обладают образцы с максимальным содержанием железа +3 – $ZT_{\max} = 0.3$ для $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ и $ZT_{\max} = 0.5$ для $\text{Cu}_{25}\text{FeNb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ при $T = 700$ К, однако в обоих случаях эти значения ниже, чем для незамещенных колюзитов (рис. 7б, в). Отличия от системы с ванадием могут быть вызваны разным механизмом зарядовой компенсации в случае ванадия и ниобия с танталом.

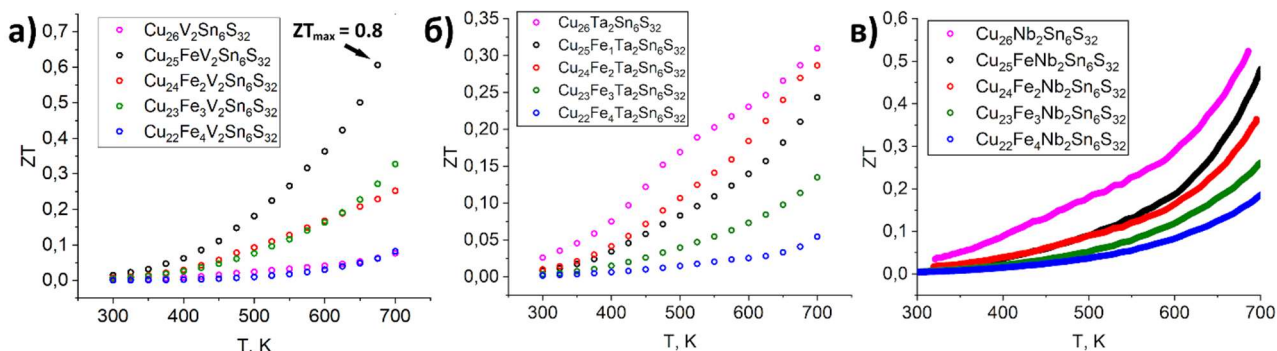


Рисунок 7. Температурная зависимость термоэлектрической добротности колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) а) $A = \text{V}$, б) $A = \text{Ta}$, в) $A = \text{Nb}$

Твердые растворы на основе оуэнсита $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$

В работе получены четверные оуэнситы номинального состава $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 5 \div 25$). На зависимости параметра элементарной ячейки от содержания железа можно выделить три линейных участка (рис. 8). Диапазон составов, отвечающих однофазным поликристаллическим оуэнситам, составляет $9 \leq x \leq 17$ атомов железа на формульную единицу. Именно для этих образцов далее подробно изучались локальная структура и проводились термоэлектрические и магнитные измерения. При синтезе оуэнситов с содержанием железа $x < 9$ состав фазы перестает меняться, что указывает на достижение предела замещения. При увеличении содержания

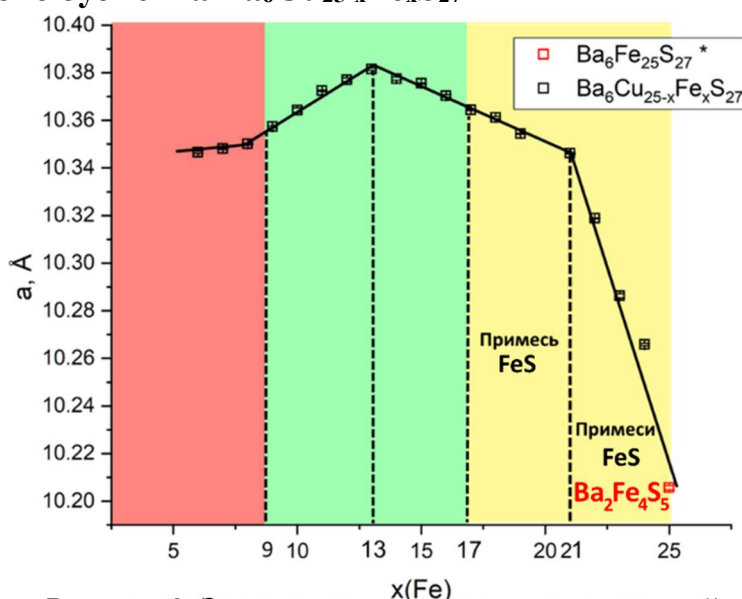


Рисунок 8. Зависимость параметра элементарной ячейки $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ от содержания железа.

Зеленым выделена однофазная область, желтым – неоднородная область, красным – область составов, в которой фаза оуэнсита не существует

железа выше $x > 17$ состав фазы продолжает изменяться, однако возникают железосодержащие примеси.

Кристаллическая структура оуэнситов

По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов оуэнситов разных составов ($\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$; $x = 9 - 25$) было установлено, что все исследуемые соединения кристаллизуются в кубической сингонии, пространственная группа $\text{Rm}\bar{3}\text{m}$. Для упрощения описания кристаллической структуры оуэнсита на рисунке 9а показан перовскитоподобный мотив, где соответствующие позиции в вершинах, центрах ребер и центре ячейки занимают

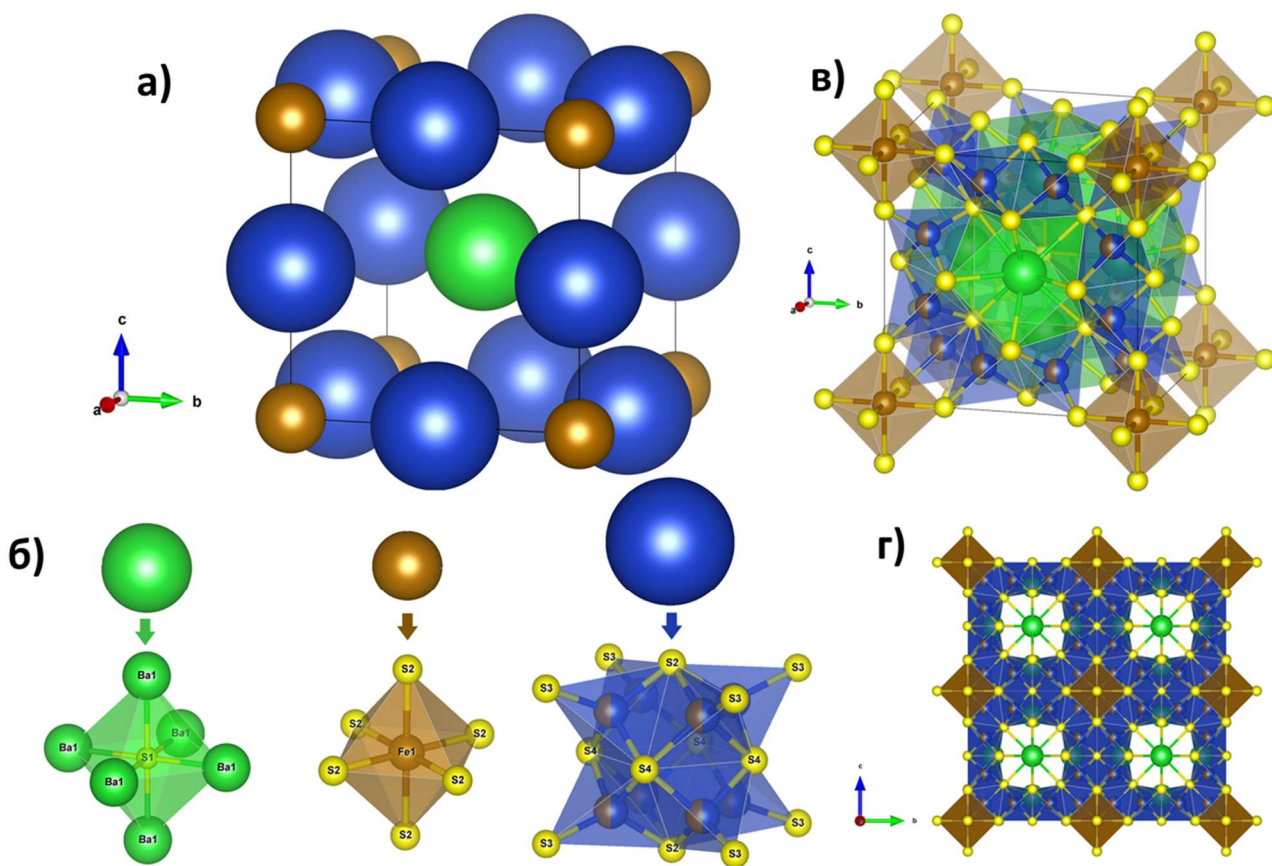


Рисунок 9. Кристаллическая структура $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ – а) упрощенное перовскитоподобное представление элементарной ячейки, б) соответствие «атомов» в перовскитоподобном представлении реальным структурным фрагментам в оуэнсите, в) общий вид элементарной ячейки оуэнсита, г) проекция элементарной ячейки на плоскость bc

не отдельные атомы, а группы атомов. Так, в центре элементарной ячейки находится октаэдр Ba_6S . В вершинах находятся октаэдры FeS_6 , тогда как середины граней занимают псевдокубические кластеры, состоящие из восьми тетраэдров $(\text{Cu}/\text{Fe})\text{S}_4$, связанных по ребрам (рисунок 9б). При этом между собой и с октаэдрами FeS_6 эти кластеры связаны через вершины. В итоге один из 25 атомов переходного металла находится в октаэдрическом окружении атомов

серы, а остальные 24 – в тетраэдрическом. Было установлено, что независимо от состава оуэнсита, в октаэдрической позиции находится только атом железа, тогда как в тетраэдрической позиции смешиваются медь и железо. Итоговый вид элементарной ячейки показан на рисунке 9в. Стоит отдельно отметить, что тетраэдры и октаэдры металлов образуют единый каркас, в полостях которого располагаются крупные атомы бария (рис. 9г).

Зависимости длин связей в монокристаллах разного состава имеют сложный вид, однако можно выделить уменьшение степени искажения тетраэдров, что также можно наблюдать на изменении коэффициента дисторсии (рис. 10).

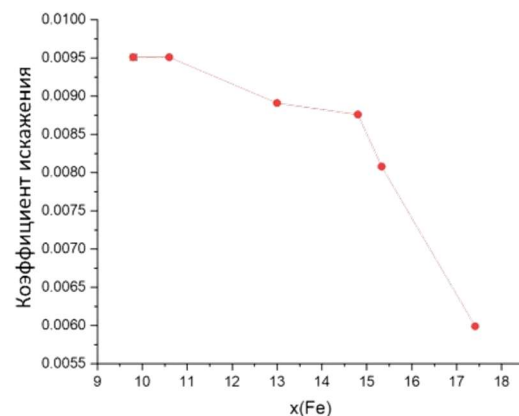


Рисунок 10. Зависимость коэффициента искажения тетраэдров в оуэнситах от содержания железа

Локальная структура оуэнситов

Анализ локальной структуры однофазных поликристаллических оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17$) проводили методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . Большое количество атомов железа в оуэнситах, а также достаточно малые расстояния между ними ($d(\text{Fe}-\text{Fe}) = 2.90 - 3.23 \text{ \AA}$) могут привести к активному электронному переносу между находящимися в тетраэдрах атомами железа, скорость которого может превышать характеристическое время мессбауэровской спектроскопии, из-за чего этот метод позволяет увидеть только усредненное состояние.

Для обработки спектров была разработана модель, включающая шесть компонент - две отвечают железу в октаэдрическом окружении ($\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$), ещё четыре отвечают железу в тетраэдрическом окружении, различие между которыми вызвано разным количеством атомов меди и железа во второй координационной сфере ($\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_3, \text{Fe}_0)_{\text{Td}}$, $\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_2, \text{Fe}_1)_{\text{Td}}$, $\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_1, \text{Fe}_2)_{\text{Td}}$, $\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_0, \text{Fe}_3)_{\text{Td}}$).

Сравнивая полученные в результате обработки спектров значения химических сдвигов для тетраэдрических компонент с литературными данными по железо-сульфидным соединениям, можно сделать вывод, что во всех образцах железо находится в смешанном валентном состоянии (рис 11а). При увеличении

содержания железа возрастает среднее значение химического сдвига, что указывает на понижение средней степени окисления. Такой характер зависимости согласуется с рассчитанным исходя из принципа электронейтральности средним зарядом атомов железа (рис. 11б). Зависимости квадрупольных расщеплений в области с содержанием железа $x > 11$ находятся в хорошем согласии с изменением коэффициента искажения тетраэдров по данным структурного анализа.

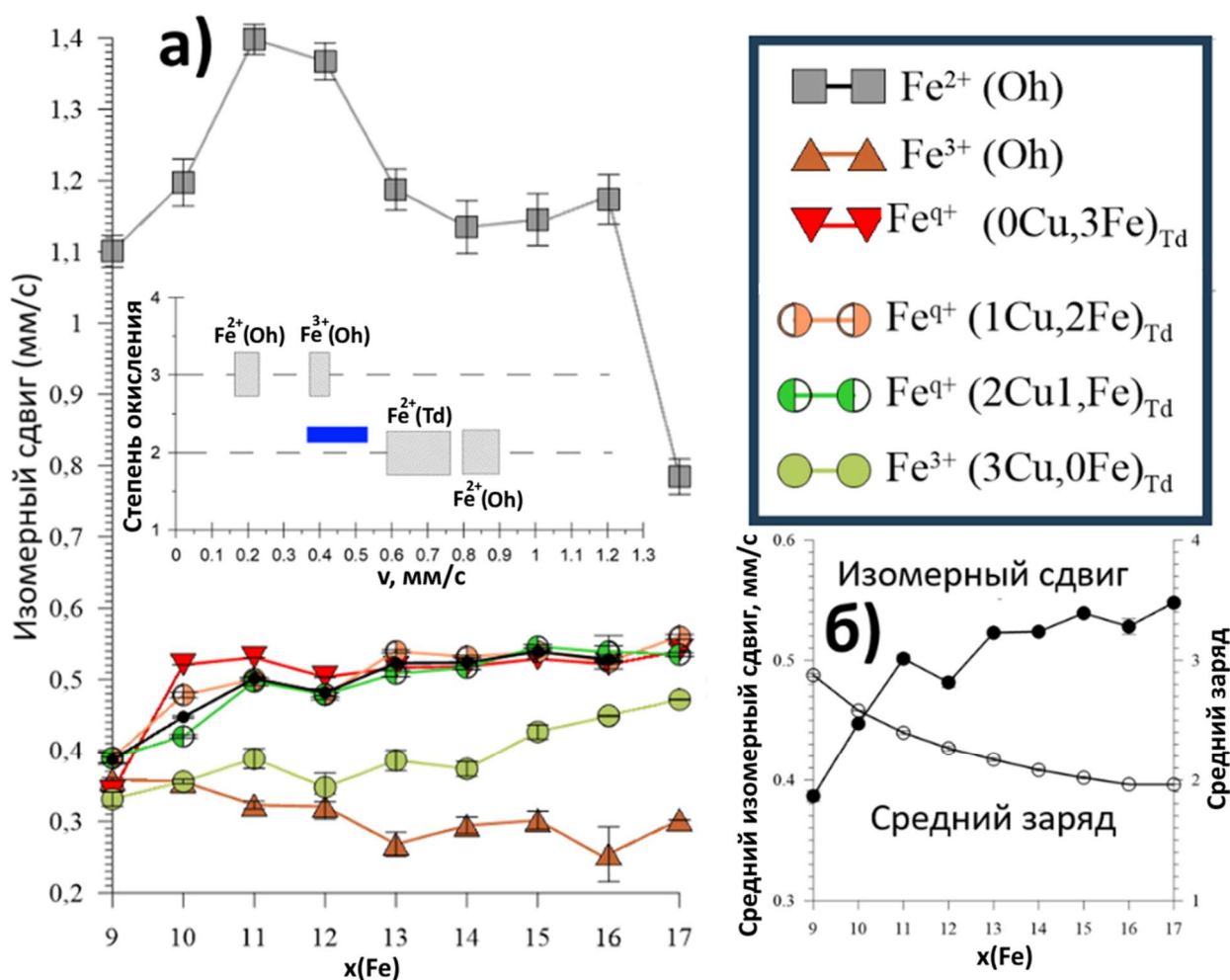


Рисунок 11. Зависимости изомерных сдвигов компонент спектров (а) и сравнение среднего изомерного сдвига (черные кружки) и среднего заряда атомов железа, рассчитанного из принципа электронейтральности (кружки без заливки) (б) от содержания железа

Термоэлектрические свойства оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$

Термоэлектрические свойства оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9, 11, 12, 12.5, 13, 15, 17$) были измерены в диапазоне температур 77-323 К (рис. 12). Оуэнситы демонстрируют низкую добротность ($ZT_{\text{max}} = 0.002$ при 323 К для $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$), однако они обладают рекордно низкими значениями теплопроводности для полупроводников, которая при комнатной температуре

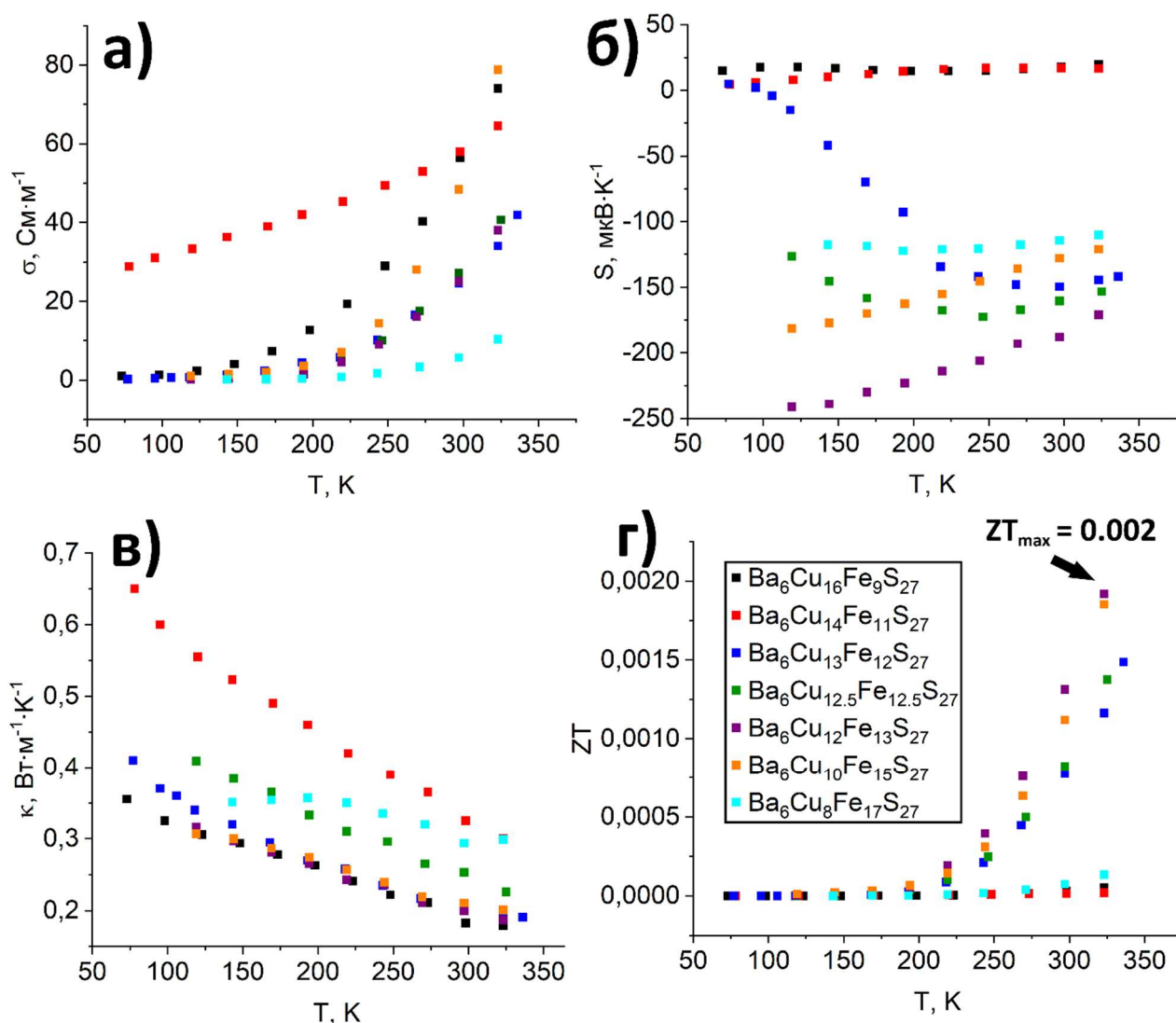


Рисунок 12. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и коэффициента термоэлектрической добротности (г) оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9, 11, 12, 12.5, 13, 15, 17$)

достигает значений менее $0,2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Кроме того, в зависимости от содержания железа в оуэнситах меняется тип носителей заряда. Так для образцов $x = 9$ и $x = 11$ коэффициент Зеебека принимает небольшие положительные значения, что указывает на р-тип проводимости. Увеличение содержания железа приводит к переходу к проводимости n-типа. Мы предполагаем, что это изменение может быть объяснено в терминах формальных степеней окисления меди и железа. Оуэнситы с низким содержанием железа ($x < 12$) могут содержать как катионы Cu^+ , так и катионы Cu^{2+} , что приводит к типичной для сульфидных медных термоэлектриков проводимости р-типа. Однако увеличение содержания железа приводит к уменьшению заряда на атомах меди. В сочетании с увеличением ковалентности связи это приводит к поведению n-типа, которое характерно для сложных сульфидов меди с высоким содержанием железа.

Заключение

Результаты, полученные в данной работе, позволили охарактеризовать две системы синтетических аналогов минералов колюзита и оуэнсита, содержащих одновременно медь и железо. Полученные результаты позволили расширить сведения о закономерностях между составом, структурой и свойствами термоэлектрических материалов на основе сульфидов меди.

В работе было показано, что обе системы обладают несколькими общностями. Во-первых, их кристаллические структуры являются производными структуры сфалерита. Однако к металл-сульфидным тетраэдрам в колюзите, связанным через вершины, добавляется тетраэдр, связанный с другими через ребра. В случае соединений со структурой оуэнсита тетраэдры объединяются через ребра в кластеры по 8 штук. Во-вторых, методом ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии было установлено, что в обоих случаях существует электронный перенос, в котором участвуют атомы железа, причем в колюзитах в этом переносе активное участие принимают и атомы меди. В-третьих, как в случае производных колюзита, так и оуэнсита, сложность кристаллических структур, чередование разных типов атомов и, в некоторых случаях, наличие вакансий, приводят к низким значениям теплопроводности, что в сочетании с неметаллической проводимостью и относительно высокими абсолютными значениями коэффициента Зеебека делает эти вещества перспективными термоэлектрическими материалами.

Пути развития этой тематики несколько отличаются для систем на основе колюзита и оуэнсита. Так, дальнейшая оптимизация свойств колюзитов с целью достичь $ZT > 1$ может производиться путем воздействия на микроструктуру и переход к соединениям с нарушенной стехиометрией, как уже делалось в литературе для незамещенных колюзитов. Напротив, невысокие значения фактора мощности для оуэнситов пока не позволяют достичь высоких значений термоэлектрической добротности. Тем не менее, поскольку низкие значения теплопроводности в оуэнситах во многом вызваны рассеянием тепла на крупных фрагментах Ba_6S , воздействие на электропроводящий каркас из переходных металлов и серы может оказать существенное влияние на термоэлектрические свойства. Из литературных данных известно, что в состав минерала оуэнсита

могут входить не только медь и железо, но также кобальт и никель, поэтому можно ожидать большое количество путей варьирования катионного состава с целью, например, оптимизации концентрации носителей заряда. Кроме того, известна возможность замещения бария на европий, что может положительно повлиять термоэлектрическую добротность за счёт включения дополнительного магнитного вклада в коэффициент Зеебека.

Выводы

1. Установлено, что области гомогенности твердых растворов на основе колюзита $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) находятся в диапазонах составов $x = 4.2 \div 4.5$ для системы с ванадием, $4.0 \div 4.5$ для системы с танталом, $3.0 \div 4.0$ для системы с ниобием. Показано, что во всех случаях железо замещает медь только в позиции 6d, при этом в колюзитах с ниобием и танталом позиция 2a заселена неполностью, что связано с отличным от системы с ванадием механизмом зарядовой компенсации.

2. Установлено, что во всех системах всё замещающее железо при его низком содержании находится в степени окисления +3, при увеличении содержания железа в соединениях также появляется железо в степени окисления +2 и релаксационная компонента, отвечающая электронному переносу $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{+3} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$, причём релаксационный процесс является термически активированным. Для всех образцов наблюдается слабое антиферромагнитное упорядочение атомов железа с небольшим вкладом Cu^{+2} .

3. Исследование термоэлектрических свойств колюзитов с ванадием и танталом показывает, что наивысший коэффициент термоэлектрической добротности наблюдается для соединения $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($ZT_{\text{max}} = 0.8$ при 700 K). При этом во всех трех рядах твердых растворов ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) максимальная термоэлектрическая добротность характерна для образцов, в которых железо находится только в степени окисления +3.

4. Определено, что область существования оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ находится в диапазоне составов $9 \leq x \leq 25$, при этом однофазные поликристаллические образцы синтезированы только в диапазоне $9 \leq x \leq 17$. Уточнение кристаллической структуры показало, что независимо от состава в псевдокубических кластерах из восьми сочлененных через ребра тетраэдров

смешиваются атомы меди и железа, тогда как в октаэдрической позиции находится только железо, Кроме того, при увеличении содержания железа понижается степень искажения тетраэдров $(\text{Cu/Fe})\text{S}_4$, что может указывать на стремление к металлическому типу проводимости.

5. Установлено, что и в октаэдрических, и в тетраэдрических позициях есть как двух-, так и трехвалентное железо, при этом с ростом содержания железа уменьшается его средняя формальная степень окисления. Изменение сверхтонких параметров мессбауэровских спектров качественно согласуется с характером изменения кристаллографических параметров для серии $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 11 - 17$).

6. Установлено, что при увеличении содержания железа в оуэнситах изменяется и тип проводимости с р-типа к n-типу, и характер магнитного поведения, что может быть вызвано большей вовлеченностью атомов железа в механизм электронного переноса и увеличением силы ковалентных взаимодействий. Экспериментально обнаруженные крайне низкие значения теплопроводности ($\kappa \approx 0.2$ Вт/м·К при $T = 300$ К) для всех исследованных оуэнситов могут быть связаны с ангармонизмом тепловых колебаний атомов, что объясняется сочетанием ионных (октаэдры Ba_6S) фрагментов с ковалентно-связанным каркасом из атомов меди, железа и серы.

Список публикаций

Научные статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности и отрасли наук:

1. Polevik A.O., Sobolev A.V., Glazkova I.S., Presniakov I.A., Verchenko V.Yu., Link J., Stern R., Shevelkov A.V. Interplay between Fe (II) and Fe (III) and Its Impact on Thermoelectric Properties of Iron-Substituted Colusites $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ // Compounds. 2023. Vol. 3. №. 2. pp. 348-364. EDN: UTQYKV. Импакт-фактор 2.3 (SJR). 1 п.л. Доля участия 60%
2. Polevik A.O., Efimova A.S., Sobolev A.V., Soboleva I.S., Presniakov I.A., Verchenko V. Yu., Lyssenko K.A., Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Maslakov K.I., Shevelkov A.V. Atomic distribution, electron transfer, and charge compensation in artificial iron-bearing colusites $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_{2-y}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ // Journal of Alloys and

Compounds. 2024. Vol. 976. P. 173280. EDN: XJHXTY. Импакт-фактор 6.3 (SJR). 0.75 п.л. Доля участия 60%

3. Шевельков А.В., Полевик А.О., Создание термоэлектрических материалов для среднетемпературных применений: состояние и перспективы // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2024. Т. 65. №. 6. С. 443-460. EDN: XRUSDW. Импакт-фактор 0.766 (РИНЦ). 1.125 п.л. Доля участия 30%

4. Полевик А.О., Соболев А.В., Пресняков И.А., Лысенко К.А., Шевельков А.В. Фазовый состав, кристаллическая и локальная структура синтетического колюзита $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ // Известия академии наук. Серия химическая. 2026. Т. 75. №. 6. С. 1882-1890. EDN: ZGOHZZ. Импакт-фактор 1.687 (РИНЦ). 0.5625 п.л. Доля участия: 60%.

Список цитируемой литературы

1. Bell L. E. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems.
2. Ming H. и др. Strategies and Prospects for High-Performance Te-Free Thermoelectric Materials // Chemical Reviews, 2025. Vol. 125. №. 7. pp. 3932–3975.
3. Suekuni K., Takabatake T. Research Update: Cu-S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures // APL Materials, 2016. Vol. 4. № 10. P. 104503.
4. Powell A. V. Recent developments in Earth-abundant copper-sulfide thermoelectric materials // Journal of Applied Physics, 2019. Vol. 126. №. 10. P. 100901.
5. He B., Zhang K., Zhu M. Engineering of copper sulfide-based nanomaterials for thermoelectric application // Green Energy and Environment, 2025. Vol. 10. №. 4. pp. 619-688.
6. Freer R., Powell A. V. Realising the potential of thermoelectric technology: A Roadmap // Journal of Materials Chemistry C, 2020. Vol. 8. №. 2. pp. 441–463.
7. Heo J. и др. Enhanced thermoelectric performance of synthetic tetrahedrites // Chemistry of Materials, 2014. Vol. 26. №. 6. pp. 2047–2051.
8. Bourges C. и др. High-Performance Thermoelectric Bulk Colusite by Process Controlled Structural Disorder // Journal of American Chemical Society, 2018. Vol. 140. №. 6. pp. 2186–2195.

9. Kim S. Y. и др. Synthesis of Fe-doped tetrahedrites $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and characterization of their thermoelectric properties // Journal of Korean Institute of Metals and Materials, 2020. Vol. 58. №. 5. pp. 340–347.
10. Chetty R. и др. Thermoelectric properties of a Mn substituted synthetic tetrahedrite // Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. Vol. 17. №. 3. pp. 1716–1727.
11. Kim F. S. и др. Tuning the charge carrier density in the thermoelectric colusite // Journal of Applied Physics, 2016. Vol. 119. №. 17. P. 175105.
12. Llanos J. и др. Synthesis and Crystal Structure of $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$: The new phase $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ // Journal of Solid State Chemistry. 1997. Vol. 128. pp. 62–65.
13. Hébert S. и др. Transport and Thermoelectric Coefficients of the Co_9S_8 Metal: A Comparison with the Spin Polarized CoS_2 // The Journal of Physical Chemistry C, 2021. Vol. 125. №. 9. pp. 5386–5391.
14. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features // Zeitschrift fur Kristallographie, 2014. Vol. 229. №. 5. pp. 345–352.
15. Sheldrick G.M., SHELX-2018/3, Program package for crystal structure solution and refinement, Göttingen, Germany, 2018.
16. Matsnev M. E., Rusakov V. S. SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting // AIP Conference Proceedings, 2012. Vol. 1489. pp. 178–185.
17. Nasonova D. I. и др. Role of iron in synthetic tetrahedrites revisited // Journal of Solid State Chemistry, 2016. Vol. 235. pp. 28–35.

Благодарности

Автор выражает благодарность д.ф.-м.н. Преснякову И.А., к.х.н. Соболеву А.В., к.х.н. Соболевой Я.С., Ефимовой А.С., Ли Кэшу за проведение экспериментов по ^{57}Fe и ^{119}Sn мессбауэровской спектроскопии, д.ф.-м.н. Кульбачинскому В.А, к.ф.-м.н. Кытину В.Г., к.ф.-м.н. Богачу А.В. за проведение термоэлектрических измерений, д.х.н. Лысенко К.А. за проведение рентгеноструктурного анализа монокристаллов, к.х.н. Ефимову Н.Н. за проведение магнитных измерений, д.ф.-м.н. Тетерину Ю.А. за проведение исследований методом РФЭС.

Автор благодарит сотрудников лаборатории направленного неорганического синтеза за поддержку и ценные советы.

Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. Халания Р.А., к.х.н. Лиханову М.С. и к.х.н. Верченко В.Ю. за помощь в освоении методов рентгеновской дифракции, к.х.н. Кульчу А.Н., Плёнкину Д.С. за проведение исследований методом СЭМ/ЛРСА, инж. Тябликову А.С. за обучение и помощь в работе методом искрового плазменного спекания. Автор особо признателен к.х.н. Насоновой Д.И. за наставничество на ранних этапах работы.

Автор выражает особую благодарность своему научному руководителю чл.-корр. РАН, д.х.н. Шевелькову Андрею Владимировичу за помощь, знания и поддержку на всем пути выполнения данной исследовательской работы.