

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Полевик Алексей Олегович

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

Специальность 1.4.1. Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Д.х.н., чл.-корр. РАН А.В. Шевельков

Москва – 2026

Оглавление

1. Введение	4
2. Литературный обзор.....	10
2.1. Теоретические основы термоэлектрических материалов	10
2.2. Традиционные термоэлектрические материалы	12
2.3. Сульфиды меди, обладающие высокоэффективными термоэлектрическими свойствами	13
2.4. Колюзит и твёрдые растворы на его основе.....	21
2.4.1. Кристаллическая структура	21
2.4.2. Методики синтеза	23
2.4.3. Особенности фазового состава и разупорядочения в структуре.....	24
2.5. Соединения на основе минерала оуэнсита	33
2.5.1. Фазовый состав и кристаллическая структура оуэнситов	33
2.5.2. Методики синтеза	35
2.5.3. Транспортные и магнитные свойства	35
2.6. Постановка задачи	39
3. Экспериментальная часть	41
3.1. Методики синтеза поликристаллических образцов	41
3.2. Методики синтеза монокристаллов	42
3.3. Методы определения состава и кристаллической структуры.....	43
3.4. Методы определения термоэлектрических свойств и теплоемкости	48
3.5. Методы определения магнитных свойств	48
4. Результаты и обсуждение	50
4.1. Твердые растворы на основе колюзита $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$).....	50
4.1.1. Особенности синтеза поликристаллических образцов, определение области гомогенности.....	50
4.1.2. Твердые растворы на основе колюзита с ванадием $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. Протяженная и локальная кристаллическая структура.	52

4.1.3. Твердые растворы на основе колюзита с танталом $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. Протяженная и локальная кристаллическая структура.	61
4.1.4. Твердые растворы на основе колюзита с ниобием $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. Протяженная и локальная кристаллическая структура.	72
4.1.5. Термоэлектрические свойства	74
4.1.7. Магнитные свойства колюзитов	81
4.1.6. Обобщение результатов исследований колюзитов	83
4.2. Твердые растворы на основе оуэнсита $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$	85
4.2.1. Особенности синтеза поликристаллических образцов, определение области гомогенности.....	85
4.2.2. Рентгеноструктурный анализ	88
4.2.3. Локальная структура оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$	94
4.2.4. Магнитные свойства.....	102
4.2.5. Термоэлектрические свойства.....	105
4.2.5. Обобщение результатов исследований оуэнситов	106
4.3. Заключение	108
5. Выводы	109
6. Список литературы.....	111
Приложение.....	122
Благодарности	132

1. Введение

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. Эти материалы содержат в своём составе дорогие и токсичные элементы, поэтому сейчас 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 замещений меди на другие переходные металлы позволяет увеличить значения добротности вплоть до $ZT_{\max} = 0.95$ 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 области 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 ($T = 300 \div 700 \text{ K}$) 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 $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($A = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) 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 термоэлектрические свойства в среднетемпературной области ($T = 300 \div 700 \text{ K}$), для соединений на основе оуэнсита – в низкотемпературной ($T = 123 \div 323 \text{ K}$). 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 $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) и оуэнсита $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$. 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. Тетериним 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.

2. Литературный обзор

2.1. Теоретические основы термоэлектрических материалов

Принцип работы термоэлектрических материалов (ТЭМ) основан на эффекте Зеебека, который заключается в возникновении разности потенциалов dV на концах неравномерно нагретого проводника, температуры холодного и горячего концов которого отличаются на dT :

$$dV = SdT$$

Коэффициент пропорциональности S называется коэффициентом Зеебека, или термоэдс [14]. В простейшем термоэлектрическом устройстве последовательно соединены полупроводники р- и n-типа (рис. 1). Если нагреть устройство только с одной стороны, например, подсоединив его к горячей зоне тепловой машины, в обоих полупроводниках возникнет градиент концентрации носителей заряда, который приведет их к упорядоченному движению от горячего конца к холодному, из-за чего в цепи возникнет электрический ток (рис. 1б). Существует также обратный эффекту Зеебека эффект Пельтье, который заключается в переносе тепла от одного конца проводника к другому при пропускании тока. В этом случае внутреннее поле, созданное термоэлектрическим устройством, будет способствовать прохождению тока, в результате чего им будет совершаться работа по переносу зарядов. Это приведет к расходованию энергии веществ, что приведет к охлаждению рабочего контакта (рис. 1а) [15]

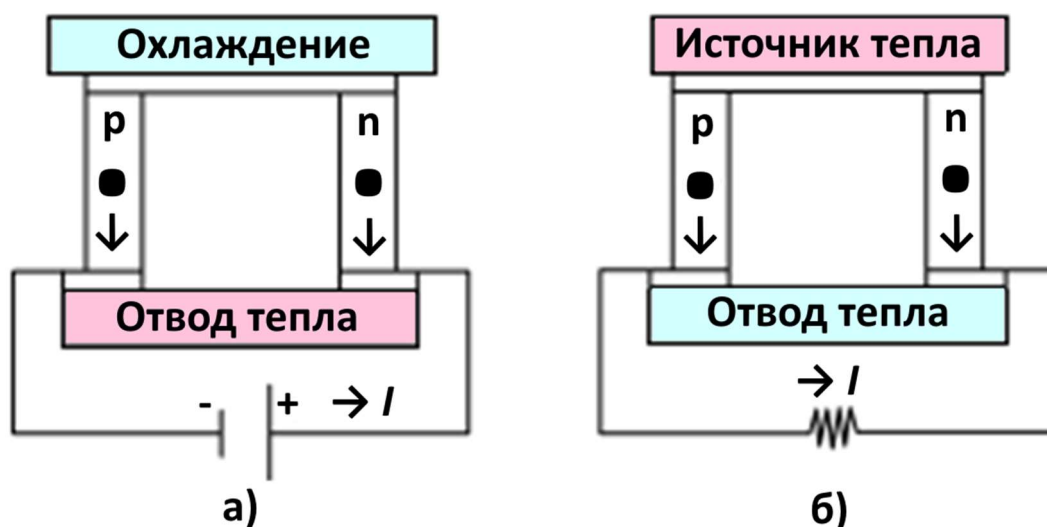


Рисунок 1. Схема простейших термоэлектрических устройств для охлаждения (а) и генерации тока (б) [16].

Мерой добротности термоэлектрического материала (ТЭМ) является безразмерный коэффициент ZT

$$ZT = S^2 T \sigma \kappa^{-1},$$

где T – абсолютная температура (К), σ – удельная электропроводность материала ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), κ – теплопроводность ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), S – коэффициент Зеебека ($\text{В} \cdot \text{К}^{-1}$). Произведение $S^2 \sigma$ часто называют фактором мощности. Максимизация фактора мощности является важным фактором при разработке ТЭМ, который усложняется тем, что с ростом концентрации носителей заряда увеличивается электропроводность, но уменьшается коэффициент Зеебека, в результате чего задачей является подбор оптимальной концентрации носителей заряда, которая варьируется от системы к системе (рис. 2) [17].

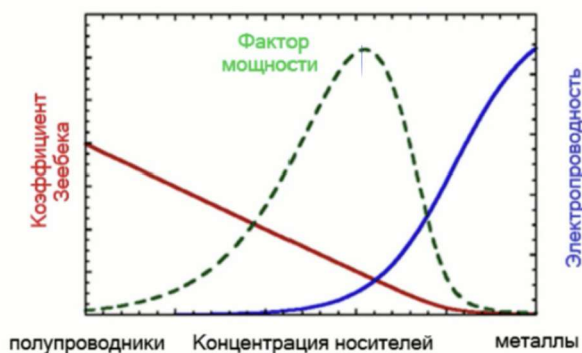


Рисунок 2. Схематическая зависимость коэффициента Зеебека, электропроводности и фактора мощности от концентрации носителей заряда.

Одновременно с этим, ТЭМ должен иметь низкую теплопроводность. Обычно рассматриваются две составляющие теплопроводности – решеточная (κ_L) и электронная (κ_e). Закон Видемана-Франца связывает электронную составляющую (κ_e) с электропроводностью:

$$\kappa_e = L_0 \sigma T,$$

где L_0 – идеальное число Лоренца, равное $2.45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$ [24]. Из такой зависимости видно, что соединения с высокой электропроводностью будут обладать высокой теплопроводностью, что приведёт к уменьшению эффективности ТЭМ. Решёточная составляющая определяется частотой квантовых колебаний решётки (фононов). Понизить решеточную теплопроводность можно посредством уменьшения амплитуды колебаний за счёт разупорядочения или усложнения кристаллической структуры и увеличения масс атомов [18,19].

Сложная взаимосвязь между компонентами термоэлектрической добротности приводит к тому, что количество объектов, обладающих эффективными

термоэлектрическими свойствами, весьма ограничено, а поиск новых затруднен сложностью предсказания.

2.2. Традиционные термоэлектрические материалы

Наиболее широко применяются термоэлектрические материалы на основе теллуридов висмута [20–23]. Различная химическая модификация позволяет получать на его основе как полупроводники p-, так и n-типа. Так, p-тип проводимости достигается замещением теллура на сурьму, приводя к максимальной добротности соединения $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ $ZT_{\text{max}} = 1.3$ при $T = 300 \text{ K}$ [24]. N-тип проводимости характерен для селен-замещенного теллурида $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_{0.7}$, добротность которого превышает 1 уже при $T = 445 \text{ K}$ [20].

Также часто применяются материалы на основе теллурида свинца, который в чистом виде не является эффективным термоэлектриком, однако его допирование оловом, серебром или галогенами может привести к высоким значениям коэффициента термоэлектрической добротности [25,26]. Например, добротность соединения $\text{PbTe}_{0.999}\text{I}_{0.001}$ достигает $ZT_{\text{max}} = 1.4$ при $T = 700 \text{ K}$ [27].

Серьёзным прорывом в разработке термоэлектрических материалов стала разработка теории «фононное стекло – электронный кристалл» [28]. Она основана на том, что высокоэффективный термоэлектрик должен состоять из жесткого электропроводящего каркаса, который будет отвечать за электропроводность и коэффициент Зеебека, а также из атомов или групп атомов, расположенных в пустотах кристаллической структуры. Эти атомы смогут претерпевать относительно свободные колебания или вращения, что сделает их центрами рассеяния тепла, а значит существенно понизит фононный вклад в теплопроводность. Первыми примерами таких соединений стали «наполненные» скуттерудиты – соединения на основе CoSb_3 , в которые дополнительно введены редкоземельные, щелочные, щелочноземельные элементы, а также индий и олово [29–33]. Например, как показано на рисунке 3, октаэдры CoSb_6 , связанные между собой через вершины, создают электропроводящий каркас, а атомы индия являются центрами рассеяния теплоты. Максимальную добротность показал скуттерудит $\text{Ba}_{0.08}\text{Yb}_{0.04}\text{La}_{0.05}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($ZT = 1.7$ при 850 K) [34]. Однако, несмотря на высокие значения ZT такие соединения не являются перспективными с точки зрения дальнейшего применения, поскольку состоят из дорогих элементов. Тем не менее, данная концепция будет встречаться в других, более перспективных классах термоэлектрических материалов.

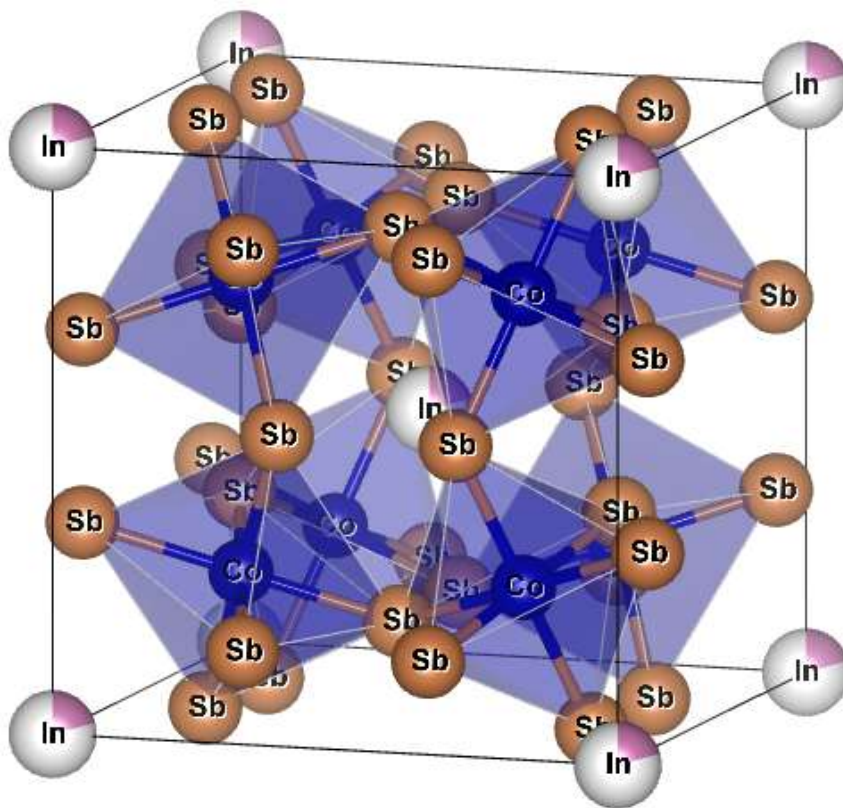


Рисунок 3. Кристаллическая структура скуттерудита с индием $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ [35].

2.3. Сульфиды меди, обладающие высокоэффективными термоэлектрическими свойствами

Синтетические аналоги медь-халькогенидных минералов и твердые растворы на их основе стали активно рассматриваться в качестве основы для термоэлектрических материалов после того, как обнаружилась высокая термоэлектрическая эффективность простейших сульфидов и селенидов меди [36–38]. Перспективы таких материалов связаны с тем, что в их состав обычно входят недорогие и нетоксичные элементы. Кроме того, в самих соединениях существует сложное взаимодействие металлов с халькогеном и переменная степень окисления меди и (или) замещающего её переходного металла, что приводит к сильным электронным корреляциям [39].

Дигенит и халькозин

Примерами простых сульфидов являются дигенит $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ и халькозин Cu_{2-8}S . Для дигенита известны две полиморфные модификации с температурой перехода 345 К. Высокотемпературная фаза кристаллизуется в гранецентрированной кубической решётке (рис. 4), а низкотемпературная – в ромбоэдрической. Для Cu_2S существуют три

модификации: кубическая ($T > 708$ K), гексагональная ($T = 376-708$ K) и моноклинная ($T < 376$ K). Структура кубической фазы относится к типу сфалерита, она образована тетраэдрами CuS_4 , в которых медь находится в степени окисления +1, соединенными через вершины, а также атомами меди, заполняющими тетраэдрические пустоты [40,41].

ZT незамещённого $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ составляет 0.3 при $T = 673$ K. При повышении температуры до 973 K дигенит частично разлагается на $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ и S, а смесь $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ и $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ имеет добротность $ZT = 0.5$ при $T = 673$ K за счёт образования дополнительных вакансий в структуре, которые понижают теплопроводность [42].

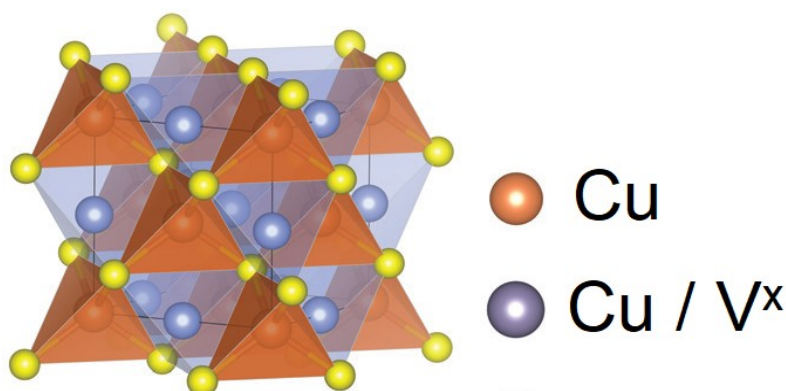


Рисунок 4. Кристаллическая структура дигенита и халькозина [4].

Наибольшую термоэлектрическую эффективность среди простых сульфидов показывает $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$. Благодаря крайне низкому решеточному вкладу в теплопроводность ($\kappa_L < 0.6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) удается достичь $ZT = 1.7$ при $T = 1000$ K.

Несмотря на высокие значения термоэлектрической эффективности материалы на основе простых сульфидов меди ограничены в практическом применении. Обратной стороной высокой ионной подвижности является тенденция к миграции ионов в процессе термоэлектрической генерации, которая приводит к быстрому разрушению термоэлектрических устройств на основе подобных материалов [42]. Для борьбы с ионной проводимостью либо проводят допирование, вводя в структуру небольшое количество атомов, на которых будет подавляться миграция [43,44], либо создают нанокompозитные структуры, выстраивая защитные оболочки вокруг зёрен основной фазы [45–50]. Ещё одним способом борьбы с миграцией ионов является переход к сложным сульфидам меди. Наличие в их структуре существенного количества атомов других элементов заметно снижает диффузию меди по образцу.

Борнит

Кристаллическая структура борнита Cu_5FeS_4 является производной от структуры сфалерита (рисунок 5). В кубической модификации чередуются полностью и наполовину

заселенные позиции металла, окруженные тетраэдрами серы, причём в обоих случаях в позиции медь и железо смешаны в соотношении 5:1 [51]. Несмотря на формальное распределение зарядов $(\text{Cu}^+)_5\text{Fe}^{3+}(\text{S}^{2-})_4$, данные мессбауэровской спектроскопии показывают, что даже в стехиометрическом борните есть некоторый перенос заряда от меди к железу [52].

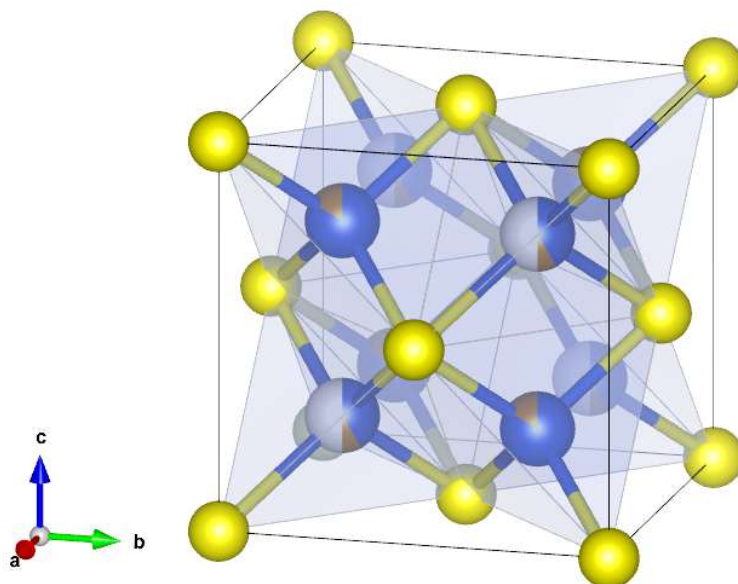


Рисунок 5. Кристаллическая структура борнита [51].

Аналогично простым сульфидам, низкая теплопроводность борнита ($\kappa < 1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) позволяет достичь $ZT > 0.5$ при 600 К [53,54]. Оптимизация термоэлектрических свойств может вестись путем изменения стехиометрии по двум стратегиям: создание медных вакансий с сохранением количества железа ($\text{Cu}_{5-x}\text{FeS}_4$) или изменение соотношения медь:железо с сохранением суммарного количества атомов металла ($\text{Cu}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_4$). Оба способа приводят увеличению концентрации носителей заряда (дырок) за счёт возникновения пар $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$, благодаря которому увеличивается электропроводность. Коэффициент Зеебека при этом уменьшается, однако влияние электропроводности на фактор мощности в случае борнита оказывается ключевым, что приводит к увеличению коэффициента термоэлектрической добротности до $ZT_{\text{max}} = 0.6$ при $T = 573 \text{ К}$ в случае обеих стратегий [51]. Комбинация этих подходов приводит к максимальной добротности $ZT_{\text{max}} = 0.79$ при $T = 573 \text{ К}$ для состава $\text{Cu}_{4.94+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0.032$). Несмотря на то, что область гомогенности в этой системе лежит в пределах $x \leq 0.04$, дальнейшее замещение железа на медь, приводящее к увеличению содержания меди +2, хоть и увеличивает фактор мощности, но также увеличивает и электронный вклад в теплопроводность, из-за чего термоэлектрическая добротность снижается [51].

Стратегия с аналогичной идеей - увеличением концентрации носителей заряда путем замещения железа $+3$ на двухвалентный катион – не позволяет увеличить добротность. Исследования системы с марганцем $\text{Cu}_5\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_4$ показали, что в этом случае падение коэффициента Зеебека не компенсируется значительным увеличением электропроводности[54]. Однако обратная стратегия – уменьшение концентрации носителей заряда путем замещения меди на кобальт – позволила не только увеличить фактор мощности, но и понизить теплопроводность (во многом за счет уменьшения электронного вклада). В результате максимальная добротность была достигнута для состава $\text{Cu}_{4.96}\text{Co}_{0.04}\text{FeS}_4$ $ZT_{\text{max}} = 0.47$ при $T = 600$ К, что на 51% выше, чем для незамещенного борнита, полученного в этих же условиях [55].

В последние годы исследователи потеряли интерес к соединениям на основе борнита. Дело в том, что его практическое применение существенно ограничено двумя фазовыми переходами при 416 К и 520 К. При понижении температуры происходит упорядочение вакансий, что приводит к понижению симметрии (рисунок 6). Тем не менее, эта простая с точки зрения состава и структуры система позволила, во-первых, убедиться, что большое содержание постороннего металла в сфалеритной структуре решает проблему с ионной миграцией, во-вторых, показала пути оптимизации термоэлектрических свойств, которые будут встречаться и в более сложных системах [56].

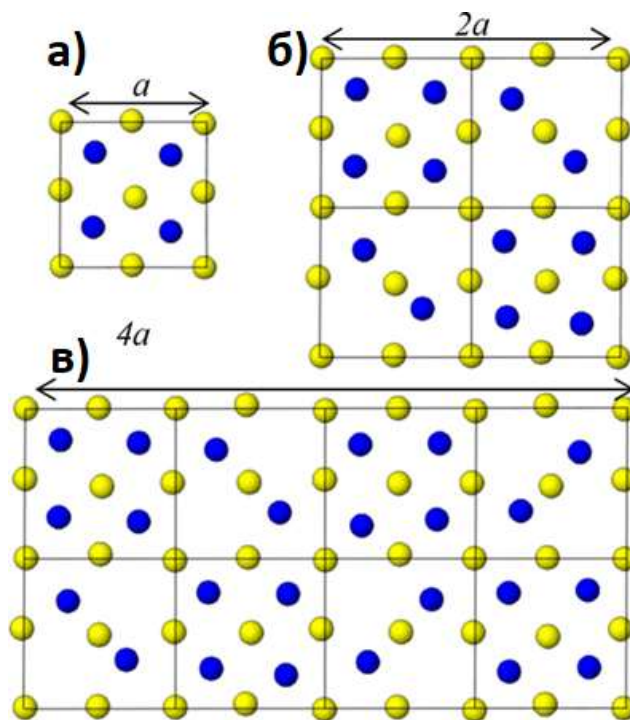


Рисунок 6. Вид упорядочения вакансий в борните. Высокотемпературная (а), промежуточная (б) и среднетемпературная (в) фазы. Синим отмечены позиции атомов металлов, желтым – серы [51].

Халькопирит

Другой активно изучаемой системой смешанных сульфидов меди и железа являются твердые растворы на основе распространенного минерала халькопирита CuFeS_2 . Его структура является развитием структуры сфалерита, в которой атомы меди и железа упорядоченно чередуются между собой, из-за чего элементарная ячейка удваивается (рисунок 7).

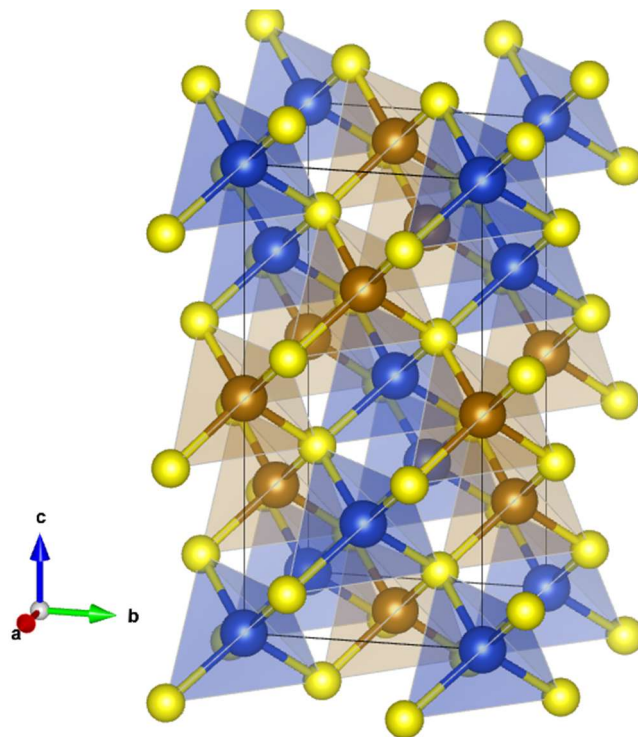


Рисунок 7. Кристаллическая структура халькопирита CuFeS_2 . Синим указаны атомы меди, коричневым – железа, желтым – серы [57].

Стехиометрический халькопирит является полупроводником n-типа, термоэлектрическая добротность которого ограничена высокими значениями теплопроводности $\kappa \approx 10 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и составляет порядка $ZT_{\text{max}} = 8 \cdot 10^{-3}$ при $T = 400 \text{ К}$ [58]. Тем не менее, высокие абсолютные значения коэффициента Зеебека ($S \approx 500 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ при $T = 298 \text{ К}$) позволяют рассчитывать на оптимизацию термоэлектрических свойств [59]. Катионные замещения с целью увеличения концентрации носителей заряда интересны ещё и возможным увеличением неоднородности структуры, что положительно сказывается на теплопроводности. Варьирование стехиометрии Cu:Fe показало, что использование избытка железа для увеличения концентрации носителей заряда позволяет в четыре раза увеличить фактор мощности [60]. Более эффективным оказалось замещение меди на цинк, которое позволило достичь $ZT_{\text{max}} = 0.07$ для $\text{Cu}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{FeS}_2$ при 700 К . Предполагается, что заметное влияние на высокие абсолютные значения коэффициента Зеебека в халькопирите

оказывает взаимодействие носителей заряда с магнитным моментом Fe^{3+} . Избыточное железо в соединениях состава $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ занимает позицию меди. Это приводит к тому, что 8 антиферромагнитно упорядоченных атомов железа (Fe1) будут окружать один атом железа в позиции меди (Fe2), который не сможет подобрать устойчивое состояние с правильной ориентацией спина (рис. 8), что таким образом приведёт к дестабилизации антиферромагнитной структуры халькопирита и понижению коэффициента Зеебека относительно системы, в которой повышение концентрации носителей заряда происходит за счёт немагнитного катиона Zn^{2+} , и таким образом не влияет на магнитную структуру [61]. Аналогичные работы с замещением медь на кадмий и серебро хоть и позволили достичь значений добротности $ZT_{\text{max}} = 0.3 - 0.4$, однако не нашли дальнейшего интереса исследователей ввиду токсичной природы кадмия и дороговизны серебра [62,63].

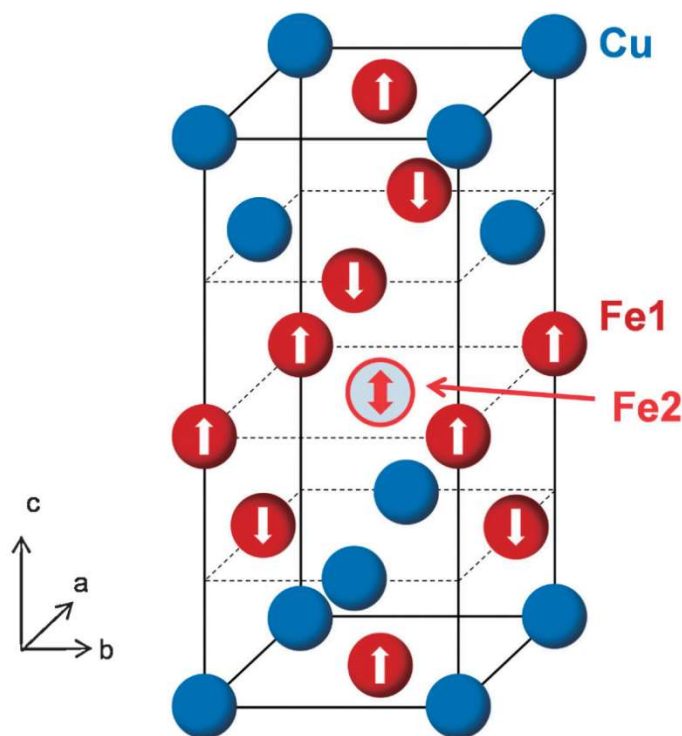


Рисунок 8. Схематическое изображение окружения атома железа в позиции меди, окруженного антиферромагнитно упорядоченными атомами железа [61].

Замещение меди на более тяжелый элемент, чем цинк, позволяет существенно повысить термоэлектрическую добротность в первую очередь за счет увеличения рассеяния фононов и понижении решеточного вклада в теплопроводность. Благодаря теплопроводности $\kappa < 20 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ достигаются $ZT_{\text{max}} = 0.3$ при $T = 700 \text{ К}$ для $\text{Cu}_{0.96}\text{Sn}_{0.04}\text{FeS}_2$ и $ZT_{\text{max}} = 0.36$ при $T = 723 \text{ К}$ для $\text{Cu}_{0.92}\text{In}_{0.08}\text{FeS}_2$ [64,65].

Замещение меди на магнитные катионы марганца, кобальта или никеля позволяет достичь $ZT \approx 0.2$ при $T = 700 \text{ К}$, что также можно объяснить негативным магнитным

взаимодействием переходного элемента с железом, поскольку абсолютные значения коэффициента Зеебека в этих случаях меньше (порядка $-300 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$), чем в незамещенном халькопирите. Хром-замещенный халькопирит на первый взгляд является ещё более эффективным, поскольку позволяет достичь $ZT_{\text{max}} = 0.31$ при $T = 673 \text{ К}$, однако детальное исследование полученных в этой системе образцов показало, что такая эффективность вызвана во многом образованием примесной фазы $[\text{Cu}, \text{Cr}, \text{Fe}]_3\text{S}_4$ со структурой шпинели, обогащенной хромом [66].

На примере твердых растворов на основе борнита и халькопирита видно, как влияние на катионный состав позволяет воздействовать на термоэлектрические свойства. Тем не менее, из этих работ становится понятно, что в основном оптимизация происходит за счет увеличения фактора мощности, причем возможности его оптимизации свойств не являются безграничными ввиду противоположного воздействия изменения концентрации носителей зарядов на коэффициент Зеебека и электропроводность. Таким образом, более перспективными являются системы на основе минералов, обладающих в незамещенном виде достаточно низкой теплопроводностью [67].

Тетраэдрит

Синтетические аналоги минерала тетраэдрита являются примером такого класса соединений. Стехиометрический тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ обладает теплопроводностью около $1 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что приводит к значениям добротности порядка $ZT = 0.5\text{--}0.6$ при $T = 673 \text{ К}$ [68]. Тетраэдрит кристаллизуется в объёмноцентрированной кубической решётке (рис. 9). В его структуре медь находится не только в тетраэдрическом окружении атомов серы (Cu1), но и в треугольном (Cu2). Известно, что позиция Cu2 заселена наполовину, и атом меди выходит из плоскости треугольника атома серы, статистически находясь ниже или выше плоскости. Детальное исследование кристаллической структуры тетраэдрита показало, что атом Cu2 колеблется по направлениям к атомам сурьмы [69], что делает эту позицию центром рассеяния теплоты, что и является одной из причин низкой теплопроводности.

Более подробные исследования фазы стехиометрического тетраэдрита показали, что она всегда содержит небольшое (не более 5 масс. %) количество фазы Cu_3SbS_4 . Попытка синтеза тетраэдрита с заложенной нестехиометрией по сере состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$ позволила уменьшить содержание примеси до менее 1 масс. % [70]. Однофазные тетраэдриты получают при частичном замещении меди на другие переходные металлы с образованием соединений состава $\text{Cu}_{12-x}\text{T}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в диапазоне составов $x = 0.5 \div 2.0$ ($T = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$) [9,10,71,72] и $x = 0.5 \div 1.2$ ($T = \text{Fe}$) [73].

Формальное распределение степеней окисления в тетраэдрите $\text{Cu}^+_{10}\text{Cu}^{2+}_2\text{Sb}^{3+}_4\text{S}^{2-}_{13}$ подтверждается рядом работ [74,75], причем установлено, что медь +2 статистически распределена по позиции Cu1. Рентгеноструктурный анализ замещенных тетраэдритов позволил установить в случаях замещений на Mn, Fe и Cd, что замещение происходит только в позиции Cu1[9,10,71,72]. При частичном замещении меди на другой металл, этот замещающий металл как правило имеет степень окисления +2 [76]. Однако, при замещении меди на железо в количестве до 1,2 атомов железа на формульную единицу всё железо находится в степени окисления +3 (рис. 10а), а при дальнейшем увеличении замещения часть атомов железа имеет степень окисления +3, а часть – степень окисления +2 (рис. 10б). При комнатной температуре также наблюдается релаксационная компонента в мессбауэровском спектре, которая исчезает при понижении температуры эксперимента до 77 К (рис. 10в) Это говорит о термической природе активационного процесса переноса электрона между атомами железа в тетраэдрите [73,77].

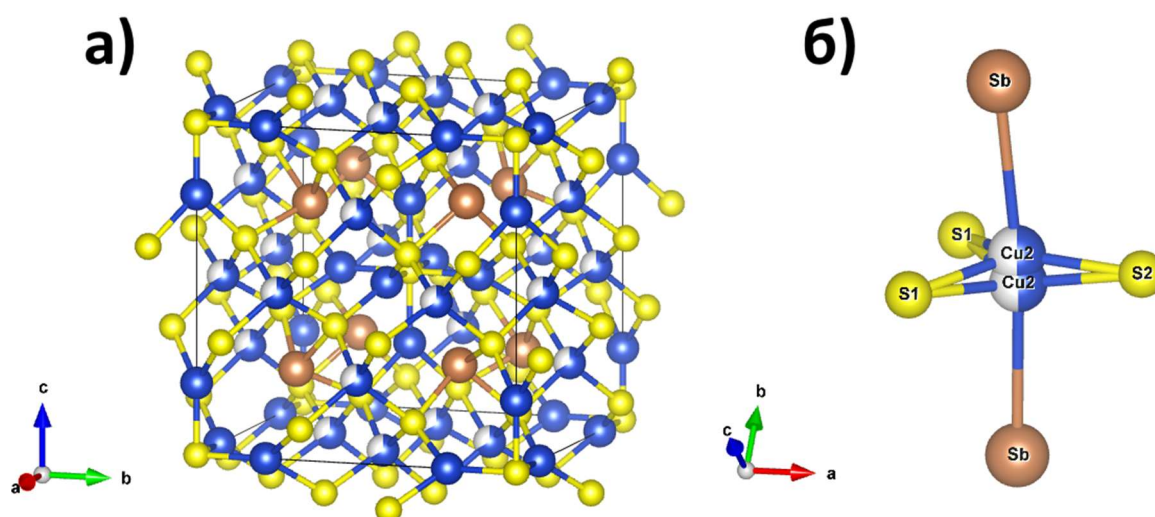


Рисунок 9. Кристаллическая структура тетраэдрита. Общий вид (а) – синим отмечены атомы меди, коричневым – атомы сурьмы, желтым – атомы серы. Локальное окружение атома Cu2, колеблющегося по направлениям к атомам сурьмы (б) [69].

Влияние замещений на термоэлектрические свойства можно описать несколькими тенденциями. Во всех случаях наблюдается снижение электропроводности и повышение коэффициента Зеебека, что связано, вероятно, с подавлением обмена между атомами меди ввиду уменьшения концентрации катионов Cu^{2+} . Одновременно с этим уменьшается теплопроводность как за счёт электронного, так и решеточного вклада. В целом, замещения в подрешетке меди позволяют увеличить коэффициент термоэлектрической добротности. Наиболее эффективными ТЭМ на основе тетраэдрита являются $\text{Cu}_{11.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($ZT = 0.95$

при $T = 730$ K), $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($ZT = 0.95$ при $T = 700$ K), $\text{Cu}_{10.5}\text{Ni}_{1.0}\text{Zn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($ZT = 0.95$ при $T = 700$ K) и $\text{Cu}_{11}\text{Mn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($ZT = 1.13$ при $T = 575$ K). Наилучшие результаты демонстрируют тетраэдриты, в которых медь замещается магнитными катионами, что может быть связано с повышением коэффициента Зеебека за счет магнитных взаимодействий [7,78–81].

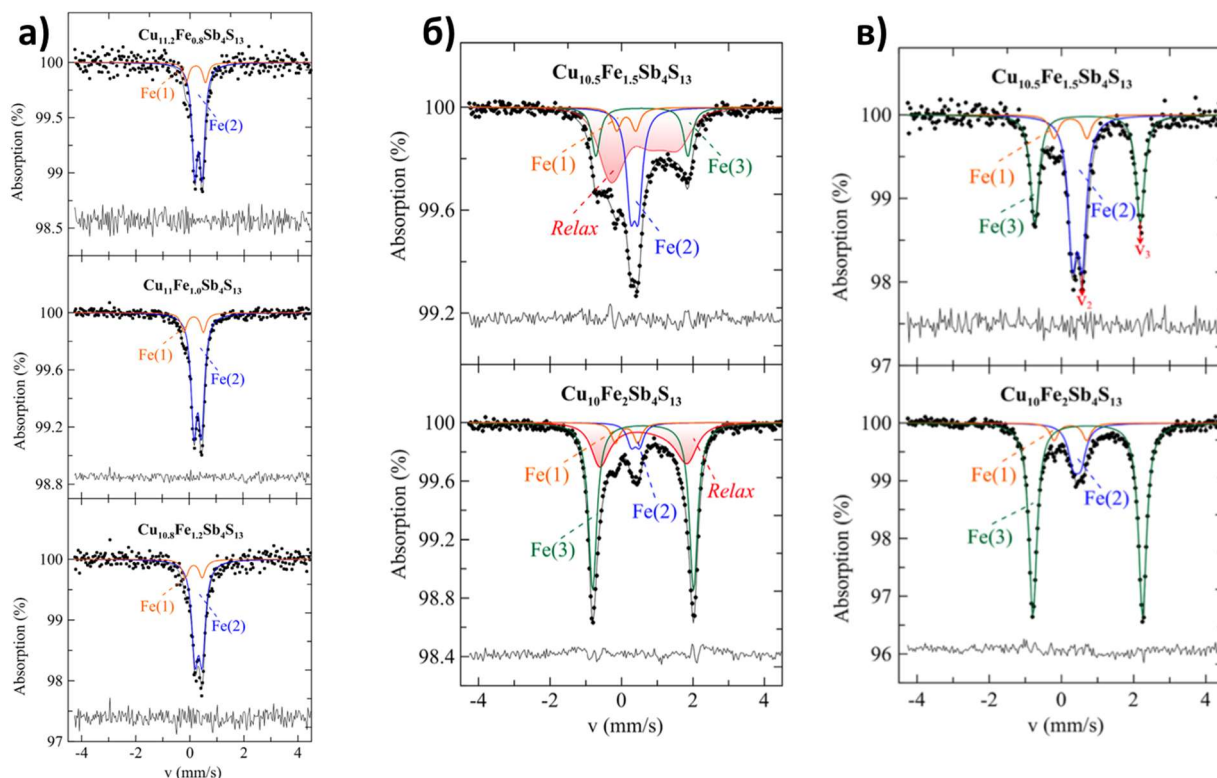


Рисунок 10. ^{57}Fe мессбауэровские спектры тетраэдритов $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ составов $x = 0.5, 1.0, 1.2$ при $T = 300$ K (а); $x = 1.5, 2.0$ при $T = 300$ K (б) и 77 K (в) [73].

2.4. Колюзит и твёрдые растворы на его основе

2.4.1. Кристаллическая структура

Широкий спектр работ посвящен синтетическим аналогам минерала колюзита [82–85]. Состав природного минерала как правило записывается в виде $\text{Cu}_{24+x}\text{V}_2(\text{As},\text{Sb})_{6-x}(\text{Sn},\text{Ge})_x\text{S}_{32}$. Катионный состав синтетических колюзитов крайне разнообразен, поэтому их общую формулу можно записать как $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{As}, \text{Sb}$) [86,87].

Колюзит кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $\text{P}\bar{4}3\text{n}$). В структуре содержится 66 атомов на элементарную ячейку. Несмотря на то, что в этой структуре атомы занимают 7 кристаллографических позиций, её можно описать как производную от структуры сфалерита. В гипотетической сфалеритной структуре (пр. гр. $\text{F}\bar{4}3\text{m}$), соответствующей составу CuS , тетраэдры CuS_4 будут связаны между собой через вершины

(рис. 11а). Для перехода к структуре колюзита необходимо сначала удвоить параметр кубической ячейки (рис. 11б), а затем отметить упорядоченное положение атомов М, которые занимают половину позиций на гранях ячейки (рис. 11в). Главной структурной особенностью в колюзите является дополнительная позиция для атомов А, которые занимают тетраэдрическую пустоту в центре и вершинах ячейки (рис. 11г). Таким образом, тетраэдры AS_4 связываются с тетраэдрами CuS_4 через ребра, в результате чего во второй координационной сфере по отношению к атому А находится октаэдр атомов меди (рис. 12) [88].

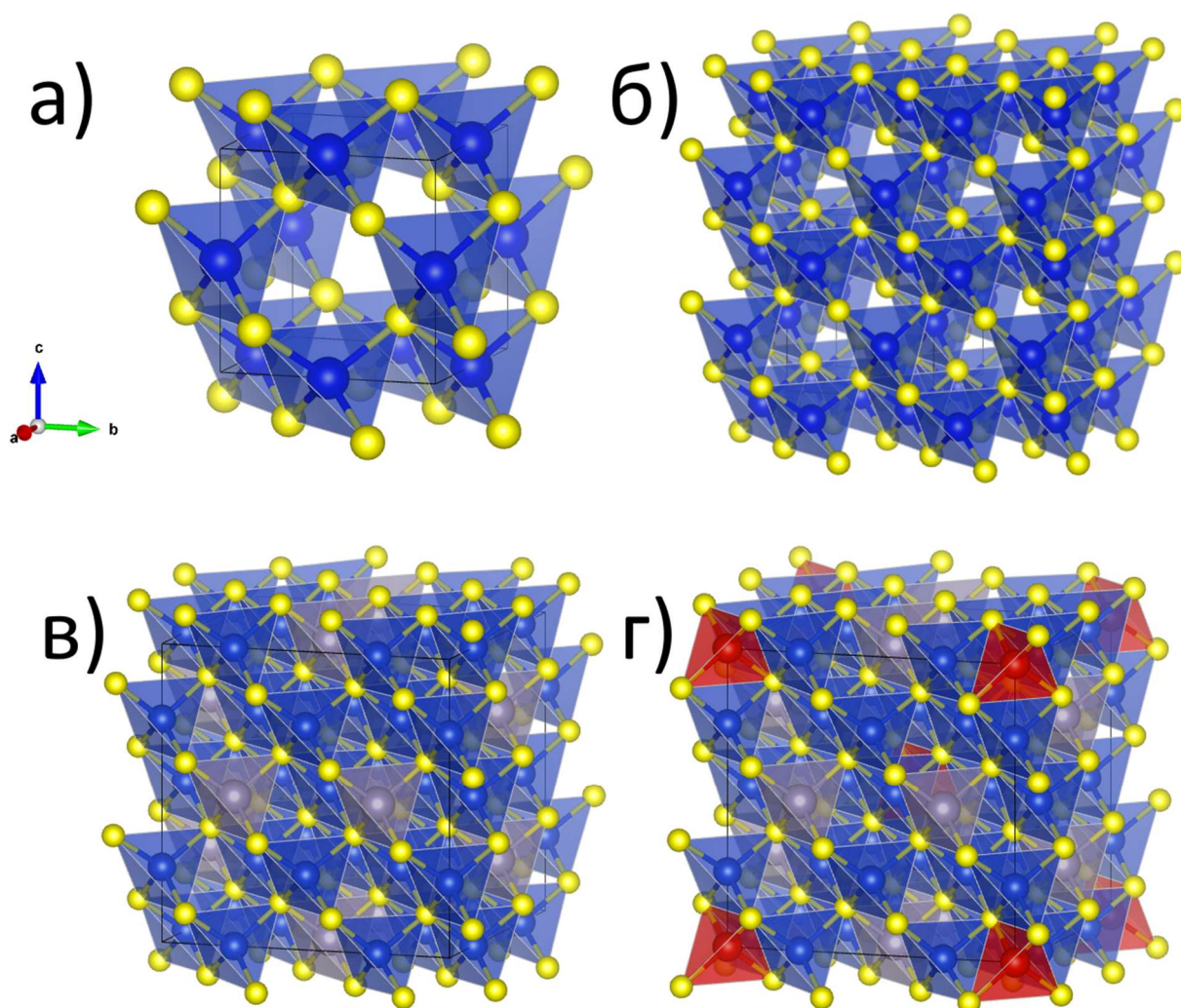


Рисунок 11. Последовательное описание структуры колюзита [88]. а) Сфалеритная кубическая структура с параметром элементарной ячейки a ; б) сфалеритная кубическая структура с параметром элементарной ячейки $2a$; в) сфалеритная структура с упорядоченным положением атомов М; г) сфалеритная структура с дополнительной позицией атомов А, соответствующая структуре колюзита. Синим отмечены атомы Cu, желтым – атомы S, серым – атомы М, красным – атомы А.

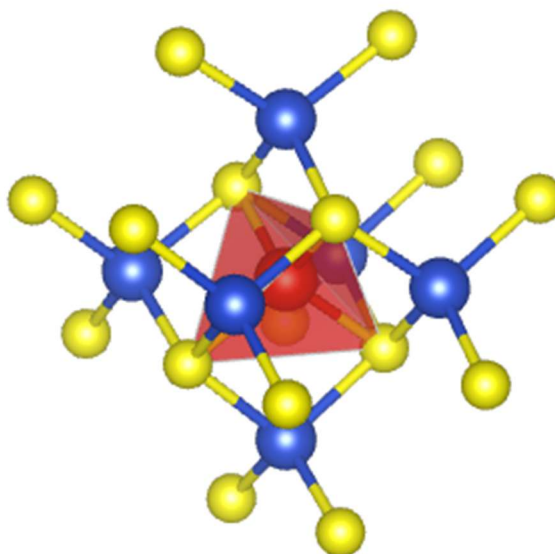


Рисунок 12. Локальное окружение позиции 2a (красный атом) атомами меди (синие) и серы (желтые).

2.4.2. Методики синтеза

Основной методикой получения колюзитов является двухстадийный высокотемпературный ампульный синтез.

Порошки простых веществ в стехиометрическом соотношении помещаются в ампулу из кварцевого стекла, после чего ампула вакуумируется и помещается в печь. Известны несколько режимов работы печи: на первой стадии образцы выдерживают при температуре 1273 К, ступенчато нагревая сначала до 523 К и выдерживают на протяжении 2 часов, затем медленное нагревание до 1373 К и выдерживают в течение 50 часов. После этого полученный образец перетирается и запрессовывается в таблетку методом холодного прессования под давлением 30-40 МПа. Далее таблетка вновь помещается в кварцевую ампулу, которая вакуумируется и помещается в печь, где медленно нагревается до 1073 К, после чего выдерживается 50 часов при этой температуре [11,89]. Вместо холодного прессования полученный после первого отжига образец можно компактировать методом искрового плазменного спекания под давлением 50 МПа в течение 15 минут, после чего не требуется повторный отжиг. Другой вариант методики синтеза предполагает нагревание до температуры 1323 К в течение 60 часов, выдерживание при 1323 К в течение 12 часов, охлаждение до 673 К в течение 19 часов и охлаждение до комнатной температуры за 5 часов. Далее образец перетирается и помещается в графитовую прессформу для горячего прессования под давлением 70 МПа при температуре 1023 К.

Также известен и другой метод получения колюзитов – механоактивация. Простые вещества в стехиометрическом соотношении помещаются в планетарную мельницу. Измельчение проводится в течение 12 часов со скоростью 600 оборотов в минуту в атмосфере аргона. Затем полученные порошки компактируются путём искрового плазменного спекания в течение 45 минут при 873 К под давлением 64 МПа и скоростью нагревания и охлаждения 50 К/мин [83,88].

2.4.3. Особенности фазового состава и разупорядочения в структуре

Важной особенностью в фазообразовании синтетических колюзитов является образование двух родственных по структуре фаз при попытке получения колюзита состава $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ методом ампульного синтеза [11,82]. При этом аналогичные по условиям синтеза колюзитов с германием вместо олова и/или ниобием и танталом вместо ванадия позволяют получить однофазные образцы [82,83]. Предполагается, что дополнительная фаза обеднена медью, и её состав можно предположительно описать как $\text{Cu}_{24}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. При этом даже малые (от 1 до 4 атомов на формульную единицу) замещения меди на другие переходные металлы, в частности на цинк, никель и кобальт приводят к однофазным образцам [88,90]. Учитывая, что для незамещённого колюзита предполагаются следующие степени окисления: $(\text{Cu}^+)_{22}(\text{Cu}^{2+})_4(\text{A}^{5+})_2(\text{M}^{4+})_6(\text{S}^{2-})_{32}$ [11], внедрение двухзарядных катионов в структуру уменьшает содержание Cu^{2+} , что, вероятно, и способствует стабилизации одной фазы. Кроме того, увеличение времени горячего прессования или искрового плазменного спекания позволяет избавиться от второй фазы в образцах [8,91]. Это указывает на то, что особенность фазообразования колюзита с ванадием и оловом связана с ограниченными возможностями по гомогенизации поликристаллических образцов при ампульном синтезе.

Более подробное изучение структуры незамещённого колюзита методом ^{119}Sn -мёссбауэровской спектроскопии показало, что часть атомов олова находятся в позиции с низкой симметрией [92–94]. Эти данные удалось подтвердить методом просвечивающей электронной микроскопии для образца колюзита, подвергнутого искровому плазменному спеканию (SPS) при 1023 К. В нём атомы олова частично находятся в позициях меди или ванадия. Следует отметить, что в образце, подвергнутом SPS при 873 К, методом ПЭМ подобные дефекты установлены не были. Увеличение степени разупорядочения при повышении температуры спекания связывается в первую очередь небольшим испарением серы, а также с термическим расширением элементарной ячейки [94,95]. Склонность смешивания олова и меди в одной позиции также подтверждается исследованием колюзитов с пониженным соотношением Cu:Sn, в которых по мере уменьшения этого

соотношения уменьшается степень катионного упорядочения, что приводит к повышению симметрии до пр. гр. F-43m [92].

Термоэлектрические свойства

В таблице 1 представлены термоэлектрические свойства колюзитов различных составов. Для всех случаев стоит отдельно отметить в целом низкие значения теплопроводности, находящиеся в диапазоне $0.5 - 2.5 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Такие значения достигаются за счёт сочетания большого количества атомов разного размера в крупной кристаллической ячейке. При этом свойства колюзитов значительно отличаются даже для образцов одного состава, синтез которых проводился разными способами, что хорошо видно на примере системы $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, с которой началось изучение термоэлектрических свойств колюзитов [84,85].

Сравнивая колюзиты, полученные ампульным синтезом с горячим прессованием при 1073 К и полученные в результате механохимической реакции с последующей стадией искрового плазменного спекания при 873 К и 1023 К, можно сразу отметить высокие значения теплопроводности для образца, спекаемого при 873 К. Этот образец – единственный из трех, состоящий из бездефектной структуры колюзита. Низкая теплопроводность образца, спекавшегося при 1023 К связана с возникновением антисайтных дефектов Sn_{Cu} . В разных областях образца эти дефекты бывают как точечными, так и образуют области с линейными дефектными структурами [8]. Низкая теплопроводность образца, синтезированного по ампульной методике, в первую очередь связана с наличием второй кубической фазы, а также вызванными в связи с этим вакансиями в структуре фазы колюзита. Похожие рассуждения объясняют отличия в величинах электросопротивлении и коэффициента Зеебека этих образцов. Наименьшее электросопротивление характерно для наименее дефектного образца, что можно связать минимальным воздействием особенностей структуры на Cu-S проводящую сеть. Более высокое электрическое сопротивление для неоднородного колюзита может быть связано как с природой дополнительной фазы, так и в принципе с её наличием. Это косвенно подтверждается сравнением свойств $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ и $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$, полученных с использованием ампульного синтеза. В колюзите с германием отсутствует дополнительная кубическая фаза, при этом для него характерны меньшие значения электросопротивления при достаточно хорошо совпадающих значениях коэффициента Зеебека и теплопроводности [88]. На примере колюзитов $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ и $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$, полученных с использованием ампульного синтеза можно рассмотреть общий вид температурных

зависимостей коэффициента Зеебека, электропроводности и теплопроводности (рисунок 13).

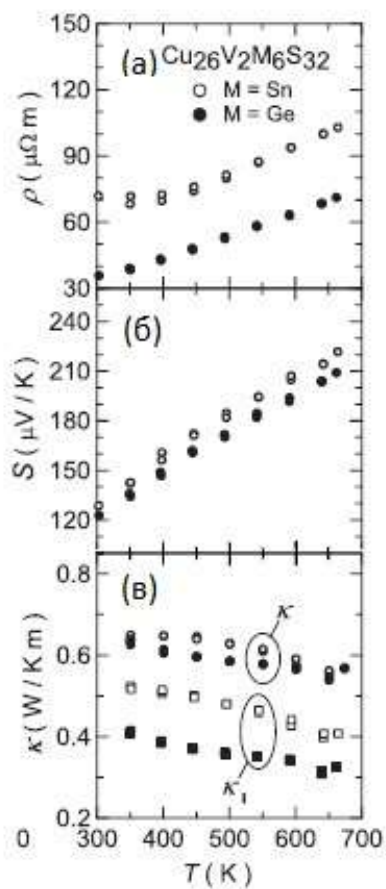


Рисунок 13. Температурная зависимость электрического сопротивления (а), коэффициента Зеебека (б) и теплопроводности (в) $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ (M = Sn, Ge)[82].

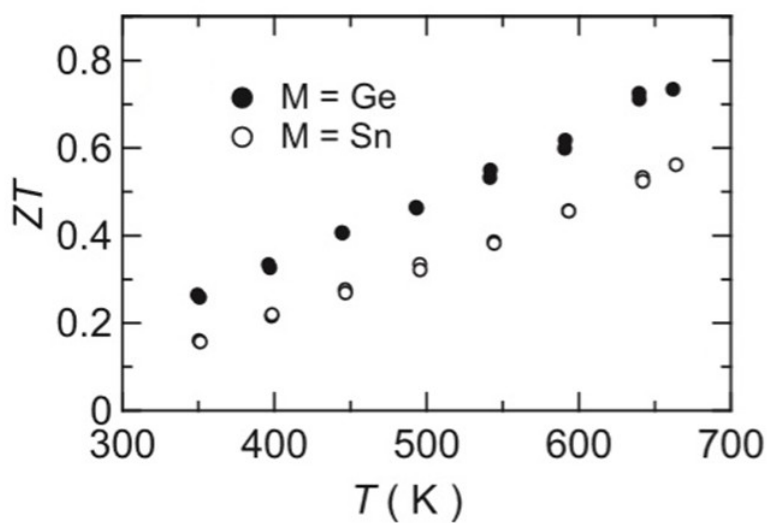


Рисунок 14. Температурная зависимость термоэлектрической добротности колюзитов $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ (M = Sn, Ge) [82].

Электрическое сопротивление и коэффициент Зеебека монотонно увеличиваются с ростом температуры, что указывает на характер проводимости, схожий с металлическим. При этом значения этих величин говорят о том, что колюзиты являются полупроводниками р-типа. Значения теплопроводности как правило уменьшаются с ростом температуры, причем уменьшение характерно как для решеточного, так и для электронного вклада в теплопроводность. Это будет приводить к преимущественно линейному возрастанию коэффициента термоэлектрической добротности (рисунок 14). Термоэлектрические свойства большинства синтетических колюзитов можно будет качественно описать подобным образом. Случаи, когда вид зависимостей существенно отличается от вышеописанного, будут рассмотрены отдельно.

Таблица 1. Условия синтеза и термоэлектрические свойства синтетических колюзитов.

Состав	Синтез	$T_{\text{спек.}},$ К	$T_{\text{изм.}},$ К	$\rho,$ мОм·см	$S,$ мкВ·К ⁻¹	$S^2/\rho,$ мВт·м ⁻¹ ·К ⁻²	$\kappa,$ мВт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	ZT_{max}	
$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	Амп.+ГП	1073	663	10.3	225	0.48	0.55	0.56	[82]
$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	Амп.+ГП	1073	663	7.1	215	0.61	0.55	0.73	[82]
$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	МА+ИПС	873	700	0.88	110	1.39	1.65	0.59	[96]
$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	МА+ИПС	873	675	1.18	90	0.69	1.73	0.27	[8]
$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	МА+ИПС	1023	675	4.27	175	0.72	0.56	0.93	[8]
$\text{Cu}_{24}\text{Zn}_2\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	МА+ИПС	873	700	3.16	142	0.71	1.11	0.40	[88]
$\text{Cu}_{24}\text{Co}_2\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	МА+ИПС	1073	690	21	265	0.33	0.55	0.42	[90]
$\text{Cu}_{24}\text{Ni}_2\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	МА+ИПС	1073	690	3.5	145	0.6	0.8	0.50	[90]
$\text{Cu}_{26}\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	Амп.+ГП	1023	660	7.3	200	0.56	0.57	0.66	[83]
$\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	Амп.+ГП	1023	660	5.7	200	0.69	0.59	0.78	[83]
$\text{Cu}_{26}\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	МА+ИПС	873	675	0.83	75	0.68	2.42	0.19	[84]
$\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	МА+ИПС	873	675	0.86	75	0.63	2.11	0.20	[84]
$\text{Cu}_{26}\text{Nb}_2\text{Sn}_{5.5}\text{S}_{32}$	Амп.+ГП	1023	670	5.0	190	0.7	0.65	0.70	[97]
$\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Sn}_{5.5}\text{S}_{32}$	Амп.+ГП	1023	670	5.0	200	0.8	0.55	1.0	[97]
$\text{Cu}_{26}\text{Nb}_2\text{Ge}_{5.5}\text{S}_{32}$	Амп.+ГП	1023	670	9.0	220	0.5	0.57	0.70	[97]
$\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Ge}_{5.5}\text{S}_{32}$	Амп.+ГП	1023	670	9.0	220	0.5	0.47	0.80	[97]
$\text{Cu}_{26}\text{Nb}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	Амп.+ГП	973	665	7.5	200	0.53	0.57	0.65	[98]
$\text{Cu}_{26}\text{Co}_{0.5}\text{Nb}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	Амп.+ГП	973	665	6.5	215	0.6	0.55	0.70	[98]
$\text{Cu}_{26}\text{Ni}_{0.5}\text{Nb}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	Амп.+ГП	973	665	7.5	195	0.6	0.6	0.65	[98]
$\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	Амп.+ГП	973	665	9.0	215	0.47	0.55	0.55	[98]
$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_3\text{Sb}_3\text{S}_{32}$	МА+ГП	873	673	4.0	200	1.0	1.0	0.7	[99]
$\text{Cu}_{29}\text{V}_2\text{Ge}_5\text{Sb}_1\text{S}_{32}$	МА+ГП	873	673	4.5	200	0.9	0.75	0.8	[99]
$\text{Cu}_{26}\text{Ti}_2\text{Ge}_2\text{Sb}_4\text{S}_{32}$	Амп.+ГП	773	673	3.5	200	1.2	0.85	0.9	[100]
$\text{Cu}_{26}\text{Ti}_2\text{Ge}_2\text{Sb}_4\text{S}_{30.5}$	Амп.+ГП	773	673	6.0	235	0.92	0.6	1.1	[100]
$\text{Cu}_{26}\text{Cr}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	МА+ИПС	873	700	1.0	150	1.85	1.6	0.9	[96]
$\text{Cu}_{26}\text{Cr}_2\text{Ge}_6\text{S}_{31.25}$	МА+ИПС	873	700	2.0	175	1.5	1.1	1.0	[96]
$\text{Cu}_{26}\text{Mo}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	МА+ИПС	873	700	1.45	138	1.32	1.39	0.67	[96]
$\text{Cu}_{26}\text{W}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$	МА+ИПС	873	700	1.65	138	1.15	1.26	0.64	[96]

Амп. – ампульный синтез, ГП – горячее прессования, МА- механоактивационный синтез, ИПС – искровое плазменное спекание

Замена ванадия на ниобий и тантал не оказывает существенного влияния на свойства, что связывается с близкой электроотрицательностью этих элементов и отсутствием существенного влияния на Cu-S проводящую сеть [84]. При этом следует отметить, что хоть колюзиты с ниобием и танталом, полученные комбинацией ампульного синтеза и горячего прессования при 1023 К показывают отличные значения термоэлектрической добротности (0.66 и 0.78 при 600 К против 0.56 для колюзита с ванадием, полученного в близких условиях), говорить об их большей эффективности будет некорректно ввиду того, что в этих работах рассматриваются образцы, содержащие примеси простых сульфидов [83]. Кроме того, полноценный профильный и структурный анализ поликристаллических образцов в этих исследованиях не проводился, поэтому нельзя однозначно указать факторы, влияющие на транспортные свойства. Аналогичным недостатком обладают и работы по изучению колюзитов с дефицитом по олову и германию $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{M}_{6-x}\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}; x = 0, 0.5$). Несмотря на повышение термоэлектрической добротности в некоторых случаях, фазовый состав всех образцов не был достоверно установлен. Например, по данным локального рентгеноспектрального анализа образцов $\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{M}_{6-x}\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}; x = 0, 0.5$) обнаруживается явный дефицит не только элемента 14 группы, но и элемента 5 группы по отношению к атомам меди. При этом не обсуждаются возможные изменения кристаллической структуры фазы колюзита, из-за чего не получается объяснить разный характер изменений электрического сопротивления при отклонении от стехиометрического состава в разных случаях [97].

Более существенно на свойства колюзитов влияет замена элемента 5 группы на элемент 6 группы – хром, молибден или вольфрам. Формальное распределение степеней окисления в этом случае меняется на $(\text{Cu}^+)_{24}(\text{Cu}^{2+})_2(\text{A}^{6+})_2(\text{M}^{4+})_6(\text{S}^{2-})_{32}$. С одной стороны, рост значений коэффициента Зеебека с 90 $\text{мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ в случае V до 138 $\text{мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ в случае Mo и W и 150 $\text{мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ в случае Cr объясняется уменьшением концентрации носителей заряда путем уменьшения содержания Cu^{2+} , что также приводит к уменьшению электрического сопротивления в образцах с элементами 6 группы [96]. С другой стороны, неясно, почему сопротивление в колюзите с хромом примерно в полтора раза меньше аналогичных значений образцов с молибденом и вольфрамом. Наиболее логичной кажется идея, связанная с влиянием атома в позиции 2a на Cu-S проводящую сеть, вызванным тем, что малые размер и электроотрицательность Cr^{6+} приводят к меньшим расстояниям с атомами меди, расположенными во второй координационной сфере по отношению к атому в позиции 2a, что приводит к меньшему искажению проводящего каркаса [101,102].

Монотонное уменьшение теплопроводности в ряду Cr-Mo-W указывает на то, что в решающее влияние оказывает именно увеличивающаяся масса атома в позиции 2a.

Существенное количество работ по оптимизации термоэлектрических свойств колюзитов связано с созданием «сверх-стехиометричных» образцов, в которых соотношение металлы:сера превышает стандартное значение 34:32 [103]. Следует заметить, что такая ситуация возникает и в тех случаях, когда синтезируемые образцы получаются (независимо от того, специально или нет) с дефицитом серы. Несмотря на то, что во многих работах, особенно связанных с прессованием или плазменным спеканием при температурах выше 700°C наблюдается улетучивание серы, ни один структурный эксперимент не подтвердил возникновение вакансий в позициях серы. При этом в некоторых работах удалось установить наличие атомов меди или другого переходного металла в общей позиции 24i, в которой атом металла также находится в тетраэдрическом окружении атомов серы (рисунок 15). Влияние такого типа нестехиометрии на транспортные свойства в целом мало отличается от способа её достижения. И внедрение небольших количеств (около 0.5 атомов на формульную единицу) железа, кобальта и никеля, и одновременное увеличение содержания меди, хрома и германия приводят к увеличению сопротивления и коэффициента Зеебека, что вызвано уменьшением концентрации носителей заряда в Cu-S проводящей сети и увеличением степени её искажения. Кроме того, подобное изменение состава приводит и к уменьшению теплопроводности, в основном за счёт уменьшения решеточного вклада, связанного с увеличением разупорядочения структуры [98].

Влияние разупорядочения структуры одновременно с уменьшением концентрации носителей заряда хорошо демонстрирует серия колюзитов общего состава $\text{Cu}_{26+x}\text{V}_2\text{Ge}_{6-y}\text{Sb}_y\text{S}_{32}$. Оказалось, что разупорядочение в позиции М позволяет и увеличить фактор мощности, и уменьшить теплопроводность, что приводит к $ZT_{\text{max}} = 0.7$ для $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_3\text{Sb}_3\text{S}_{32}$ при $T = 673$ К против $ZT_{\text{max}} = 0.59$ для $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$. Однако, ещё больше оптимизировать свойства позволяет дополнительное увеличение содержания меди. Несмотря на меньший фактор мощности, пониженная на 25% теплопроводность колюзита $\text{Cu}_{29}\text{V}_2\text{Ge}_5\text{Sb}_1\text{S}_{32}$ приводит к $ZT_{\text{max}} = 0.8$ при $T = 673$ К [99].

Помимо элементов 5 и 6 группы, позиция 2a может быть занята титаном [104]. Известно существование твердых растворов составов $\text{Cu}_{26}\text{Ti}_2\text{Sb}_{6-x}\text{Ge}_x\text{S}_{32}$ в диапазоне составов $x = 0 \div 3$. С точки зрения термоэлектрических свойств оптимальными являются составы $x = 1; 2$. Увеличение содержания германия приводит к слишком большой концентрации носителей заряда, что существенно уменьшает коэффициент Зеебека. Максимальная добротность для этих составов составляет $ZT_{\text{max}} = 0.9$ при $T = 673$ К.

Небольшой положительный эффект даёт нарушение стехиометрии в этой системе – так теплопроводность колюзита состава $\text{Cu}_{26}\text{Ti}_2\text{Ge}_2\text{Sb}_4\text{S}_{30.5}$ не превышает $0.6 \text{ мВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при $T = 673 \text{ К}$, что в совокупности с небольшим уменьшением фактора мощности по сравнению со стехиометричными колюзитами приводит к добротности $ZT_{\text{max}} = 1.1$ при $T = 673 \text{ К}$ [100].

Совсем немного работ связано с замещением меди на другие переходные металлы. Частичное замещение меди на Ni ($\text{Cu}_{24}\text{Ni}_2\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$) или Co ($\text{Cu}_{24}\text{Co}_2\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$) не привело к увеличению термоэлектрической добротности. Однако в обоих случаях нарушается типичный ход температурных зависимостей. Так, электрическое сопротивление обоих соединений сначала падает, а затем увеличивается с ростом температуры, а коэффициент Зеебека возрастает незначительно. Для Ni-замещённого колюзита эти величины значительно меньше аналога, содержащего Co (рис. 16). Термоэлектрическая добротность для обоих твёрдых растворов практически одинакова и возрастает с ростом температуры до $T = 600 \text{ К}$, однако далее за счёт резкого уменьшения теплопроводности при $T > 600 \text{ К}$ для $\text{Cu}_{24}\text{Ni}_2\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ его добротность начинает расти сильнее и в итоге достигает $ZT_{\text{max}} = 0.5$ при $T = 700 \text{ К}$, тогда как для $\text{Cu}_{24}\text{Co}_2\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ $ZT_{\text{max}} = 0.41$ при $T = 700 \text{ К}$ [90] (рис. 17).

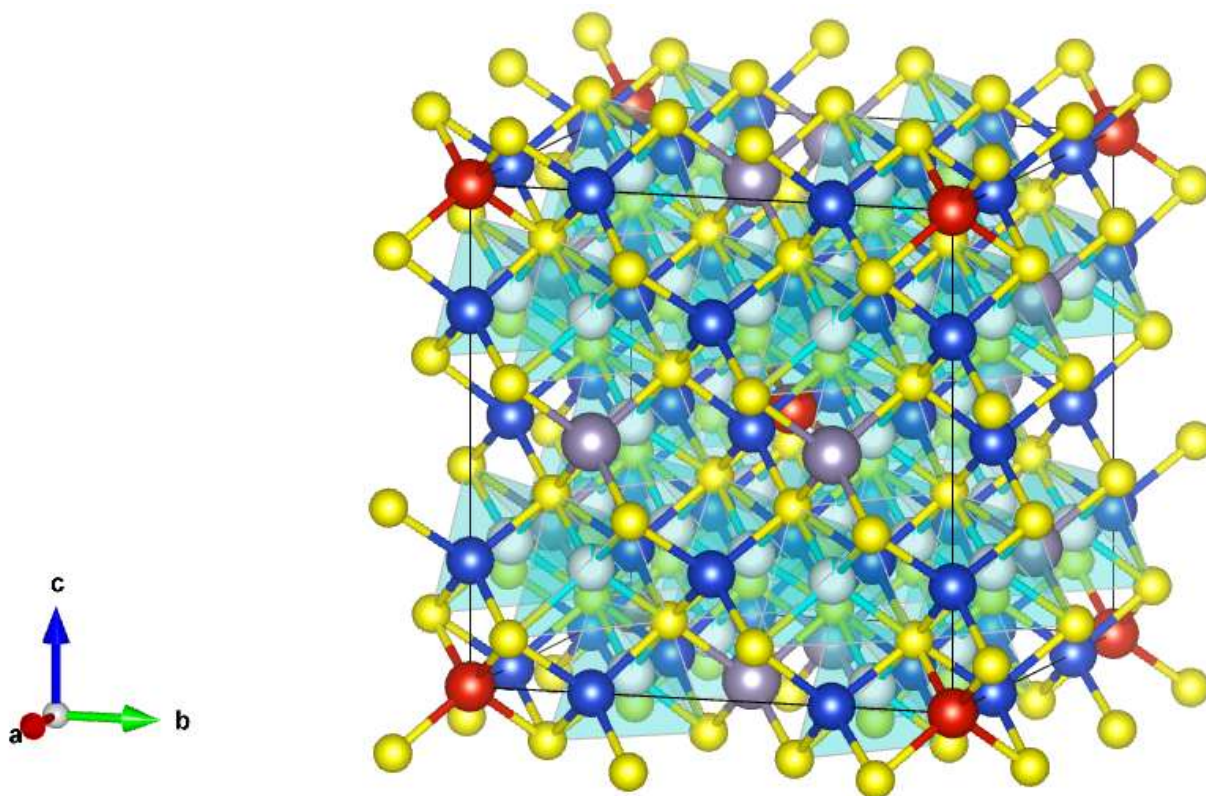


Рисунок 15. Кристаллическая структура колюзита с дополнительными (голубой цвет) атомами в тетраэдрической пустоте.

При частичном замещении меди на цинк ход температурных зависимостей вновь возвращается к виду, характерному для большинства колюзитов – коэффициент Зеебека и электрическое сопротивление увеличиваются с ростом температуры. При малых степенях замещения в $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 0.5, 1$) сопротивление практически не меняется от состава к составу, тогда как при увеличении содержания цинка до $x = 2$ сопротивление возрастает в 3 – 4 раза. Значения коэффициента Зеебека увеличиваются с ростом степени замещения, что согласуется с изменением формального распределения зарядов – уменьшение содержания Cu^{2+} приводит к уменьшению концентрации носителей заряда и увеличению коэффициента Зеебека (рис. 18). Максимальное значение $ZT_{\text{max}} = 0.4$ достигается при $T = 700 \text{ K}$ для $x = 1$ и 2 [88] (рис. 19).

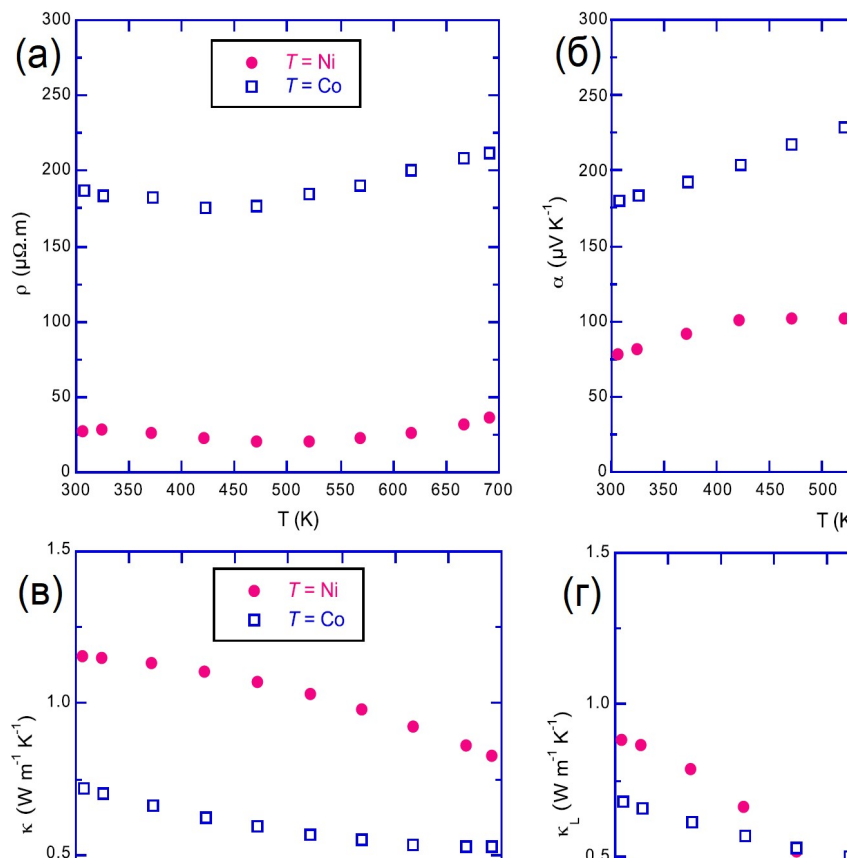


Рисунок 16. Температурные зависимости электрического сопротивления (а), коэффициента Зеебека (б), суммарной теплопроводности (в) и решёточной теплопроводности (г) $\text{Cu}_{24}\text{M}_2\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}$) [90].

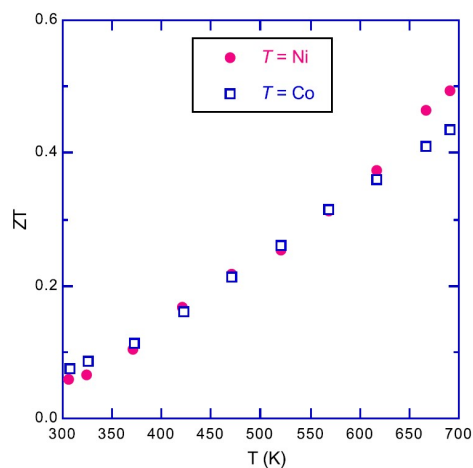


Рисунок 17. Температурные зависимости термоэлектрической добротности $\text{Cu}_{24}\text{M}_2\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) [90].

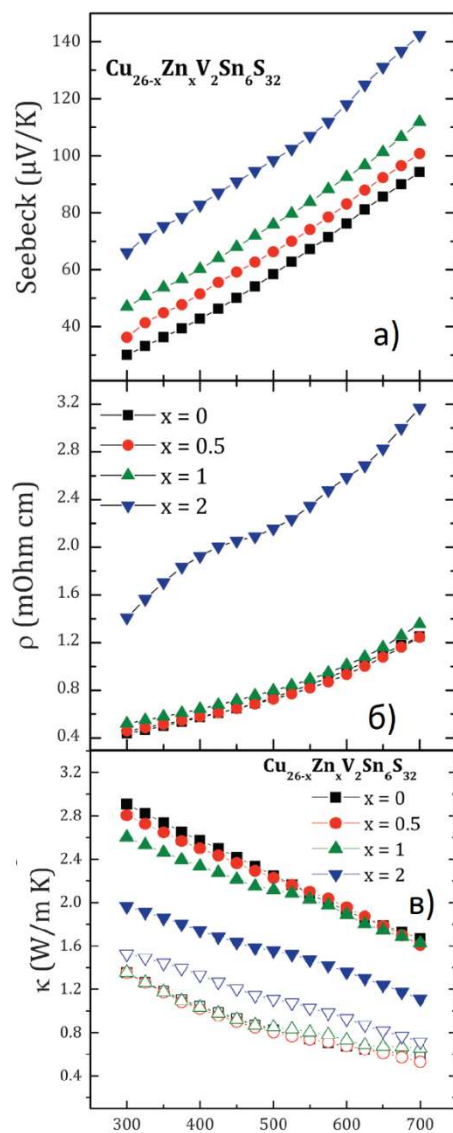


Рисунок 18. Зависимость коэффициента Зеебека (а), электрического сопротивления (б), теплопроводности (в) $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ от температуры [88].

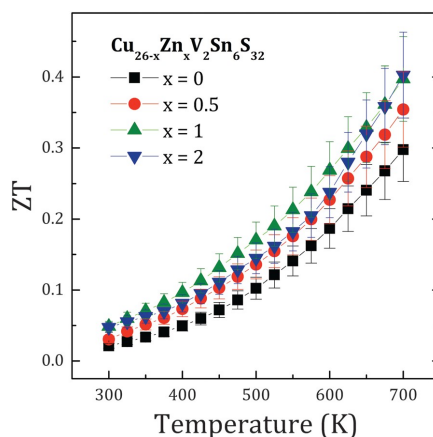


Рисунок 19. Зависимость термоэлектрической добротности $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ от температуры [88].

2.5. Соединения на основе минерала оуэнсита

Оуэнсит $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$ является ещё одним сложным медь-сульфидным материалом [12]. Известно, что в оуэнсите, как и в его ближайшем аналоге джерфишерите - $\text{K}_6(\text{Fe,Cu,Ni})_{25}\text{S}_{26}\text{Cl}$ [105–107], один атом переходного металла находится в октаэдрическом окружении атомов серы, а остальные 24 атома образуют тетраэдры MS_4 , объединенные в кубические кластеры. В этих кластерах возможно проявление сложного взаимодействия между атомами металлов и серы, что может привести к интересным термоэлектрическим свойствам, которые ранее не изучались для соединений на основе этих минералов.

2.5.1. Фазовый состав и кристаллическая структура оуэнситов

Ранее были получены тройные оуэнситы с железом, кобальтом и никелем общего состава $\text{Ba}_6\text{M}_{25}\text{S}_{27}$ ($\text{M} = \text{Fe, Co, Ni}$) [108–110], а также изоструктурные им четверные соединения с медью и железом $\text{A}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ ($\text{A} = \text{Ba, Sr, Eu}$) [12,111,112].

В структуре $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$ содержится 58 атомов на элементарную ячейку. В ячейке имеется 7 кристаллографически независимых позиций (рис. 20): одна занята Ba (6f), две заняты Ni (1a, 24m), четыре заняты серой (1b, 6e, 8g, 12h).

Примечательно, что атом S1 в центре элементарной ячейки находится в октаэдрическом окружении атомов Ba и не имеет связей с атомами никеля. Атомы Ni1 находятся в октаэдрическом окружении S2, при этом октаэдры Ni_1S_6 располагаются в вершинах элементарной ячейки, тогда как Ni2 образуют тетраэдры Ni_2S_4 , которые объединяются в тетрагонально-искаженный кубический кластер, содержащий восемь таких тетраэдров, соединенных по рёбрам. Соседние кластеры связаны между собой через находящиеся в вершинах тетраэдров атомы S3, в результате чего образуется трёхмерный

каркас. В отличие от колюзита, строение оуэнсита относится к уникальному структурному типу, не являющемуся производным от структуры сфалерита или шпинели [102].

Для соединения $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$ наблюдается излом на зависимости параметра элементарной ячейки от температуры при $T = 237$ К, что указывает на наличие фазового перехода. В литературе нет сведений о структурных изменениях в результате данного перехода.

Для соединения $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ также определена кристаллическая структура. Отличие от $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$ заключается в том, что атомы Cu и Fe по-разному занимают позиции Ni1 и Ni2 [12]. Используя методы ^{57}Fe мессбауэровской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что 12 атомов меди и 12 атомов железа распределены в позициях Ni2, причём железо находится в степени окисления +2, а медь – в степени окисления +1. Оставшийся атом железа находится в позиции Ni1. Нулевой квадрупольный момент железа в этой позиции говорит о том, что оно находится в степени окисления +3 [113].

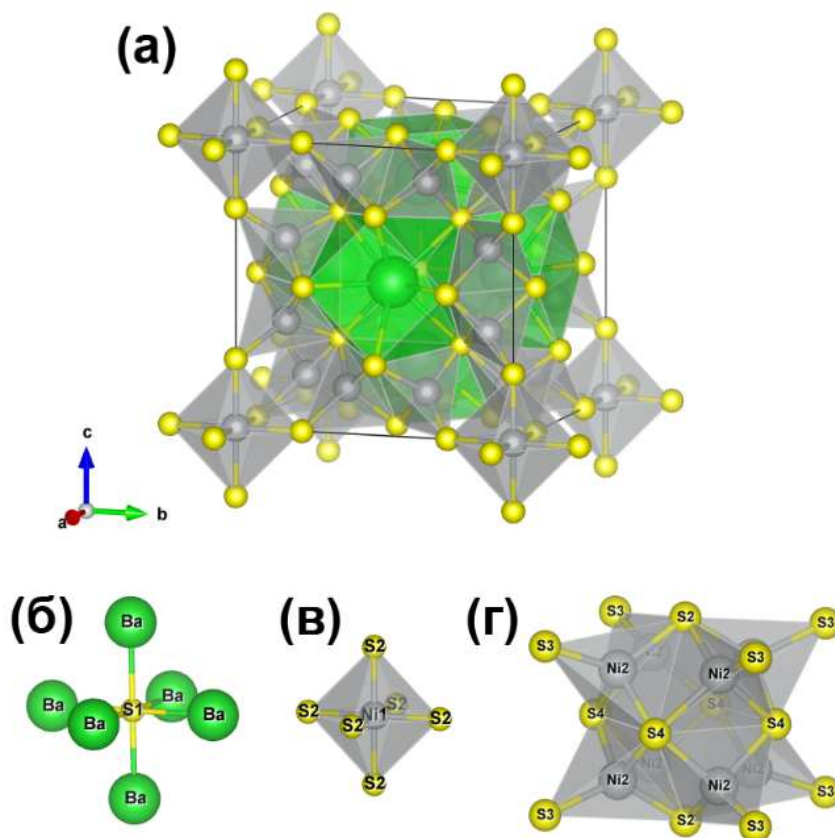


Рисунок 20. Кристаллическая структура $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$. Общий вид элементарной ячейки (атомы Ba обозначены зеленым цветом, атомы Ni – серым, атомы S – желтым) – а; октаэдр S1@Ba_6 – б, октаэдр Ni1@S_{26} – в, кластер из восьми тетраэдров Ni2S_4 , связанных по рёбрам – г [108]

$\text{Sr}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ и $\text{Eu}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ изоструктурны $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ [35, 36]. Дальнейшие исследования этих соединений не проводились.

2.5.2. Методики синтеза

Основной методикой получения оуэнситов является одностадийный высокотемпературный ампульный синтез.

Для синтеза тройных оуэнситов $\text{Ba}_6\text{M}_{25}\text{S}_{27}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) порошки BaS , MS и M , взятые в соотношении 6:21:4, перетираются и запрессовываются в таблетки, которые помещаются в графитовый тигель, который в свою очередь помещается в ампулу из кварцевого стекла, после чего ампула вакуумируется и помещается в печь. Температура отжига отличается в зависимости от соединения: соединение, содержащее никель, получают при температуре 675°C , соединение, содержащее кобальт – при температуре 975°C , а соединение, содержащее железо – при температуре 1000°C [108–110].

Четверные оуэнситы $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ получают, нагревая смесь порошков BaS_3 и CuFeS_2 , помещенную в запечатанный графитовый тигель, в вертикальной печи в атмосфере аргона при температуре 1273 К в течение 48 часов [12]. Для получения оуэнситов $\text{A}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Eu}$) смесь порошков AS и CuFeS_2 , взятую в соотношении 1:2, отжигают в атмосфере CS_2/Ar при температуре 1173 К [35, 36].

2.5.3. Транспортные и магнитные свойства

Тройные оуэнситы $\text{Ba}_6\text{M}_{25}\text{S}_{27}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) обладают металлической проводимостью, при комнатной температуре их удельное электрическое сопротивление составляет около 0,2 мОм·см, что примерно в 100 раз выше аналогичной величины для металлической меди. Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры для $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$ имеет два линейных участка, между которыми наблюдается аномалия, включающая в себя гистерезис в диапазоне температур 210-250 К (рис. 21) [102].

Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры для $\text{Ba}_6\text{Co}_{25}\text{S}_{27}$ описывается возрастающей кривой, выгнутой вверх (рис. 22). Такой вид кривой объясняется наличием рассеяния носителей заряда в соединении, которое уменьшается при понижении температуры [110].

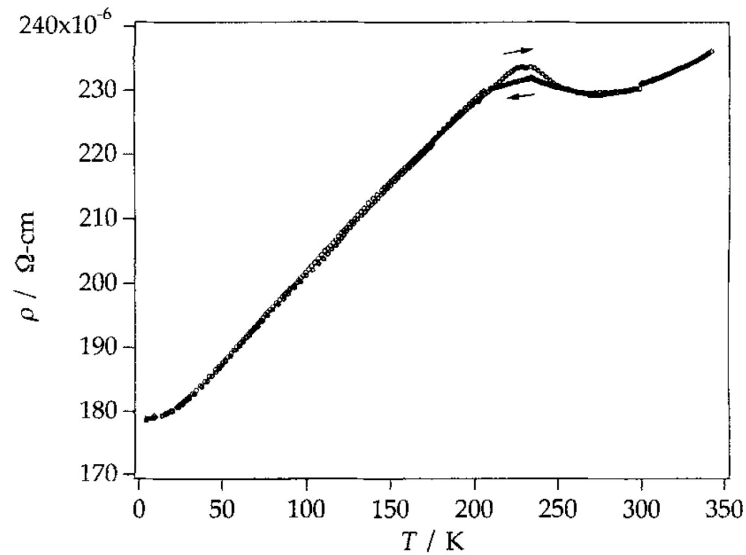


Рисунок 21. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$ от температуры [102].

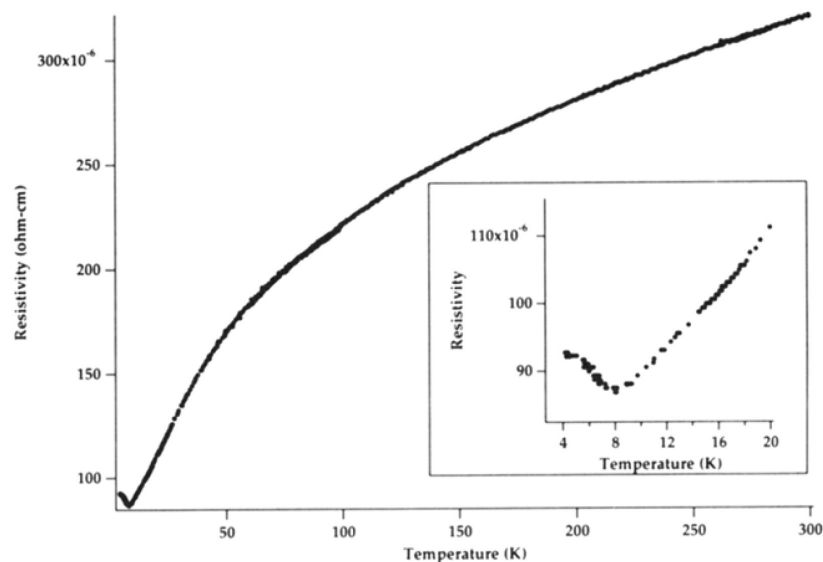


Рисунок 22. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления $\text{Ba}_6\text{Co}_{25}\text{S}_{27}$ [102].

Четверной оуэнсит $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ обладает полупроводниковыми свойствами, его электрическое сопротивление при комнатной температуре составляет 50 мОм·см [12].

Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$ разбивается на две области, аналогично поведению температурных зависимостей параметра элементарной ячейки и удельного электрического сопротивления. При $T < 225$ К $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$ является Паули-парамагнетиком – магнитная восприимчивость практически не зависит от температуры. При более высоких температурах величина магнитной восприимчивости начинает возрастать с ростом температуры (рис. 23) [102].

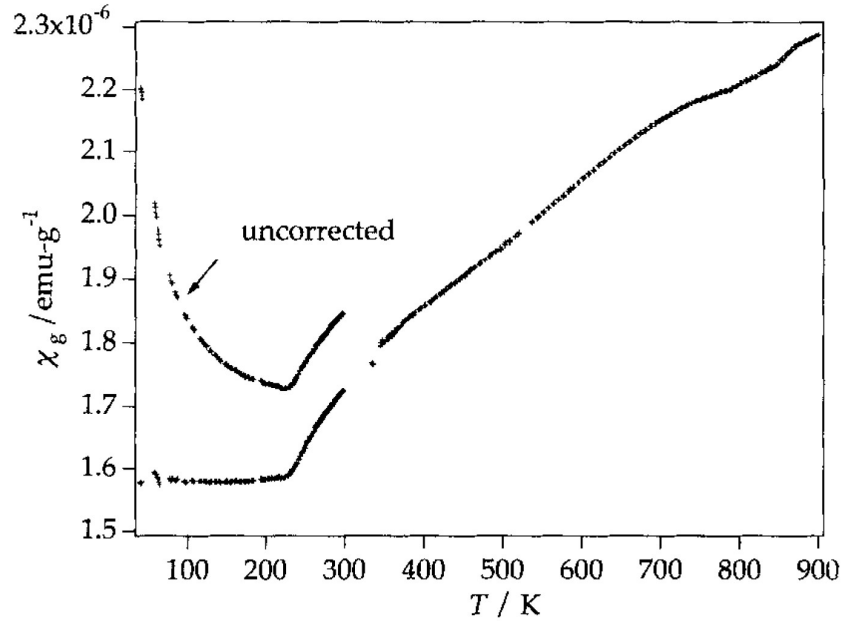


Рисунок 23. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$ от температуры [102].

Для соединения $\text{Ba}_6\text{Co}_{25}\text{S}_{27}$ также характерен парамагнетизм Паули, а тройной оуэнсит $\text{Ba}_6\text{Fe}_{25}\text{S}_{27}$ является антиферромагнетиком с $T_N = 25$ К. Однако при $T > 110$ К наблюдается отклонение температурной зависимости магнитной восприимчивости от закона Кюри, что видно из рис. 24 [109,110].

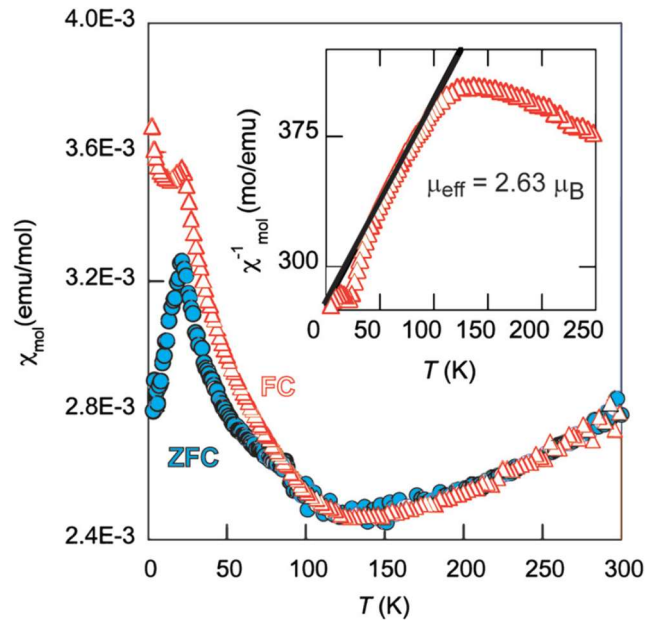


Рисунок 24. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Ba}_6\text{Fe}_{25}\text{S}_{27}$ [109].

Антиферромагнетиком является и четверной оуэнсит $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$, однако зависимость его магнитной восприимчивости от температуры интересна тем, что кривые охлаждения в магнитном и в нулевом магнитном поле расходятся при температуре около 200 К, тогда как температура Нееля для этого соединения равна 50 К (рис. 25). Это

указывает на то, что в данной системе ионы железа образуют кластеры, предположительно обладающие общим, а не квантованным магнитным моментом [113].

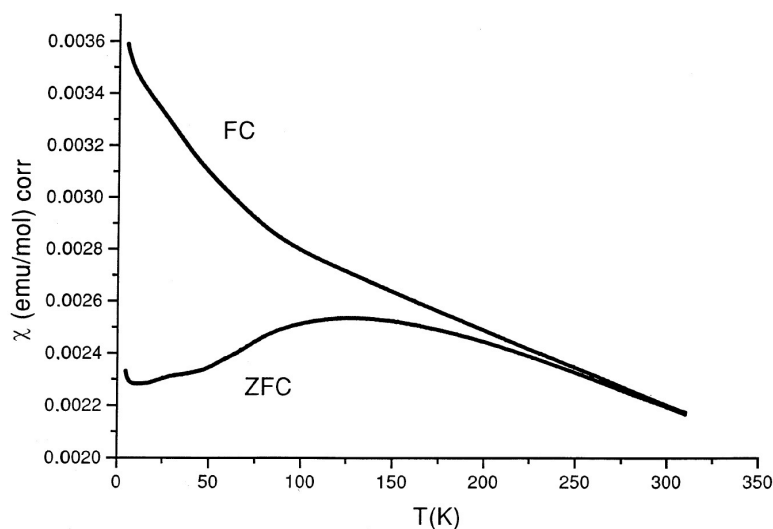


Рисунок 25. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ [113].

Ранее оуэнситы не изучались с точки зрения термоэлектрических свойств. Тем не менее, в литературе можно найти сведения о термоэлектрических свойствах соединения Co_9S_8 с похожей структурой, которое является кобальтовым аналогом минерала пентландита. Его структуру можно представить как структуру оуэнсита, в которой в центре элементарной ячейки находится ещё один псевдокубических кластер из сочлененных через ребра тетраэдров CoS_4 [114]. Температурная зависимость сопротивления такого соединения указывает на металлический тип проводимости (рис. 26). Низкие значения коэффициента Зеебека приводят к малым значениям фактора мощности (рисунок 27) и, как следствие, низким значениям коэффициента термоэлектрической добротности ($ZT_{\text{max}} = 0.02$ при $T = 300$ K). Структурные отличия оуэнсита от пентландита позволяют ожидать увеличения фактора мощности за счет оптимизации концентрации носителей заряда, а также уменьшения теплопроводности благодаря понижению как решеточной, так и электронной составляющей. [13].

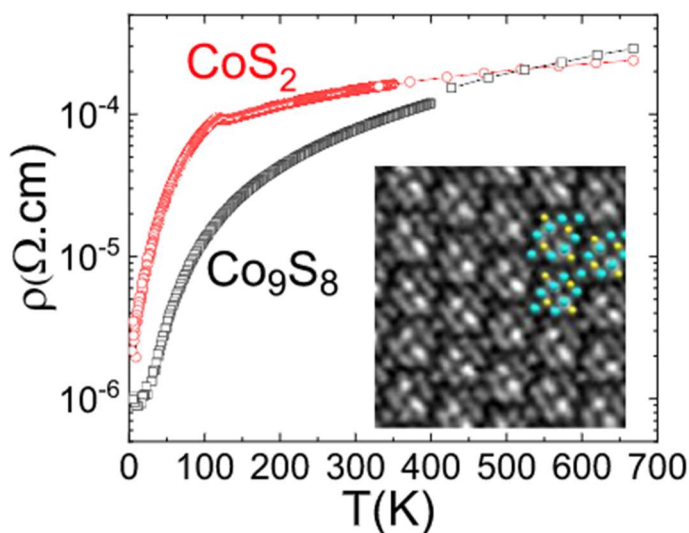


Рисунок 26. Температурная зависимость удельного сопротивления Co_9S_8 в сравнении с CoS_2 [13].

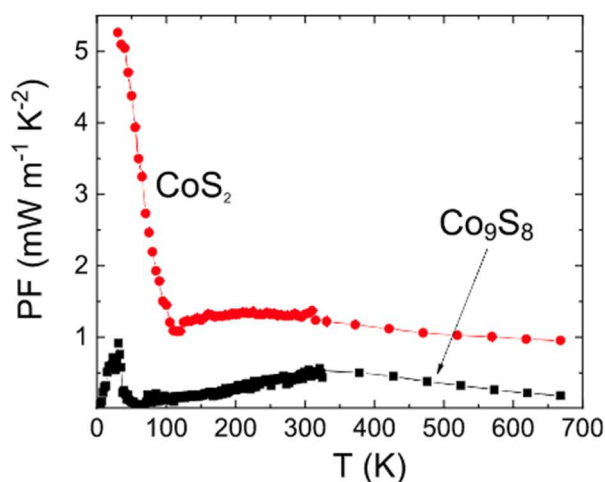


Рисунок 27. Температурная зависимость фактора мощности Co_9S_8 в сравнении с CoS_2 [13].

2.6. Постановка задачи

В обзоре литературы подробно рассмотрены синтетические аналоги медь-сульфидных минералов, которые в могут оказаться перспективными термоэлектрическими материалами. Несмотря на то, что термоэлектрическая добротность материалов на основе простых сульфидов меди позволяет им конкурировать, а в некоторых случаях существенно превосходить традиционные термоэлектрики, проблема деградации таких материалов в связи с миграцией ионов меди до сих пор накладывает ограничения по их практическому применению. В связи с этим в последние годы активно изучаются соединения на основе сложных сульфидов меди, в которых подавлена ионная миграция. Несмотря на то, что во многих случаях незамещенные синтетические аналоги таких минералов не являются высокоэффективными термоэлектриками, широкие возможности варьирования катионного

и анионного состава в них позволяют существенно влиять как на фактор мощности, так и на теплопроводность. При этом известные работы показывают, что для исследований предпочтительнее выбирать системы, уже обладающие низкой теплопроводностью, поскольку существенная оптимизация коэффициента Зеебека и электропроводности возможна даже при минимальных изменениях в составе.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны железосодержащие синтетические аналоги минералов колюзита $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) и оуэнсита $\text{Ba}_6(\text{Cu}, \text{Fe})_{25}\text{S}_{27}$. Термоэлектрики на основе колюзита активно изучаются в последние годы, но недостатком многих современных работ является отсутствие детальных сведений об изменении локальной и кристаллической структуры при варьировании состава рассматриваемых соединений, что затрудняет выявление закономерностей между составом, структурой и термоэлектрическими свойствами. О соединениях на основе оуэнсита до сих пор не так много информации в научной литературе. Имеются отдельные сведения о структуре, способах синтеза, транспортных и магнитных свойствах поликристаллических тройных оуэнситов с железом, кобальтом и никелем и четверного оуэнсита с медью и железом состава $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$, который обладает полупроводниковым типом проводимости. Сведения о кристаллической структуре оуэнсита позволяют ожидать сильное рассеяние тепла на крупных фрагментах Ba_6S , что может привести к низким значениям теплопроводности. Кроме того, наличие электропроводящего каркаса из атомов меди, железа и серы может привести к эффективному транспорту носителей заряда. Возможности по варьированию катионного состава в оуэнсите могут позволить оптимизировать значения фактора мощности, что в совокупности с ожидаемой низкой теплопроводностью может привести к высоким значениям коэффициента термоэлектрической добротности.

Исходя из этого, в работе ставятся задачи синтеза ряда поликристаллических и монокристаллических образцов колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) и оуэнситов состава $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$, определения области их существования, установления особенностей локальной и протяженной кристаллической структуры, измерения термоэлектрических свойств и выявления взаимосвязей между составом, структурой и свойствами.

3. Экспериментальная часть

3.1. Методики синтеза поликристаллических образцов

Для синтеза твёрдых растворов на основе колюзита были взяты элементные Fe (порошок, о. с. ч.), V (стружка, о. с. ч.), Nb (порошок, о. с. ч.), Ta (порошок, о. с. ч.), Sn (слиток, о. с. ч.), S в соотношении: 26-х:х:2:6:32 ($x = 0 \div 4.5$). Медь была восстановлена из оксида меди(II) CuO (порошок, о.с.ч.) водородом. Сера была предварительно переплавлена под вакуумом для удаления воды.

Твёрдые растворы со структурой колюзита получали, используя методику высокотемпературного ампульного синтеза. Смесь реагентов помещали в кварцевые ампулы, которые затем вакуумировали и отпаивали. Давление в ампуле составляло примерно $6 \cdot 10^{-3}$ мбар. Ампулы помещали в камерную печь, нагревали до 250 °С в течение 2 часов, 8 часов выдерживали при данной температуре, после чего нагревали до 800 °С в течение 8 часов, 50 часов выдерживали при данной температуре. Затем ампулы охлаждали в режиме выключенной печи до комнатной температуры. В случае колюзитов с ванадием и танталом полученные образцы были измельчены в ступке и запрессованы в таблетки под давлением 60 бар при комнатной температуре. Спрессованные таблетки снова помещали в ампулы, вакуумировали и отпаивали. Ампулы с колюзитами с ванадием нагревали до 800 °С в течение 8 часов и выдерживали при данной температуре 50 часов, ампулы с колюзитами с танталом нагревали до 700 °С и выдерживали 120 часов. Далее проводили охлаждение в режиме выключенной печи. Готовые образцы измельчали в ступке и готовили для рентгенофазового анализа. В качестве второй стадии синтеза колюзитов с ниобием применялась методика искрового плазменного спекания (ИПС). Для этого перетертые после первого отжига порошки помещали в графитовые прессформы диаметром 10 мм. Спекание проводили при температуре 750 °С в атмосфере аргона ($p \approx 1000$ Па) при давлении пуансонов 70 МПа. Полученные таблетки очищали наждачной бумагой от графита и перетирали в агатовой ступке.

Для синтеза твёрдых растворов на основе оуэнсита были взяты BaS, CuFeS₂, Fe (порошок, о. с. ч.), Cu (порошок, о. с. ч.), S в соотношениях, указанных в таблице 2. BaS был восстановлен из сульфата бария BaSO₄ (порошок, о. с. ч.) водородом. CuFeS₂ был получен из простых веществ методом высокотемпературного ампульного синтеза при температуре 1050 °С.

Таблица 2. Соотношения реагентов для синтеза твердых растворов на основе оуэнсита переменного состава.

Четверные оуэнситы					
Реагенты Состав	BaS	CuFeS ₂	Cu	Fe	S
Ba ₆ Cu _{25-x} Fe _x S ₂₇ , $6 \leq x \leq 10$, целое	6	x	25-2x	0	21-2x
Ba ₆ Cu ₁₄ Fe ₁₁ S ₂₇	6	10,5	3,5	0,5	0
Ba ₆ Cu ₁₃ Fe ₁₂ S ₂₇	6	10,5	2,5	1,5	0
Ba ₆ Cu ₁₂ Fe ₁₃ S ₂₇	6	10,5	1,5	2,5	0
Ba ₆ Cu ₁₁ Fe ₁₄ S ₂₇	6	10,5	0,5	3,5	0
Ba ₆ Cu _{25-x} Fe _x S ₂₇ , $15 \leq x \leq 24$, целое	6	25-x	0	2x - 25	2x - 29

Твёрдые растворы получали, также используя методику высокотемпературного ампульного синтеза. Порошки смешивали в ступке и перетирали, после чего запрессовывали в таблетки под давлением 60 бар при комнатной температуре. Далее таблетки помещали в карбонизированные ампулы, которые помещали в камерную печь, нагревали до 900 °С в течение 10 часов, после чего 72 часа выдерживали при данной температуре. Затем ампулы охлаждали в режиме выключенной печи до комнатной температуры. Полученные образцы были измельчены в ступке и запрессованы в таблетки под давлением 60 бар при комнатной температуре. Спрессованные таблетки снова помещали в ампулы, вакуумировали и отпаивали. Ампулы нагревали до 700 °С в течение 8 часов и выдерживали при данной температуре 72 часа. Далее проводили охлаждение в режиме выключенной печи. Готовые образцы измельчали в ступке и готовили для рентгенофазового анализа.

3.2. Методики синтеза монокристаллов

Монокристаллы колюзитов и оуэнситов получали методом химической транспортной реакции с иодом в качестве транспортного агента из соответствующих поликристаллических образцов. Для этого в ампулу помещали поликристаллический образец ($m \approx 0.5$ г) и несколько кристаллов иода ($m \approx 0.002$ г). Ампулы вакуумировались и запаивались, после чего помещались в двухзонную печь, в которой нагревались в течение 8 часов и выдерживались в течение 14 дней. Температуры горячей и холодной зоны составляли $T_{гор} = 800^\circ\text{C}$, $T_{хол} = 700^\circ\text{C}$ для колюзитов и $T_{гор} = 750^\circ\text{C}$, $T_{хол} = 650^\circ\text{C}$ для оуэнситов. В горячей зоне находились концы ампулы с образцом и иодом. После остывания в режиме выключенной печи ампулы вскрывали и отбирали кристаллы из холодной зоны печи.

3.3. Методы определения состава и кристаллической структуры.

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 и расчета параметра элементарных ячеек использовали стандартный пакет программ STOE WinXPOW и Jana2006[115]. Идентификацию соединений проводили с помощью базы данных PDF—2.

Кристаллическая структура соединений номинального состава $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) была уточнена методом Ритвельда в пакете программ Jana2006[115] на основании рентгенодифракционных экспериментов с использованием синхротронного излучения при 298 К (табл. 3, 4, П1, П2). Ввиду низкого содержания железа состав соединений в уточняемой модели был задан как $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$.

Таблица 3. Детали уточнения структуры поликристаллического образца $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$.

Фаза	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
Масс. доля, %	77.5(5)	20.9(5)	1.6(1)
Состав по PCA	$\text{Cu}_{26}\text{V}_{1.95(1)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{23.2(7)}\text{V}_{1.9(7)}\text{Sn}_{6.9(7)}\text{S}_{32}^{a)}$	CuS
Структурный тип	Колюзит	Сфалерит	Ковеллин
Пр. группа	$P\bar{4}3n$	$F\bar{4}3m$	$P6_3/mmc$
$a, c, \text{ \AA}$	10.7675(1)	5.4010(1)	3.792(1), 16.344(1)
$V, \text{ \AA}^3$	1248.36(1)	157.553(2)	203.529(5)
Z	1	4	6
d_{calc}	4.6420	4.4115	4.680
Длина волны, $\text{ \AA}$	0.35422		
Температура, К	293		
2θ диапазон	1.00 – 45.00		
$R/R_w (I > 2\sigma(I))$	0.0582/0.0597	0.0748/0.0646	0.1104/0.0773
R_p/R_{wp}	0.1594/0.1938		
GoF	2.38		

^{a)} Состав нормирован на 32 атома серы для сравнения составов фаз колюзита и сфалерита

Таблица 4. Детали уточнения кристаллической структуры колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 3, 4$).

Номинальные составы	$\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$
Сингония	Кубическая			
Пр. группа	$P\bar{4}3n$			
$a, \text{\AA}$	10.78020(3)	10.79000(13)	10.798470(16)	10.80704(7)
$V, \text{\AA}^3$	1252.797(7)	1256.22(3)	1259.177(3)	1262.177(13)
Z	1			
d_{calc}	4.6187	4.5959	4.575	4.554
Длина волны, $\text{\AA}$	0.35422	0.35451	0.35451	0.35451
Температура, К	293			
2θ диапазон	1.00 – 45.00	1.00 – 37.914		
$R/R_w (I > 2\sigma(I))$	0.0733/0.0810	0.0414/0.0717	0.0415/0.1231	0.0506/0.0556
R_p/R_{wp}	0.1278/0.1621	0.1441/0.1849	0.1279/0.1649	0.1304/0.1788
GoF	1.89	2.66	1.86	2.45

Уточнение структуры поликристаллических образцов колюзитов с ниобием и оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 19, 22$) проводили методом Ритвельда в пакете программ Jana2006[115] на основании рентгенодифракционных экспериментов на дифрактометре Huber G670 (Cu K_α излучение, Ge монохроматор, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) (табл. 5, 6).

Таблица 5. Детали уточнения структуры поликристаллического образца $\text{Ba}_6\text{Cu}_6\text{Fe}_{19}\text{S}_{27}$

Фаза	Фаза 1	Фаза 2
Масс. доля, %	96.7(6)	3.3(1)
Состав по PCA	$\text{Ba}_6\text{Fe}_{24.59(2)}\text{S}_{27}^{\text{a)}}$	$\text{Fe}_{0.975}\text{S}$
Пр. группа	$Pm\bar{3}m$	$P\bar{6}_2c$
$a, b, c, \text{\AA}$	10.3483(5)	5.955(3), 11.655(5)
$V, \text{\AA}^3$	1108.2(2)	357.9(1)
Z	1	12
d_{calc}	4.6520	4.8168
Длина волны, $\text{\AA}$	1.54059	
Температура, К	293	
2θ диапазон	10.00 – 90.00	
$R/R_w (I > 2\sigma(I))$	0.0704/0.0824	0.0903/0.107
R_p/R_{wp}	0.0203/0.0278	
GoF	2.11	

^{a)} для повышения стабильности решения позиция со смешанной заселенностью уточнялась как заселенная только железом

Таблица 6. Детали уточнения структуры поликристаллического образца $\text{Ba}_6\text{Cu}_3\text{Fe}_{22}\text{S}_{27}$

Фаза	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 3
Масс. доля, %	87.1(6)	6.3(5)	6.6(1)
Состав по PCA	$\text{Ba}_6\text{Fe}_{21.8(2)}\text{S}_{27}^{\text{a)}}$	$\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{S}_5$	$\text{Fe}_{0.975}\text{S}$
Пр. группа	$Pm\bar{3}m$	$Pmmn$	$P6_3/mmc$
$a, b, c, \text{\AA}$	10.3334(1)	4.011(1), 9.598(2), 6.506(2)	5.987(2), 11.439(3)
$V, \text{\AA}^3$	1103.39(1)	250.46(2)	355.09(7)
Z	1	2	12
d_{calc}	4.3759	8.7291	4.855
лина волны, $\text{\AA}$	1.54059		
Температура, К	293		
2θ диапазон	10.00 – 90.00		
$R/R_w (I > 2\sigma(I))$	0.0799/0.0897	0.0536/0.622	0.0454/0.0673
R_p/R_{wp}	0.0244/0.0351		
GoF	1.81		

a) для повышения стабильности решения позиция со смешанной заселенностью уточнялась как заселенная только железом

Уточнение структуры монокристаллов колюзитов с танталом и ниобием составов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 2, 3, 4$) и $\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, а также оуэнситов составов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9.8 - 25$) 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) (табл. 7, 8, 9, ПЗ, П4, П5). Коррекция поглощения проводилась с помощью процедуры мультисканирования, реализованной в SADABS (версия 2016/2). Решение и уточнение кристаллической структуры проводилось с использованием пакета SHELX-2018 [116]. Атомные позиции находили прямыми методами и уточняли с помощью комбинации синтеза Фурье и уточнения по методу наименьших квадратов в изотропном и анизотропном приближениях. Уточнение заселённости атомов меди и железа, занимающих одну и ту же позицию, проводилось с дополнительным ограничением на эквивалентность параметров анизотропного смещения.

Таблица 7. Детали уточнения кристаллической структуры $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 2, 3, 4$).

Номинальные составы	$\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$
Состав по PCA	$\text{Cu}_{26.0(3)}\text{Ta}_{1.61(2)}\text{Sn}_{6.0(2)}\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{25.1(2)}\text{Fe}_{0.9(2)}\text{Ta}_{1.39(2)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{24.5(2)}\text{Fe}_{1.5(2)}\text{Ta}_{1.93(9)}\text{Sn}_{5.77(9)}\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{23.3(2)}\text{Fe}_{2.7(2)}\text{Ta}_{1.92(9)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$
Сингония	кубическая			
Пр. группа	$P\bar{4}3n$			
$a, \text{\AA}$	10.8367(4)	10.7804(4)	10.7918(5)	10.8075(5)
$V, \text{\AA}^3$	1272.60(14)	1252.87(14)	1256.8(10)	1262.34(18)
Z	1			
d_{calc}	4.808	4.817	4.857	4.889
Длина волны, $\text{\AA}$	0.71073			
Температура, К	110			
R_1/R_2	0.0251/0.0717	0.0216/0.0553	0.0259/0.0558	0.0178/0.0419
GoF	1.062	1.027	1.032	1.023

Таблица 8. Детали уточнения кристаллической структуры монокристаллов $\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$.

Номинальный состав	$\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$
Состав по PCA	$\text{Cu}_{24.32(2)}\text{Fe}_{1.68(2)}\text{Nb}_{1.47(2)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$
Сингония	Кубическая
Пр. Гр.	$P\bar{4}3n$
$a, \text{\AA}$	10.765(5)
$V, \text{\AA}^3$	1247.6(16)
Z	1
$d_{\text{calc}}, \text{г/см}^3$	4.699
Длина волны, $\text{\AA}$	0.71073
Температура, К	111(2)
R_1/R_2	0.0465/0.1481
GoF	1.064

Таблица 9. Детали уточнения кристаллической структуры оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$.

Номинальный состав	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{17}\text{Fe}_8\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{10}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$
Состав по PCA	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{15.2}\text{Fe}_{9.8}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{13.9}\text{Fe}_{11.1}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$
Сингония	Кубическая		
Пр. Гр.	$Pm\bar{3}m$		
$a, \text{\AA}$	10.2948(3)	10.3299(2)	10.3347(5)
Z	1		
Длина волны, $\text{\AA}$	0.71073		
Температура, К	120		
R_1/R_2	0.0165/0.0352	0.0193/0.0492	0.0186/0.0477
GoF	0.998	1.056	1.069

Таблица 9, продолжение. Детали уточнения кристаллической структуры оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$.

Номинальный состав	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{15}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_7\text{Fe}_{18}\text{S}_{27}$
Состав по PCA	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{8.2}\text{Fe}_{16.8}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{6.5}\text{Fe}_{18.5}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{4.3}\text{Fe}_{20.7}\text{S}_{27}$
Сингония	Кубическая		
Пр. Гр.	$Pm\bar{3}m$		
a, Å	10.334(3)	10.3235(7)	10.2948(3)
Z	1		
Длина волны, Å	0.71073		
Температура, К	120		
R_1/R_2	0.0239/0.0443	0.0176/0.0341	0.0165/0.0352
GoF	0.919	1.190	0.998
Номинальный состав	$\text{Ba}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_{21}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_6\text{Fe}_{19}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Fe}_{25}\text{S}_{27}$
Состав по PCA	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{22.5}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{1.2}\text{Fe}_{23.8}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Fe}_{25}\text{S}_{27}$
Сингония	Кубическая		
Пр. Гр.	$Pm\bar{3}m$		
a, Å	10.3299(11)	10.3347(5)	10.334(3)
Z	1		
Длина волны, Å	0.71073		
Температура, К	120		
R_1/R_2	0.0193/0.0492	0.0186/0.0477	0.0239/0.0443
GoF	1.056	1.069	0.919

Для определения элементного состава колюзитов и оуэнситов использовали сканирующий электронный микроскоп JSM JEOL 6490-LV, оснащённый системой для проведения локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) INCA x-Sight. Перед регистрацией спектров ЛРСА средний отклик детектора нормировали, измеряя спектр стандартного образца – металлического кобальта (Cobalt, 1 мм Dia Puratronic) со степенью чистоты 99.95%. В качестве стандартов бария, меди, железа, ванадия, ниобия, тантала, олова и серы были использованы BaF_2 (99.999%), Cu (99.999%), Fe (99.995%), V (99.9%), Nb (99.99%), Ta (99.99%), Sn (99.998%) и FeS_2 (99.999%) соответственно. Элементный состав устанавливали для каждого образца в десяти различных точках и затем усредняли. Равномерность распределения элементов по образцу проверяли с использованием процедуры картирования.

Мёссбауэровские спектры колюзитов на ядрах ^{57}Fe были записаны в диапазоне температур 10÷298 К, ^{119}Sn мёссбауэровские спектры колюзитов и ^{57}Fe спектры оуэнситов были зарегистрированы при температуре 298 К на спектрометре MS-1104Em (геометрия на пропускание, источники излучения – $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ и $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$). Значения химических сдвигов указаны по отношению к $\alpha\text{-Fe}$ и CaSnO_3 в случае ^{57}Fe и ^{119}Sn , соответственно. Обработку и анализ полученных спектров проводили в программе SpectrRelax [117].

3.4. Методы определения термоэлектрических свойств и теплоемкости

Для измерения термоэлектрических свойств колюзитов полученные порошки были компактированы методом искрового плазменного спекания при давлении 80 МПа, температуре 873 К (время выдержки составляло 5 минут) в таблетки диаметром 10 мм. Далее полученные таблетки были разрезаны на образцы размерами $8 \times 2 \times 2 \text{ мм}^3$ или $12 \times 2 \times 2 \text{ мм}^3$ (для измерения электрического сопротивления и коэффициента Зеебека) и $6 \times 6 \times 2 \text{ мм}^3$ (для измерения температуропроводности).

Измерение электрического сопротивления и коэффициента Зеебека проводили с помощью стандартной системы для измерения физических свойств ULVAC ZEM-3 четырёхконтактным и дифференциальным методом соответственно. Измерения были проведены в диапазоне температур $300 \div 700 \text{ К}$ под давлением гелия. Температуропроводность была измерена методом лазерной вспышки на установке LFA-457 в диапазоне температур $300 \div 700 \text{ К}$.

Измерение теплоёмкости при температуре $T = 323 \div 773 \text{ К}$ проводили на калориметре NETZSCH Phoenix 204 F1 с сапфиром в качестве внешнего стандарта. Образцы для измерений представляли собой порошки синтезированных соединений. Кроме того, теплоёмкость рассчитывали по закону Дюлонга-Пти $C_p = 3R \cdot M^{-1}$, где R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, M – молярная масса вещества, $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, рассчитанная на 1 атом.

Теплопроводность была рассчитана по формуле $\kappa = \alpha d C_p$, где α – температуропроводность ($\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), d – плотность ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$), C_p – удельная теплоёмкость ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$). Плотность полученных образцов была определена гравиметрически.

Измерение термоэлектрических свойств оуэнситов проводили с помощью стандартного четырехконтактного метода в интервале температур $77 \div 323 \text{ К}$. Для этого поликристаллические образцы спрессовывали на ручном прессе в прямоугольные параллелепипеды размерами $8 \times 2 \times 2 \text{ мм}^3$. Плотность всех таблеток, определенная методом Архимеда, превышала 90% от теоретической.

1.5. Методы определения магнитных свойств

Для измерения магнитной восприимчивости колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2$) порошкообразные образцы были запрессованы в цилиндрические таблетки диаметром 3 мм и высотой 1 мм под давлением в 150 МПа.

Измерения проводили с помощью вибрационного магнетометра (Quantum Design) в диапазоне температур 1.8÷380 К при магнитных полях 0.1 Тл, 0.5 Тл, 2 Тл и 5 Тл. Намагниченность образцов была измерена при увеличении магнитного поля от 0 Тл до 14 Тл при температуре 2÷5 К.

Магнитные измерения поликристаллических образцов оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9, 13, 17$) проводились на магнетометре Quantum Design PPMS-9 в диапазоне температур 2÷300 К при постоянном магнитном поле 0.01 Тл. Были внесены поправки на магнитный вклад держателя зонда. Петли гистерезиса регистрировались при разных температурах в диапазоне от 2 К до 300 К при напряжённости магнитного поля от -5 Т до 5 Т. Подробные исследования с использованием метода переменной магнитной восприимчивости проводились в нулевом магнитном поле и поле 0.01 Т.

Для обработки результатов использовали закон Кюри-Вейса $\chi = C(T - \Theta)^{-1}$, где χ - магнитная восприимчивость, T - абсолютная температура и Θ - константа Вейса. Эффективный магнитный момент μ_{eff} находили по формуле $C = N_A \mu_0 \mu_{\text{eff}}^2 (3k_B)^{-1}$, где N_A - число Авогадро, μ_0 - магнитная проницаемость вакуума, k_B - константа Больцмана.

4. Результаты и обсуждение

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

4.1.1. Особенности синтеза поликристаллических образцов, определение области гомогенности.

Несмотря на то, что в литературе описаны схожие синтетические подходы к получению незамещенных колюзитов $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) [82,83], синтез однофазных Fe-замещенных поликристаллических образцов требует разных условий в случае ванадия, ниобия и тантала.

Стандартная двухстадийная ампульная методика с температурами стадий $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ и $T_2 = 800^\circ\text{C}$ позволяет получить ряд твердых растворов колюзита с ванадием $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0 \div 4.5$). По данным рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) однофазными являются образцы с содержанием железа $1 \leq x \leq 4.2$, образец с $x = 4.5$ содержит в своем составе примесную фазу FeS. Параметр элементарной ячейки линейно увеличивается с ростом содержания железа во всей однофазной области. С увеличением содержания железа рост параметра элементарной ячейки прекращается, что свидетельствует о достижении предела замещения меди на железо (рис. 28).

Образец состава $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ содержит в своём составе три фазы. По данным ЛРСА и рентгеновской дифракции, выполненной на лабораторном дифрактометре, образец $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ содержит только примесную фазу CuS (менее 5 масс. %). Однако, по результатам дифракционного эксперимента высокого разрешения с использованием источника синхротронного излучения видно, что в этом образце также содержится кубическая фаза, схожая по составу с фазой колюзита. Более подробно состав и структура данной фазы описаны в разделе 4.1.2.

Применение аналогичной методики синтеза для ряда твердых растворов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0 \div 4.5$) позволяет получить образцы, содержащие фазу колюзита. Однако данные рентгеновской дифракции высокого разрешения указывают на наличие небольших (менее 5 масс. %) количеств примесей практически во всех образцах. В связи с этим методика синтеза была оптимизирована – температура второй стадии была понижена до 700°C , а её длительность увеличена до 120 часов. Эта методика позволяет получать однофазные образцы в диапазоне составов $x = 0 \div 4.0$. Образцы с большим содержанием

железа содержат фазу, обогащенную железом, состав которой методом ЛРСА определяется как $\text{Cu}_{19.1(4)}\text{Fe}_{6.6(3)}\text{Ta}_{0.8(1)}\text{Sn}_{7.0(3)}\text{S}_{32.5(6)}$ (рис. ПЗ).

Применение многостадийного высокотемпературного ампульного синтеза не позволяет получить однофазные железо-замещенные колюзиты с ниобием $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. Во всех образцах составов $x = 0 \div 4.0$ содержатся примеси $\text{Cu}_{0.65}\text{NbS}_2$ и CuS (рис. П4а). Для дополнительной гомогенизации образцов был применен метод искрового плазменного спекания (ИПС) поликристаллических образцов, полученных после одной стадии методом высокотемпературного ампульного синтеза. Поскольку предполагалось длительное (60 минут и более) воздействие на образец в жестких условиях, ИПС проводили в атмосфере аргона для подавления улетучивания серы. Спекание при $T = 650^\circ\text{C}$ и давлении 70 МПа в течение 60 минут позволило избавиться только от бинарных примесей, тогда как аналогичный эксперимент при $T = 750^\circ\text{C}$ позволил получить однофазные образцы с содержанием железа $x = 0 \div 3$ (рис. П4б, П5). Параметр элементарной ячейки, однако, линейно уменьшается с ростом содержания железа. Поскольку в дальнейшем не было обнаружено существенных отличий в локальной и протяженной кристаллической структуре колюзитов с танталом и ниобием, отличие в характере зависимости параметра элементарной ячейки от состава можно объяснить испарением серы в результате ИПС эксперимента. При этом возникающий дефицит по сере является слишком малым, чтобы его можно было оценить по данным дифракционных экспериментов, проведенных на лабораторном порошковом дифрактометре.

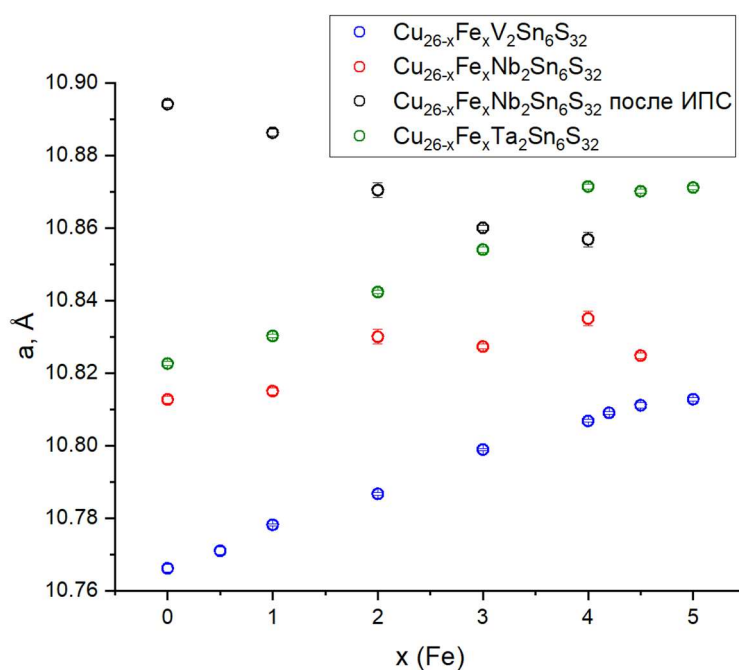


Рисунок 28. Зависимости параметра элементарной ячейки от содержания железа колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($A = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$).

4.1.2. Твердые растворы на основе колюзита с ванадием $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. Протяженная и локальная кристаллическая структура.

Анализ особенностей кристаллической структуры позволил установить, что правильная структура колюзита реализуется только для составов с $x \geq 2$ (табл. 10). На рисунке 29 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-43n) и содержит семь независимых кристаллографических позиций: Cu1 в 6d, Cu2 в 8e, Cu3 в 12f, V1 в 2a, Sn1 в 6c, S1 в 8e, S2 в 24i. Атомы меди находятся в тетраэдрическом окружении атомов серы, при этом мы можем выделить различия между этими атомами (табл. П2). Так, тетраэдры Cu1S_4 являются правильными с расстояниями Cu-S порядка 2.29 Å. Для тетраэдров Cu2S_4 наблюдается небольшое смещение лигандов с расстояниями Cu-S 2.31-2.33 Å. Тетраэдры Cu3S_4 искажены не так сильно – расстояния Cu-S составляют 2.335-2.337 Å, но во второй координационной сфере атома Cu3 присутствуют шесть атомов V1 на расстоянии 2.72 Å. В первой координационной сфере атома V1 находятся четыре атома серы, расстояния V-S составляют 2.29 Å, во второй координационной сфере расположены шесть атомов Cu3. Атомы олова Sn1 образуют правильные тетраэдры с четырьмя атомами серы, расстояния Sn1-S в которых составляют 2.43 Å. В результате независимого уточнения заселенностей всех элементов было установлено, что в соединениях $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 2, 3, 4$) антисайтные эффекты не наблюдаются.

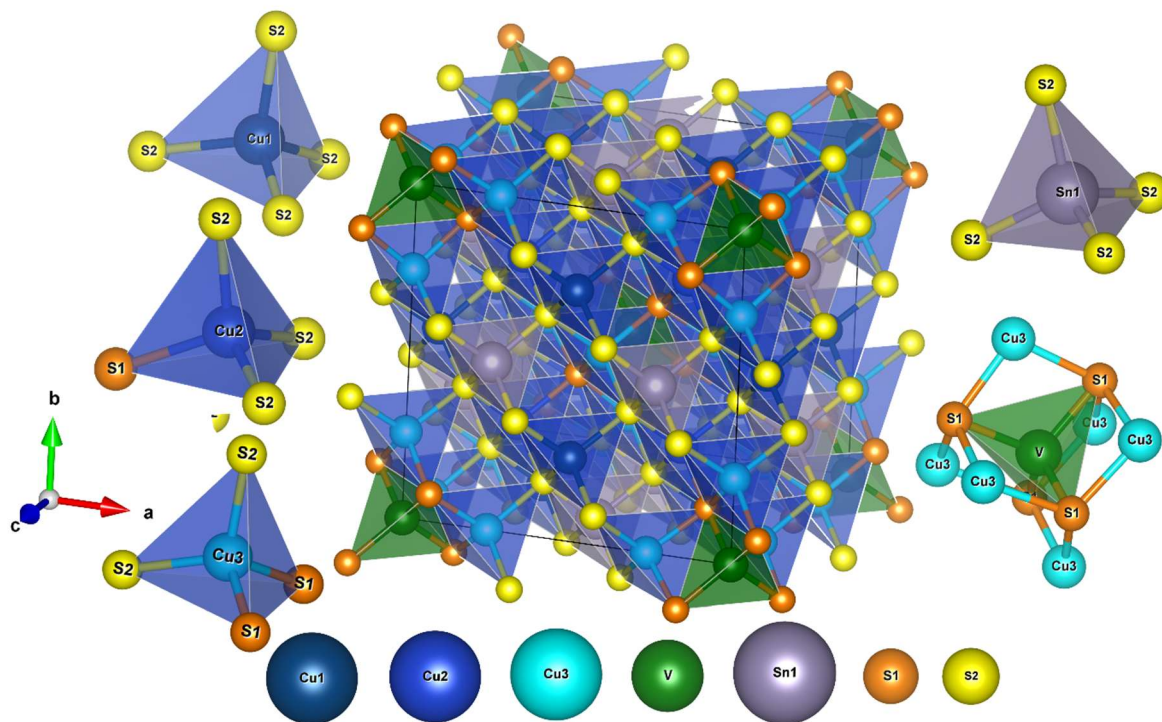


Рисунок 29. Кристаллическая структура колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 2, 3, 4$)

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 (рис. 30б) в 24-кратную позицию (рис. 30в) в количестве 29%. Эти данные согласуются с анализом мессбауэровских спектров на ядрах ^{119}Sn при комнатной температуре, на которых наблюдаются вторая компонента с увеличенным квадрупольным расщеплением, указывающим на присутствие атомов олова, выходящих из позиции и приобретающих менее симметричное окружение.

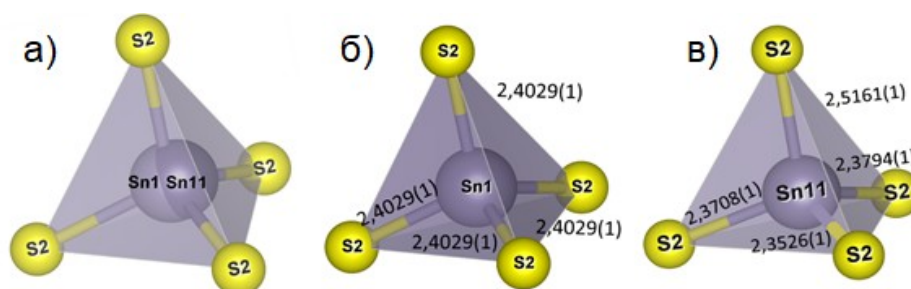


Рисунок 30. Локальное окружение атомов олова в $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$.

По данным профильного анализа дифрактограммы незамещенного колюзита, полученной на синхротронном источнике излучения, были обнаружены три фазы – фаза колюзита ($P4\bar{3}n$), кубическая фаза ($F4\bar{3}m$) и минорная примесь ковеллина CuS ($P6_3/mmc$) (рис. 31). При этом дифракционные эксперименты на лабораторных дифрактометрах не позволяли увидеть наличие двух кубических фаз в образце ввиду близости пиков этих фаз. Локальный рентгеноспектральный анализ поликристаллического порошка подтверждает наличие примесной фазы состава CuS , однако не позволяет различить две кубические фазы из-за близости катионного состава (рис. 32). Установленный состав основной фазы $\text{Cu}_{24.4(5)}\text{V}_{2.0(2)}\text{Sn}_{6.3(4)}\text{S}_{31.3(8)}$ в пределах ошибки совпадает с заложенным.

Таблица 10. Координаты атомов, заселенности позиций и параметры тепловых смещений по данным РСА порошков $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 3, 4$).

$\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Cu1/Fe1	6d	0.25	0	0.5	0.8333/0.1667	0.0075(7)
Cu2	8e	0.2471(1)	0.2471(1)	0.2471(1)	1	0.0084(6)
Cu3	12f	0.2533(1)	0	0	1	0.0066(4)
V1/Sn2	2a	0	0	0	0.80(1)/0.20	0.002(1)
Sn1	6c	0.25	0.5	0	0.71(6)	0.0021(1)
Sn11	24i	0.243(1)	0.505(1)	0.006(1)	0.073(16)	0.005(1)
S1	8e	0.1255(3)	0.1255(3)	0.1255(3)	1	0.002(4)
S2	24i	0.3761(1)	0.3665(1)	0.1257(1)	1	0.0060(1)
$\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Cu1/Fe1	6d	0.25	0	0.5	0.667/0.333	0.0138(10)
Cu2	8e	0.2507(7)	0.2507(7)	0.2507(7)	1	0.0219(9)
Cu3	12f	0.2516(3)	0	0	1	0.0146(7)
V1	2a	0	0	0	1	0.008(3)
Sn1	6c	0.25	0.5	0	1	0.0110(5)
S1	8e	0.1205(6)	0.1205(6)	0.1205(6)	1	0.006(4)
S2	24i	0.3773(4)	0.3679(4)	0.1277(6)	1	0.0120(18)
$\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Cu1/Fe1	6d	0.25	0	0.5	0.42(3)/0.58	0.0143(8)
Cu2	8e	0.2482(4)	0.2482(4)	0.2482(4)	1	0.0205(6)
Cu3	12f	0.2519(2)	0	0	1	0.0127(4)
V1	2a	0	0	0	1	0.0141(6)
Sn1	6c	0.25	0.5	0	1	0.0141(2)
S1	8e	0.1243(6)	0.1243(6)	0.1243(6)	1	0.004(3)
S2	24i	0.3778(3)	0.3686(3)	0.1251(4)	1	0.0033(5)
$\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Cu1/Fe1	6d	0.25	0	0.5	0.34(3)/0.66	0.0144(3)
Cu2	8e	0.2527(3)	0.2527(3)	0.2527(3)	1	0.0144(3)
Cu3	12f	0.2515(3)	0	0	1	0.0144(3)
V1	2a	0	0	0	1	0.008(2)
Sn1	6c	0.25	0.5	0	1	0.0077(4)
S1	8e	0.1238(8)	0.1238(8)	0.1238(8)	1	0.0021(6)
S2	24i	0.3758(3)	0.3690(3)	0.1270(6)	1	0.0060(2)

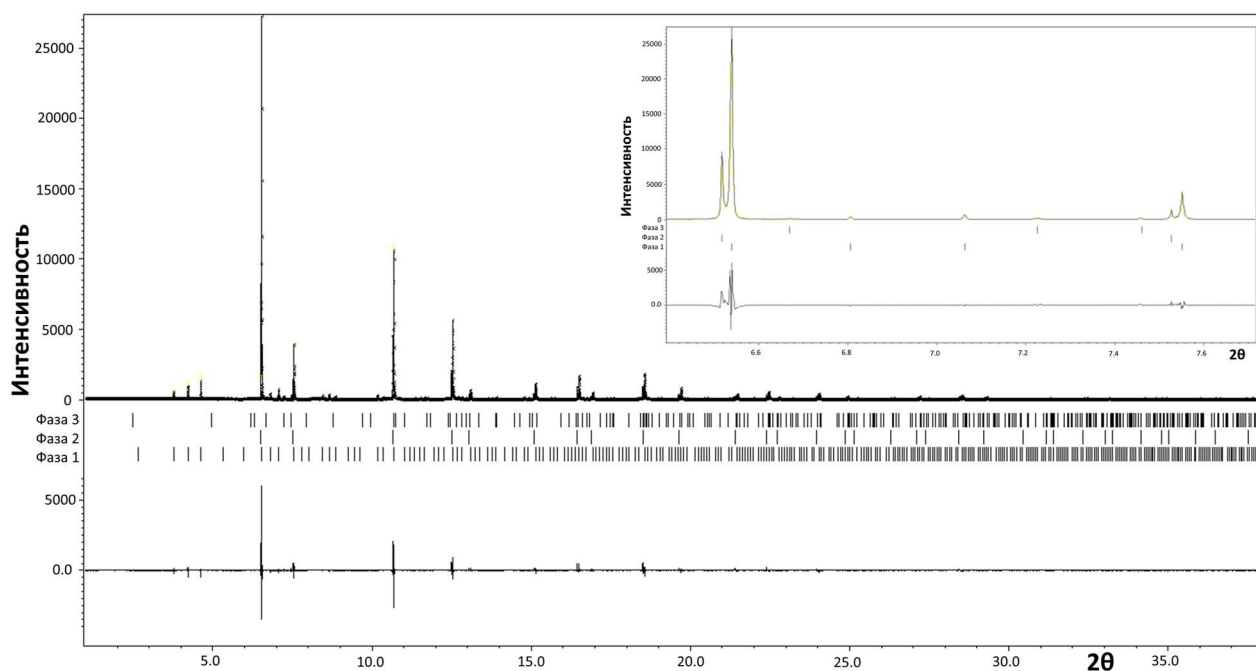


Рисунок 31. Рентгенограмма высокого разрешения образца $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. На вставке – увеличенный фрагмент рентгенограммы, иллюстрирующий присутствие второй фазы вблизи основных рефлексов.

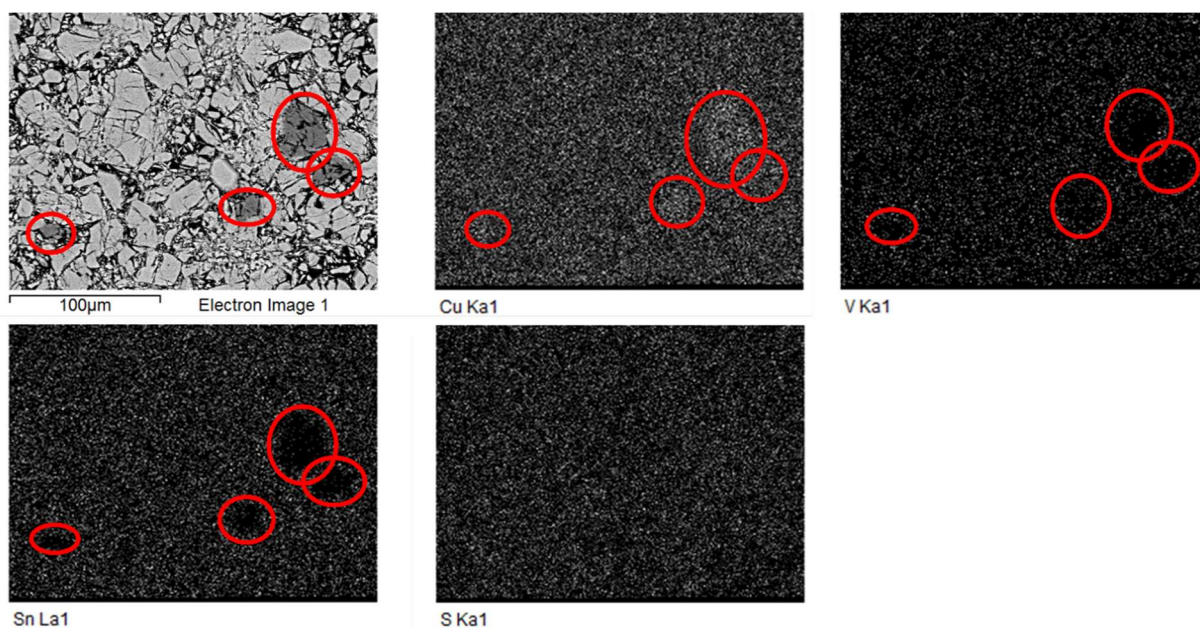


Рисунок 32. Локальный рентгеноспектральный анализ образца $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ с картированием по элементам. Красным цветом выделены области неоднородности, вызванные примесной фазой CuS .

По данным рентгеноструктурного анализа основная фаза соответствует нормальной структуре колюзита, описанной выше. Её массовая доля составляет 77.5(5) %. Проверка наличия отклонений от стехиометрических соотношений и антиструктурных дефектов указала на неполную (97.5(2)%) заселенность позиции ванадия. Такая особенность не

наблюдается в железозамещенных колюзитах с ванадием, но проявляется в аналогичных соединениях с танталом и ниобием, о чём пойдёт речь далее в работе.

Дополнительная кубическая фаза (масс. доля 20.9(5)%) соответствует дефектной сфалеритной структуре Cu_2SnS_3 (рис. 33). В этой структуре есть одна позиция металла (M), в которой случайным образом (статистически) распределены медь и олово в соотношении 2:1 и одна позиция серы. Атомы металлов $M = \text{Cu}, \text{Sn}$ находятся в тетраэдрическом окружении атомов серы, при этом тетраэдры MS_4 связаны между собой через вершины. При уточнении модели структуры, в которой в позиции металла находится только медь, заселенность позиции 4a составляет 114%, что указывает на присутствие в ней более тяжелого элемента (табл. 9). Если бы в этой позиции соотношение металлов было бы такое же, как в стехиометрическом колузите, то заселенность составила бы 111.6%, а если бы соотношение соответствовало модельной фазе Cu_2SnS_3 , то заселенность позиции составила бы 124.1%. На схожий состав двух фаз указывает и отсутствие фазового контраста по данным СЭМ. На основании этих данных был рассчитан предполагаемый состав дополнительной фазы $\text{Cu}_{0.73(2)}\text{V}_{0.06(2)}\text{Sn}_{0.21(2)}\text{S}$, или $\text{Cu}_{23.2(7)}\text{V}_{1.9(7)}\text{Sn}_{6.9(7)}\text{S}_{32}$ в пересчете на 32 атома серы для сравнения составов фаз колюзита и сфалерита. Таким образом, можно утверждать, что в позиции металла сосуществуют медь, ванадий и олово в соотношениях, близких к соотношениям в колузите (рис. 4a).

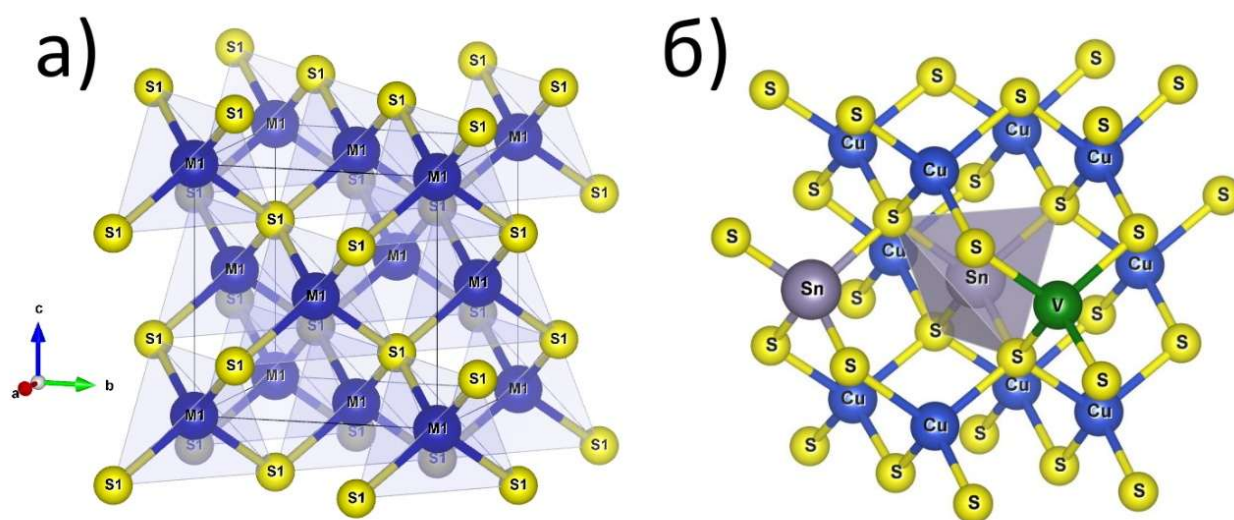


Рисунок 33. Кристаллическая структура кубической фазы, содержанием 20.9%: а) общий вид, синим отмечены позиции, в которых смешаны медь, ванадий и олово; б) фрагмент структуры, отражающий вариант возможного разупорядочения во второй координационной сфере олова.

Таблица 11. Сравнение рассчитанных величин заселенности позиции меди в модельной структуре Cu_2SnS_3 при смешивании заданных соотношений атомов металлов.

Соотношение $\text{Cu}:\text{V}:\text{Sn}$	2:0:1 – Cu_2SnS_3	26:2:6 – $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	Результат уточнения
$a_i(\text{Cu})$	124.1%	111.6%	114(2)%

Для получения дополнительной информации о локальной структуре атомов олова в рассматриваемых фазах были измерены мессбауэровские спектры на ядрах ^{119}Sn при комнатной температуре. На спектре можно выделить две компоненты, отвечающие атомам олова в степени окисления +4, находящихся в тетраэдрическом окружении атомов серы (рис. 34). Значения изомерного сдвига (δ_1) и квадрупольного расщепления (Δ_1) (табл. 12) компоненты Sn1 совпадает с аналогичными величинами для серии Fe-замещенных колюзитов, что указывает на её принадлежность к основной фазе колюзита. Компонента Sn2 характеризуется практически тем же изомерным сдвигом ($\delta_2 \approx \delta_1$), но имеет гораздо большую величину квадрупольного расщепления (табл. 10), что может указывать на существование позиции олова с искаженным кристаллическим окружением. Данная компонента может отвечать катионам Sn^{4+} гранецентрированной фазы (сфалерита), в которой вторая координационная сфера олова образована чередующимися атомами меди, олова и ванадия, как показано на рисунке 4б. Относительная интенсивность компоненты Sn(2) превышает долю сфалеритной фазы (38.3% против 20.9%). Изучение спектров при температуре жидкого азота не выявило каких-либо существенных изменений относительных интенсивностей компонент Sn(1) и Sn(2). Таким образом, наблюдаемое соотношение не связано с различием факторов Лэмба-Мёссбауэра катионов Sn^{4+} в двух рассматриваемых фазах. Это говорит о том, что наблюдаемое соотношение интенсивностей компонент связано с более высоким содержанием олова в сфалеритной фазе по сравнению с фазой колюзита, что подтверждает как данные рентгеноструктурного анализа (табл. 13, П1), так и предположения, сделанные в более ранних работах [11,82,88].

Таблица 12. Параметры сверхтонких взаимодействий ядер ^{119}Sn в образце $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ при 298 К.

Парциальный спектр	δ , мм/с	Δ , мм/с	Γ , мм/с	I , %
Sn(1)	1.57(1)	0.29(4)	0.83(2)	61.7(4)
Sn(2)	1.61(1)	0.99(4)		38.3(4)

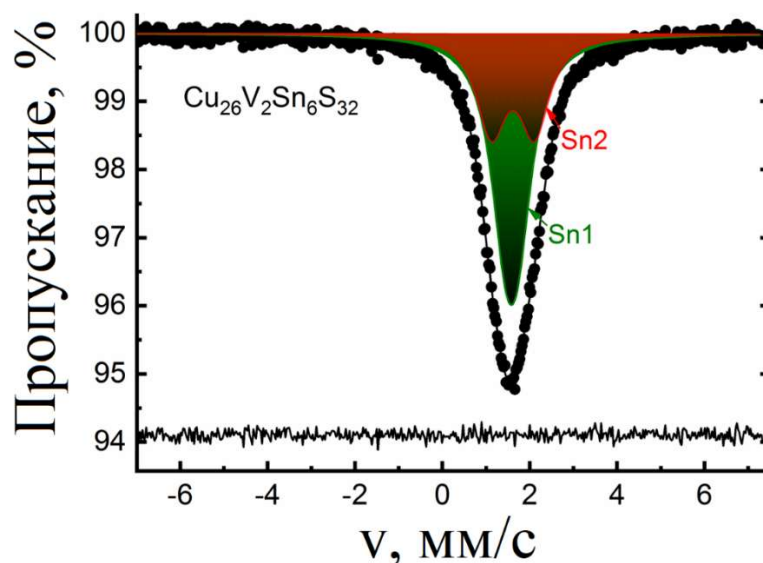


Рисунок 34. Мёссбауэровский спектр ядер ^{119}Sn в образце $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, записанный при 298 К.

Таблица 13. Координаты атомов, заселенности и тепловые параметры колюзита по данным рентгеноструктурного анализа по порошку и по монокристаллу.

$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ PCA по порошку						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Cu1	6d	0.25	0	0.5	1	0.011(1)
Cu2	8e	0.2528(6)	0.2528(6)	0.2528(6)	1	0.020(1)
Cu3	12f	0.2521(3)	0	0	1	0.016(1)
V1	2a	0	0	0	0.975(2)	0.009(3)
Sn1	6c	0.25	0.5	0	1	0.012(1)
S1	8e	0.1277(9)	0.1277(9)	0.1277(9)	1	0.037(7)
S2	24i	0.3786(4)	0.3666(4)	0.1230(9)	1	0.006(1)
$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ PCA по монокристаллу						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Cu1	6d	0.25	0	0.5	1	0.0144(3)
Cu2	8e	0.2504(2)	0.2504(2)	0.2504(2)	1	0.0160(3)
Cu3	12f	0.2502(5)	0	0	1	0.0135(3)
V1	2a	0	0	0	0.895(8)	0.0126(7)
Sn1	6c	0.25	0.5	0	1	0.0151(2)
S1	8e	0.1202(1)	0.1202(1)	0.1202(1)	1	0.0135(7)
S2	24i	0.3781(2)	0.3690(1)	0.1288(2)	1	0.0136(5)

Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe для серии колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) можно разделить на две группы. Спектр образца $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ (рис. 35) представляет собой суперпозицию двух квадрупольных дублетов с отличающимися значениями химических сдвигов и квадрупольных расщеплений (табл. 14), которые соответствуют атомам Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении атомов серы. Интенсивность компоненты с более высоким квадрупольным расщеплением (21(2)%) близка к доле атомов олова, находящихся в 24-кратной позиции (29 %), поэтому возникновение второй

компоненты может быть вызвано именно этим разупорядочением во второй координационной сфере.

На спектрах для образцов $x \geq 2$ мы наблюдаем три компоненты (рис. 36а). Компонента Fe(1) отвечает атомам Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении атомов серы, компонента Fe(2) со значительно большим значением величины квадрупольного расщепления отвечает Fe^{2+} в тетраэдрическом окружении серы. Компонента, обозначенная как «relax», соответствует быстрым электронным переходам между атомами Fe^{3+} и Fe^{2+} с частотой выше 10^7 с^{-1} . 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 $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$. Более подробно детали электронного обмена обсуждаются в разделе 4.1.3. Количество релаксационной компоненты максимально для образца $x = 2$ и составляет 74%. При увеличении содержания железа наблюдается уменьшение интенсивности релаксационной компоненты и увеличение компоненты Fe^{2+} .

Таблица 14. Сверхтонкие параметры ^{57}Fe Мёссбауэровских спектров $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) при комнатной температуре.

Образец	Поз.	δ_{Fe} [мм·с ⁻¹]	Δ_{Fe} [мм·с ⁻¹]	I [%]
$\text{Cu}_{25}\text{FeV}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	Fe(1A)	0.32(1)	0.29(1)	79(2)
	Fe(1B)	0.10(1)	0.61(3)	21(2)
$\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	Fe(1)	0.33(1)	0.26(1)	10(1)
	Fe(2)	0.60(1)	2.84(1)	16(1)
	“релакс.”			74(2)
$\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	Fe(1)	0.34(1)	0.29(1)	7(1)
	Fe(2)	0.61(1)	2.94(1)	28(3)
	“релакс.”			65(3)
$\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	Fe(1)	0.35(1)	0.29(1)	10(1)
	Fe(2)	0.60(1)	2.94(1)	61(3)
	“релакс.”			29(3)

Анализ спектров в предположении распределения усредненного значения частоты релаксации Ω с использованием стохастической модели Тьона-Блюма [118] приводит к функциям распределения частот $\rho(\Omega)$ с двумя максимумами. Средние частоты электронных прыжков между соседними парами $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ $(1.7\text{-}2.0) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ оказались выше аналогичных значений для Fe-замещенных тетраэдритов $(\sim 0.9 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1})$ [9,73,77], что говорит о более быстром электронном обмене в колюзитах. При проведении эксперимента при температуре 15 К (рис. 36б) мы наблюдаем вымораживание релаксационной компоненты, что приводит

к пропорциональному увеличению компонент, отвечающих железу в степенях окисления +3 и +2. Следовательно, электронный перенос является термически активированным.

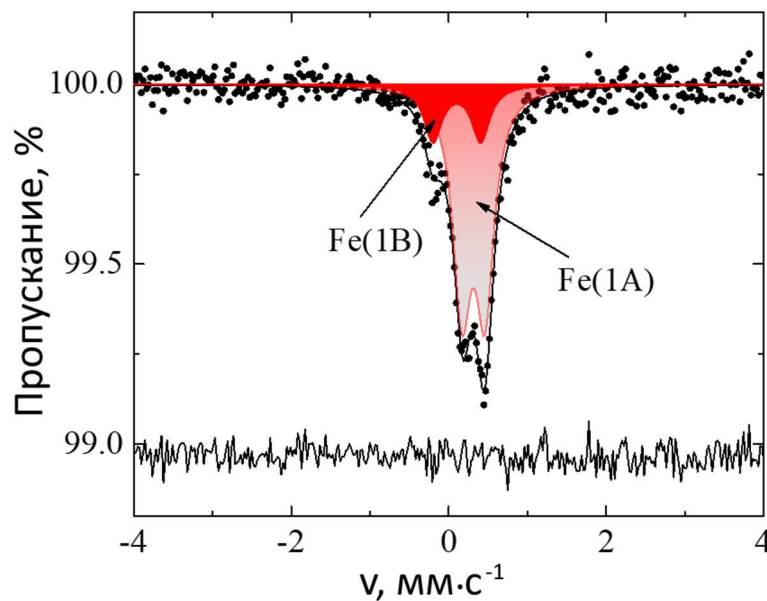


Рисунок 35. ^{57}Fe Мёссбауэровский спектр соединения $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ при 298 К.

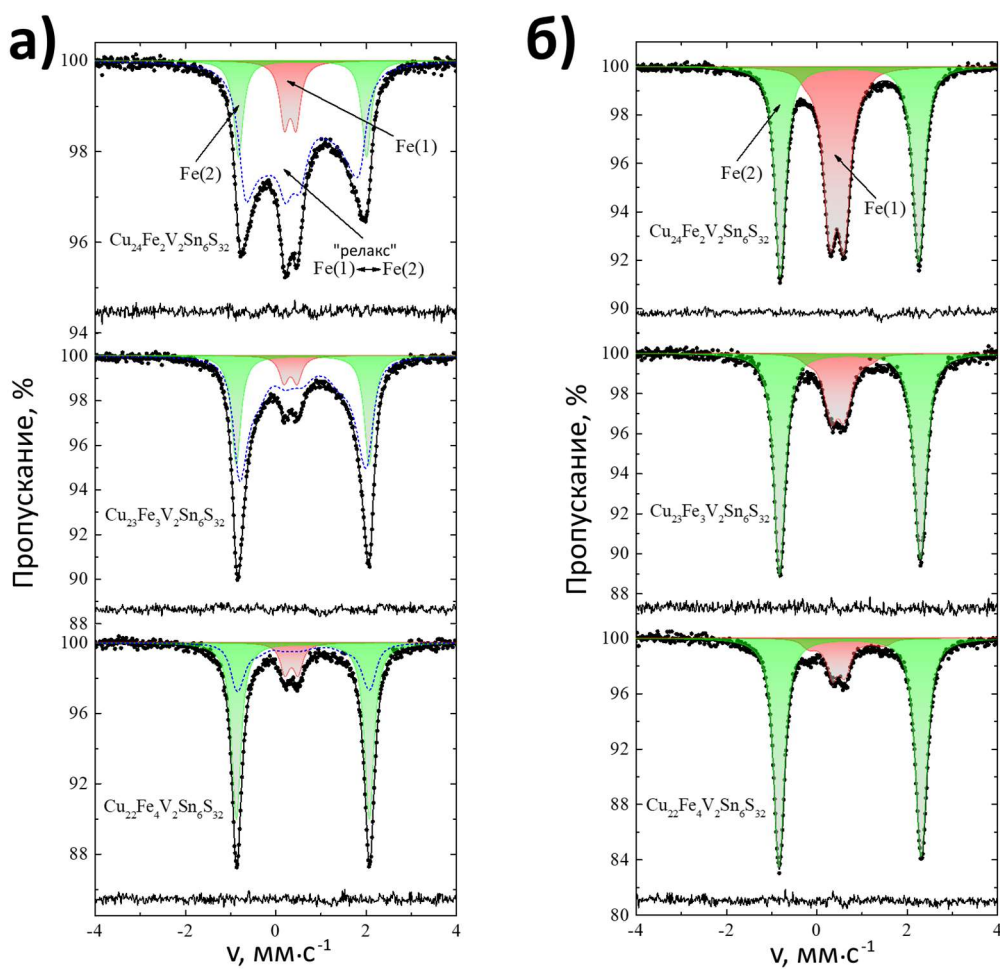


Рисунок 36. ^{57}Fe Мёссбауэровские спектры $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 2, 3, 4$) при 298 К (а) и при 15 К (б).

4.1.3. Твердые растворы на основе колюзита с танталом $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. Протяженная и локальная кристаллическая структура.

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 ($x = 0, 2, 3, 4$) (табл. 15, 16, ПЗ). Из рентгеноструктурного анализа следует, что во всех случаях сохраняется нормальная структура колюзита. Аналогично серии колюзитов с ванадием, железо замещает медь только в позиции 6d. Тем не менее, для этой серии мы можем отметить две структурные особенности. Во-первых, во всех образцах наблюдается дефицит тантала в его позиции – заселенность позиции 2a составляет 69.5% - 91% для монокристаллов и 87%-97.5% для поликристаллических образцов. Кроме того, тетраэдры Cu_3S_4 существенно искажены, чем тетраэдры Cu_1S_4 и Cu_2S_4 (расстояния Cu–S в них составляют 2.32 – 2.37 Å) (рис. 37).

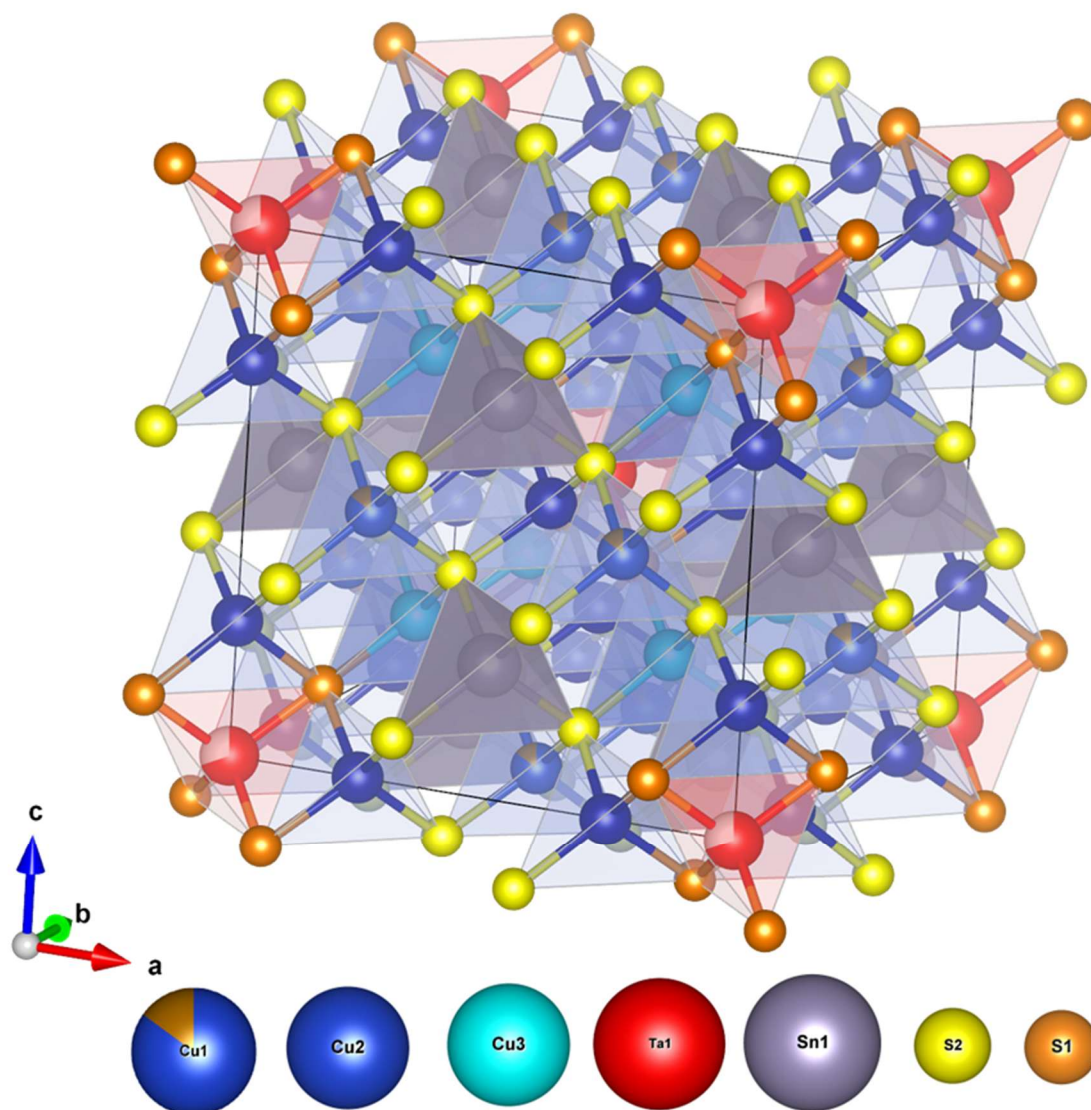


Рисунок 37. Кристаллическая структура колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 3, 4$)

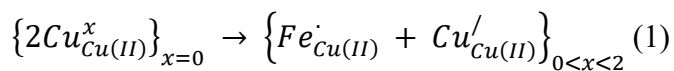
Таблица 15. Координаты атомов, заселенности позиций и параметры тепловых смещений по данным PCA монокристаллов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 2, 3, 4$).

$\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Засел.	U_{iso}
Cu1	6d	0.25	0	0.5	1	0.0111(4)
Cu2	8e	0.2466(2)	0.2466(2)	0.2466(2)	1	0.0123(5)
Cu3	12f	0.2447(1)	0	0	1	0.0093(4)
Ta1	2a	0	0	0	0.805(8)	0.0055(2)
Sn1	6c	0.25	0.5	0	1	0.0107(4)
S1	8e	0.1225(2)	0.1225(2)	0.1225(2)	1	0.0097(8)
S2	24i	0.3772(1)	0.3702(2)	0.1274(2)	1	0.0076(6)
$\text{Cu}_{22}\text{Fe}_2\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$						
Атом	Поз.	x	Y	z	Засел.	U_{iso}
Cu1/Fe1	6d	0.25	0	0.5	0.85(3)/0.15	0.0076(4)
Cu2	8e	0.2476(2)	0.2476(2)	0.2476(2)	1	0.0093(3)
Cu3	12f	0.2544(1)	0	0	1	0.0069(3)
Ta1	2a	0	0	0	0.693(5)	0.0042(3)
Sn1	6c	0.25	0.5	0	1	0.0078(3)
S1	8e	0.1233(1)	0.1233(1)	0.1233(1)	1	0.0067(5)
S2	24i	0.3779(1)	0.3694(1)	0.1278(1)	1	0.0055(4)
$\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Засел.	U_{iso}
Cu1/Fe1	6d	0.25	0	0.5	0.77(3)/0.23	0.0119(4)
Cu2	8e	0.2468(2)	0.2468(2)	0.2468(2)	1	0.0163(4)
Cu3	12f	0.2558(1)	0	0	1	0.0134(3)
Ta1	2a	0	0	0	0.82(1)	0.0091(2)
Sn1	6c	0.25	0.5	0	1	0.0125(3)
S1	8e	0.1230(1)	0.1230(1)	0.1230(1)	1	0.0092(6)
S2	24i	0.3775(1)	0.3694(1)	0.1225(1)	1	0.0102(4)
$\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Засел.	U_{iso}
Cu1/Fe1	6d	0.25	0	0.5	0.55(3)/0.45	0.0103(4)
Cu2	8e	0.2462(2)	0.2462(2)	0.2462(2)	1	0.0136(3)
Cu3	12f	0.2568(1)	0	0	1	0.0112(2)
Ta1	2a	0	0	0	0.958(5)	0.0084(2)
Sn1	6c	0.25	0.5	0	1	0.0113(2)
S1	8e	0.1229(1)	0.1229(1)	0.1229(1)	1	0.0095(5)
S2	24i	0.3770(1)	0.3697(1)	0.1274(1)	1	0.0104(4)

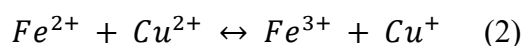
Таблица 16. Сравнение данных PCA по монокристаллам и порошкам $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 2, 3, 4$).

Номинальный состав	$\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$
EDX монокристаллов	—	$\text{Cu}_{22.7(5)}\text{Fe}_{2.6(2)}\text{Ta}_{1.7(3)}\text{Sn}_{6.3(6)}\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{22.4(6)}\text{Fe}_{3.2(3)}\text{Ta}_{1.8(2)}\text{Sn}_{5.9(4)}\text{S}_{32}$	—
PCA монокристаллов	$\text{Cu}_{26}\text{Ta}_{1.61(2)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{25.1(2)}\text{Fe}_{0.9(2)}\text{Ta}_{1.39(1)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{24.6(2)}\text{Fe}_{1.4(2)}\text{Ta}_{1.64(1)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{23.3(2)}\text{Fe}_{2.7(2)}\text{Ta}_{1.92(1)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$
R_1/R_2	0.0251/0.0717	0.0285/0.0553	0.0243/0.0537	0.0247/0.0420
GoF	1.062	1.028	1.012	1.026
PCA порошков	—	$\text{Cu}_{24.9(2)}\text{Fe}_{1.1(2)}\text{Ta}_{1.74(1)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{23.5(2)}\text{Fe}_{2.5(2)}\text{Ta}_{1.80(1)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{22.2(3)}\text{Fe}_{3.8(3)}\text{Ta}_{1.95(1)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$
R_F/wR_F	—	0.0567/0.0882	0.0700/0.1028	0.0779/0.0781
GoF	—	2.39	3.48	4.1

^{57}Fe Мёссбауэровские спектры образцов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$), записанные в широком диапазоне температур ($16 \leq T \leq 298 \text{ K}$), можно, как и спектры для колюзитов с ванадием, разделить на две группы. В спектрах образцов с малым содержанием железа ($x < 2$) наблюдается один квадрупольный дублет с химическим сдвигом $\langle \delta \rangle_{298 \text{ K}} = 0.35(1) \text{ мм/с}$. Такое повышенное значение указывает на высокую степень ковалентности Fe-S связей [119]. Полуэмпирическая оценка формального заряда катионов железа $\langle m \rangle$ по формуле $\delta_{\text{RT}} = 1.68 - 0.5 \langle m \rangle$ [120] приводит к значению +2.66, что также указывает на повышенную ковалентную составляющую связи Fe-S. Понижение температуры эксперимента не приводит к качественному изменению вида спектров (рис. 38) Возрастание химического сдвига до значений $\langle \delta \rangle_{18 \text{ K}} \approx 0.42 \text{ мм/с}$ согласуется с ожидаемым увеличением доплеровского сдвига второго порядка [121]. Из этого мы можем сделать вывод, что электронная структура железа в образцах с $x < 2$ не меняется при понижении температуры, а значит при малой степени замещения меди на железо в колюзитах с танталом, как и в случае с ванадием, процесс может быть описан как



где $Fe^{\cdot} = \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Cu}' = \text{Cu}^{+}$ - катионы, занимающие позиции атомов двухвалентной меди Cu(II). Перенос заряда по схеме



смещён сильно вправо, что согласуется с большим значением потенциала пары $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ относительно $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ [122], в результате чего более устойчивым является состояние, в котором сосуществует именно пара $\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^+$.

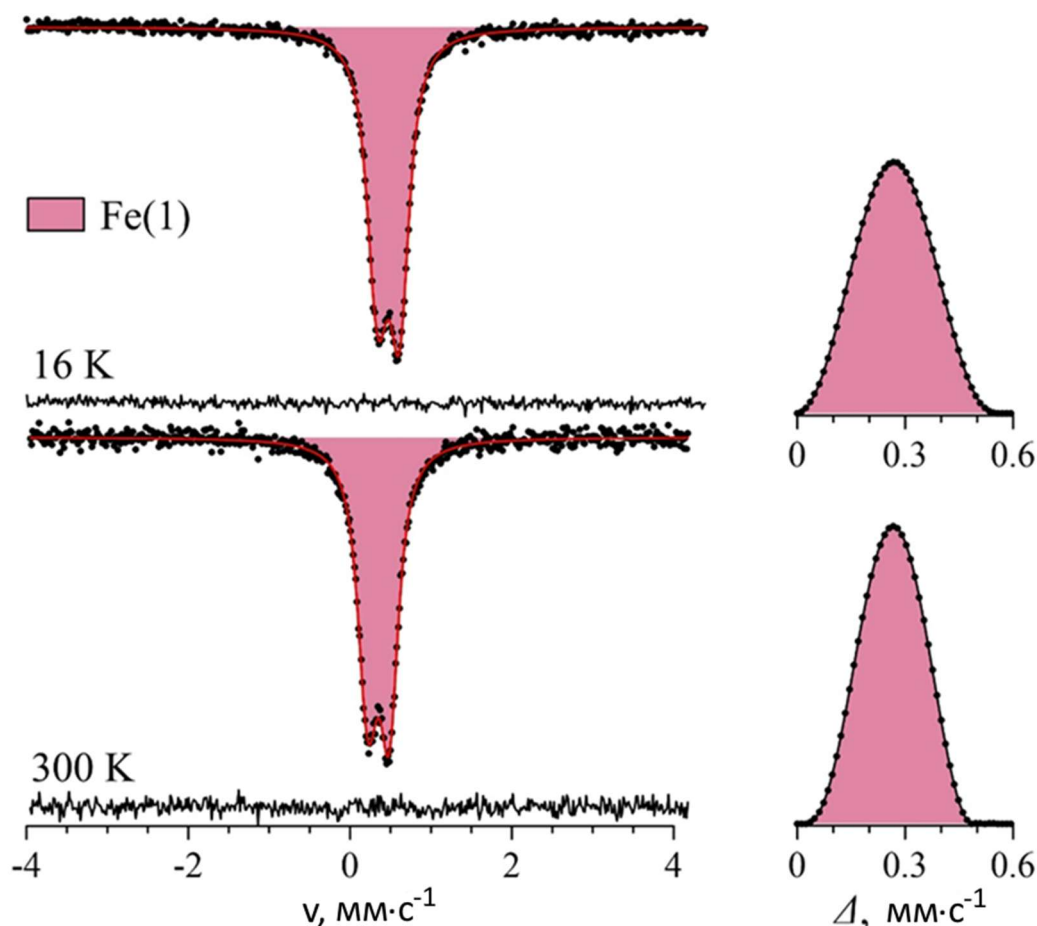


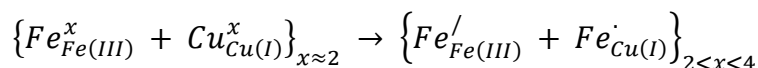
Рисунок 38. ^{57}Fe мессбауэровские спектры $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, записанные при температурах $T = 16 \text{ K}$ и $T = 300 \text{ K}$ (слева) и соответствующие распределения квадрупольных расщеплений $p_i(\Delta)$ (справа).

Однако, по мере роста содержания железа в образцах в спектрах дополнительно появляется компонента, отвечающая Fe^{2+} . Эти спектры можно представить как суперпозицию двух квадрупольных дублетов Fe(1) и Fe(2). Они отличаются друг от друга значениями изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления Δ (рис. 39, табл. 17). Поскольку оба дублета имеют уширенные и нелоренцевы компоненты, спектры описываются как суперпозиция двух распределений $p_i(\Delta)$. Такие распределения вполне ожидаемы, поскольку все образцы колюзита $x \geq 2$ содержат смешанновалентные переходные металлы ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), а также возможно образование неупорядоченных катионных вакансий в подрешётке тантала, которые могут привести к снижению окислительной способности Cu^{2+} . Отталкивание между отрицательно заряженной вакансией $V_{\text{Ta}}^{5/}$ и 3d-электронами меди приводит к возрастанию энергетического

уровня пары $\text{Cu}^{2+/+}:\text{V}_{\text{Ta}}$. В результате равновесие (2) смещается влево, поскольку эта энергия становится выше энергии пары $\text{Fe}^{3+/2+}$.

Как и в случае составов с $x < 2$, относительно высокое значение изомерного сдвига для первого дублета Fe(1) указывает на то, что фактическая конфигурация d -электронов для катионов железа Fe^{3+} представляет собой не $3d^5$, а скорее $3d^{5+x}$, что приводит к повышенному экранированию s -электронов d -электронами. Средние значения $\langle \delta_2 \rangle = 0.60(1)$ мм/с и $\langle \Delta_2 \rangle = 2.93(1)$ мм/с для второго дублета Fe(2) характерны для высокоспиновых катионов железа Fe^{2+} в тетраэдрическом окружении серы [121].

Полагая, что коэффициенты Лэмба-Мессбауэра для Fe^{3+} и Fe^{2+} практически одинаковы, и используя отношение соответствующих площадей экспериментальных распределений $p_i(\Delta)$, было рассчитано относительное содержание $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ в $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_{2-y}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. На основании этих значений и приведённого ниже РФЭС-анализа валентных состояний Sn^{4+} , S^{2-} и Ta^{5+} было получено относительное содержание смешанновалентной меди $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]$ (см. раздел 4.1.6). Сравнивая эти значения с номинальным составом (x) образцов, был сделан вывод, что при высоком содержании железа ($x \geq 2$) пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ включается в механизм компенсации заряда:



Где и Fe' соответствует катионам Fe^{2+} , замещающим трехвалентное железо, а Fe' соответствует катионам, замещающим одновалентную медь.

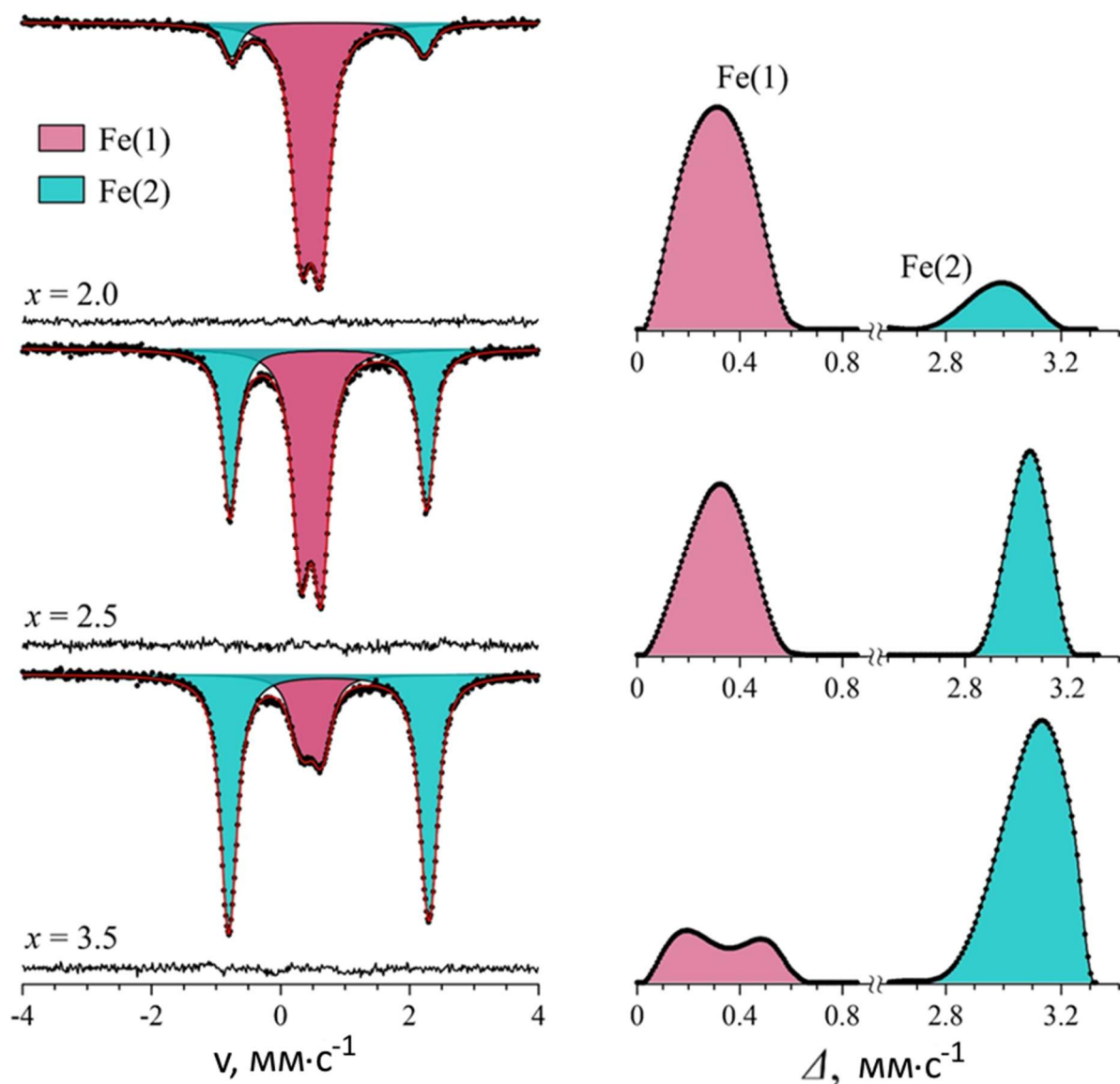


Рисунок 39. ^{57}Fe Мессбауэровские спектры образцов $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, $\text{Cu}_{23.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ и $\text{Cu}_{22.5}\text{Fe}_{3.5}\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, записанные при 16 К (слева), и соответствующие распределения $p_i(\Delta)$ квадрупольных расщеплений (справа).

Таблица 17. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров ^{57}Fe образцов колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_{2-\gamma}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ при $T = 16$ К.

x	Подспектр	Позиция	$\langle \delta \rangle$ (мм/с)	$\langle \Delta \rangle$ (мм/с)	Γ (мм/с)	A (%)
2.0	Fe(1)	$\rightarrow \text{Fe}^{3+}$	0.47(1)	0.33(1)	0.24*	86.4(2)
	Fe(2)	$\rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.73(1)	2.93(1)	0.24*	13.6(2)
2.5	Fe(1)	$\rightarrow \text{Fe}^{3+}$	0.47(1)	0.33(1)	0.24*	58.9(1)
	Fe(2)	$\rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.74(1)	3.04(1)	0.24*	41.1(1)
3.0	Fe(1)	$\rightarrow \text{Fe}^{3+}$	0.48(1)	0.31(1)	0.24*	43.4(1)
	Fe(2)	$\rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.74(1)	3.08(1)	0.24*	56.6(1)
3.5	Fe(1)	$\rightarrow \text{Fe}^{3+}$	0.47(1)	0.35(1)	0.24*	23.9(1)
	Fe(2)	$\rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.75(1)	3.09(1)	0.24*	76.1(1)

$\langle \delta \rangle$ и $\langle \Delta \rangle$ — средние значения изомерного сдвига и квадрупольного расщепления соответственно, полученные из распределений $p(\delta)$ и $p(\Delta)$; Γ — ширина линии, а A — частичная интенсивность. * соответствующие значения были зафиксированы.

Подобная модель описания спектров может применяться для всех спектров, снятых при температурах менее 40 К. Выше этой температуры в спектрах всех образцов возникает также и релаксационная компонента, аналогично серии ванадиевых колюзитов. Анализ распределений частот релаксации $p(\Omega)$ указывает на наличие двух максимумов (рис. 40а). Первый из них соответствует частоте $\Omega_{R1} \approx 2.7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$. Его величина заметно ниже частот ядерного квадрупольного резонанса $\Omega_{Q, Fe(1)} \approx 3.83 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. Это означает, что эти частоты соответствуют различным валентным состояниям Fe^{2+} и Fe^{3+} , которые не участвуют в электронном обмене (то есть эти состояния являются “статическими”). Напротив, второй максимум $\Omega_{R2} \approx 1.8 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ соответствует диапазону частот ($\Omega_{R2} \approx \Omega_Q$), который можно отнести к железу разных валентностей, участвующему в “медленном” обмене электронами с окружающими ионами железа или меди. Таким образом, анализ полученных профилей $p(\Omega_R)$ свидетельствует о том, что в электронном обмене даже при повышенных температурах участвует лишь небольшая доля катионов в образцах с $2 < x < 4$ (рис. 40б). Эта доля уменьшается как с понижением температуры, что указывает на термическую активацию процесса переноса. С ростом содержания железа также уменьшается доля катионов, участвующих в переносе. Это может быть связано непосредственно с уменьшением содержания катионов Fe^{3+} по мере увеличения степени замещения.

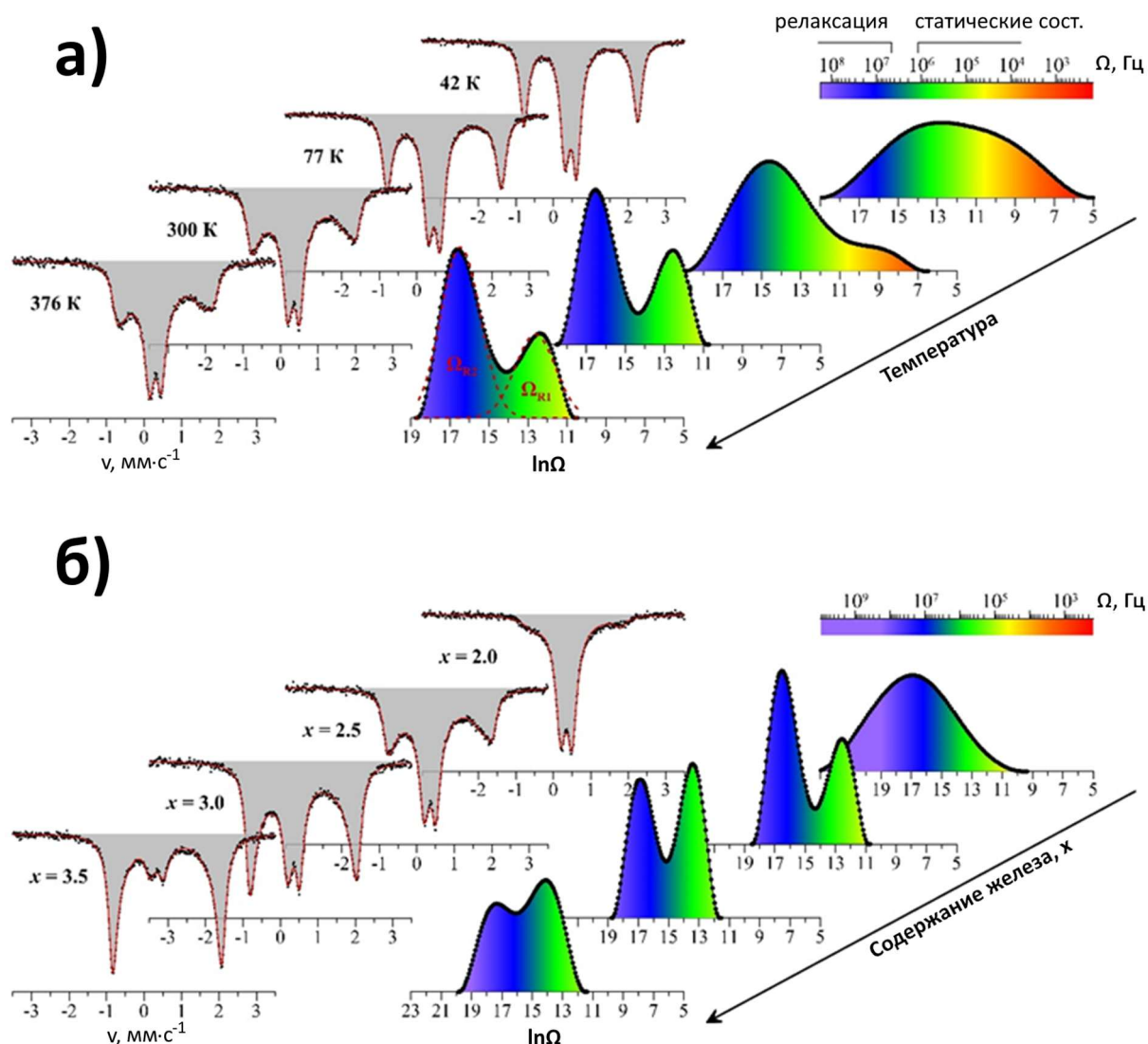


Рисунок 40. ^{57}Fe мессбауэровские спектры $\text{Cu}_{22.5}\text{Fe}_{3.5}\text{Ta}_{2-\gamma}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, зарегистрированные в диапазоне температур $42\text{ K} < T < 376\text{ K}$ (a) и в диапазоне составов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_{2-\gamma}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($2 \leq x \leq 3.5$) при $T = 300\text{ K}$ (b) и соответствующие распределения частот релаксации.

В отличие от колюзитов с ванадием, на всех ^{119}Sn Мёссбауэровских спектрах колюзитов с танталом наблюдается только одна компонента олова (рис. 46), что говорит как об отсутствии олова в позициях других металлов, так и об отсутствии выхода из 6-кратной позиции в 24-кратную. Довольно высокие значения химического сдвига указывают на высокую степень ковалентности связи Sn-S [123].

Судя по своим значениям (таблица 18), сверхтонкие параметры для ядер ^{119}Sn оказываются нечувствительны к составу x колюзитов, то есть к количественному содержанию Fe^{2+} и Fe^{3+} (а также, Cu^{2+} и Cu^{+}). Таким образом, катионы олова не участвуют ни в зарядовой компенсации, возникающей при введении железа, ни даже в электронном

обмене между разновалентными катионами меди/железа, и не влияют на эффективный транспорт носителей заряда в коллозитах.

Таблица 18. Сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров ядер ^{119}Sn в коллозитах $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, $T = 300 \text{ K}$.

x	δ , мм/с	Δ , мм/с	Γ , мм/с
1	1.59(1)	0.58(1)	0.96(1)
2	1.58(1)	0.71(1)	1.04(1)
2.5	1.58(1)	0.68(1)	1.01(1)
3.5	1.57(1)	0.52(1)	0.96(1)

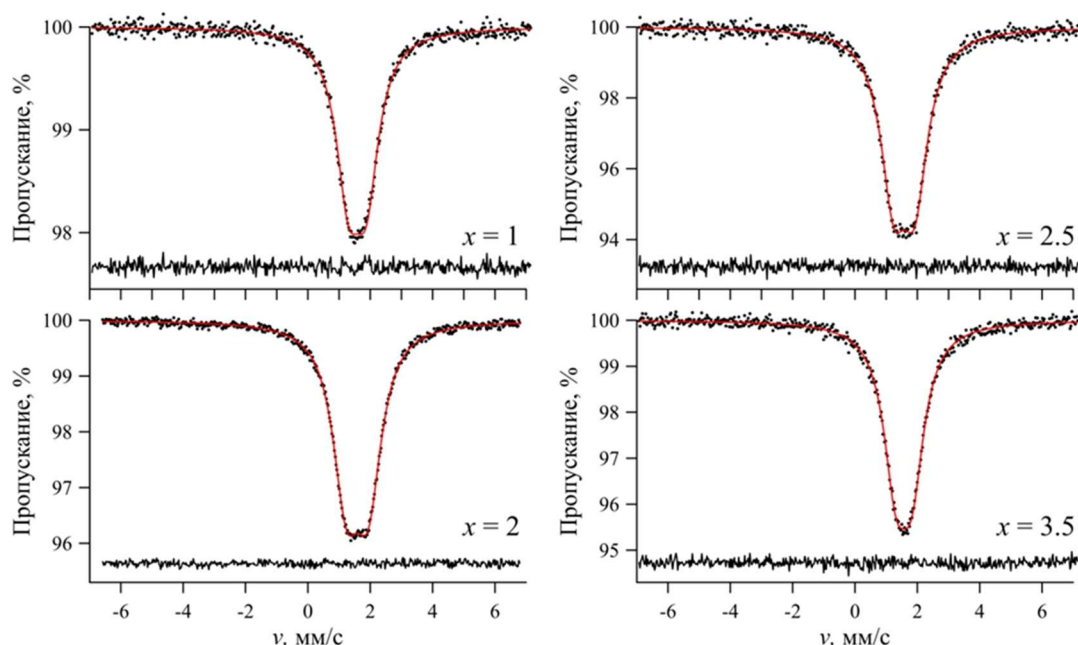


Рисунок 41. Мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn в коллозитах $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 2.5, 3.5$), $T = 300 \text{ K}$.

Для детального изучения валентных состояний атомов серы, тантала, олова, меди и железа для серии поликристаллических образцов проводились исследования методом РФЭС при комнатной температуре. На обзорном РФЭС-спектре образца $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ можно наблюдать линии, соответствующие всем перечисленным элементам, образующим коллозиты (рисунок 42). Анализ спектров однозначно подтверждает, что во всех образцах атомы тантала находятся только в степени окисления +5, атомы олова – только в степени окисления +4. Спектры 2s- и 2p-электронов серы для всех образцов представляют собой суперпозицию двух подспектров S1 и S2, в каждом из которых можно выделить две компоненты, отвечающие спин-орбитальным дублетам $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ (рис. 43). Положения дублетов соответствуют степени окисления -2, что позволяет однозначно утверждать об

отсутствии частичного переноса заряда с серы на медь, наблюдаемого в некоторых других халькогенидах меди [124].

Спектры 3s-электронов меди и 3p-электронов железа качественно не отличаются от образца к образцу. Во всех случаях можно выделить два состояния как для меди, так и для железа (рисунок 44). При этом если соотношение $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{+2}$ практически не меняется, содержание Fe^{3+} уменьшается с ростом содержания железа, что согласуется с результатами ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии (таблица 19). Важным отличием от мессбауэровских спектров является отсутствие какой-либо компоненты, отвечающей промежуточному состоянию железа. Это связано с тем, что характеристическое время РФЭС существенно меньше характеристического времени метода мессбауэровской спектроскопии ($\tau_{\text{РФЭС}} \sim 10^{-16}$ с, $\tau_{\text{МС}} \sim 10^{-8}$ с). Количественные отклонения, возникающие при сравнении результатов исследований этими методами, можно объяснить двумя факторами. Во-первых, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является поверхностным методом, тогда как мессбауэровская спектроскопия – объемный метод. Кроме того, перед регистрацией РФЭС-спектров поверхность образца зачищается от локальных загрязнений внешними окислителями (в первую очередь кислородом) с помощью аргона, что также вносит некоторое искажение в установленный зарядовый состав.

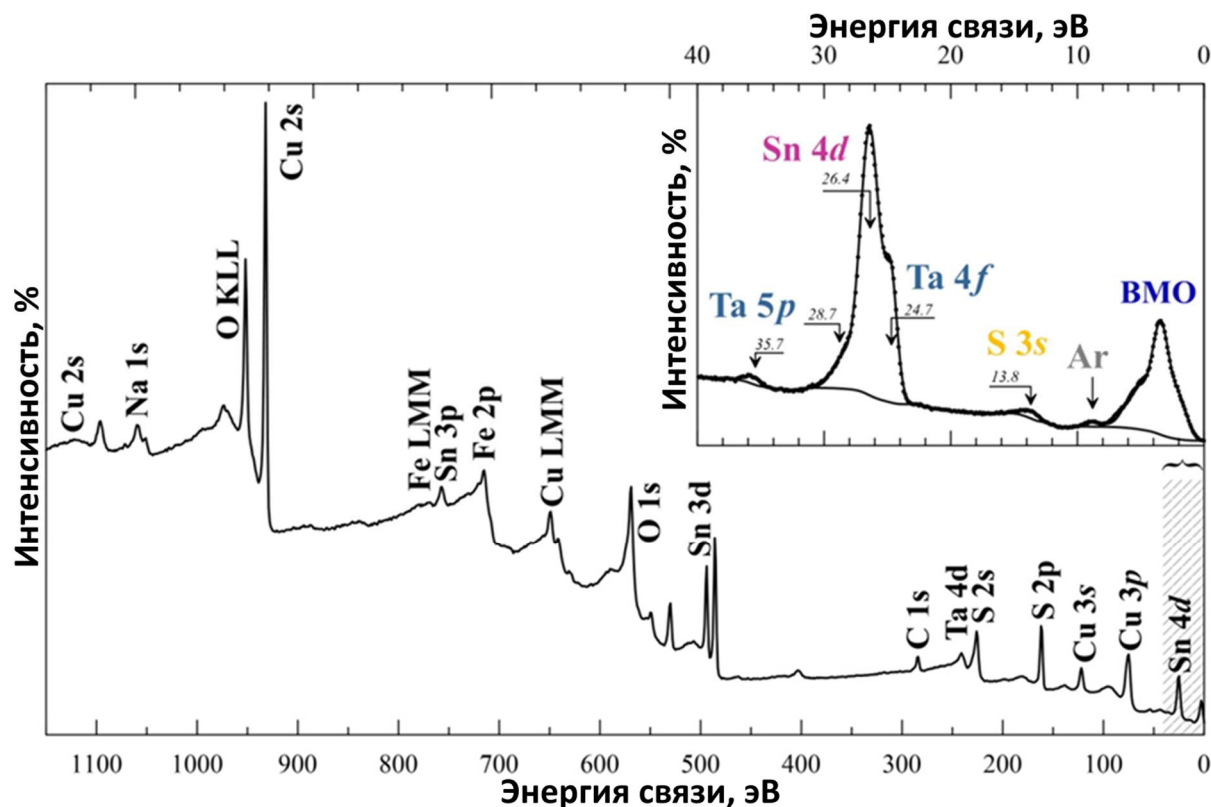


Рисунок 42. Обзорный РФЭС спектр колюзита $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. На вставке – увеличенный фрагмент спектра в диапазоне 0÷40 эВ.

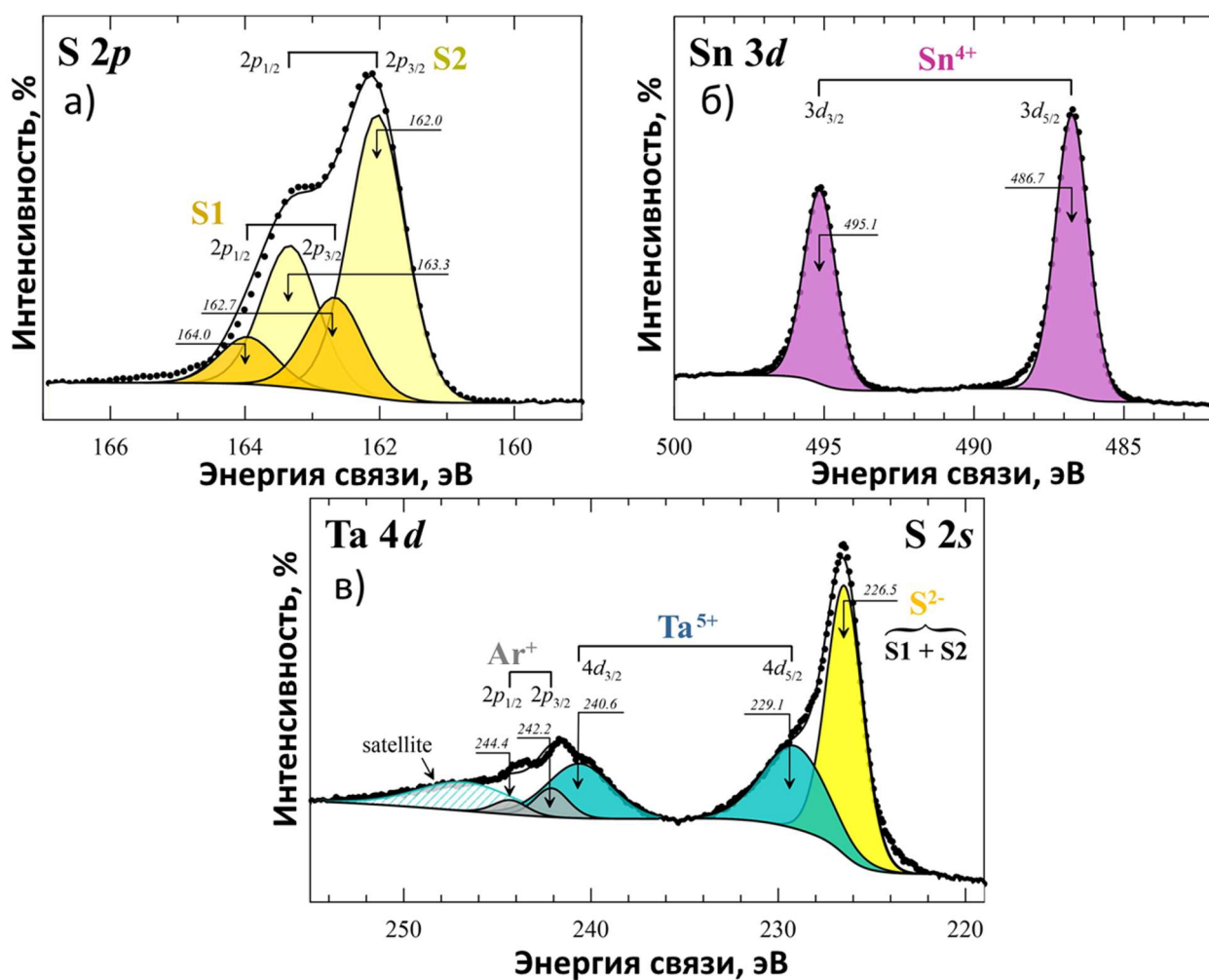


Рисунок 43. РФЭС спектры 2p-электронов серы (а), 3d-электронов олова (б); 4d-электронов тантала и 2s-электронов серы (в).

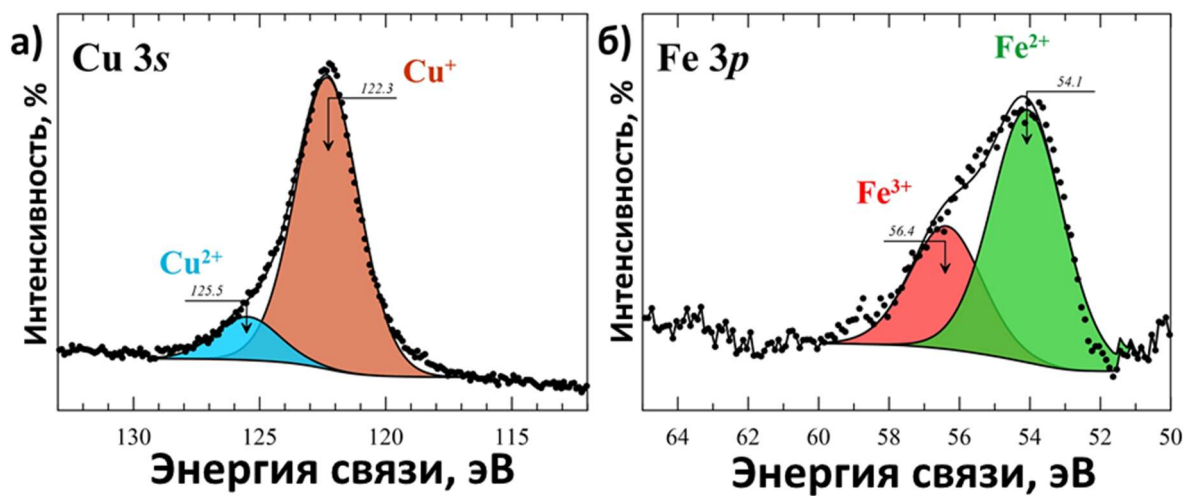


Рисунок 44. РФЭС спектры 3s-электронов меди (а), 3p-электронов железа (б).

Таблица 19. Сравнение содержания меди и железа в разных степенях окисления, установленные методом РФЭС для серии поликристаллических колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$.

x	Cu^{+1}	Cu^{+2}	Fe^{+2}	Fe^{+3}
1	93	7	10	90
1.5	93	7	20	80
2	93	7	38	62
2.5	93	7	55	45
3	93	7	67	33
3.5	96	4	69	31

4.1.4. Твердые растворы на основе колюзита с ниобием $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$.

Протяженная и локальная кристаллическая структура.

Рентгеноструктурный анализ как порошков, так и монокристаллов показал, что для всех колюзитов с ниобием ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) сохраняется «правильная» структура колюзитов. Также, как и в колюзитах с ванадием и танталом, железо замещает медь только в позиции 6d. В колюзитах с ниобием проявляется та же структурная особенность, что и в колюзитах с танталом – позиция элемента 5 группы оказывается неполностью заселена (табл. 20), причём заселенность этой позиции практически не зависит от состава и составляет 83-84%. Рентгеноструктурный анализ также показал, что такая структурная особенность сохраняется и в монокристаллах $\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ (табл. 21). Синтез железозамещенных колюзитов с ниобием с заложенной нестехиометрией $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_{1.66}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 3$) позволил получить однофазные образцы, параметры элементарной ячейки которых с точностью до ошибки совпадают со значениями, полученными для «стехиометрических» образцов (рис. 45). Это может быть указывать на образование малых количеств примесной фазы, обогащенной ниобием, в образцах стехиометричного состава, которые не могут быть идентифицированы методами РФА и ЛРСА.

^{57}Fe мессбауэровская спектроскопия также указывает на сходство образов с дефицитом по ниобию и без него. Сравнивая спектры, отвечающие разному содержанию железа, мы можем выделить те же тенденции, что и в колюзитах с ванадием и танталом – образец с малым содержанием железа ($x = 1$) содержит только атомы Fe^{3+} , тогда как при увеличении содержания железа возникает компонента, отвечающая атомам Fe^{2+} , а также релаксационная компонента.

Таблица 20. Сравнение номинальных и уточненных составов поликристаллических образцов колюзита с ниобием.

Номинальный состав	$\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$
РСА порошков	$\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{Nb}_{1.66(1)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{Nb}_{1.66(1)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	$\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Nb}_{1.68(1)}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$
R_F/wR_F	0.0424/0.0545	0.0743/0.1132	0.0467/0.0678
GoF	2.04	3.58	2.32

Таблица 21. Атомные позиции, координаты атомов, заселенности позиций и параметры тепловых смещений по данным рентгеноструктурного анализа монокристалла $\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$.

$\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Засел.	U_{iso}
Cu1/Fe1	6d	0.25	0	0.5	0.79(1)/0.21	0.014(1)
Cu2	8e	0.2508(3)	0.2508(3)	0.7492(2)	1	0.013(1)
Cu3	12f	0.5	0.2464(2)	0.5	1	0.014(1)
Nb1	2a	0.5	0.5	0.5	0.734(1)	0.009(1)
Sn1	6c	0.5	0	0.75	1	0.014(1)
S1	8e	0.6234(3)	0.3766(2)	0.6224(1)	1	0.012(1)
S2	24i	0.3690(4)	0.1283(2)	0.6224(1)	1	0.009(1)

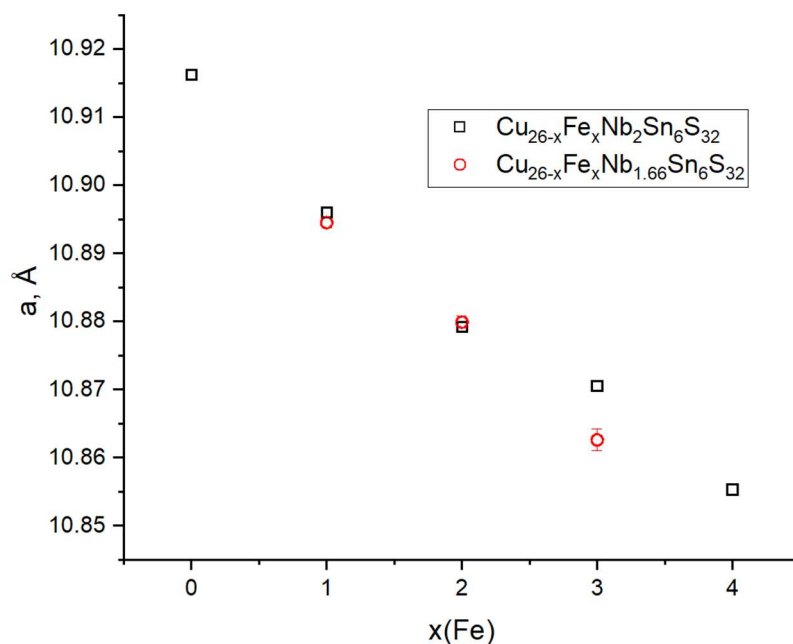


Рисунок 45. Сравнение параметров элементарной ячейки «стехиометрических» колюзитов с ниобием и колюзитов с заложенным при синтезе дефицитом по ниобию.

4.1.5. Термоэлектрические свойства

В работе впервые изучены термоэлектрические свойства Fe-замещенных колюзитов состава $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) в диапазоне $300 \div 700$ К, для сравнения были изучены аналогичные свойства для образца незамещенного колюзита, синтезированного в этих же условиях. Температурные зависимости электрического сопротивления, коэффициента Зеебека, теплопроводности и коэффициента термоэлектрической добротности для $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) представлены на рисунках 46, 47. Электрическое сопротивление уменьшается с ростом температуры для образцов $x = 1, 2, 3$ вплоть до величин порядка $10 \text{ мОм} \cdot \text{см}$. Для образца состава $\text{Cu}_{21}\text{Fe}_4\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ удельное электрическое сопротивление при комнатной температуре в 9 раз выше, чем для остальных образцов. С ростом температуры оно постепенно уменьшается и при 700 К практически не отличается от остальных образцов. Можно сказать, что вид зависимостей сопротивления от температуры указывает на полупроводниковый тип проводимости.

Для всех образцов значение коэффициента Зеебека положительно во всём температурном диапазоне, что свидетельствует о том, что основным носителем заряда в колюзитах являются дырки. Стоит отметить, что значения коэффициента Зеебека для всех образцов являются высокими (более $200 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$), что согласуется с полупроводниковым характером проводимости. Ход температурных зависимостей коэффициента Зеебека различен для всех образцов. Для $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ наблюдается практически линейное увеличение коэффициента Зеебека от 145 до $220 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$. Для $\text{Cu}_{25}\text{FeV}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ наблюдается плавное уменьшение коэффициента Зеебека от 320 до $200 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ с ростом температуры. Для образца с содержанием железа $x = 2$ наблюдается небольшое уменьшение коэффициента Зеебека с 250 до $230 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ в диапазоне температур $300 \div 500$ К, при дальнейшем нагревании он практически не меняется. Значение коэффициента Зеебека для образца с содержанием железа $x = 3$ возрастает в диапазоне температур $325 \div 450$ К с 230 до $270 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$, после чего практически не меняется. Значение коэффициента Зеебека для образца $\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ незначительно колеблется около величины $300 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ во всём температурном диапазоне.

Для вычисления теплопроводности была измерена температуропроводность. Теплопроводность (κ) была получена из температуропроводности (α) по формуле $\kappa = \alpha d C_p$, где d – плотность вещества, $\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$, C_p – теплоёмкость, $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Теплоёмкость была рассчитана по закону Дюлонга-Пти $C_p = 3R \cdot M^{-1}$, где R – универсальная газовая постоянная, равная $8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, M – молярная масса вещества, $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, рассчитанная на 1 атом. Результаты рассчитанной теплоёмкости приведены в таблице 18. Также теплоёмкость

была экспериментально измерена для образца состава $\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ (рис. 47). Измеренная теплоёмкость в диапазоне температур 300÷600 К составляет от 0.50 до 0.55 Дж·г⁻¹·К⁻¹. Разница с рассчитанной теплоёмкостью составляет 5÷15%, что соответствует результатам, полученным для колюзитов, представленных в других работах [82,83,90]. Значения погрешности не слишком высоки, из чего можно сделать вывод, что в дальнейшем для колюзитов при расчёте можно использовать рассчитанную по закону Дюлонга-Пти теплоёмкость.

Таблица 22. Рассчитанные значения теплоёмкости.

Состав	C_p , Дж/г·К
$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	0.471
$\text{Cu}_{25}\text{FeV}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	0.472
$\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	0.473
$\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	0.474
$\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	0.476

Таким образом, для расчёта теплопроводности были использованы теплоёмкости из таблицы 22. Теплопроводность для всех образцов проявляет низкие значения во всём температурном диапазоне. Значения теплопроводности уменьшаются с ростом температуры, причём для каждой температуры значение теплопроводности растёт с ростом степени замещения меди на железо и при 700 К составляет от 0.404 до 0.570 Вт·м⁻¹·К⁻¹. Общая теплопроводность складывается из решеточной составляющей, связанной с распространением фононов в кристаллической решетке, и электронной, обусловленной тепловым транспортом носителей заряда. Электронная составляющая теплопроводности κ_e рассчитана по закону Видемана-Франца $\kappa_e = L_0 \cdot \sigma \cdot T$, где L_0 – идеальное число Лоренца, равное $2.45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻², σ – электропроводность, Ом⁻¹·м⁻¹ и T – абсолютная температура, К. Решеточная теплопроводность была рассчитана как разность общей теплопроводности и ее электронной составляющей (рис. 48). Для образцов состава $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 2, 3, 4$) вклад электронной составляющей теплопроводности очень мал и составляет не более 5% во всём диапазоне температур. Для образца $\text{Cu}_{25}\text{FeV}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ вклад электронной составляющей теплопроводности растёт при увеличении температуры. Так, электронный вклад теплопроводности при $T = 700$ К составляет почти 50%. Увеличение электронного вклада теплопроводности для образца $\text{Cu}_{25}\text{FeV}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ вызвано увеличением его электропроводности в данном диапазоне температур. При этом решеточный вклад минимален для наиболее разупорядоченного образца, после чего увеличивается с уменьшением средней атомной массы металла в составе колюзита.

Высокие значения коэффициента Зеебека и электропроводности, а также низкие значения теплопроводности позволили достичь достаточно высокой термоэлектрической добротности для всех образцов. В целом с ростом температуры термоэлектрическая добротность увеличивается, при 700 К достигая значений $ZT = 0.1$ для $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ и $\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, $ZT = 0.2$ для $\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, $ZT = 0.3$ для $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. Для образца $\text{Cu}_{25}\text{FeV}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ $ZT_{\text{max}} = 0.8$ при 700 К, что сравнимо с ZT для твёрдых растворов на основе теллуридов висмута и свинца при указанной температуре.

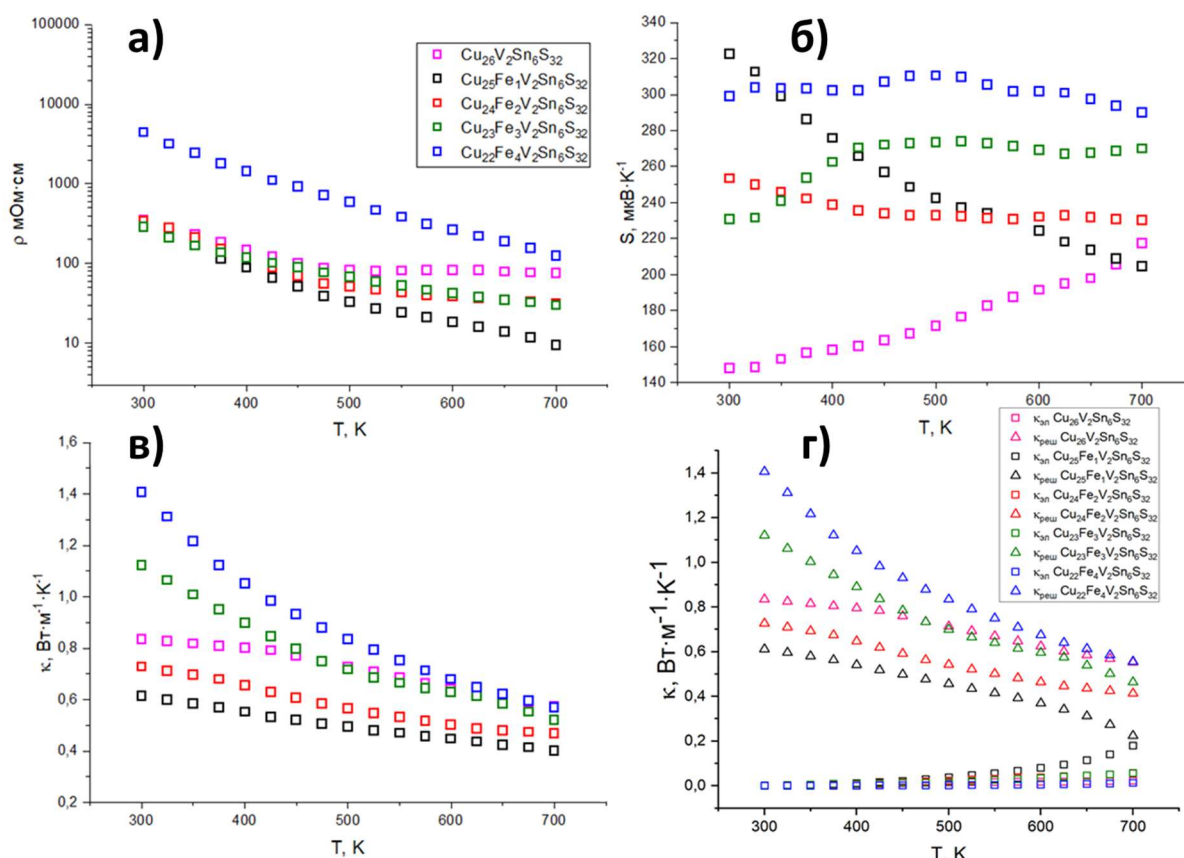


Рисунок 46. Температурные зависимости а) электрического сопротивления, б) коэффициента Зеебека, в) теплопроводности, г) решеточной и электронной составляющих теплопроводности коллюзитов состава $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$).

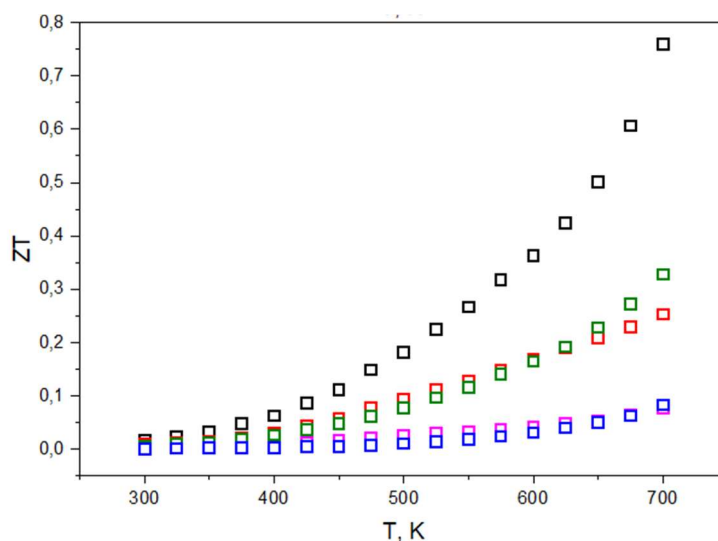


Рисунок 47. Температурная зависимость коэффициента термоэлектрической добротности колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$).

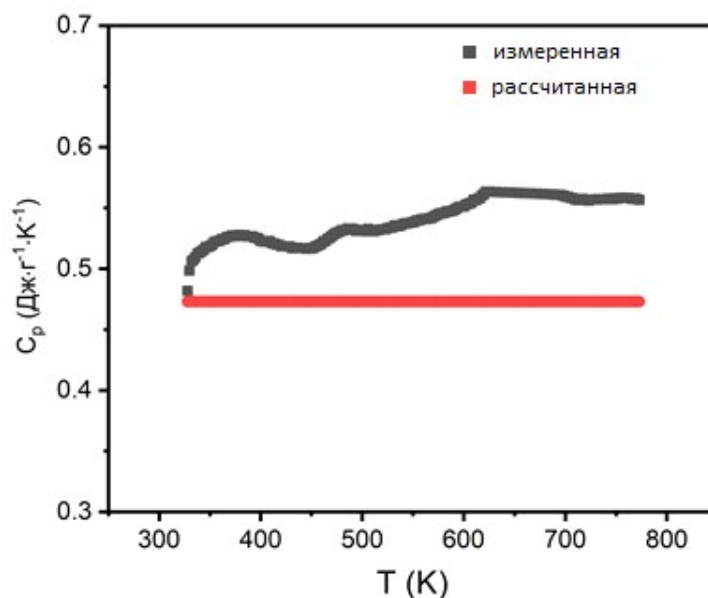


Рисунок 48. Зависимость измеренной и рассчитанной теплоёмкости образца $\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{V}_2\text{n}_6\text{S}_{32}$ от температуры.

Температурные зависимости электрического сопротивления, коэффициента Зеебека, теплопроводности и коэффициента термоэлектрической добротности для $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) представлены на рисунках 49, 50. Электрическое сопротивление уменьшается для всех образцов во всём температурном диапазоне и составляет $30 \div 1000$ мОм·см. При этом для образца состава $\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ электрическое сопротивление примерно в 5-10 раз выше, чем для остальных образцов.

Для всех образцов значение коэффициента Зеебека так же, как и в случае колюзитов с ванадием положительно и велико (более $200 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$) во всём температурном диапазоне,

что свидетельствует о том, что основным носителем заряда в коллозитах являются дырки. Характер температурных зависимостей коэффициента Зеебека различен для всех образцов. Для незамещенного образца $\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ коэффициент Зеебека практически линейно увеличивается от 85 до 170 $\text{мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$ с ростом температура. Для образца $\text{Cu}_{25}\text{FeTa}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ наблюдается сначала резкое уменьшение коэффициента Зеебека от 258 до 222 $\text{мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$, после чего наблюдается плавный рост. Для образца с содержанием железа $x = 2$ наблюдается уменьшение коэффициента Зеебека с 220 до 200 $\text{мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$ в диапазоне температур $300 \div 500$ К, при дальнейшем нагревании он практически не меняется вплоть до температуры 675 К, выше которой он возрастает до 210 $\text{мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$. Значение коэффициента Зеебека для образца с содержанием железа $x = 3$ возрастает во всём диапазоне температур с 200 до 250 $\text{мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$. Значение коэффициента Зеебека для образца $\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ сначала возрастает с 270 до 300 $\text{мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$ в диапазоне температур $300 \div 600$ К, после чего вновь падает до 270 $\text{мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$.

Теплопроводность для всех образцов проявляет низкие значения во всём температурном диапазоне. Значения теплопроводности уменьшаются с ростом температуры, причём при температурах ниже 500 К теплопроводность тем выше, чем больше содержание железа, тогда как при более высоких температурах минимальные значения принимает теплопроводность соединения $\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ и затем увеличивается в ряду соединений $x = 2$; $x = 1$; $x = 4$ и составляет при 700 К от 0.42 до 0.55 $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. При этом в этой серии решеточный вклад в теплопроводность практически совпадает для всех образцов, что можно связать с тем, что особенности кристаллической структуры в коллозитах с танталом с разным содержанием железа схожи, в отличие от аналогичной серии с ванадием.

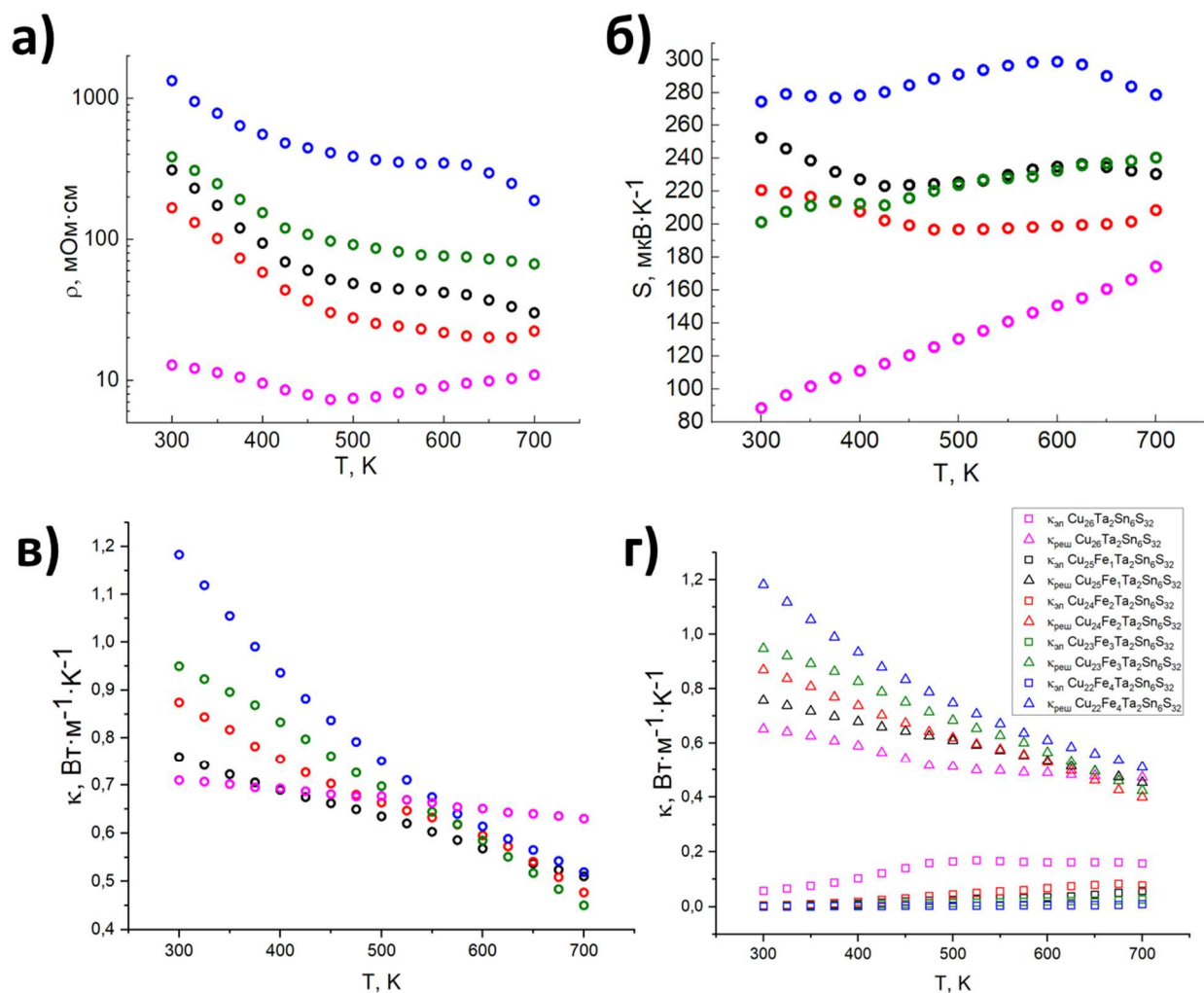


Рисунок 49. Температурные зависимости а) электрического сопротивления, б) коэффициента Зеебека, в) теплопроводности, г) решеточной и электронной составляющих теплопроводности колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$).

Значения коэффициента термоэлектрической добротности увеличиваются с ростом температуры, при 700 К достигая значений $ZT = 0.05$ для $\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, $ZT = 0.13$ для $\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$, $ZT = 0.25$ для $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. Среди всех образцов максимальный ZT был получен для образца $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ – $ZT_{\text{max}} = 0.3$ при 700 К, что ниже значения, полученного для незамещенного колюзита – $ZT_{\text{max}} = 0.33$ для $\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$.

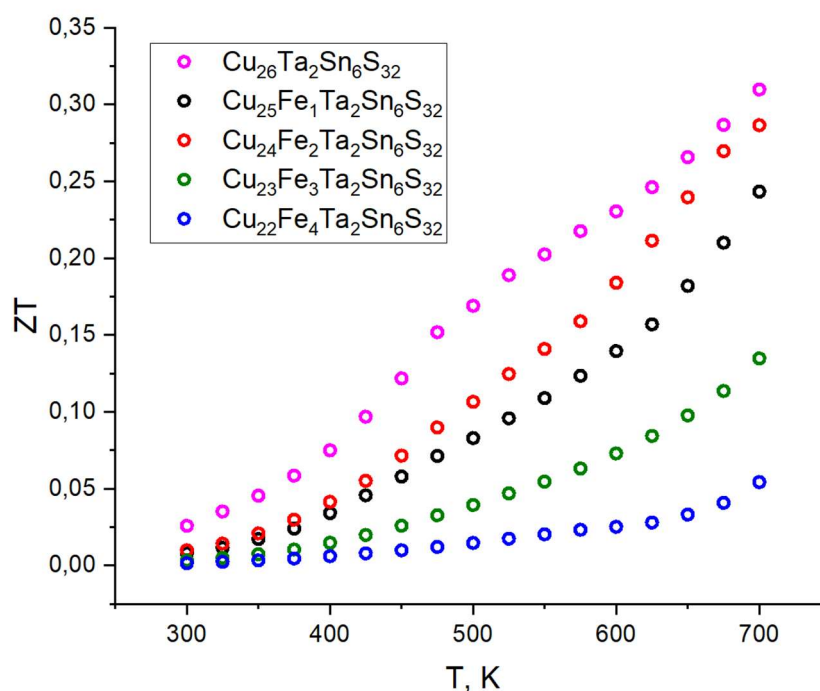


Рисунок 50. Температурная зависимость коэффициента термоэлектрической добротности колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$).

Температурные зависимости электрического сопротивления, коэффициента Зеебека и коэффициента термоэлектрической добротности для $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$) представлены на рисунке 51.

Электрическое сопротивление для всех образцов находится в диапазоне $20 \div 300$ мОм·см и уменьшается с ростом температуры. Сопротивление минимально для колюзита без железа, а среди железосодержащих образцов наименьшим сопротивлением обладает образец $x = 2$, аналогично серии с танталом. Согласно данным мессбауэровской спектроскопии, именно в этих образцах максимальна релаксационная компонента, отвечающая электронному переносу через атомы железа, что может приводить к максимальному числу носителей заряда и, как следствие, минимальным значениям электросопротивления.

Значения коэффициентов Зеебека для всех образцов принимают положительные значения в диапазоне $160 \div 320$ мкВ·К⁻¹, при этом кривые для составов $x = 2, 3, 4$ слабо зависят от температуры. Коэффициент Зеебека образца $\text{Cu}_{26}\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ увеличивается с ростом температуры от 180 мкВ·К⁻¹ до 235 мкВ·К⁻¹, тогда как для образца $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ значения коэффициента Зеебека уменьшаются от 320 мкВ·К⁻¹ до 250 мкВ·К⁻¹.

Для этой серии образцов не были проведены измерения теплопроводности, поэтому на рисунке 48в) приведены значения коэффициента термоэлектрической добротности на основании приближения линейной зависимости теплопроводности в диапазоне температур

300÷700 К. За основу были взяты значения для серии с танталом, максимальное значение составило $\kappa_{300\text{K}} = 1.2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, минимальное — $\kappa_{700\text{K}} = 0.5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. В результате максимальные значения добротности были достигнуты для составов $x = 0$ ($ZT_{\text{max}} = 0.5$ при $T = 673 \text{ К}$) и $x = 1$ ($ZT_{\text{max}} = 0.5$ при $T = 700 \text{ К}$).

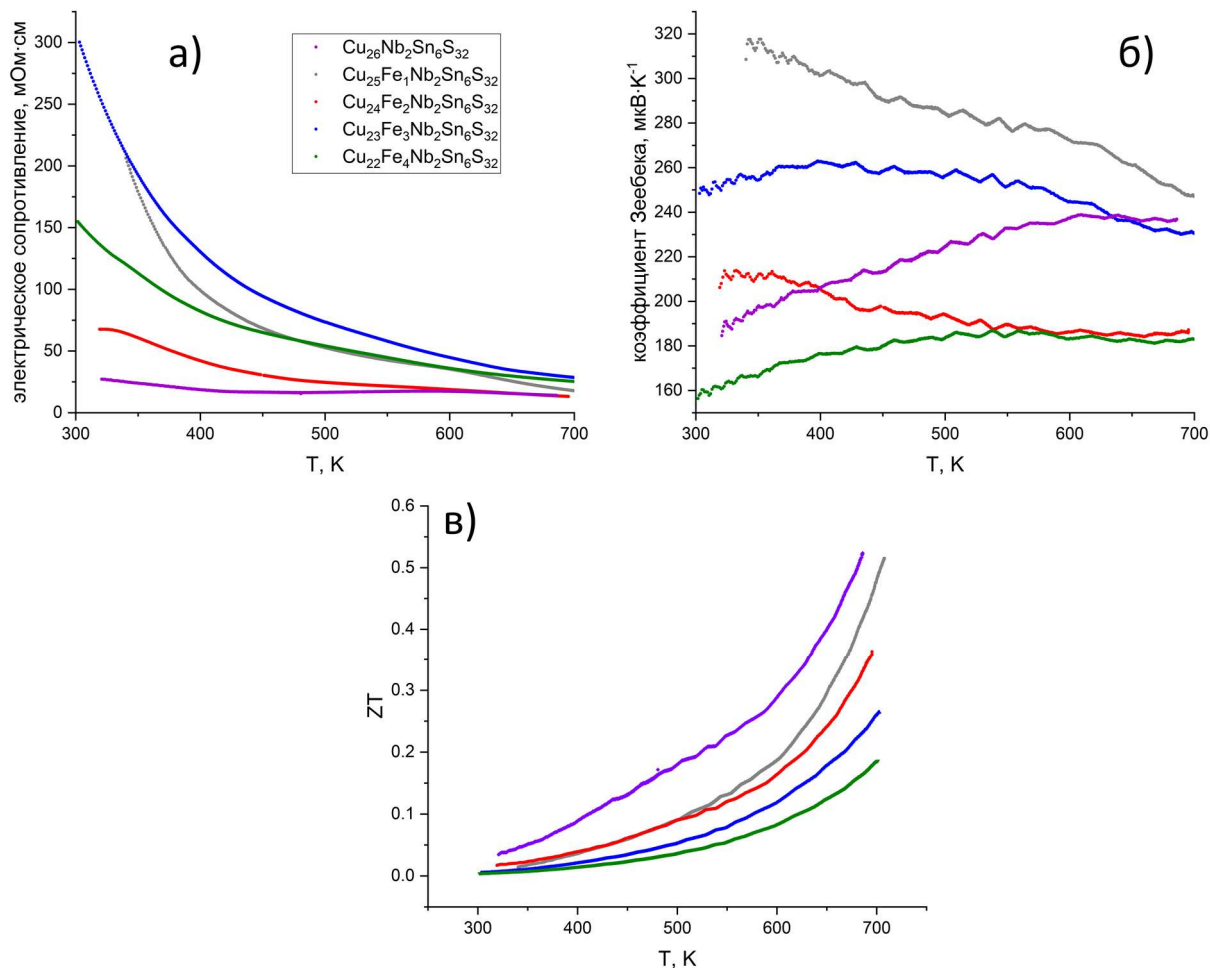


Рисунок 51. Зависимости электрического сопротивления а), коэффициента Зеебека б) и коэффициента термоэлектрической добротности в) от температуры для колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$).

4.1.7. Магнитные свойства колюзитов

В работе впервые были изучены магнитные свойства Fe-замещенных колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) и $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2$). Все исследованные образцы являются парамагнетиками Кюри-Вейса (рис. 52, 53), значения температур Вейсса которых находятся в диапазоне $-14.5 \div -50 \text{ К}$, что свидетельствует о слабых антиферромагнитных спиновых взаимодействиях между ионами железа.

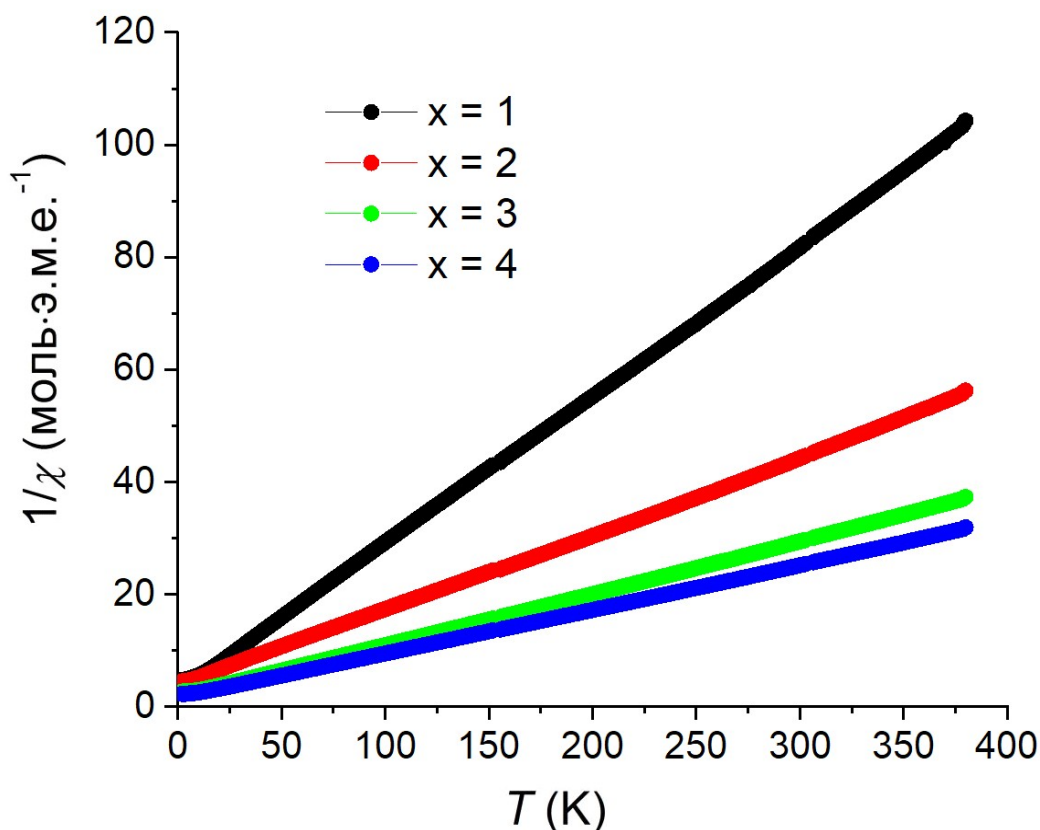


Рисунок 52. Зависимость обратной магнитной восприимчивости колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) от температуры во внешнем поле 5 Тл.

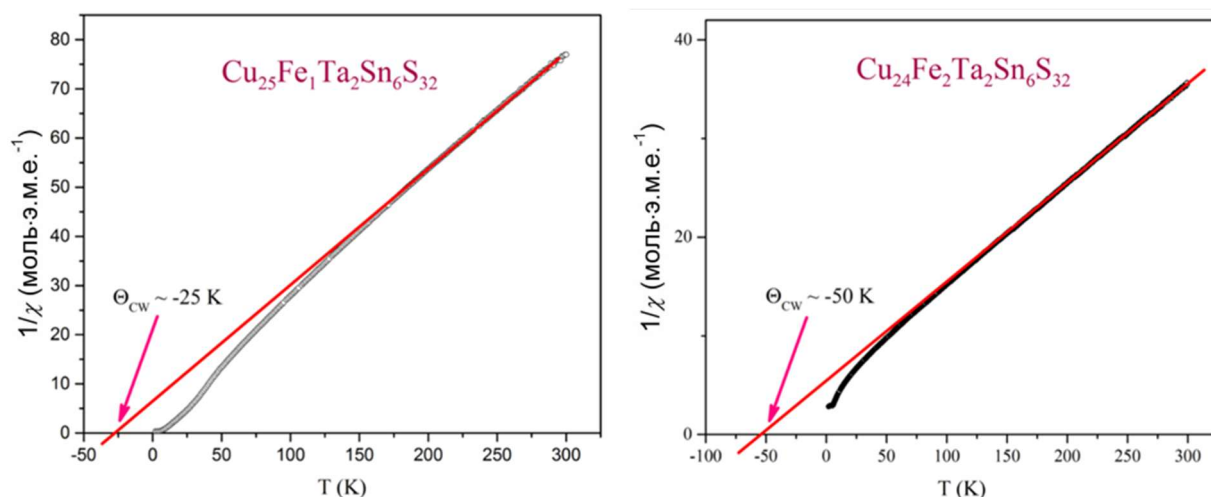


Рисунок 53. Зависимость обратной магнитной восприимчивости колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2$) от температуры во внешнем поле 5 Тл.

Зависимость эффективных магнитных моментов от состава колюзита представлена на рисунке 54а. Значение эффективного магнитного момента растёт с увеличением содержания железа. Значения магнитных моментов, приходящихся на один атом железа (рис. 54б) находятся достаточно близко к расчётному магнитному моменту для Fe^{3+} (5.92 мБ). Более низкие значения эффективного магнитного момента для колюзитов с $x = 1$,

содержащих в своём составе по данным мессбауэровской спектроскопии только Fe^{3+} , могут быть связаны с частичным переносом спина к лигандам и наличием слабых антиферромагнитных корреляций. Падение эффективного момента для колюзитов с ванадием с большим содержанием железа также согласуется с данными мессбауэровской спектроскопии, которые указывают на наличие существенного количества Fe^{2+} в этих образцах. Несколько большие значения моментов для серии образцов с танталом вероятно связаны с более существенным вкладом Cu^{2+} . Так, состав колюзита, который будет соответствовать как данным РСА, так и мессбауэровской спектроскопии с учетом принципа электронейтральности будет выглядеть как $(\text{Cu}^+)_{23}\text{Cu}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2(\text{Ta}^{5+})_{1.8}(\text{Sn}^{4+})_6\text{S}_{32}$. Значение эффективного магнитного момента такого соединения в случае невзаимодействующих ионов будет составлять 8.55 мБ, что очень хорошо согласуется с экспериментальным значением, равным 8.56 мБ.

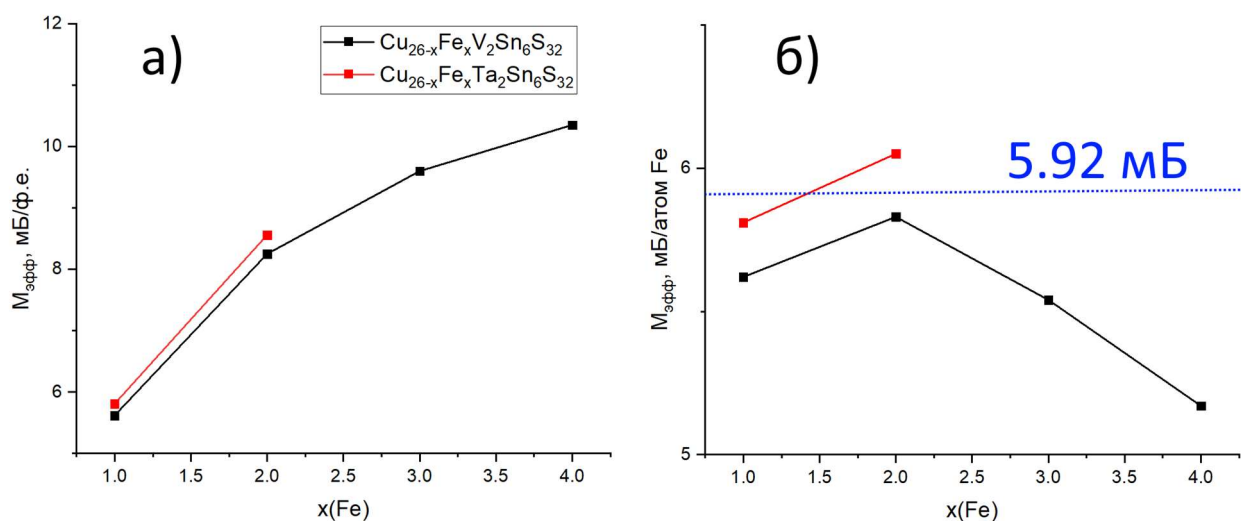


Рисунок 54. Зависимость эффективного магнитного момента колюзитов, приходящегося на формульную единицу (а) и на атом железа (б) от состава.

4.1.6. Обобщение результатов исследований колюзитов

Проведенное исследование твердых растворов на основе колюзита совместно с анализом литературных данных позволило выявить ряд новых закономерностей состав-структура-свойство, а также ответить на ряд вопросов, которые поднимались в предыдущих исследованиях.

Так, в работе впервые подробно были изучены состав и структура дополнительной кубической фазы в незамещенном колюзите с ванадием $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. Нами показано, что в состав этой фазы входят как медь, так ванадий и олово, причём соотношения элементов незначительно отклоняются от их соотношения в фазе колюзита. Эта фаза кристаллизуется

в пространственной группе $F43m$, при этом атомы всех трех металлов в этой структуре смешанны в одной позиции.

Изучение железозамещенных колюзитов показало, что независимо от содержания железа или природы элемента 5 группы железо всегда замещает медь только в позиции 6d, а предел замещения меди на железо колеблется в диапазоне от 4 до 4.5 атомов на формульную единицу. Было показано, что в соединениях с ниобием и танталом позиция 2a заселена неполностью, в отличие от колюзитов с ванадием. Это может быть связано с принципиально другим механизмом зарядовой компенсации, вызванным невозможностью частичного восстановления ниобия или тантала до степени окисления +4, в отличие от ванадия. Изучение локальной структуры атомов железа методами мессбауэровской спектроскопии и РФЭС показало, что при малых степенях замещения во всех колюзитах всё железо находится только в степени окисления +3, тогда как при увеличении содержания железа в структуре возникают также атомы железа в степени окисления +2, а также обнаруживается некоторая доля атомов, участвующих в быстром электронном обмене с участием атомов меди. Анализ температурных зависимостей частот релаксации указывает на термическую активацию данного процесса. Результаты магнитных измерений показывают наличие слабых антиферромагнитных взаимодействий для всех составов, а также подтверждают характер изменения степени окисления атомов железа в зависимости от состава, определенный с помощью мессбауэровской спектроскопии.

Результаты термоэлектрических измерений колюзитов в среднетемпературном диапазоне $T = 300 \div 700$ К показали, что повышение эффективности при замещении меди на железо в сравнении с незамещенным колюзитом, полученным в тех же условиях, произошло только в системе с ванадием, где была достигнута максимальная добротность $ZT_{\max} = 0.8$ при 700 К для образца $\text{Cu}_{25}\text{FeV}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. Тем не менее, для всех трех рассматриваемых систем наибольшую термоэлектрическую эффективность среди замещенных образцов проявляют составы с наибольшим содержанием железа, при котором по данным ^{57}Fe мессбауэровской спектроскопии не наблюдается железо в степени окисления +2. Подобная закономерность наблюдалась ранее в железозамещенных тетраэдриках [9,73,77].

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

4.2.1. Особенности синтеза поликристаллических образцов, определение области гомогенности

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. 55). Максимальным значением параметра элементарной ячейки обладает оуэнсит состава $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$, который ранее изучался в работах [12,113,125]. Параметр элементарной ячейки образца, полученного нами ($a = 10.3801(1)$), хорошо совпадает с параметром из литературы ($a = 10.379(1)$) [12]. При движении от исходного состава в сторону уменьшения содержания железа параметр элементарной ячейки линейно уменьшается в диапазоне составов $13 \geq x \geq 8$, после чего выходит на плато, что свидетельствует о достижении предела замещения. На это также указывает наличие примеси CuS в образцах с содержанием железа $x \leq 8$ (рис. 56). При увеличении содержания железа в диапазоне составов $13 \leq x \leq 21$ параметр элементарной ячейки также линейно уменьшается, после чего эта зависимость претерпевает излом и вновь линейно уменьшается вплоть до конечного состава $\text{Ba}_6\text{Fe}_{25}\text{S}_{27}$. Рентгенофазовый анализ показал, что в образцах $18 \leq x \leq 20$ присутствует примесь FeS , а в образцах $x \geq 21$ наблюдаются примеси FeS и $\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{S}_5$ (рисунок 57). Данные ЛРСА согласуются с результатами фазового анализа. Так, оуэнситы составов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($9 \leq x \leq 17$) являются однофазными (рисунок 58), а в образцах с большим содержанием железа можно выделить области, соответствующие FeS (рисунок 59). Кроме того, этим методом были определены составы поликристаллических образцов (таблица 23). По результатам исследований видно, что в однофазной области составы, определенные методом ЛРСА, соответствуют номинальным. В образцах с содержанием железа $x \geq 18$ наблюдаются отклонения как по меди, так и по железу, причем суммарное количество атомов меди и железа, приходящихся на 6 атомов бария, уменьшается с ростом содержания железа. Таким образом, 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.

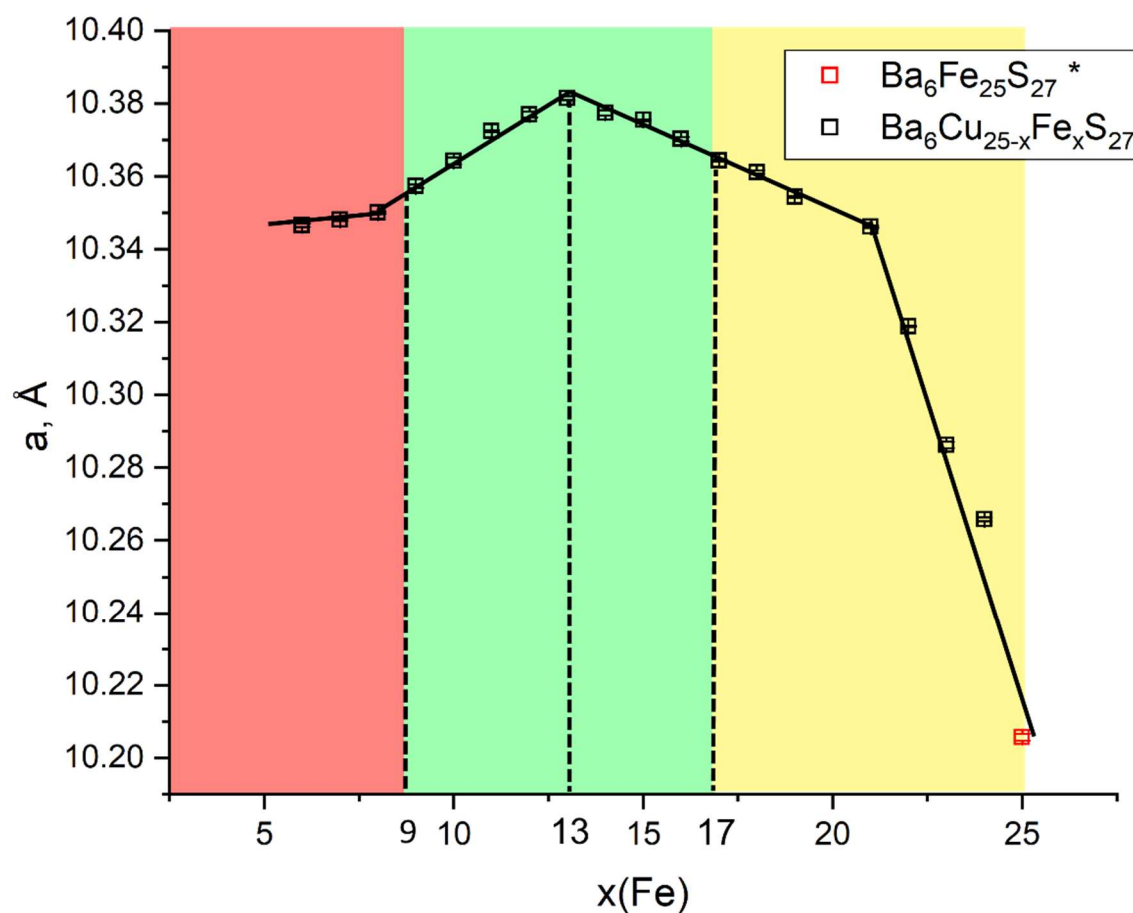


Рисунок 55. Зависимость параметра элементарной ячейки $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ от содержания железа. Зеленым выделена однофазная область, желтым неоднородная область, красным – область составов, в которой фаза оуэнсита не существует.

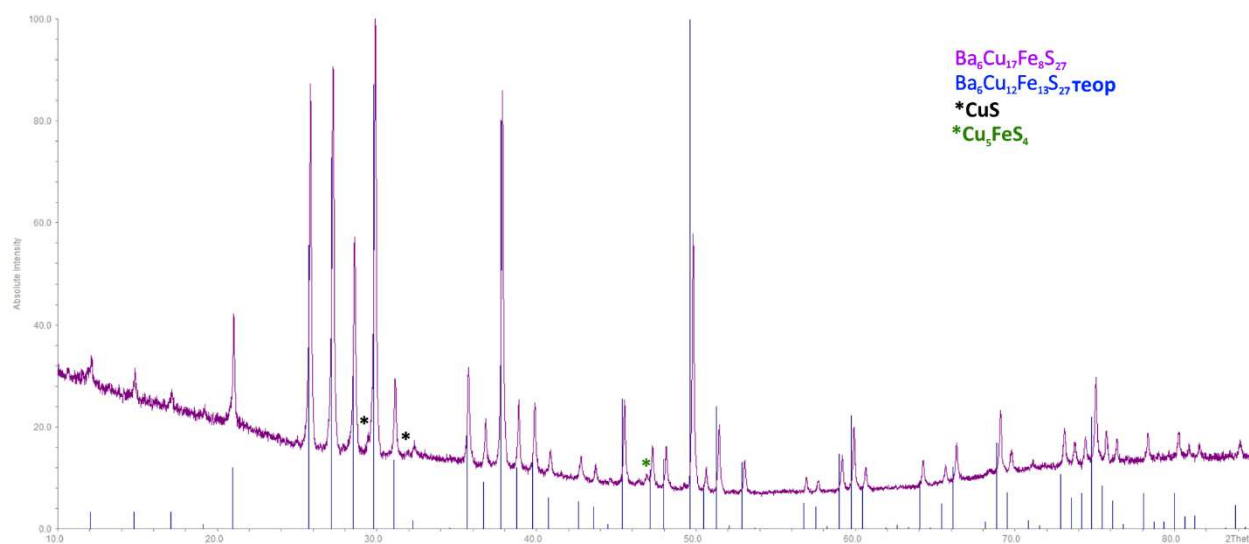


Рисунок 56. Сравнение дифрактограммы поликристаллического образца оуэнсита $\text{Ba}_6\text{Cu}_{17}\text{Fe}_8\text{S}_{27}$ с теоретической дифрактограммой.

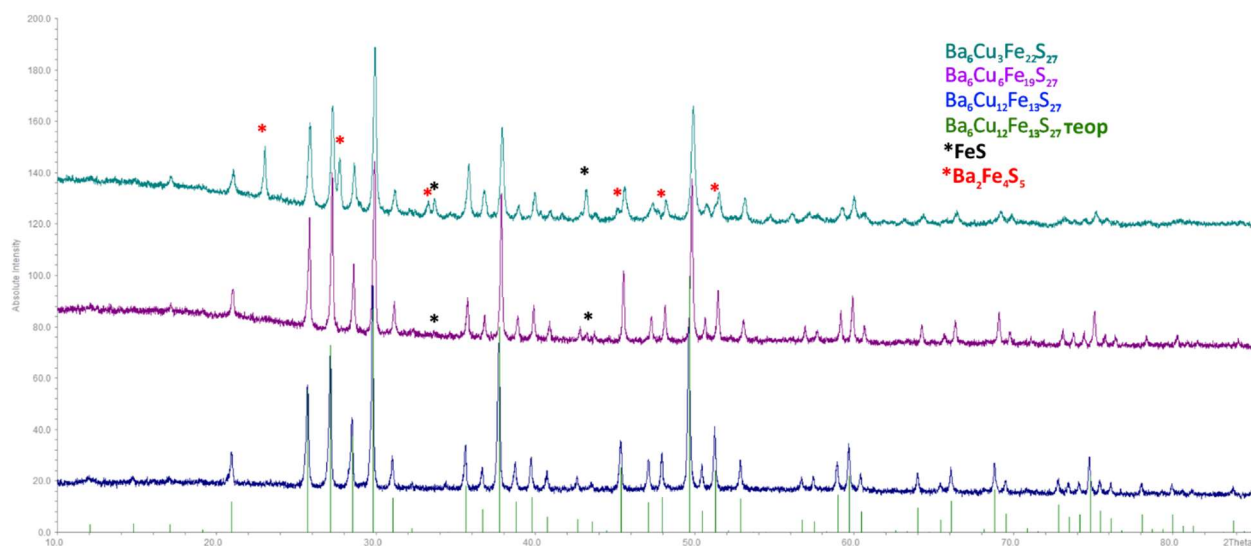


Рисунок 57. Сравнение дифрактограмм поликристаллических образцов оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 13, 19, 22$) с теоретической дифрактограммой.

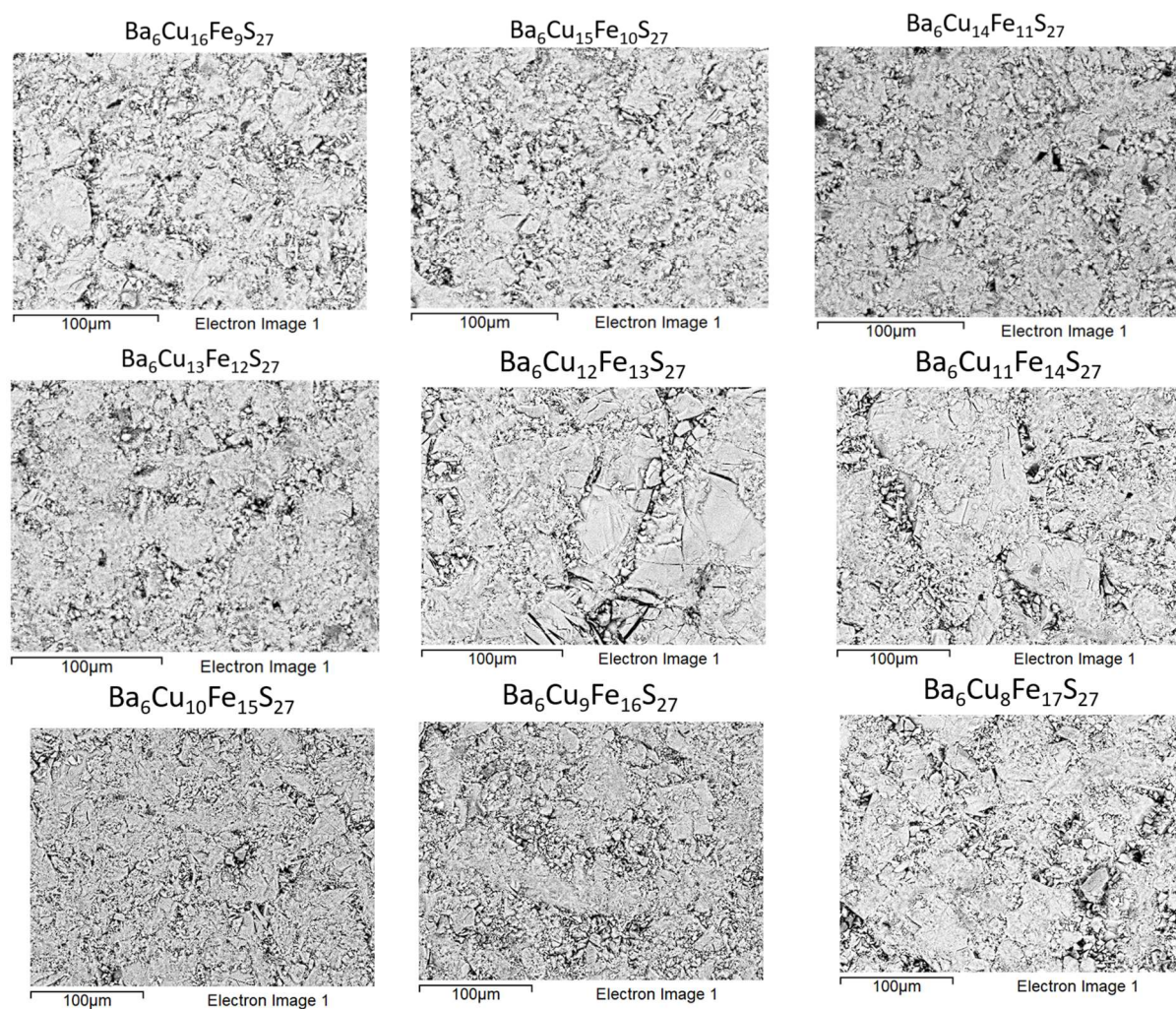


Рисунок 58. Данные локального рентгеноспектрального анализа оуэнситов состава $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9 \div 17$).

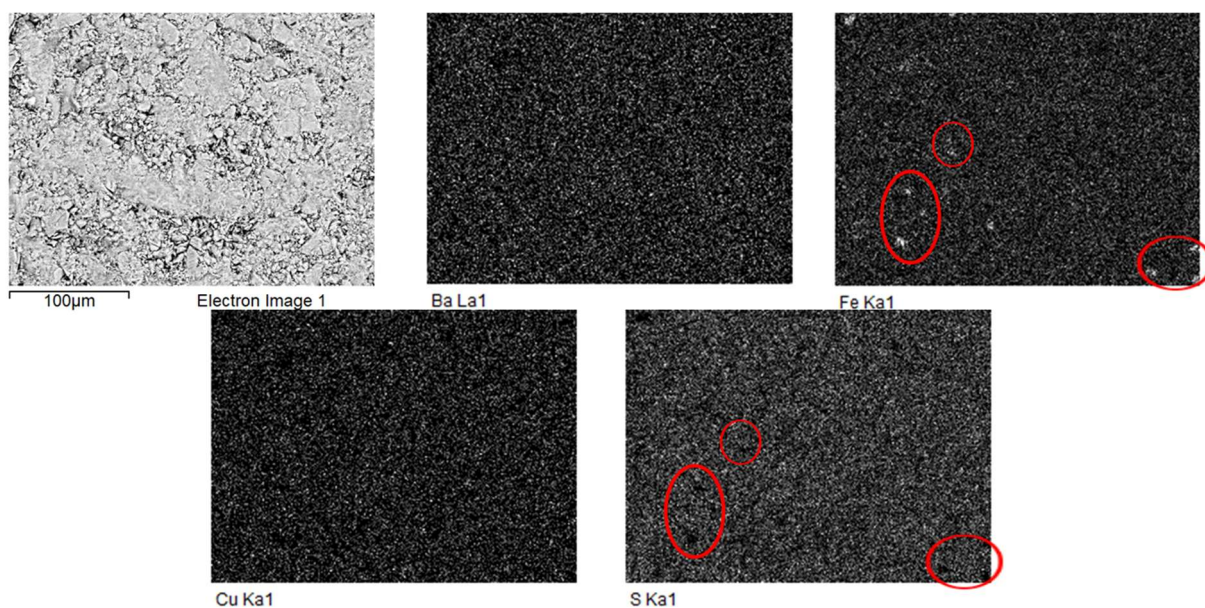


Рисунок 59. Данные локального рентгеноспектрального анализа оуэнситов состава $\text{Ba}_6\text{Cu}_7\text{Fe}_{18}\text{S}_{27}$. Красным выделена область, соответствующая примесной фазе FeS.

Таблица 23. Сравнение номинальных составов поликристаллических оуэнситов с составами, определенными методом ЛРСА (нормированы на 6 атомов Ba).

Номинальный состав	Состав по ЛРСА	Сумма ат. Cu + Fe
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{16}\text{Fe}_9\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{16.1(3)}\text{Fe}_{8.8(4)}\text{S}_{27.3(7)}$	24.9(7)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{10}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{14.6(5)}\text{Fe}_{9.9(4)}\text{S}_{28.7(7)}$	24.5(9)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{14}\text{Fe}_{11}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{13.6(4)}\text{Fe}_{10.9(3)}\text{S}_{29.2(8)}$	24.5(7)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{13}\text{Fe}_{12}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{13.2(5)}\text{Fe}_{11.8(3)}\text{S}_{27.4(9)}$	25.0(8)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{12.0(3)}\text{Fe}_{12.9(3)}\text{S}_{27.2(9)}$	24.9(6)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{11}\text{Fe}_{14}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{11.3(5)}\text{Fe}_{13.8(6)}\text{S}_{29.8(8)}$	25.1(11)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{15}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{10.4(3)}\text{Fe}_{14.8(3)}\text{S}_{27.7(9)}$	25.2(6)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_9\text{Fe}_{16}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{8.4(3)}\text{Fe}_{15.8(3)}\text{S}_{30.5(9)}$	24.2(6)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{7.5(3)}\text{Fe}_{17.6(4)}\text{S}_{29.5(7)}$	25.1(7)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_7\text{Fe}_{18}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{7.2(2)}\text{Fe}_{17.7(4)}\text{S}_{28.6(9)}$	24.9(6)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_6\text{Fe}_{19}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{5.5(2)}\text{Fe}_{18.2(2)}\text{S}_{28.7(8)}$	23.7(4)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_{21}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{3.4(3)}\text{Fe}_{19.8(3)}\text{S}_{28.4(9)}$	23.2(6)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_2\text{Fe}_{23}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{2.2(3)}\text{Fe}_{20.8(3)}\text{S}_{28.9(6)}$	23.0(6)

4.2.2. Рентгеноструктурный анализ

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 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Для упрощения

описания кристаллической структуры оуэнсита на рисунке 60а показан перовскитоподобный мотив, где соответствующие позиции в вершинах, центрах ребер и центре ячейки занимают 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 $(Cu/Fe)S_4$, связанных по ребрам (рисунок 60б). 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 тетрадрическом. Было установлено, что независимо от состава оуэнсита, в октаэдрической позиции находится только атом железа, тогда как в тетрадрической позиции смешиваются медь и железо. Итоговый вид элементарной ячейки показан на рисунке 60в. Стоит отдельно отметить, что тетраэдры и октаэдры металлов образуют единый каркас, в полостях которого располагаются крупные атомы бария (рис. 60г).

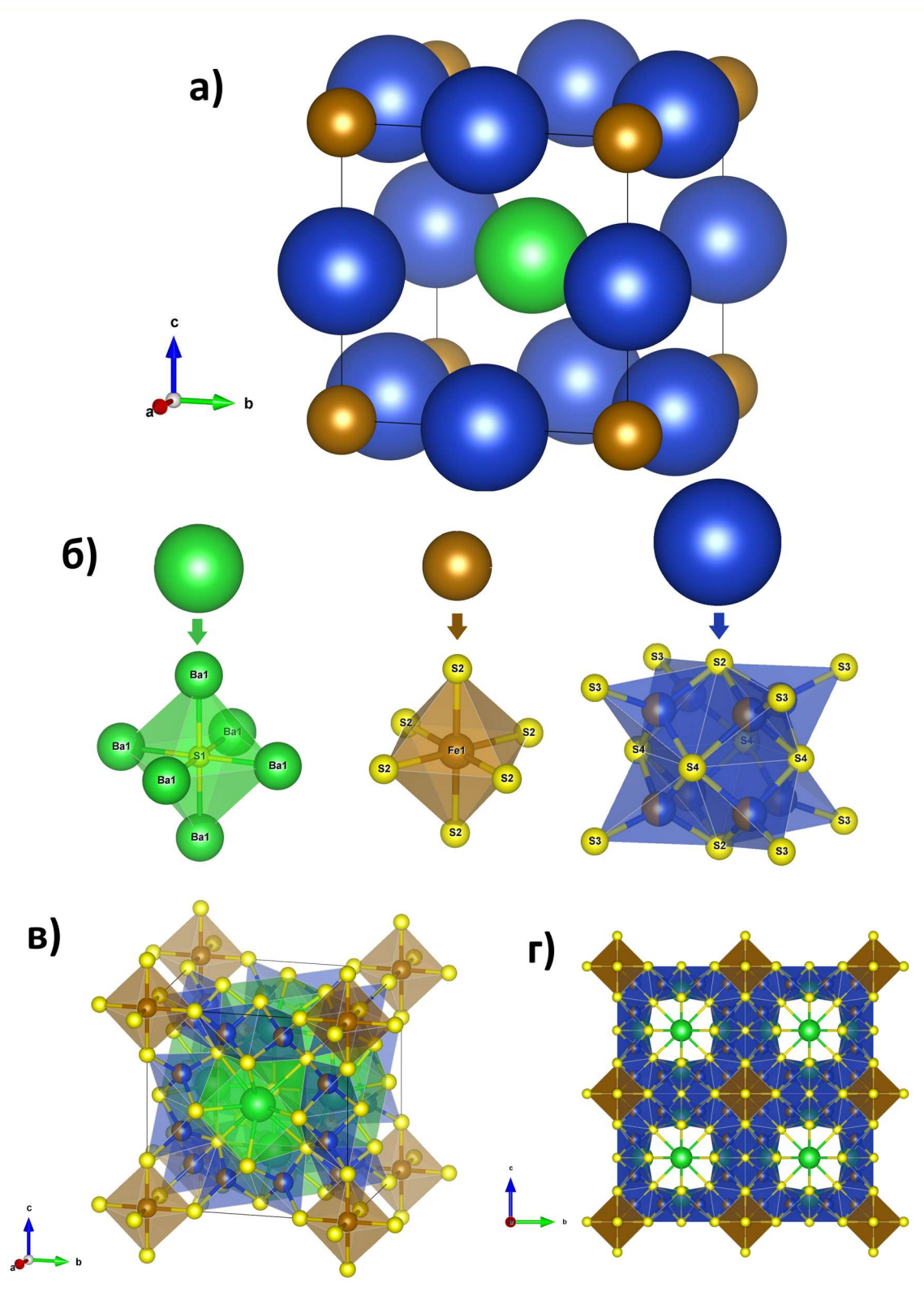


Рисунок 60. Кристаллическая структура $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ – а) упрощенное перовскитоподобное представление элементарной ячейки, б) соответствие «атомов» в перовскитоподобном представлении реальным структурным фрагментам в оуэнсите, в) общий вид элементарной ячейки оуэнсита, г) проекция элементарной ячейки на плоскость *bc*.

Ближкие заряды ядер атомов меди и железа затрудняют их совместное уточнение методом рентгеноструктурного анализа, поэтому уточнение структуры проводили, используя соотношение атомов меди и железа, установленное методом локального рентгеноспектрального анализа (табл. 24, П5).

Таблица 24. Сравнение составов, определенных методом ЛРСА с номинальными.

Номинальный состав	Состав по ЛРСА
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{17}\text{Fe}_8\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{15.1(3)}\text{Fe}_{9.8(3)}\text{S}_{27.8(7)}$
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{10}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{13.8(4)}\text{Fe}_{11.1(4)}\text{S}_{26.7(6)}$
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{12.0(2)}\text{Fe}_{13.1(2)}\text{S}_{27.6(9)}$
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{15}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{8.0(5)}\text{Fe}_{16.8(5)}\text{S}_{28.0(8)}$
$\text{Ba}_6\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{6.5(4)}\text{Fe}_{18.6(4)}\text{S}_{27.5(7)}$
$\text{Ba}_6\text{Cu}_7\text{Fe}_{18}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{4.6(4)}\text{Fe}_{20.7(4)}\text{S}_{28.2(9)}$
$\text{Ba}_6\text{Cu}_6\text{Fe}_{19}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{2.5(2)}\text{Fe}_{22.5(2)}\text{S}_{28.5(8)}$
$\text{Ba}_6\text{Cu}_4\text{Fe}_{21}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_{1.4(3)}\text{Fe}_{23.8(3)}\text{S}_{27.9(9)}$
$\text{Ba}_6\text{Fe}_{25}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Fe}_{25.1(2)}\text{S}_{27.9(8)}$

Зависимости длин связей в оуэнситах разного состава имеют сложный вид (рис. П1, табл. П4). Изменения длин связей в октаэдрах согласуется с изменением параметра элементарной ячейки. При анализе расстояний между атомами железа в тетраэдрах также наблюдаются сложные зависимости. С одной стороны, расстояния через ребра S4-S4 уменьшаются монотонно во всём диапазоне составов от 2.87 до 2.81 Å. С другой стороны, ход зависимости расстояний через ребра S2-S4 в целом повторяют ход зависимости параметра элементарной ячейки. Расстояния металл-сера в тетраэдрах с ростом содержания железа стремятся к значениям около 2.31 Å, что указывает на уменьшение степени искажения тетраэдров. Это также можно наблюдать на изменении коэффициента дисторсии (рисунок 61). Переход к более правильным тетраэдрам может быть связан с переходом в зону с большей степенью ковалентности связи и большим металлическим взаимодействием.

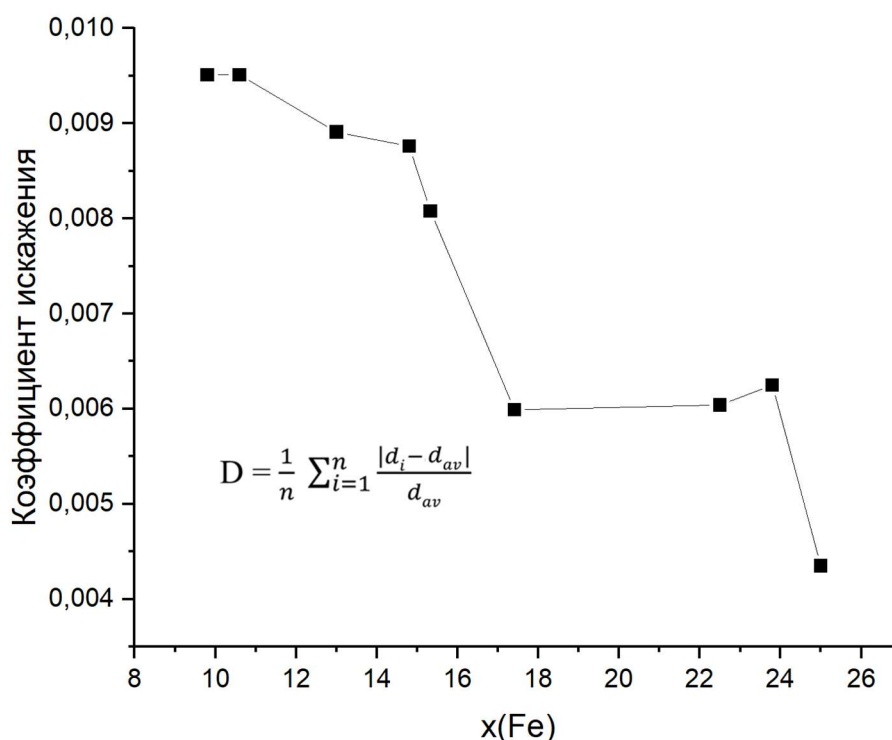


Рисунок 61. Зависимость коэффициента искажения тетраэдров в оуэнситах от содержания железа.

Для объяснения немонотонного изменения параметров элементарной ячейки оуэнситов с большим содержанием железа был проведен рентгеноструктурный анализ неоднородных образцов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 19, 22$). В случае $x = 19$ уточнение структуры проводили в предположении наличия двух фаз в образце – оуэнсит и FeS (рис. 62), в случае $x = 22$ – трех фаз – оуэнсит, FeS , $\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{S}_5$ (рис. 63). При уточнении структуры заселенности всех позиций, кроме тетраэдрической позиции, в которой смешиваются медь и железо, соответствуют модели. Во избежание корреляций при уточнении считали, что позиция $24i$ заселена только атомами железа, после чего уточняли её заселенность. В таблице 25 приведены результаты уточнения, которые сравниваются с расчетом заселенности этой позиции для оуэнсита номинального состава.

Таблица 25. Результаты уточнения заселенности позиции Fe2 в поликристаллических образцах оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 19, 22$).

Номинальный состав	$\text{Ba}_6\text{Cu}_6\text{Fe}_{19}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_3\text{Fe}_{22}\text{S}_{27}$
Заселенность позиции Fe2	0.9830(4)	0.8394(3)
Расчитанная заселенность позиции Fe2 для номинального состава	1.0288	1.0144
Состав по PCA	$\text{Ba}_6\text{Cu}_6\text{Fe}_{16.9(2)}\text{S}_{27}$	$\text{Ba}_6\text{Cu}_3\text{Fe}_{17.8(2)}\text{S}_{27}$

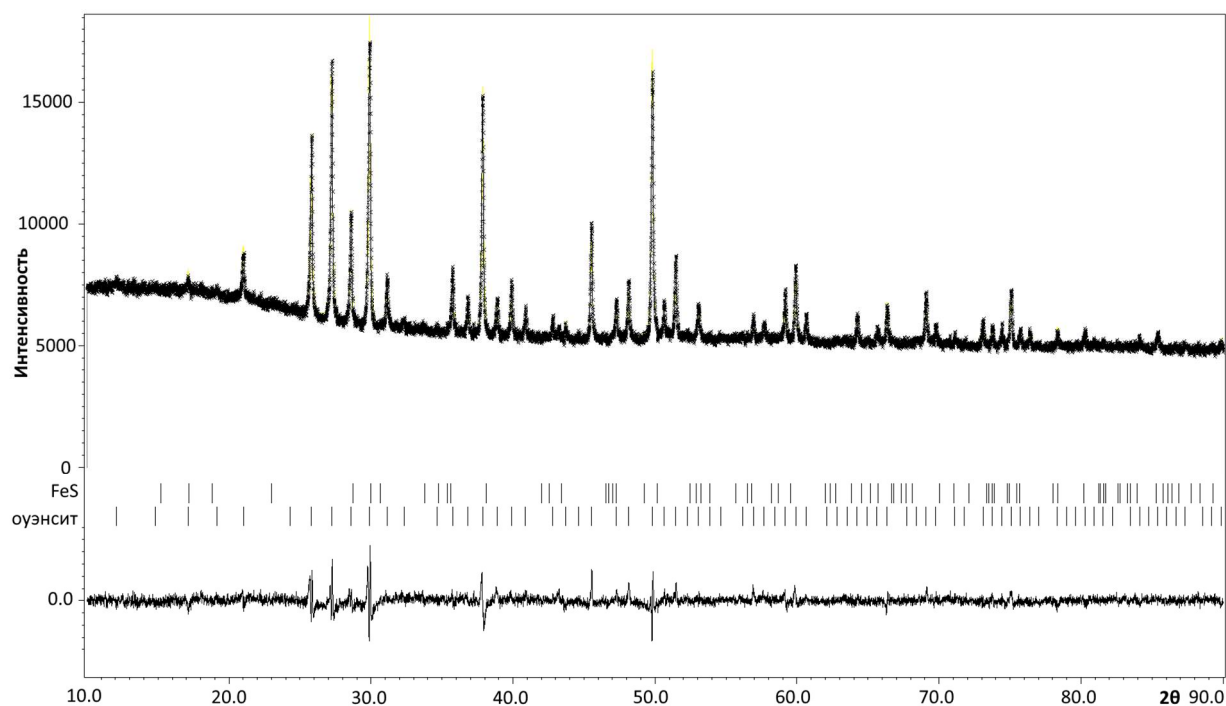


Рисунок 62. Рентгенограмма образца $\text{Ba}_6\text{Cu}_6\text{Fe}_{19}\text{S}_{27}$.

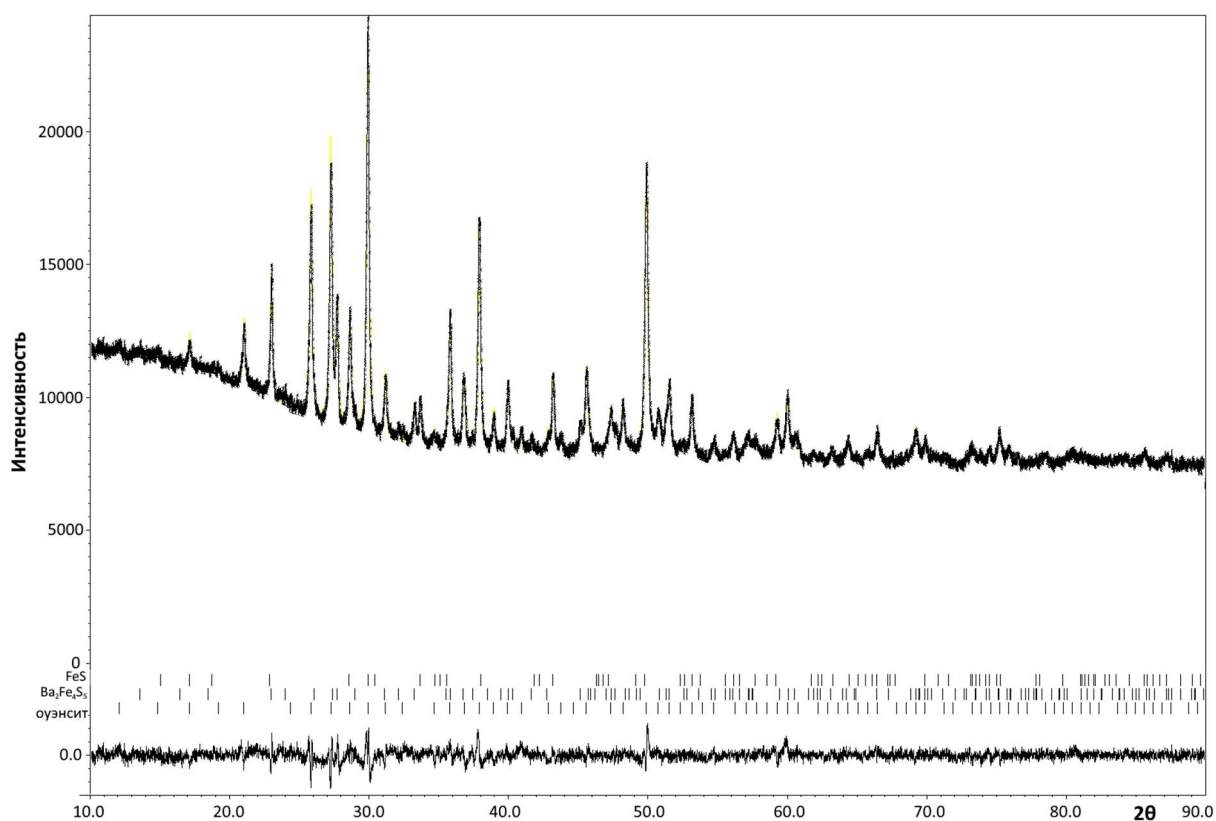


Рисунок 63. Рентгенограмма образца $\text{Ba}_6\text{Cu}_3\text{Fe}_{22}\text{S}_{27}$.

Состав по РСА рассчитывался в предположении, что вся медь оказалась в структуре оуэнсита, так как не было обнаружено медь-содержащих примесей. Оба состава находятся в пределах закона электронейтральности. Уменьшение количества атомов 3d металла в

структуре с 22.9 в случае номинального состава с $x = 19$ до 20.8 в случае номинального состава обуславливает резкое падение параметра элементарной ячейки в области высокого содержания железа.

4.2.3. Локальная структура оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$

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 . Спектры, зарегистрированные при комнатной температуре, представляют собой сложные асимметричные квадрупольные дублеты (рис. 64). Первичная немодельная обработка приводит к сложным распределениям квадрупольных расщеплений с несколькими максимумами, подтверждающими, что во всех образцах присутствует как Fe^{3+} , так и Fe^{2+} . При этом спектры не могут быть представлены как суперпозиция двух квадрупольных дублетов, которые соответствуют железу в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении атомов серы. Модель, учитывающая сосуществование атомов железа в степенях окисления +2 и +3 как в октаэдрической, так и в тетраэдрической позиции, и состоящая таким образом из суперпозиции четырех квадрупольных дублетов, также не позволила удовлетворительно описать спектры. Введение релаксационной компоненты, аналогично спектрам для колюзитов, которые рассматривались ранее, также не улучшает обработку. Это может быть связано с двумя факторами. Во-первых, содержание атомов железа в оуэнситах существенно выше, чем в колюзитах. Во-вторых, атомы железа в оуэнситах находятся близко друг к другу ($d(\text{Fe}-\text{Fe}) = 2.90 - 3.23 \text{ \AA}$), когда как в колюзитах они сильно разделены в пространстве. Поэтому в данном случае велика вероятность возникновения активного электронного переноса между атомами железа, находящимися в тетраэдрах, скорость которого может превышать характеристическое время мессбауэровской спектроскопии, из-за чего этот метод позволяет увидеть только усредненное состояние. В связи с этим нами была разработана модель описания спектров, которая учитывала бы влияние асимметричного распределения атомов меди и железа во второй координационной сфере рассматриваемых атомов железа, находящихся в тетраэдрической позиции, но не разделяла бы эти атомы по степеням окисления.

В соответствии с данными рентгеноструктурного анализа, во второй координационной сфере у атома, находящегося в тетраэдрической позиции, есть три соседа. Это атомы меди или железа, также находящиеся в тетраэдрическом окружении атомов серы и связанные с рассматриваемым атомом железа через общее ребро тетраэдров (рис. 65). Таким образом, существуют четыре набора соседних атомов во второй координационной сфере: три атома меди и ноль атомов железа ($3\text{Cu}, 0\text{Fe}$), два атома меди и один атом железа

(2Cu, 1Fe), один атом меди и два атома железа (1Cu, 2Fe) и ноль атомов меди и три атома железа (0Cu, 3Fe). В предположении статистического распределения атомов меди и железа в тетраэдрической позиции для образцов каждого состава были рассчитаны относительные интенсивности соответствующих компонент, которые были зафиксированы при обработке спектров (рис. 66). Всего спектры обрабатывались с помощью шести компонент – четыре отвечают железу в тетраэдрическом окружении ($\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_3, \text{Fe}_0)_{\text{Td}}$, $\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_2, \text{Fe}_1)_{\text{Td}}$, $\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_1, \text{Fe}_2)_{\text{Td}}$, $\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_0, \text{Fe}_3)_{\text{Td}}$) и две отвечают железу в октаэдрическом окружении ($\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$, $\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$). Во избежание высоких корреляций варьируемых параметров в рамках одного спектра были зафиксированы значения ширины на полувысоте для всех шести компонент.

Разработанная модель позволяет описать всю серию мессбауэровских спектров (рис. 67, табл. 26).

Таблица 26. Сверхтонкие параметры ^{57}Fe мессбауэровских спектров оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$.

Содержание железа (x)	Подспектр	δ , мм/с	Δ , мм/с	Γ , мм/с	I, %
9	$\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_3, \text{Fe}_0)_{\text{Td}}$	0.33(1)	0.64(2)	0.35(1)	26.3(1)
	$\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_2, \text{Fe}_1)_{\text{Td}}$	0.39(1)	0.64(2)	0.35(1)	39.5(1)
	$\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_1, \text{Fe}_2)_{\text{Td}}$	0.39(1)	0.76(2)	0.35(1)	19.8(1)
	$\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_0, \text{Fe}_3)_{\text{Td}}$	0.34(6)	0.75(2)	0.35(1)	3.3(1)
	$\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$	0.36(1)	0.70(1)	0.35(1)	7.7(3)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$	1.10(1)	0.18(4)	0.35(1)	3.4(1)
10	$\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_3, \text{Fe}_0)_{\text{Td}}$	0.36(1)	0.63(1)	0.38(1)	22.0(1)
	$\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_2, \text{Fe}_1)_{\text{Td}}$	0.42(1)	0.76(1)	0.38(1)	39.6(1)
	$\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_1, \text{Fe}_2)_{\text{Td}}$	0.48(1)	1.22(1)	0.38(1)	23.7(1)
	$\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_0, \text{Fe}_3)_{\text{Td}}$	0.52(1)	0.96(2)	0.38(1)	4.7(1)
	$\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$	0.36(1)	0.64(1)	0.38(1)	8.5(3)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$	1.20(3)	0.39(6)	0.38(1)	1.5(1)
11	$\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_3, \text{Fe}_0)_{\text{Td}}$	0.39(1)	0.78(2)	0.33(1)	18.0(1)
	$\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_2, \text{Fe}_1)_{\text{Td}}$	0.50(1)	0.96(1)	0.33(1)	38.7(1)
	$\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_1, \text{Fe}_2)_{\text{Td}}$	0.51(1)	1.28(1)	0.33(1)	27.6(1)
	$\text{Fe}^{4+}(\text{Cu}_0, \text{Fe}_3)_{\text{Td}}$	0.53(1)	1.70 (2)	0.33(1)	6.6(1)
	$\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$	0.32(1)	0.62(1)	0.33(1)	7.5(2)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$	1.40(1)	0.84(4)	0.33(1)	1.6(1)

Таблица 26, продолжение. Сверхтонкие параметры ^{57}Fe мессбауэровских спектров оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$.

Содержание железа (x)	Подспектр	δ , мм/с	Δ , мм/с	Γ , мм/с	I, %
12	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_3, \text{Fe}_0)_{\text{Td}}$	0.35(2)	0.72(4)	0.33(1)	14.6(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_2, \text{Fe}_1)_{\text{Td}}$	0.48(1)	0.94(2)	0.33(1)	37.0(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_1, \text{Fe}_2)_{\text{Td}}$	0.48(1)	1.25(2)	0.33(1)	31.3(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_0, \text{Fe}_3)_{\text{Td}}$	0.50(6)	1.66(2)	0.33(1)	8.8(1)
	$\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$	0.32(1)	0.40(4)	0.33(1)	6.6 (3)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$	1.37(1)	0.84(6)	0.33(1)	1.7(1)
13	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_3, \text{Fe}_0)_{\text{Td}}$	0.39(1)	1.12(2)	0.32(1)	11.5(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_2, \text{Fe}_1)_{\text{Td}}$	0.51(1)	0.94(1)	0.32(1)	34.6(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_1, \text{Fe}_2)_{\text{Td}}$	0.54(1)	1.20(1)	0.32(1)	34.6(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_0, \text{Fe}_3)_{\text{Td}}$	0.52(1)	1.58(1)	0.32(1)	11.5(1)
	$\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$	0.27(1)	0.30(2)	0.32(1)	5.5(2)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$	1.19(3)	0.98(4)	0.32(1)	2.2(1)
14	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_3, \text{Fe}_0)_{\text{Td}}$	0.37(1)	1.06(2)	0.31(1)	8.9(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_2, \text{Fe}_1)_{\text{Td}}$	0.52(1)	0.92(1)	0.31(1)	31.7(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_1, \text{Fe}_2)_{\text{Td}}$	0.53(1)	1.18(1)	0.31(1)	37.5(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_0, \text{Fe}_3)_{\text{Td}}$	0.52(1)	1.54(2)	0.31(1)	14.8(1)
	$\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$	0.29(1)	0.18(2)	0.31(1)	5.5(2)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$	1.13(1)	0.94(6)	0.31(1)	1.6(1)
15	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_3, \text{Fe}_0)_{\text{Td}}$	0.43(1)	1.03(3)	0.32(1)	6.8(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_2, \text{Fe}_1)_{\text{Td}}$	0.55(1)	0.79(2)	0.32(1)	28.4(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_1, \text{Fe}_2)_{\text{Td}}$	0.54(1)	1.14(2)	0.32(1)	39.7(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_0, \text{Fe}_3)_{\text{Td}}$	0.53(1)	1.49(1)	0.32(1)	18.5(1)
	$\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$	0.30(1)	0.15(3)	0.32(1)	5.0(2)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$	1.14(3)	0.96(6)	0.32(1)	1.6(1)
16	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_3, \text{Fe}_0)_{\text{Td}}$	0.45(1)	0.94(1)	0.33(1)	4.9(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_2, \text{Fe}_1)_{\text{Td}}$	0.54(1)	0.76(1)	0.33(1)	24.7(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_1, \text{Fe}_2)_{\text{Td}}$	0.52(1)	1.10(1)	0.33(1)	41.2(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_0, \text{Fe}_3)_{\text{Td}}$	0.52(1)	1.46(1)	0.33(1)	22.9(1)
	$\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$	0.25(3)	0.15(8)	0.33(1)	4.6(2)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$	1.17(3)	1.00(6)	0.33(1)	1.7(1)
17	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_3, \text{Fe}_0)_{\text{Td}}$	0.47(1)	0.92(1)	0.31(1)	3.5(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_2, \text{Fe}_1)_{\text{Td}}$	0.53(1)	1.04(1)	0.31(1)	20.9(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_1, \text{Fe}_2)_{\text{Td}}$	0.56(1)	0.74(1)	0.31(1)	41.8(1)
	$\text{Fe}^{q+}(\text{Cu}_0, \text{Fe}_3)_{\text{Td}}$	0.54(1)	1.32(1)	0.31(1)	27.9(1)
	$\text{Fe}^{3+}(\text{Oh})$	0.30(1)	0.15(1)	0.31(1)	0
	$\text{Fe}^{2+}(\text{Oh})$	0.78(2)	1.12(4)	0.31(1)	5.9(1)

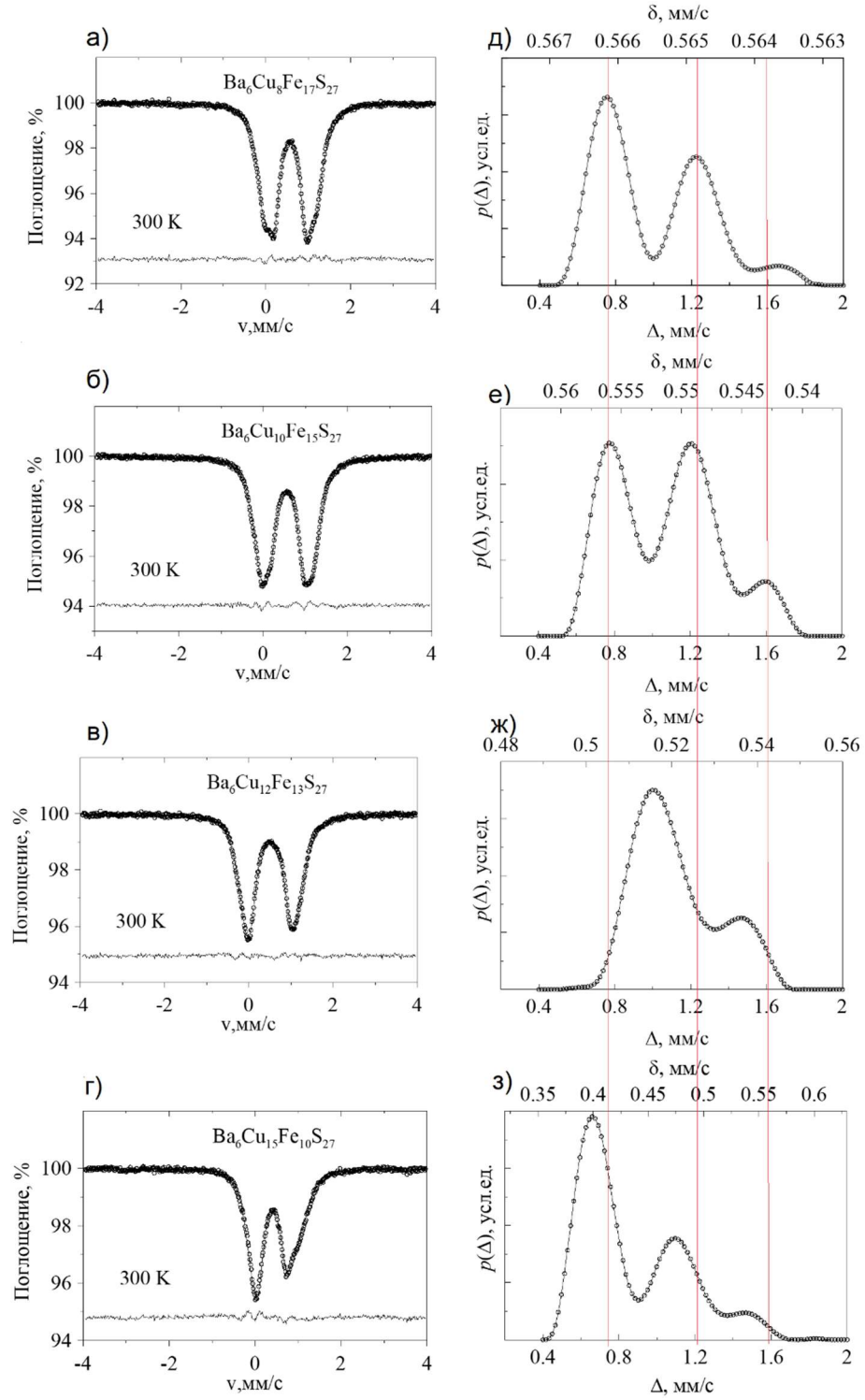


Рисунок 64. ^{57}Fe Мёссбауэровские спектры (а-д) и распределения квадрупольных расщеплений и химических сдвигов (д-з) при комнатной температуре для оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ $x = 17$ (а, д), $x = 15$ (б, е), $x = 13$ (в, ж), $x = 10$ (г, з).

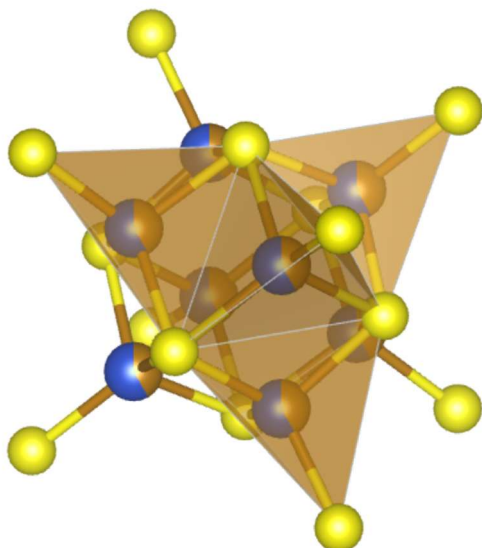


Рисунок 65. Ближайшее окружение рассматриваемого атома железа в тетраэдрической позиции.

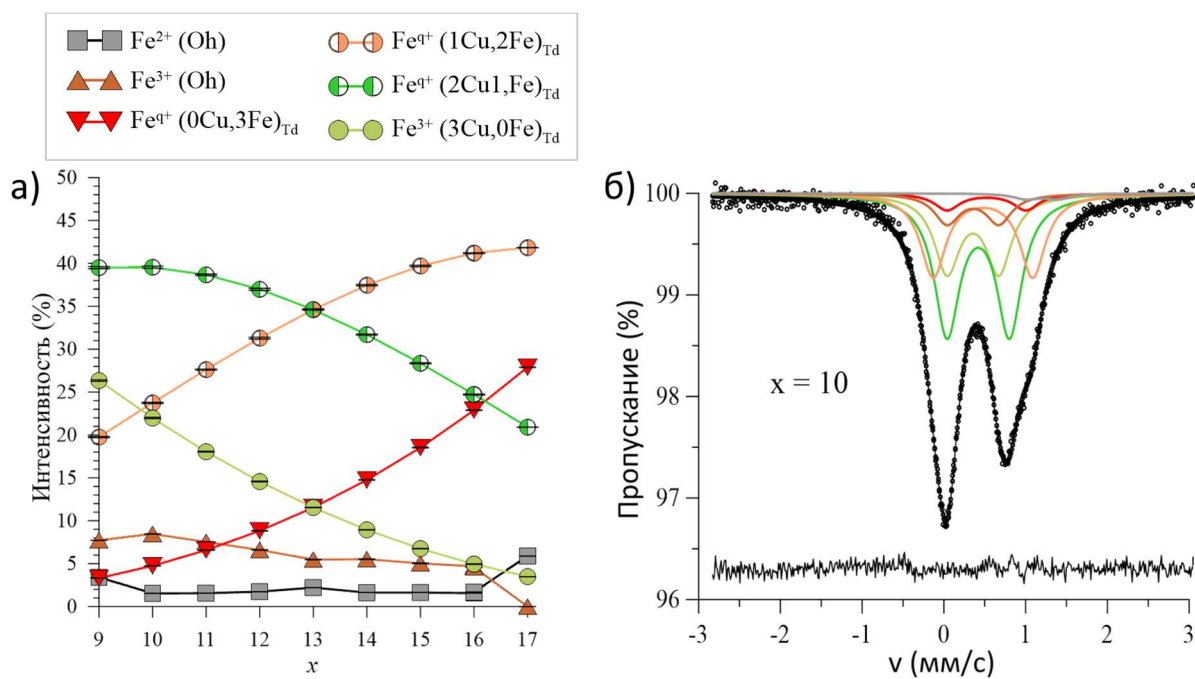


Рисунок 66. Интенсивности шести компонент мессбауэровского спектра, определенные на основании статистического распределения соседей рассматриваемого атома железа (а) и пример обработки спектра образца $\text{Ba}_6\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{15}\text{S}_{27}$ с использованием данной модели.

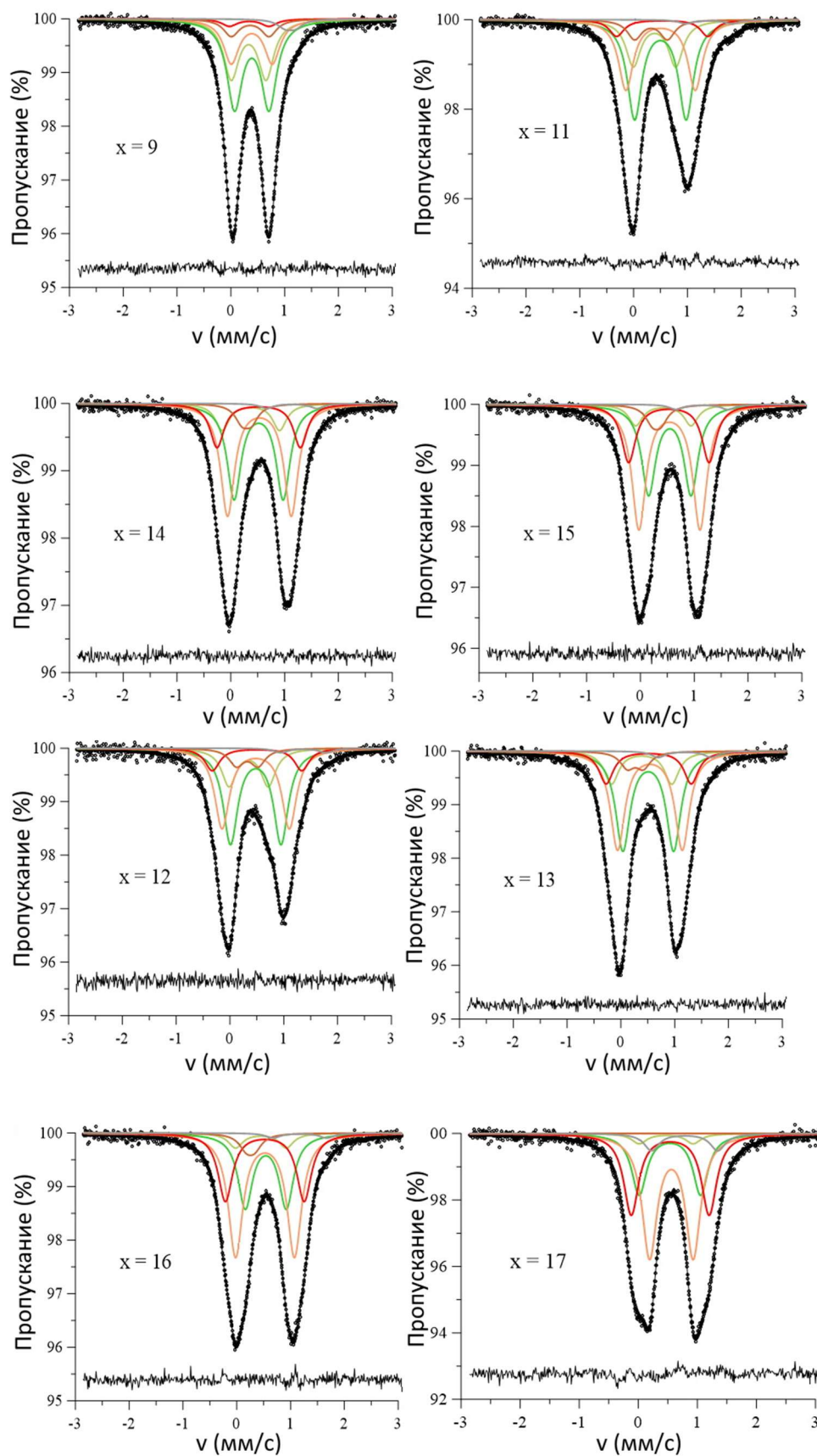


Рисунок 67. ^{57}Fe Мессбауэровские спектры серии образцов при комнатной температуре.

Главным результатом обработки спектров является определение значений химических сдвигов δ и квадрупольных расщеплений Δ компонент для всех составов. Сравнивая полученные значения химических сдвигов для тетраэдрических компонент с литературными данными по железо-сульфидным соединениям (рис. 68), можно сделать вывод, что во всех образцах железо находится в смешанном валентном состоянии.

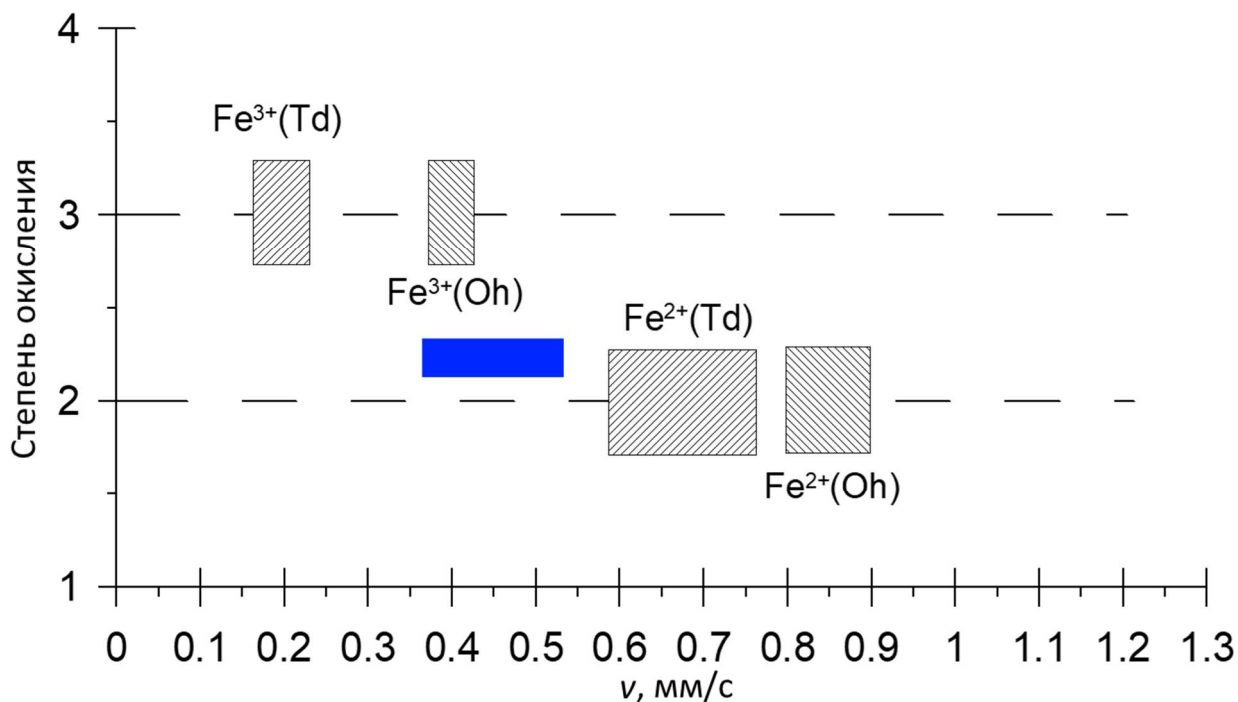


Рисунок 68. Диапазон значений изомерных сдвигов атомов железа в степенях окисления +2 и +3 в различных окружениях из атомов серы [120].

При увеличении содержания железа возрастает среднее значение химического сдвига (рис. 69а), что указывает на понижение средней степени окисления. Такой характер зависимости согласуется с рассчитанным исходя из принципа электронейтральности средним зарядом атомов железа (рис. 69б).

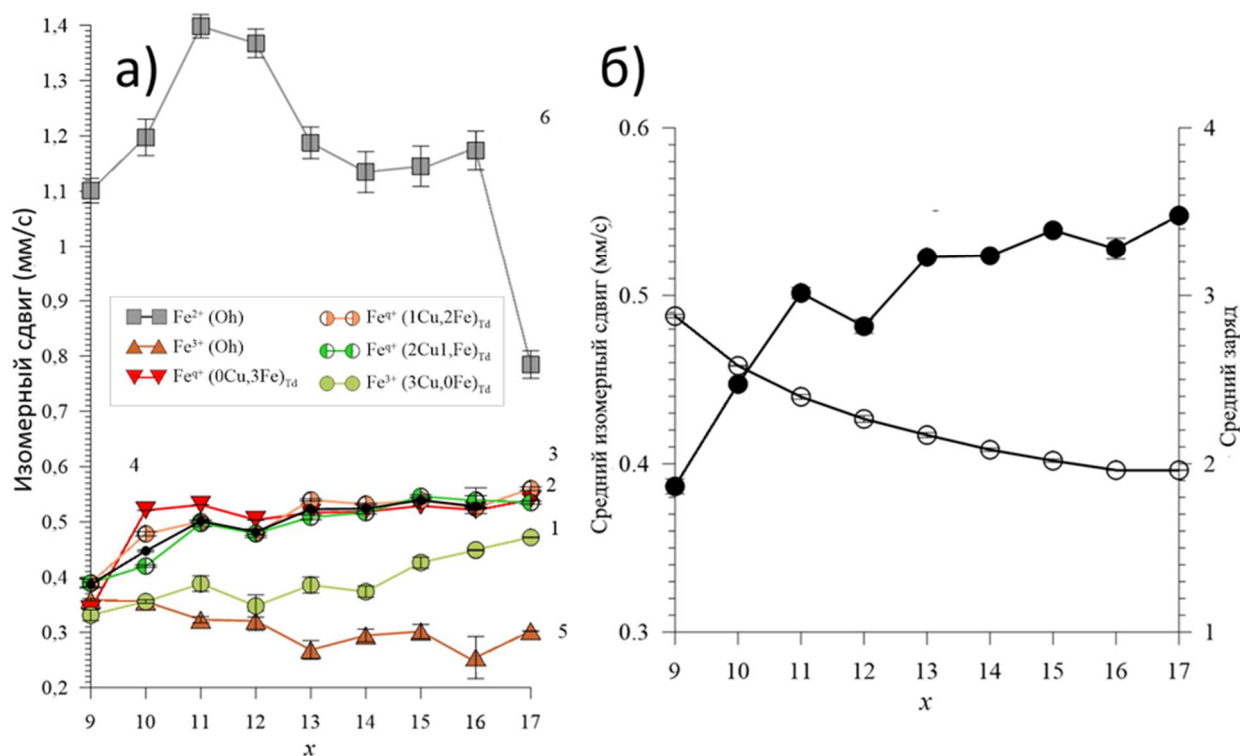


Рисунок 69. Зависимости изомерных сдвигов компонент спектров (а) и сравнение среднего изомерного сдвига (черные кружки) и среднего заряда атомов железа, рассчитанного из принципа электронейтральности (кружки без заливки) (б) от содержания железа.

Зависимости квадрупольных расщеплений в области с содержанием железа $x > 11$ (рис. 70) находятся в хорошем согласии с изменением коэффициента искажения тетраэдров по данным структурного анализа (рис. 61). Такое поведение свидетельствует об уменьшении степени искажения тетраэдров, однако это не позволяет объяснить относительно низкие значения квадрупольных расщеплений для всех компонент при малых содержаниях x . Предполагается, что эта особенность указывает на резкое увеличение содержания двухвалентного железа при переходе от $\text{Ba}_6\text{Cu}_{15}\text{Fe}_{10}\text{S}_{27}$ к $\text{Ba}_6\text{Cu}_{14}\text{Fe}_{11}\text{S}_{27}$, после чего соотношение $\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+3}$ меняется незначительно.

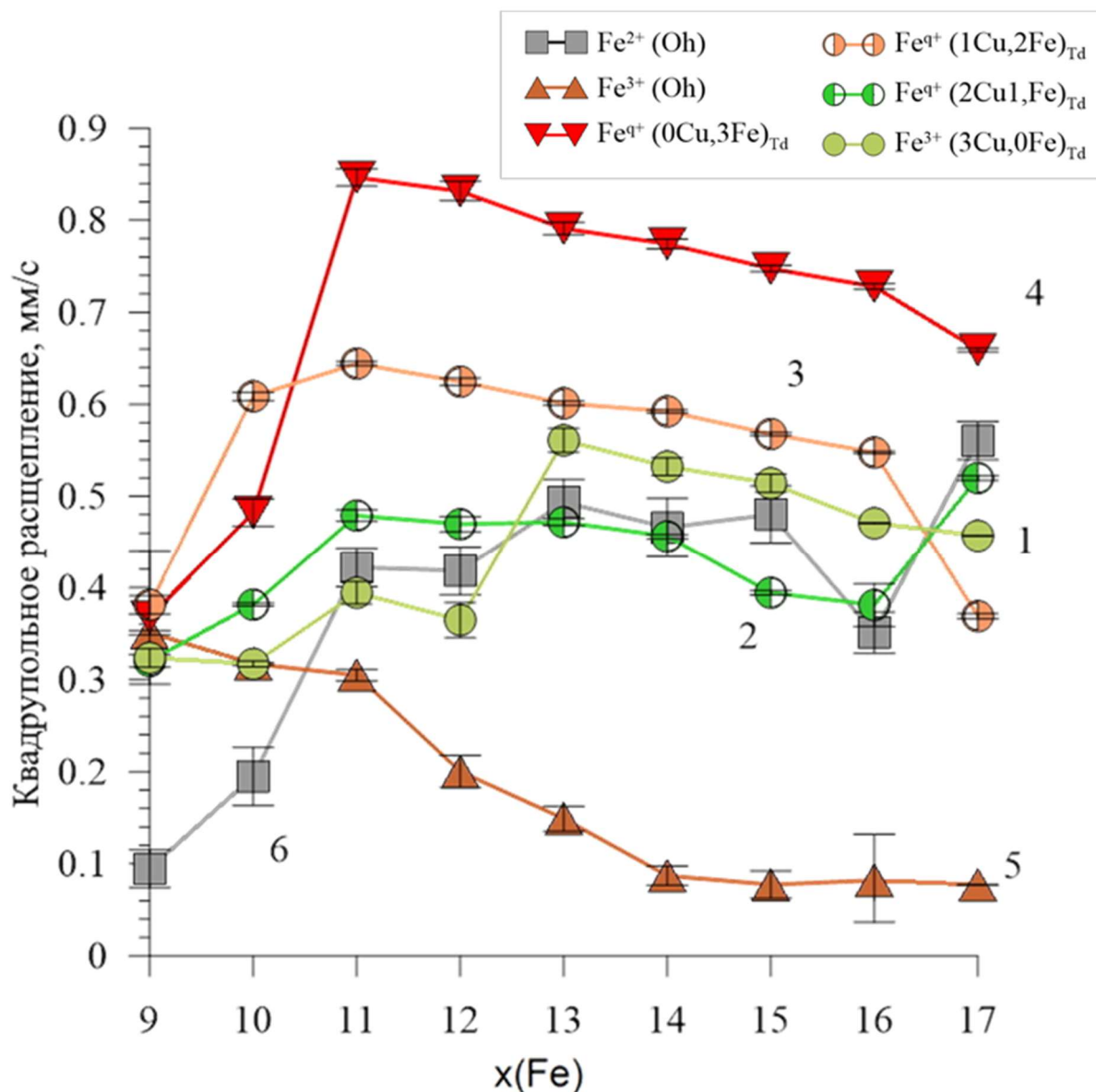


Рисунок 70. Зависимости квадратурных расщеплений компонент от содержания железа.

4.2.4. Магнитные свойства

В работе впервые изучены магнитные свойства оуэнситов составов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9, 13, 17$). На рисунке 71 приведены температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости. На зависимости для образца состава $x = 9$ при $T > 60$ К можно выделить парамагнитную область, описываемую по закону Кюри-Вейсса. Рассчитанная температура Вейсса $\theta = -73$ К указывает на антиферромагнитное упорядочение при низких температурах. Это также подтверждается значением эффективного магнитного момента, рассчитанным из константы Кюри – 4.21 мБ на один атом железа, который ниже соответствующих значений для Fe^{2+} (4.89 мБ) и Fe^{3+} (5.92 мБ), но выше, чем был зарегистрирован для монокристалла $\text{Ba}_6\text{Fe}_{25}\text{S}_{27}$ (2.64 мБ) [109]. Отличия от оуэнсита без

меди может быть вызвано тем, что в нашем случае образец является полупроводником, а не металлом, как в случае $\text{Ba}_6\text{Fe}_{25}\text{S}_{27}$, что приводит к меньшей ковалентности связи и большему магнитному моменту. Однако, сложный вид зависимости в области низких температур может указывать на нетривиальное магнитное поведение. Зависимости для образцов с большим содержанием железа не удаётся описать по закону Кюри-Вейсса. Отсутствие линейной области и два перегиба при температурах ниже 150 К могут быть связаны либо с наличием примесной фазы, которая не была обнаружена с помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, либо, что наиболее вероятно, с более сложным магнитным строением оуэнситов. Подобные виды зависимостей наблюдаются для соединений, в которых можно выделить взаимодействующие структурные фрагменты, содержащие один или несколько магнитных атомов. Причем встречаются примеры структур, в которых эти атомы совместно занимают одну и ту же позицию [126–129]. Внутри этих структурных фрагментов спины могут быть ориентированы ферро-, антиферро- или ферримагнитно по отношению друг к другу, однако глобально в магнитной структуре будет отсутствовать дальний порядок, что будет приводить к эффекту «спинового стекла». В случае оуэнсита неупорядоченное взаимодействие кластеров между собой также необязательно приводит к дальнему порядку.

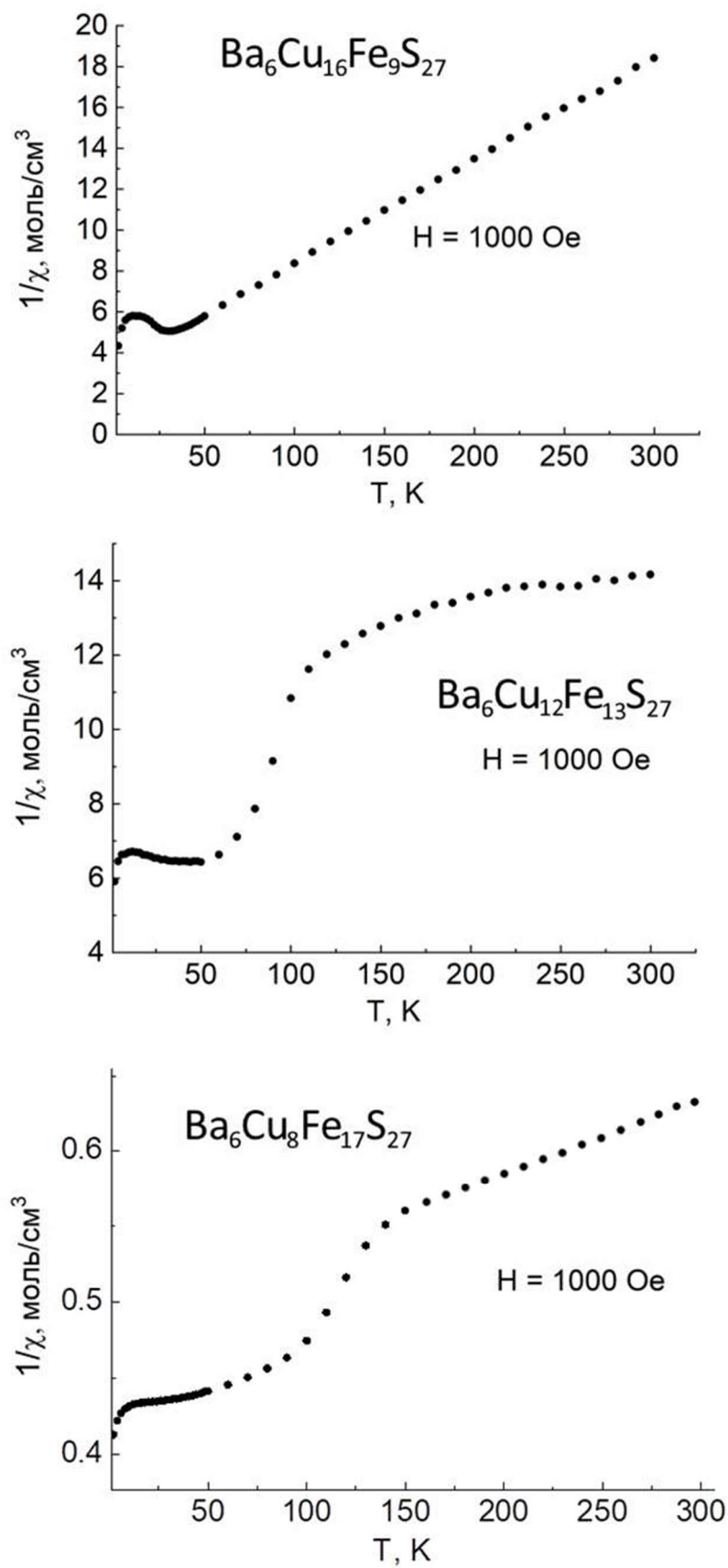


Рисунок 71. Зависимость обратной магнитной восприимчивости оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9, 13, 17$) от температуры во внешнем поле 1000 Э.

4.2.5. Термоэлектрические свойства

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. Температурные зависимости электропроводности, коэффициента Зеебека и теплопроводности и термоэлектрической добротности показаны на рисунке 72.

Электропроводность увеличивается с ростом температуры для всех образцов, что указывает на полупроводниковый тип проводимости. Наивысшие значения теплопроводности демонстрируют образцы составов $x = 9, 11$ и 15 , а зависимости для образцов составов $x = 12, 12.5, 13$ практически идентичны.

Для образцов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{16}\text{Fe}_9\text{S}_{27}$ и $\text{Ba}_6\text{Cu}_{14}\text{Fe}_{11}\text{S}_{27}$ коэффициент Зеебека принимает небольшие (не более $25 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ во всем диапазоне температур) положительные значения, что указывает на р-тип проводимости. Увеличение содержания железа приводит к переходу к проводимости n-типа. Так, значения коэффициента Зеебека для образца $\text{Ba}_6\text{Cu}_{13}\text{Fe}_{12}\text{S}_{27}$ уменьшаются с $\sim 5 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ при $T < 100 \text{ К}$ до $-140 \div -150 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ при $T > 243 \text{ К}$, свидетельствуя о переходе от р-типа проводимости к n-типу. Для образцов с $x > 12$ коэффициент Зеебека отрицателен во всем исследуемом диапазоне температур и уменьшается с повышением температуры, достигая значений от -100 до $-200 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ в зависимости от содержания железа. Отрицательные значения коэффициента Зеебека указывают на то, что с увеличением содержания железа основные носители заряда переходят от дырок к электронам вблизи состава $x = 12$. 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.

Теплопроводность всех образцов принимает низкие значения во всем диапазоне температур и уменьшается с ростом температуры, что характерно для полупроводников. Однако, мы не можем выявить прямую зависимость теплопроводности от состава. Минимальная теплопроводность характерна для составов $x = 9, 12, 13$ и 15 ($\kappa < 0,2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 323 К). Максимальное значение термоэлектрической добротности ZT достигнуто для образцов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ и $\text{Ba}_6\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{15}\text{S}_{27}$. Несмотря на то, что $ZT_{\text{max}} = 0.002$ при 323 К является малым значением, важно, что большинство термоэлектрических

материалов на основе сульфида меди демонстрируют максимальную эффективность при $T \approx 700$ K.

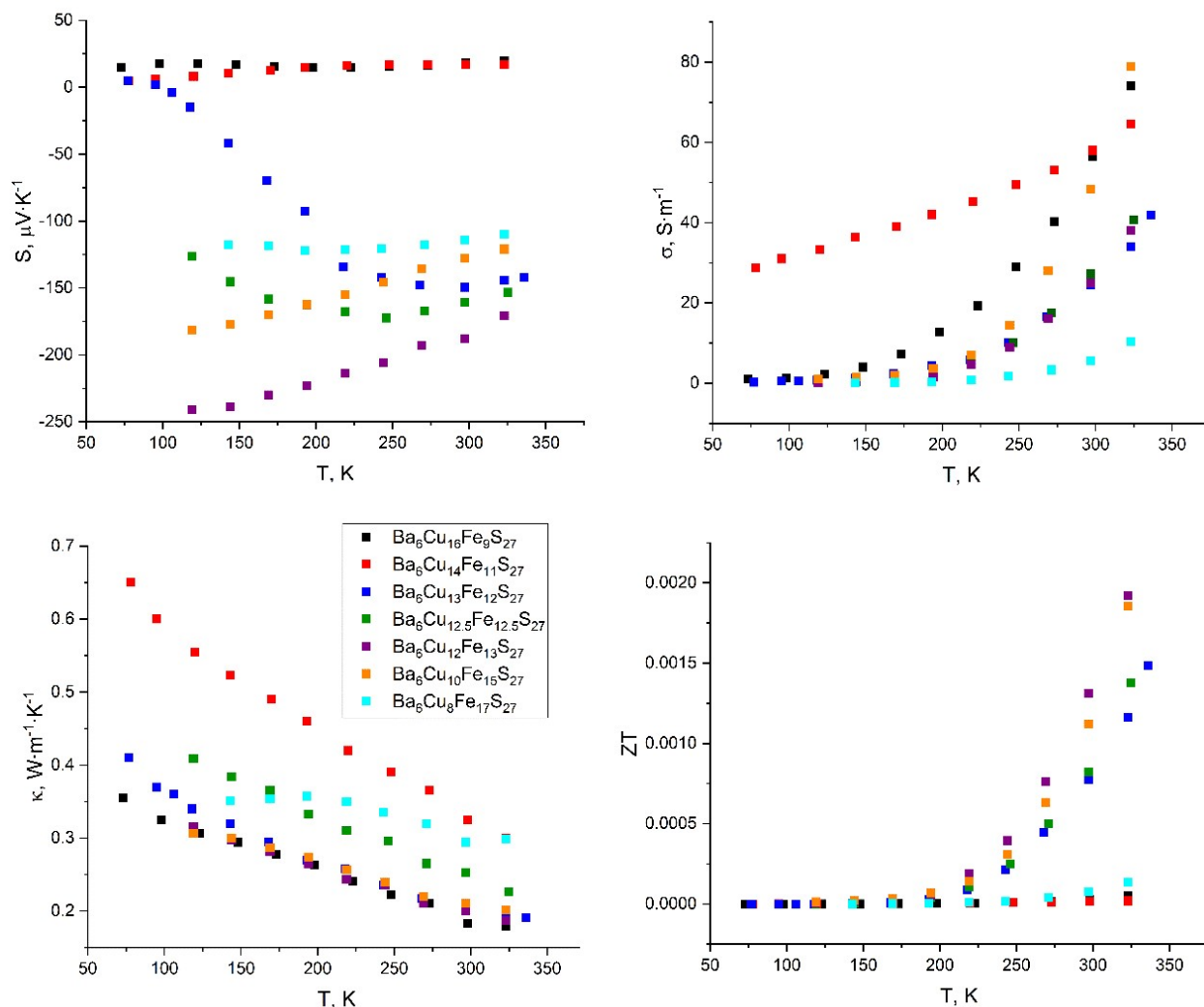


Рисунок 72. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и коэффициента термоэлектрической добротности (г) оуэнситов оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9, 11, 12, 12.5, 13, 15, 17$).

4.2.5. Обобщение результатов исследований оуэнситов

В рамках работы впервые проведен системный анализ ряда соединений на основе минерала оуэнсита. Была показана возможность получения ряда твердых растворов четверных оуэнситов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$, определена область гомогенности ($x = 9 \div 17$). Рентгеноструктурный анализ монокристаллов показал, что независимо от состава октаэдрическая позиция в оуэнситах заселена только атомами железа, тогда как в тетраэдрической смешиваются медь и железо. Резкое падение параметра элементарной ячейки в области с высоким содержанием железа ($x > 20$) скорее всего связано с

возникновением дефицита металла в структуре, который, судя по всему, связан с сильными нарушениями формального закона электронейтральности в этой области составов.

Ввиду того, что в кристаллической структуре оуэнситов атомы железа находятся близко друг другу, невозможно однозначно установить их зарядовое состояние из-за активного электронного обмена между ними. Тем не менее, анализ ^{57}Fe мессбауэровских спектров позволил установить, что с ростом содержания железа уменьшается средний заряд атомов железа. Результаты магнитных измерений также указывают на сложное взаимодействие между атомами железа и меди, которое может приводить к отсутствию дальнего магнитного порядка при наличии локального упорядочения внутри отдельно взятых кластеров.

Результаты низкотемпературных ($T = 77 \div 323 \text{ K}$) термоэлектрических измерений показали, что в зависимости от состава оуэнситов меняется тип проводимости. В области малого содержания железа ($x < 12$) оуэнсит является полупроводником р-типа, тогда как при увеличении содержания железа ($x > 12$) становится полупроводником n-типа. Максимальные значения термоэлектрической добротности говорят о том, что оуэнситы не являются эффективными термоэлектриками при комнатной температуре, но очень низкие значения теплопроводности для всех рассматриваемых образцов $\kappa < 0.4 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 323 К оставляют возможность для повышения термоэлектрической эффективности в области более высоких температур.

Качественные отличия, наблюдаемые для оуэнситов с малым ($x \leq 12 \div 13$) и большим ($x \geq 13$) содержанием железа, проявляющиеся в немонотонном изменении параметра элементарной ячейки, сверхтонких параметров мессбауэровских спектров, магнитных и термоэлектрических свойств могут указывать на принципиальные изменения характера химической связи в оуэнситах при переходе из одной области составов в другую. Так, при малом содержании железа мы наблюдаем типичное для синтетических аналогов медь-сульфидных минералов полупроводниковое поведение р-типа. При увеличении содержания железа именно оно начинает играть ключевую роль в электронном переносе, что приводит к переходу от дырочной к электронной проводимости и постепенному увеличению степени ковалентности связи, что, в свою очередь, приводит к металлическому типу проводимости.

4.3. 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.

5. 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 $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{+2} \leftrightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{Cu}^{+2}$, 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 $(\text{Cu}/\text{Fe})\text{S}_4$, 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 (октаэдр Ba_6S) фрагментов с ковалентно-связанным каркасом из атомов меди, железа и серы.

6. Список 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 // Chem Rev. American Chemical Society, 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. Bourguès C. и др. High-Performance Thermoelectric Bulk Colusite by Process Controlled Structural Disorder // Journal of the 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. Shi X.-L. и др. Toward Efficient Thermoelectric Materials and Devices: Advances, Challenges, and Opportunities // *Chemical Reviews*, 2025. Vol. 125. № 16. pp. 7525–7724.
15. Macia E. (ed.). *Thermoelectric materials: advances and applications*. – 2015.
16. Shevelkov A. V. Chemical aspects of the design of thermoelectric materials // *Russian Chemical Reviews*, 2008. Vol. 77. № 1. pp. 1–19.
17. Beretta D. и др. Thermoelectrics. From history, a window on the future // *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2019. Vol. 138. pp. 210–255.
18. Shi X.-L., Zou J., Chen Z.-G. Advanced Thermoelectric Design: From Materials and Structures to Devices // *Chemical Reviews*, 2020. Vol. 120. № 15. pp. 7399–7515.
19. Wu C. и др. Defect Engineering Advances Thermoelectric Materials // *ACS Nano*, 2024. Vol. 18. № 46. pp. 31660–31712.
20. Pei J. и др. Bi₂Te₃-based applied thermoelectric materials: Research advances and new challenges // *National Science Review*, 2020. Vol. 7. № 12. pp. 1856–1858.
21. Wu G. и др. Bi₂Te₃-Based Thermoelectric Modules for Efficient and Reliable Low-Grade Heat Recovery // *Advanced Materials*, 2024. Vol. 36. № 26. P. e2400285.
22. Jung S. J. и др. Impurity-free, mechanical doping for the reproducible fabrication of the reliable n-type Bi₂Te₃-based thermoelectric alloys // *Acta Materialia*, 2018. Vol. 150. pp. 153–160.
23. Hu L. и др. Point defect engineering of high-performance bismuth-telluride-based thermoelectric materials // *Advanced Functional Materials*, 2014. Vol. 24. № 33. pp. 5211–5218.
24. Li F. и др. Enhanced thermoelectric performance of n-type bismuth-telluride-based alloys via In alloying and hot deformation for mid-temperature power generation // *Journal of Materiomics*, 2018. Vol. 4. № 3. pp. 208–214.
25. Zhong Y. и др. Optimized Strategies for Advancing n-Type PbTe Thermoelectrics: A Review // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020. Vol. 12. № 44. pp. 49323–49334.
26. Fu T. и др. Enhanced thermoelectric performance of PbTe bulk materials with figure of merit ZT >2 by multi-functional alloying // *Journal of Materiomics*, 2016. Vol. 2. № 2. pp. 141–149.

27. LaLonde A. D., Pei Y., Snyder G. J. Reevaluation of $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$ as high performance n-type thermoelectric material // *Energy & Environmental Science*, 2011. Vol. 4. № 6. pp. 2090–2096.
28. Rowe D. Michael. CRC handbook of thermoelectrics. CRC Press, 1995. 701 p.
29. Sales B. C., Mandrus D., Williams R. K. Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials // *Science*, 1996. Vol. 272. № 5266. pp. 1325–1328.
30. Li H. и др. Grain boundary engineering with nano-scale InSb producing high performance $\text{In}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12+z}$ skutterudite thermoelectrics // *Journal of Materiomics*, 2017. Vol. 3. № 4. pp. 273–279.
31. Liu Z. Y. и др. A review of CoSb_3 -based skutterudite thermoelectric materials // *Journal of Advanced Ceramics*, 2020. Vol. 9. № 6. pp. 647–673.
32. El Oualid S. и др. High Power Density Thermoelectric Generators with Skutterudites // *Advanced Energy Materials*, 2021. Vol. 11. № 19. P. 2100580.
33. Rogl G. и др. Attempts to further enhance ZT in skutterudites via nano-composites // *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. Vol. 695. pp. 682–696.
34. Shi X. и др. Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports // *Journal of American Chemical Society*, 2011. Vol. 133. № 20. pp. 7837–7846.
35. Benyahia M. и др. High thermoelectric figure of merit in mesostructured $\text{In}_{0.25}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ n-type skutterudite // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. Vol. 735. pp. 1096–1104.
36. Liu W. Di и др. Promising and Eco-Friendly Cu_2X -Based Thermoelectric Materials: Progress and Applications // *Advanced Materials*, 2020. Vol. 32. № 8. P. 1905703.
37. Bailey T. P., Uher C. Potential for superionic conductors in thermoelectric applications // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2017. Vol. 4. pp. 58–63.
38. He Y. и др. High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide // *Advanced Materials*, 2014. Vol. 26. № 23. pp. 3974–3978.
39. Sun Y. и др. The “electron crystal” behavior in copper chalcogenides Cu_2X ($\text{X} = \text{Se}, \text{S}$) // *Journal of Materials Chemistry A*, 2017. Vol. 5. № 10. pp. 5098–5105.
40. Qiu P. и др. Electrical and thermal transports of binary copper sulfides Cu_xS with x from 1.8 to 1.96 // *APL Materials*, 2016. Vol. 4. № 10. P. 104805.
41. Zhao L. и др. High thermoelectric and mechanical performance in highly dense Cu_{2-x}S bulks prepared by a melt-solidification technique // *Journal of Materials Chemistry A*, 2015. Vol. 3. № 18. pp. 9432–9437.

42. Ge Z.-H. и др. Synthesis and transport property of $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ as a promising thermoelectric compound // *Chemical Communications*, 2011. Vol. 47. № 47. pp. 12697–12699.
43. Yang D. и др. Blocking Ion Migration Stabilizes the High Thermoelectric Performance in Cu_2Se Composites // *Advanced Materials*, 2020. Vol. 32. № 40. P. 202003730.
44. Zhang Y. и др. Doping-mediated stabilization of copper vacancies to promote thermoelectric properties of Cu_{2-x}S // *Nano Energy*, 2021. Vol. 85. P. 105991.
45. Qin P. и др. Achieving high thermoelectric performance of $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ composites with WSe_2 nanoparticles // *Nanotechnology*, 2018. Vol. 29. № 34. P. 345402.
46. Zhang Y. X. и др. Highly enhanced thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ by introducing PbS // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. Vol. 764. P. 738–744.
47. Tang H. и др. Graphene network in copper sulfide leading to enhanced thermoelectric properties and thermal stability // *Nano Energy*, 2018. Vol. 49. pp. 267–273.
48. Qin P., Ge Z. H., Feng J. Enhanced thermoelectric properties of SiC nanoparticle dispersed $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ bulk materials // *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. Vol. 696. pp. 782–787.
49. Ge Z. H. и др. Achieving an excellent thermoelectric performance in nanostructured copper sulfide bulk via a fast doping strategy // *Materials Today Physics*, 2019. Vol. 8. pp. 71–77.
50. Wen L. и др. $\text{Cu}_{1.8}\text{S}@\text{CuS}$ composite material improved the photoelectric efficiency of cadmium-series QDSSCs // *Optical Materials*, 2020. Vol. 108. P. 110172.
51. Long S. O. J. и др. High Thermoelectric Performance of Bornite through Control of the Cu(II) Content and Vacancy Concentration // *Chemistry of Materials*, 2018. Vol. 30. № 2. pp. 456–464.
52. Borgheresi M. и др. Mössbauer study of bornite and chemical bonding in Fe-bearing sulphides // *Physics and Chemistry of Minerals*, 2018. Vol. 45. № 3. pp. 227–235.
53. Qiu P. и др. Sulfide bornite thermoelectric material: a natural mineral with ultralow thermal conductivity // *Energy & Environmental Science*, 2014. Vol. 7. № 12. pp. 4000–4006.
54. Guélou G., Powell A. V., Vaqueiro P. Ball milling as an effective route for the preparation of doped bornite: synthesis, stability and thermoelectric properties // *Journal of Materials Chemistry C*, 2015. Vol. 3. № 40. pp. 10624–10629.

55. Ostovari Moghaddam A., Shokuhfar A., Cabot A. Thermoelectric properties of nanostructured bornite $\text{Cu}_{5-x}\text{Co}_x\text{FeS}_4$ synthesized by high energy ball milling // *Journal of Alloys and Compounds*, 2018. Vol. 750. pp. 1–7.
56. Basit A. и др. Recent advances, challenges, and perspective of copper-based liquid-like thermoelectric chalcogenides: A review // *EcoMat*, 2023. Vol. 5. № 9. P. e12391.
57. Shah B. S. и др. A review on ternary CuFeS_2 compound: Fabrication strategies and applications // *Journal of Alloys and Compounds*, 2023. Vol. 938. P. 168566.
58. Takaki H. и др. Thermoelectric properties of a magnetic semiconductor CuFeS_2 // *Materials Today Physics*, 2017. Vol. 3. pp. 85–92.
59. Wyżga P. и др. Thermoelectric Properties of Natural Chalcopyrite from Zacatecas, Mexico // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2017. Vol. 643. № 13. pp. 858–863.
60. Rehman U. ur и др. Enhanced thermoelectric performance of hydrothermally synthesized CuFeS_2 nanostructures by controlling the Cu/Fe ratio // *Materials Chemistry Physics*, 2022. Vol. 279. P. 125765.
61. Tsujii N., Mori T. High thermoelectric power factor in a carrier-doped magnetic semiconductor CuFeS_2 // *Applied Physics Express*. 2013. Vol. 6. № 4. P. 043001.
62. Ge B. и др. Integration of multi-scale defects for optimizing thermoelectric properties of n-type $\text{Cu}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeS}_2$ ($x = 0\text{--}0.1$) // *Nanoscale*, 2019. Vol. 11. № 37. pp. 17340–17349.
63. Ge B. и др. Enhanced thermoelectric performance of N-type eco-friendly material $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{FeS}_2$ ($x=0\text{--}0.14$) via bandgap tuning // *Journal of Alloys and Compounds*, 2019. Vol. 809. P. 151717.
64. Ge B. и др. Exceptionally low thermal conductivity realized in the chalcopyrite CuFeS_2 via atomic-level lattice engineering // *Nano Energy*, 2022. Vol. 94. pp. 106941.
65. Tippireddy S. и др. Tin-Substituted Chalcopyrite: An n-Type Sulfide with Enhanced Thermoelectric Performance // *Chemistry of Materials*, 2022. Vol 34. № 13. pp. 5860–5873.
66. Lefèvre R. и др. Thermoelectric properties of the chalcopyrite $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{FeS}_{2-y}$ series ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) // *RSC Advances*, 2016. Vol. 6. № 60. pp. 55117–55124.
67. Qian X., Zhou J., Chen G. Phonon-engineered extreme thermal conductivity materials // *Nature Materials*, 2021. Vol. 20. № 9. pp. 1188–1202.

68. Lu X. и др. High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites // *Advanced Energy Materials*, 2013. Vol. 3. № 3. pp. 342–348.
69. Lai W. и др. From Bonding Asymmetry to Anharmonic Rattling in $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ Tetrahedrites: When Lone-Pair Electrons Are Not So Lonely // *Advanced Functional Materials*, 2015. Vol. 25. № 24. pp. 3648–3657.
70. Nasonova D. I. и др. Low-Temperature Structure and Thermoelectric Properties of Pristine Synthetic Tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ // *Chemistry of Materials*, 2016. Vol. 28. № 18. pp. 6621–6627.
71. Weller D. P., Morelli D. T. Tetrahedrite Thermoelectrics: From Fundamental Science to Facile Synthesis // *Frontiers in Electronic Materials*, 2022. Vol. 2. P. 913280.
72. Barbier T. и др. Structural stability of the synthetic thermoelectric ternary and nickel-substituted tetrahedrite phases // *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. Vol. 634. pp. 253–262.
73. Suekuni K. и др. Thermoelectric properties of mineral tetrahedrites $\text{Cu}_{10}\text{Tr}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ with low thermal conductivity // *Applied Physics Express*. 2012. Vol. 5. № 5. P. 051201.
74. Prem Kumar D. S. и др. Thermoelectric properties of Cd doped tetrahedrite: $\text{Cu}_{12-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ // *Intermetallics*, 2016. Vol. 78. pp. 21–29.
75. Tippireddy S. и др. Electronic and Thermoelectric Properties of Transition Metal Substituted Tetrahedrites // *Journal of Physical Chemistry C*, 2018. Vol. 122. № 16. pp. 8735–8749.
76. Nasonova D. I. и др. Role of iron in synthetic tetrahedrites revisited // *Journal of Solid State Chemistry*, 2016. Vol. 235. pp. 28–35.
77. Sobolev A. V. и др. Thermally Activated Electron Exchange in $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 1.3, 1.5$) Tetrahedrites: A Mössbauer Study // *Journal of Physical Chemistry C*, 2017. Vol. 121. № 8. pp. 4548–4557.
78. Chetty R. и др. Thermoelectric properties of Co substituted synthetic tetrahedrite // *Acta Materialia*, 2015. Vol. 100. pp. 266–274.
79. Harish S. и др. Phase stability and thermoelectric properties of $\text{Cu}_{10.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite // *Journal of Alloys and Compounds*, 2016. Vol. 667. pp. 323–328.

80. Suekuni K. и др. High-performance thermoelectric mineral $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite // *Journal of Applied Physics*, 2013. Vol. 113. № 4. P. 043712.
81. Heo J. и др. Enhanced Thermoelectric Performance of Synthetic Tetrahedrites // *Chemistry of Materials*, 2014. Vol. 26. № 6. pp. 2047–2051.
82. Suekuni K. и др. High-performance thermoelectric minerals: Colusites $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) // *Applied Physics Letters*, 2014. Vol. 105, № 13. P. 132107.
83. Kikuchi Y. и др. Vanadium-free colusites $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{Nb}, \text{Ta}$) for environmentally friendly thermoelectrics // *Journal of Materials Chemistry A*, 2016. Vol. 4. № 39. pp. 15207–15214.
84. Guélou G. и др. Recent developments in high-performance thermoelectric sulphides: an overview of the promising synthetic colusites // *Journal of Materials Chemistry C*, 2021. Vol. 9. № 3. pp. 773–795.
85. Guélou G. и др. Issues and opportunities from Peltier effect in functionally-graded colusites: From SPS temperature modeling to enhanced thermoelectric performances // *Applied Materials Today*, 2021. Vol. 22. P. 100948.
86. Repstock A., Voudouris P., Kolitsch U. New occurrences of watanabeite, colusite, “arsenosulvanite” and “Cu-excess” tetrahedrite-tennantite at the Pefka high-sulfidation epithermal deposit, northeastern Greece // *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, 2015. Vol. 192. pp. 135–149.
87. Spry P. G. и др. New occurrences and refined crystal chemistry of colusite, with comparisons to arsenosulvanite // *American Mineralogist*, 1994. Vol. 79. № 7–8. pp. 750–762.
88. Bourges C. и др. Structural analysis and thermoelectric properties of mechanically alloyed colusites // *Journal of Materials Chemistry C*, 2016. Vol. 4. № 31. pp. 7455–7463.
89. Suekuni K., Kim F. S., Takabatake T. Tunable electronic properties and low thermal conductivity in synthetic colusites $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($x \leq 4$, $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$) // *Journal of Applied Physics*, 2014. Vol. 116. № 6. P. 063706.
90. Bouyrie Y. и др. High-Temperature Transport Properties of Colusite $\text{Cu}_{24}\text{T}_2\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ ($\text{T} = \text{Ni}, \text{Co}$) // *Journal of Electronic Materials*, 2017. Vol. 46. № 5. pp. 2684–2690.
91. Guélou G. и др. A scalable synthesis route for multiscale defect engineering in the sustainable thermoelectric quaternary sulfide $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ // *Acta Materialia*, 2020. Vol. 195. pp. 229–239.

92. Guiot F. и др. Temperature-driven phase transformations and microstructure evolution in the thermoelectric colusite $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. An in situ synchrotron diffraction study // Dalton Transactions, 2026. Vol. 55. № 9. pp. 3739-3749.
93. Hegedüs M. и др. Promoted crystallisation and cationic ordering in thermoelectric $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ colusite by eccentric vibratory ball milling // Dalton Transactions, 2020. Vol. 49. № 44. pp. 15828–15836.
94. Candolfi C. и др. Disorder-driven glasslike thermal conductivity in colusite $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ investigated by Mössbauer spectroscopy and inelastic neutron scattering // Physical Review Materials, 2020. Vol. 4. № 2. P. 025404.
95. Bourguès C. и др. Supporting Information High-performance Thermoelectric Bulk Colusite by Process Controlled Structural Disorder // Journal of the American Chemical Society, 2018. Vol. 140. № 5. P. 7b11224.
96. Pavan Kumar V. и др. High Power Factors of Thermoelectric Colusites $\text{Cu}_{26}\text{T}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ (T = Cr, Mo, W): Toward Functionalization of the Conductive “Cu–S” Network // Advanced Energy Materials, 2019. Vol. 9. № 6. P. 1803249.
97. Bouyrie Y. и др. Enhancement in the thermoelectric performance of colusites $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{E}_6\text{S}_{32}$ (A = Nb, Ta; E = Sn, Ge) using E-site non-stoichiometry // Journal of Materials Chemistry C, 2017. Vol. 5. № 17. pp. 4174–4184.
98. Bouyrie Y. и др. Addition of Co, Ni, Fe and their role in the thermoelectric properties of colusite $\text{Cu}_{26}\text{Nb}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ // Journal of Alloys and Compounds, 2018. Vol. 735. pp. 1838–1845.
99. Shimizu Y. и др. Synergistic Effect of Chemical Substitution and Insertion on the Thermoelectric Performance of $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ Colusite // Inorganic Chemistry, 2021. Vol. 60. № 15. pp. 11364–11373.
100. Suekuni K. и др. Enhancement of the thermoelectric performance via defect formation and device fabrication for $\text{Cu}_{26}\text{Ti}_2(\text{Sb},\text{Ge})_6\text{S}_{32}$ colusite // Journal of Materials Chemistry A, 2026. Vol. 14. pp. 6934-6942.
101. Lemoine P. и др. Thermal Stability of the Crystal Structure and Electronic Properties of the High Power Factor Thermoelectric Colusite $\text{Cu}_{26}\text{Cr}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ // Chemistry of Materials, 2020. Vol. 32. № 2. pp. 830–840.
102. Pavan Kumar V. и др. Copper-Rich Thermoelectric Sulfides: Size-Mismatch Effect and Chemical Disorder in the $[\text{TS}_4]\text{Cu}_6$ Complexes of $\text{Cu}_{26}\text{T}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ (T=Cr, Mo, W) Colusites // Angewandte Chemie - International Edition, 2019. Vol. 58. № 43. pp. 15455–15463.

103. Guélou G. и др. Toppling the Transport Properties with Cationic Overstoichiometry in Thermoelectric Colusite: $[\text{Cu}_{26}\text{Cr}_2\text{Ge}_6]_{1+\delta}\text{S}_{32}$ // ACS Applied Energy Materials, 2020. Vol. 3. № 5. pp. 4180–4185.
104. Hagiwara T. и др. Key Role of d0 and d10 Cations for the Design of Semiconducting Colusites: Large Thermoelectric ZT in $\text{Cu}_{26}\text{Ti}_2\text{Sb}_6\text{S}_{32}$ Compounds // Chemistry of Materials, 2021. Vol. 33. № 9. pp. 3449–3456.
105. Yakovenchuk V. N. et al. Chlorbartonite, $\text{K}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}(\text{Cl}, \text{S})$, a new mineral species from a hydrothermal vein in the Khibina massif, Kola Peninsula, Russia: description and crystal structure // The Canadian Mineralogist, 2003. Vol. 41. №. 2. pp. 503–511.
106. Adler P. et al. Pressure-induced collapse of large-moment magnetic order and localized-to-itinerant electronic transition in the host-guest compound $[\text{Cs}_6\text{Cl}][\text{Fe}_{24}\text{Se}_{26}]$ // Physical Review B, 2020. Vol. 101. №. 9. P. 094433.
107. Golovin A. V. и др. The application of Raman spectroscopy to djerfisherite identification // Journal of Raman Spectroscopy, 2017. Vol. 48. № 11. pp. 1574–1582.
108. Gelabert M. C. et al. Structure and properties of $\text{Ba}_6\text{Ni}_{25}\text{S}_{27}$ // Chemistry—A European Journal, 1997. Vol. 3. №. 11. pp. 1884–1889.
109. Stacey T. E. и др. Magnetically stabilized $\text{Fe}_8(\mu_4\text{-S}_6)\text{S}_8$ clusters in $\text{Ba}_6\text{Fe}_{25}\text{S}_{27}$ // Dalton Transaction, 2014. Vol. 43. № 39. pp. 14612–14624.
110. Snyder G. J., Badding M. E., Disalvo F. J. Synthesis, Structure, and Properties of $\text{Ba}_6\text{CoS}_{27}$: A Perovskite-like Superstructure of Co_8S_6 and Ba_6S Clusters // Inorganic Chemistry, 1992. Vol. 31. pp. 2107–2110.
111. Mujica C. et al. Crystal structure of hexaeuropium dodecacopper tridecairon heptacosasulfide, $\text{Eu}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ // Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures, 1998. Vol. 213. pp. 486–486.
112. Llanos J. et al. Crystal structure of hexastrontium dodecacopper tridecairon heptacosasulfide, $\text{Sr}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ // Zeitschrift für Kristallographie-New Crystal Structures, 1997. Vol. 212. №. 1. P. 296.
113. Roig A. et al. Mössbauer spectroscopy and magnetic properties of the three-dimensional cubic phase $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ // Materials research bulletin, 1998. Vol. 33. №. 9. pp. 1347–1352.
114. Kumar N., Raman N., Sundaresan A. Synthesis and Properties of Cobalt Sulfide Phases: CoS_2 and Co_9S_8 // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2014. Vol. 640. № 6. pp. 1069–1074.

115. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features // *Zeitschrift für Kristallographie*, 2014. Vol. 229. № 5. pp. 345–352.
116. G.M. Sheldrick, SHELX-2018/3, Program package for crystal structure solution and refinement, Göttingen, Germany, 2018.
117. Matsnev M. E., Rusakov V. S. SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting // *AIP Conference Proceedings*. 2012. Vol. 1489. pp. 178–185.
118. Blume M., Tjon J. A. Mössbauer spectra in a fluctuating environment // *Physical Review*, 1968. Vol. 165. № 2. P. 446.
119. Khomskii D. Transition metal compounds. Cambridge University Press, 2014.
120. Goodenough J. B., Fatseas G. A. Mössbauer ^{57}Fe Isomer Shift as a Measure of Valence in Mixed-Valence Iron Sulfides // *Journal of Solid State Chemistry*, 1982. Vol. 41. P. 22.
121. Gütlich P., Bill E., Trautwein A. X. Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media, 2010.
122. Mizushima K. et al. Impurity levels of iron-group ions in TiO_2 (II) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1979. Vol. 40. №. 12. pp. 1129–1140.
123. Di Benedetto F. и др. ^{57}Fe - and ^{119}Sn - Mössbauer study on stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)-kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) solid solution // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2005. Vol. 31. № 10. pp. 683–690.
124. Rouxel J. Some solid state chemistry with holes: Anion-cation redox competition in solids // *Current Science*, 1997. Vol. 73. № 1. pp. 31–39.
125. Llanos J., Mujica C. Electronic structure and transport properties of $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ // *Materials research bulletin*, 1997. Vol. 32. №. 9. pp. 1313–1321.
126. Kumar A., Pandey D. Study of magnetic relaxation, memory and rejuvenation effects in the cluster spin-glass phase of B-site disordered $\text{Ca}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ perovskite: Experimental evidence for hierarchical model // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020. Vol. 511. P. 166964.
127. Gupta S. и др. Evidence for cluster spin-glass like phase with longitudinal conical magnetic structure in Ga doped M-type barium hexaferrite, $\text{BaFe}_{10}\text{Ga}_2\text{O}_{19}$ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021. Vol. 540. P. 168483.

128. Khorwal A. K. и др. Evidence for canonical spin glass behaviour in polycrystalline $\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Al}$ Heusler alloy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2022. Vol. 546. P. 168752.
129. Bag P., Baral P. R., Nath R. Cluster spin-glass behaviour and memory effect in $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ga}$. // Physical Review B. 2019. Vol. 98. P. 144436.

Приложение

Таблица П1. Длины связей в кристаллических структурах $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$

$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ PCA по порошку		$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ PCA по монокристаллу	
связь	расст., Å	связь	расст., Å
Cu1-S2	2.244(7)	Cu1-S2	2.295(1)
Cu1-S2	2.244(7)	Cu1-S2	2.295(1)
Cu1-S2	2.244(7)	Cu1-S2	2.295(1)
Cu1-S2	2.244(7)	Cu1-S2	2.295(1)
Cu2-S1	2.322(8)	Cu2-S1	2.408(3)
Cu2-S2	2.301(9)	Cu2-S2	2.288(2)
Cu2-S2	2.301(9)	Cu2-S2	2.288(2)
Cu2-S2	2.301(9)	Cu2-S2	2.288(2)
Cu3-S1	2.366(9)	Cu3-S1	2.3106(7)
Cu3-S1	2.366(9)	Cu3-S1	2.3106(7)
Cu3-S2	2.364(8)	Cu3-S2	2.310(1)
Cu3-S2	2.364(8)	Cu3-S2	2.310(1)
V1-Cu3	2.713(4)	V1-Cu3	2.7068(6)
V1-Cu3	2.713(4)	V1-Cu3	2.7068(6)
V1-Cu3	2.713(4)	V1-Cu3	2.7068(6)
V1-Cu3	2.713(4)	V1-Cu3	2.7068(6)
V1-Cu3	2.713(4)	V1-Cu3	2.7068(6)
V1-Cu3	2.713(4)	V1-Cu3	2.7068(6)
V1-S1	2.399(7)	V1-S1	2.237(2)
V1-S1	2.399(7)	V1-S1	2.237(2)
V1-S1	2.399(7)	V1-S1	2.237(2)
V1-S1	2.399(7)	V1-S1	2.237(2)
Sn1-S2	2.392(7)	Sn1-S2	2.406(2)
Sn1-S2	2.392(7)	Sn1-S2	2.406(2)
Sn1-S2	2.392(7)	Sn1-S2	2.406(2)
Sn1-S2	2.392(7)	Sn1-S2	2.406(2)

Таблица П2. Длины связей в кристаллических структурах $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 3, 4$).

$\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$		$\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$		$\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$		$\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	
связь	расст., Å	связь	расст., Å	связь	расст., Å	связь	расст., Å
Cu1/Fe1-S2	2.2755(1)	Cu1/Fe1-S2	2.296(5)	Cu1/Fe1-S2	2.282(4)	Cu1/Fe1-S2	2.311(5)
Cu1/Fe1-S2	2.2755(1)	Cu1/Fe1-S2	2.296(5)	Cu1/Fe1-S2	2.282(4)	Cu1/Fe1-S2	2.311(5)
Cu1/Fe1-S2	2.2755(1)	Cu1/Fe1-S2	2.296(5)	Cu1/Fe1-S2	2.282(4)	Cu1/Fe1-S2	2.311(5)
Cu1/Fe1-S2	2.2755(1)	Cu1/Fe1-S2	2.296(5)	Cu1/Fe1-S2	2.282(4)	Cu1/Fe1-S2	2.311(5)
Cu2-S1	2.2697(1)	Cu2-S1	2.433(10)	Cu2-S1	2.318(8)	Cu2-S1	2.414(9)
Cu2-S2	2.3072(1)	Cu2-S2	2.286(9)	Cu2-S2	2.327(6)	Cu2-S2	2.279(6)
Cu2-S2	2.3072(1)	Cu2-S2	2.286(9)	Cu2-S2	2.327(6)	Cu2-S2	2.279(6)
Cu2-S2	2.3072(1)	Cu2-S2	2.286(9)	Cu2-S2	2.327(6)	Cu2-S2	2.279(6)
Cu3-S1	2.3577(1)	Cu3-S1	2.320(7)	Cu3-S1	2.346(6)	Cu3-S1	2.342(8)
Cu3-S1	2.3577(1)	Cu3-S1	2.320(7)	Cu3-S1	2.346(6)	Cu3-S1	2.342(8)
Cu3-S2	2.3539(1)	Cu3-S2	2.340(5)	Cu3-S2	2.349(4)	Cu3-S2	2.352(5)
Cu3-S2	2.3539(1)	Cu3-S2	2.340(5)	Cu3-S2	2.349(4)	Cu3-S2	2.352(5)
V1/Sn2-Cu3	2.7307(1)	V1-Cu3	2.715(3)	V1-Cu3	2.720(2)	V1-Cu3	2.718(3)
V1/Sn2-Cu3	2.7307(1)	V1-Cu3	2.715(3)	V1-Cu3	2.720(2)	V1-Cu3	2.718(3)
V1/Sn2-Cu3	2.7307(1)	V1-Cu3	2.715(3)	V1-Cu3	2.720(2)	V1-Cu3	2.718(3)
V1/Sn2-Cu3	2.7307(1)	V1-Cu3	2.715(3)	V1-Cu3	2.720(2)	V1-Cu3	2.718(3)
V1/Sn2-Cu3	2.7307(1)	V1-Cu3	2.715(3)	V1-Cu3	2.720(2)	V1-Cu3	2.718(3)
V1/Sn2-Cu3	2.7307(1)	V1-Cu3	2.715(3)	V1-Cu3	2.720(2)	V1-Cu3	2.718(3)
V1/Sn2-S1	2.3432(1)	V1-S1	2.251(6)	V1-S1	2.325(6)	V1-S1	2.317(8)
V1/Sn2-S1	2.3432(1)	V1-S1	2.251(6)	V1-S1	2.325(6)	V1-S1	2.317(8)
V1/Sn2-S1	2.3432(1)	V1-S1	2.251(6)	V1-S1	2.325(6)	V1-S1	2.317(8)
V1/Sn2-S1	2.3432(1)	V1-S1	2.251(6)	V1-S1	2.325(6)	V1-S1	2.317(8)
Sn1-S2	2.4029(1)	Sn1-S2	2.412(5)	Sn1-S2	2.397(4)	Sn1-S2	2.394(5)
Sn1-S2	2.4029(1)	Sn1-S2	2.412(5)	Sn1-S2	2.397(4)	Sn1-S2	2.394(5)
Sn1-S2	2.4029(1)	Sn1-S2	2.412(5)	Sn1-S2	2.397(4)	Sn1-S2	2.394(5)
Sn1-S2	2.4029(1)	Sn1-S2	2.412(5)	Sn1-S2	2.397(4)	Sn1-S2	2.394(5)
Sn11-S2	2.5161(1)						
Sn11-S2	2.3794(1)						
Sn11-S2	2.3708(1)						
Sn11-S2	2.3525(1)						
Sn11-Sn1	0.1147(1)						
Sn11-Sn1	0.1147(1)						
Sn11-Sn1	0.1147(1)						
Sn11-Sn1	0.1147(1)						

Таблица ПЗ. Длины связей в кристаллических структурах $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 2, 3, 4$).

$\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$		$\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$		$\text{Cu}_{23}\text{Fe}_3\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$		$\text{Cu}_{22}\text{Fe}_4\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$	
связь	расст., Å	связь	расст., Å	связь	расст., Å	связь	расст., Å
Cu1-S2	2.318(2)	Cu1/Fe1-S2	2.300(1)	Cu1/Fe1-S2	2.304(2)	Cu1/Fe1-S2	2.310(1)
Cu1-S2	2.318(2)	Cu1/Fe1-S2	2.300(1)	Cu1/Fe1-S2	2.304(2)	Cu1/Fe1-S2	2.310(1)
Cu1-S2	2.318(2)	Cu1/Fe1-S2	2.300(1)	Cu1/Fe1-S2	2.304(2)	Cu1/Fe1-S2	2.310(1)
Cu1-S2	2.318(2)	Cu1/Fe1-S2	2.300(1)	Cu1/Fe1-S2	2.304(2)	Cu1/Fe1-S2	2.310(1)
Cu2-S1	2.330(5)	Cu2-S1	2.320(4)	Cu2-S1	2.435(5)	Cu2-S1	2.451(4)
Cu2-S2	2.338(2)	Cu2-S2	2.316(2)	Cu2-S2	2.282(2)	Cu2-S2	2.283(2)
Cu2-S2	2.338(2)	Cu2-S2	2.316(2)	Cu2-S2	2.282(2)	Cu2-S2	2.283(2)
Cu2-S2	2.338(2)	Cu2-S2	2.316(2)	Cu2-S2	2.282(2)	Cu2-S2	2.283(2)
Cu3-S1	2.366(1)	Cu3-S1	2.352(1)	Cu3-S1	2.362(1)	Cu3-S1	2.3715(7)
Cu3-S1	2.366(1)	Cu3-S1	2.352(1)	Cu3-S1	2.362(1)	Cu3-S1	2.3715(7)
Cu3-S2	2.316(2)	Cu3-S2	2.309(2)	Cu3-S2	2.305(2)	Cu3-S2	2.304(1)
Cu3-S2	2.316(2)	Cu3-S2	2.309(2)	Cu3-S2	2.305(2)	Cu3-S2	2.304(1)
Ta1-Cu3	2.767(1)	Ta1-Cu3	2.7422(6)	Ta1-Cu3	2.761(1)	Ta1-Cu3	2.7755(7)
Ta1-Cu3	2.767(1)	Ta1-Cu3	2.7422(6)	Ta1-Cu3	2.761(1)	Ta1-Cu3	2.7755(7)
Ta1-Cu3	2.767(1)	Ta1-Cu3	2.7422(6)	Ta1-Cu3	2.761(1)	Ta1-Cu3	2.7755(7)
Ta1-Cu3	2.767(1)	Ta1-Cu3	2.7422(6)	Ta1-Cu3	2.761(1)	Ta1-Cu3	2.7755(7)
Ta1-Cu3	2.767(1)	Ta1-Cu3	2.7422(6)	Ta1-Cu3	2.761(1)	Ta1-Cu3	2.7755(7)
Ta1-Cu3	2.767(1)	Ta1-Cu3	2.7422(6)	Ta1-Cu3	2.761(1)	Ta1-Cu3	2.7755(7)
Ta-S1	2.300(3)	Ta-S1	2.303(2)	Ta-S1	2.299(2)	Ta-S1	2.301(2)
Ta-S1	2.300(3)	Ta-S1	2.303(2)	Ta-S1	2.299(2)	Ta-S1	2.301(2)
Ta-S1	2.300(3)	Ta-S1	2.303(2)	Ta-S1	2.299(2)	Ta-S1	2.301(2)
Ta-S1	2.300(3)	Ta-S1	2.303(2)	Ta-S1	2.299(2)	Ta-S1	2.301(2)
Sn1-S2	2.405(2)	Sn1-S2	2.405(1)	Sn1-S2	2.404(2)	Sn1-S2	2.400(1)
Sn1-S2	2.405(2)	Sn1-S2	2.405(1)	Sn1-S2	2.404(2)	Sn1-S2	2.400(1)
Sn1-S2	2.405(2)	Sn1-S2	2.405(1)	Sn1-S2	2.404(2)	Sn1-S2	2.400(1)
Sn1-S2	2.405(2)	Sn1-S2	2.405(1)	Sn1-S2	2.404(2)	Sn1-S2	2.400(1)

Таблица П4. Длины связей в кристаллических структурах $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$

(x = 9.8, 11.1, 13, 16.8, 18.52, 20.3, 22.5, 23.8, 25).

$\text{Ba}_6\text{Cu}_{15.2}\text{Fe}_{9.8}\text{S}_{27}$		$\text{Ba}_6\text{Cu}_{13.9}\text{Fe}_{11.1}\text{S}_{27}$		$\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$	
связь	расст., Å	связь	расст., Å	связь	расст., Å
Ba1-S1	3.1192(3)	Ba1-S1	3.1297(5)	Ba1-S1	3.1323(8)
Ba1-S3	3.2996(8)	Ba1-S3	3.3106(9)	Ba1-S3	3.307(1)
Ba1-S3	3.2996(8)	Ba1-S3	3.3106(9)	Ba1-S3	3.307(1)
Ba1-S3	3.2996(8)	Ba1-S3	3.3106(9)	Ba1-S3	3.307(1)
Ba1-S3	3.2996(8)	Ba1-S3	3.3106(9)	Ba1-S3	3.307(1)
Ba1-S2	3.2424(8)	Ba1-S2	3.247(1)	Ba1-S2	3.242(1)
Ba1-S2	3.2424(8)	Ba1-S2	3.247(1)	Ba1-S2	3.242(1)
Ba1-S2	3.2424(8)	Ba1-S2	3.247(1)	Ba1-S2	3.242(1)
Ba1-S2	3.2424(8)	Ba1-S2	3.247(1)	Ba1-S2	3.242(1)
Fe1-S2	2.456(1)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.491(2)
Fe1-S2	2.456(1)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.491(2)
Fe1-S2	2.456(1)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.491(2)
Fe1-S2	2.456(1)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.491(2)
Fe1-S2	2.456(1)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.491(2)
Fe1-S2	2.456(1)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.491(2)
Fe2/Cu2-S2	2.3346(9)	Fe2/Cu2-S2	2.341(1)	Fe2/Cu2-S2	2.3434(8)
Fe2/Cu2-S3	2.2816(8)	Fe2/Cu2-S3	2.2887(9)	Fe2/Cu2-S3	2.294(1)
Fe2/Cu2-S4	2.3436(6)	Fe2/Cu2-S4	2.3515(7)	Fe2/Cu2-S4	2.3527(6)
Fe2/Cu2-S4	2.3436(6)	Fe2/Cu2-S4	2.3515(7)	Fe2/Cu2-S4	2.3527(6)

Таблица П4 (продолжение). Длины связей в кристаллических структурах $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9.8, 11.1, 13, 16.8, 18.52, 20.3, 22.5, 23.8, 25$).

$\text{Ba}_6\text{Cu}_{8.2}\text{Fe}_{16.8}\text{S}_{27}$		$\text{Ba}_6\text{Cu}_{6.48}\text{Fe}_{18.52}\text{S}_{27}$		$\text{Ba}_6\text{Cu}_{4.7}\text{Fe}_{20.3}\text{S}_{27}$	
связь	расст., Å	связь	расст., Å	связь	расст., Å
Ba1-S1	3.131(1)	Ba1-S1	3.1269(4)	Ba1-S1	3.1234(5)
Ba1-S3	3.310(2)	Ba1-S3	3.3048(9)	Ba1-S3	3.305(1)
Ba1-S3	3.310(2)	Ba1-S3	3.3048(9)	Ba1-S3	3.305(1)
Ba1-S3	3.310(2)	Ba1-S3	3.3048(9)	Ba1-S3	3.305(1)
Ba1-S3	3.310(2)	Ba1-S3	3.3048(9)	Ba1-S3	3.305(1)
Ba1-S2	3.241(2)	Ba1-S2	3.2387(9)	Ba1-S2	3.233(1)
Ba1-S2	3.241(2)	Ba1-S2	3.2387(9)	Ba1-S2	3.233(1)
Ba1-S2	3.241(2)	Ba1-S2	3.2387(9)	Ba1-S2	3.233(1)
Ba1-S2	3.241(2)	Ba1-S2	3.2387(9)	Ba1-S2	3.233(1)
Fe1-S2	2.490(2)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.478(2)
Fe1-S2	2.490(2)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.478(2)
Fe1-S2	2.490(2)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.478(2)
Fe1-S2	2.490(2)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.478(2)
Fe1-S2	2.490(2)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.478(2)
Fe1-S2	2.490(2)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.478(2)
Fe2/Cu2-S2	2.342(1)	Fe2/Cu2-S2	2.341(1)	Fe2/Cu2-S2	2.335(1)
Fe2/Cu2-S3	2.294(1)	Fe2/Cu2-S3	2.2959(9)	Fe2/Cu2-S3	2.304(1)
Fe2/Cu2-S4	2.352(1)	Fe2/Cu2-S4	2.3490(7)	Fe2/Cu2-S4	2.3446(8)
Fe2/Cu2-S4	2.352(1)	Fe2/Cu2-S4	2.3490(7)	Fe2/Cu2-S4	2.3446(8)

Таблица П4 (продолжение). Длины связей в кристаллических структурах $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9.8, 11.1, 13, 16.8, 18.52, 20.3, 22.5, 23.8, 25$).

$\text{Ba}_6\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{22.5}\text{S}_{27}$		$\text{Ba}_6\text{Cu}_{1.2}\text{Fe}_{23.8}\text{S}_{27}$		$\text{Ba}_6\text{Fe}_{25}\text{S}_{27}$	
Связь	расст., Å	связь	расст., Å	связь	расст., Å
Ba1-S1	3.1251(4)	Ba1-S1	3.1244(4)	Ba1-S1	3.1216(5)
Ba1-S3	3.3076(8)	Ba1-S3	3.3048(9)	Ba1-S3	3.302(1)
Ba1-S3	3.3076(8)	Ba1-S3	3.3048(9)	Ba1-S3	3.302(1)
Ba1-S3	3.3076(8)	Ba1-S3	3.3048(9)	Ba1-S3	3.302(1)
Ba1-S3	3.3076(8)	Ba1-S3	3.3048(9)	Ba1-S3	3.302(1)
Ba1-S2	3.2388(8)	Ba1-S2	3.2372(9)	Ba1-S2	3.237(1)
Ba1-S2	3.2388(8)	Ba1-S2	3.2372(9)	Ba1-S2	3.237(1)
Ba1-S2	3.2388(8)	Ba1-S2	3.2372(9)	Ba1-S2	3.237(1)
Ba1-S2	3.2388(8)	Ba1-S2	3.2372(9)	Ba1-S2	3.237(1)
Fe1-S2	2.478(1)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.478(2)
Fe1-S2	2.478(1)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.478(2)
Fe1-S2	2.478(1)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.478(2)
Fe1-S2	2.478(1)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.478(2)
Fe1-S2	2.478(1)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.478(2)
Fe1-S2	2.478(1)	Fe1-S2	2.482(2)	Fe1-S2	2.478(2)
Fe2/Cu2-S2	2.3375(8)	Fe2/Cu2-S2	2.4780(1)	Fe2-S2	2.333(1)
Fe2/Cu2-S3	2.3042(8)	Fe2/Cu2-S3	2.3011(8)	Fe2-S3	2.309(1)
Fe2/Cu2-S4	2.344(1)	Fe2/Cu2-S4	2.3418(6)	Fe2-S4	2.337(1)
Fe2/Cu2-S4	2.344(1)	Fe2/Cu2-S4	2.3418(6)	Fe2-S4	2.337(1)

Таблица П5. Координаты атомов, заселенности позиций и параметры тепловых смещений по данным РСА монокристаллов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9.8, 11.1, 13, 16.8, 18.52, 20.3, 22.5, 23.8, 25$).

$\text{Ba}_6\text{Cu}_{15.2}\text{Fe}_{9.8}\text{S}_{27}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Ba1	6f	0.3030(1)	0	0	1	0.0101(2)
Fe1	1a	0.5	0.5	0.5	1	0.0154(4)
Fe2/Cu2	24m	0.3650(3)	0.3650(3)	0.1392(4)	0.37/0.63	0.0119(2)
S1	1b	0	0	0	1	0.0088(6)
S2	6e	0.2543(1)	0.5	0.5	1	0.0109(2)
S3	8g	0.2186(1)	0.2186(1)	0.2186(1)	1	0.0109(2)
S4	12h	0.5	0.2387(2)	0.5	1	0.0107(3)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{13.9}\text{Fe}_{11.1}\text{S}_{27}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Ba1	6f	0.3029(1)	0	0	1	0.0175(2)
Fe1	1a	0.5	0.5	0.5	1	0.0187(4)
Fe2/Cu2	24m	0.3647(1)	0.3647(1)	0.1353(1)	0.42/0.58	0.0195(2)
S1	1b	0	0	0	1	0.0171(7)
S2	6e	0.2551(2)	0.5	0.5	1	0.0172(2)
S3	8g	0.2186(1)	0.2186(1)	0.2186(1)	1	0.0183(3)
S4	12h	0.5	0.2402(1)	0.5	1	0.0174(3)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Ba1	6f	0.3030(1)	0	0	1	0.014(2)
Fe1	1a	0.5	0.5	0.5	1	0.0166(2)
Fe2/Cu2	24m	0.3645(3)	0.3645(3)	0.1378(5)	0.5/0.5	0.0066(4)
S1	1b	0	0	0	1	0.0126(1)
S2	6e	0.259(2)	0.5	0.5	1	0.0140(3)
S3	8g	0.2182(1)	0.2182(1)	0.2182(1)	1	0.0155(3)
S4	12h	0.5	0.2442(2)	0.5	1	0.0141(2)

Таблица П5 (продолжение). Координаты атомов, заселенности позиций и параметры тепловых смещений по данным РСА монокристаллов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9.8, 11.1, 13, 16.8, 18.52, 20.3, 22.5, 23.8, 25$).

$\text{Ba}_6\text{Cu}_{8.2}\text{Fe}_{16.8}\text{S}_{27}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Ba1	6f	0.3028(1)	0	0	1	0.0133(3)
Fe1	1a	0.5	0.5	0.5	1	0.0109(9)
Fe2/Cu2	24m	0.3644(1)	0.3644(1)	0.1374(1)	0.66/0.34	0.0143(3)
S1	1b	0	0	0	1	0.0115(2)
S2	6e	0.2583(3)	0.5	0.5	1	0.0133(6)
S3	8g	0.2185(2)	0.2185(2)	0.2185(2)	1	0.0142(6)
S4	12h	0.5	0.2440(2)	0.5	1	0.0130(5)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{6.4}\text{Fe}_{18.6}\text{S}_{27}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Ba1	6f	0.3029(1)	0	0	1	0.0106(2)
Fe1	1a	0.5	0.5	0.5	1	0.0111(4)
Fe2/Cu2	24m	0.3648(1)	0.3648(1)	0.1376(1)	0.73/0.27	0.0126(2)
S1	1b	0	0	0	1	0.0091(6)
S2	6e	0.2559(1)	0.5	0.5	1	0.0111(2)
S3	8g	0.2183(1)	0.2183(1)	0.2183(1)	1	0.0120(3)
S4	12h	0.5	0.2404(2)	0.5	1	0.0103(3)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{4.3}\text{Fe}_{20.7}\text{S}_{27}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Ba1	6f	0.3028(1)	0	0	1	0.0074(2)
Fe1	1a	0.5	0.5	0.5	1	0.0083(5)
Fe2/Cu2	24m	0.3656(2)	0.3656(2)	0.1369(1)	0.8/0.2	0.0098(2)
S1	1b	0	0	0	1	0.0073(9)
S2	6e	0.2584(1)	0.5	0.5	1	0.0084(3)
S3	8g	0.2186(1)	0.2186(1)	0.2186(1)	1	0.0090(3)
S4	12h	0.5	0.2402(2)	0.5	1	0.0081(4)

Таблица П5 (продолжение). Координаты атомов, заселенности позиций и параметры тепловых смещений по данным РСА монокристаллов $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$ ($x = 9.8, 11.1, 13, 16.8, 18.52, 20.3, 22.5, 23.8, 25$).

$\text{Ba}_6\text{Cu}_{1.2}\text{Fe}_{23.8}\text{S}_{27}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Ba1	6f	0.3029(1)	0	0	1	0.0119(2)
Fe1	1a	0.5	0.5	0.5	1	0.0123(4)
Fe2/Cu2	24m	0.3654(1)	0.3654(1)	0.1369(1)	0.95/0.05	0.0137(2)
S1	1b	0	0	0	1	0.0119(6)
S2	6e	0.2596(2)	0.5	0.5	1	0.0121(3)
S3	8g	0.2186(1)	0.2186(1)	0.2186(1)	1	0.0132(2)
S4	12h	0.5	0.2442(1)	0.5	1	0.0122(2)
$\text{Ba}_6\text{Cu}_{2.5}\text{Fe}_{22.5}\text{S}_{27}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Ba1	6f	0.3028(1)	0	0	1	0.0064(2)
Fe1	1a	0.5	0.5	0.5	1	0.0073(3)
Fe2/Cu2	24m	0.3655(3)	0.3655(3)	0.1369(4)	0.90/0.1	0.0066(4)
S1	1b	0	0	0	1	0.0058(5)
S2	6e	0.2599(2)	0.5	0.5	1	0.0069(2)
S3	8g	0.2187(6)	0.2187(6)	0.2187(6)	1	0.0083(2)
S4	12h	0.5	0.2441(1)	0.5	1	0.0073(2)
$\text{Ba}_6\text{Fe}_{25}\text{S}_{27}$						
Атом	Поз.	x	y	z	Заселенность	U_{iso}
Ba1	6f	0.3028(1)	0	0	1	0.0049(1)
Fe1	1a	0.5	0.5	0.5	1	0.0061(2)
Fe2/Cu2	24m	0.3658(1)	0.3658(1)	0.1364(1)	1	0.0080(1)
S1	1b	0	0	0	1	0.0043(3)
S2	6e	0.2598(2)	0.5	0.5	1	0.059(4)
S3	8g	0.2185(1)	0.2185(1)	0.2185(1)	1	0.0070(1)
S4	12h	0.5	0.2442(2)	0.5	1	0.0057(4)

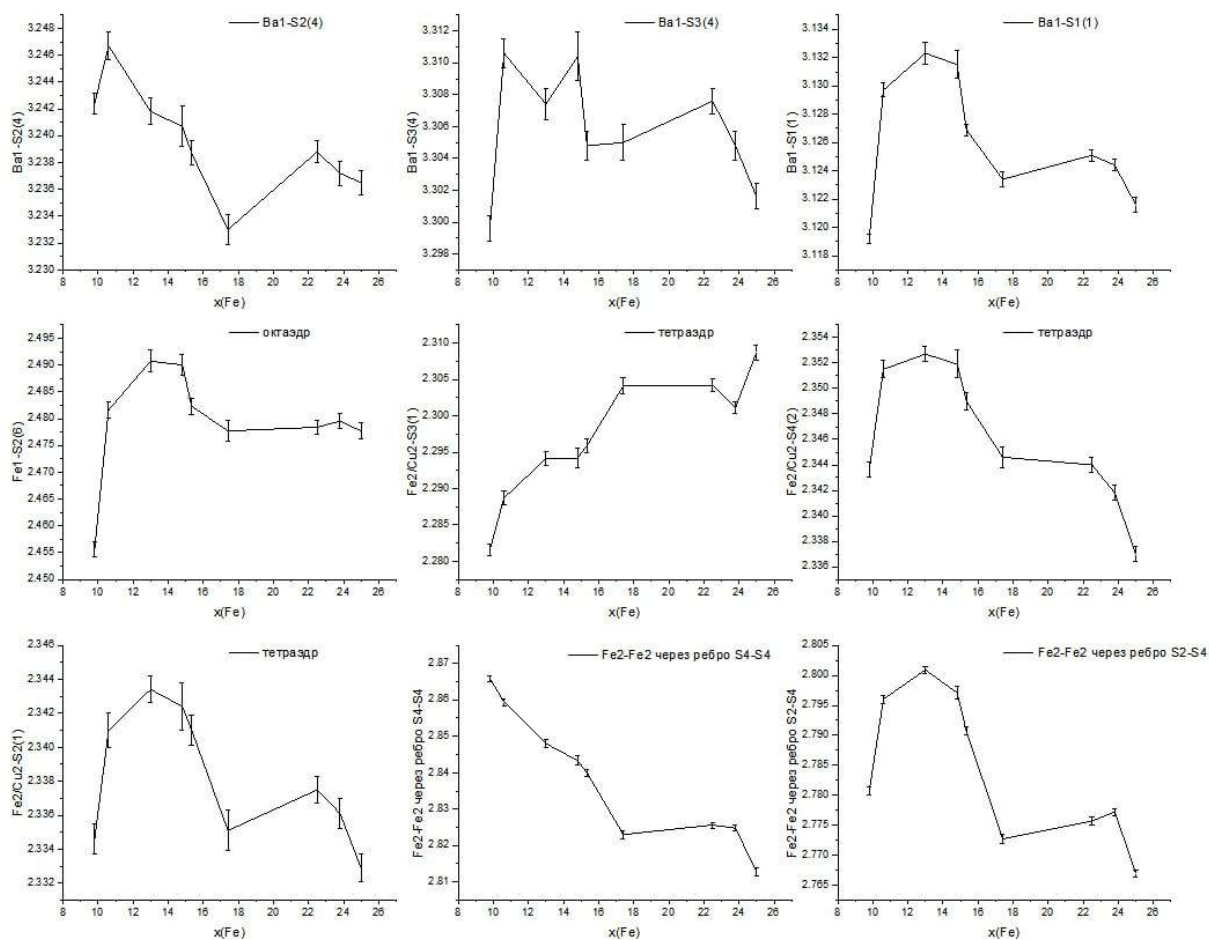


Рисунок П1. Зависимость длин связей от состава в четверных оуэнситах по данным монокристалльных экспериментов.

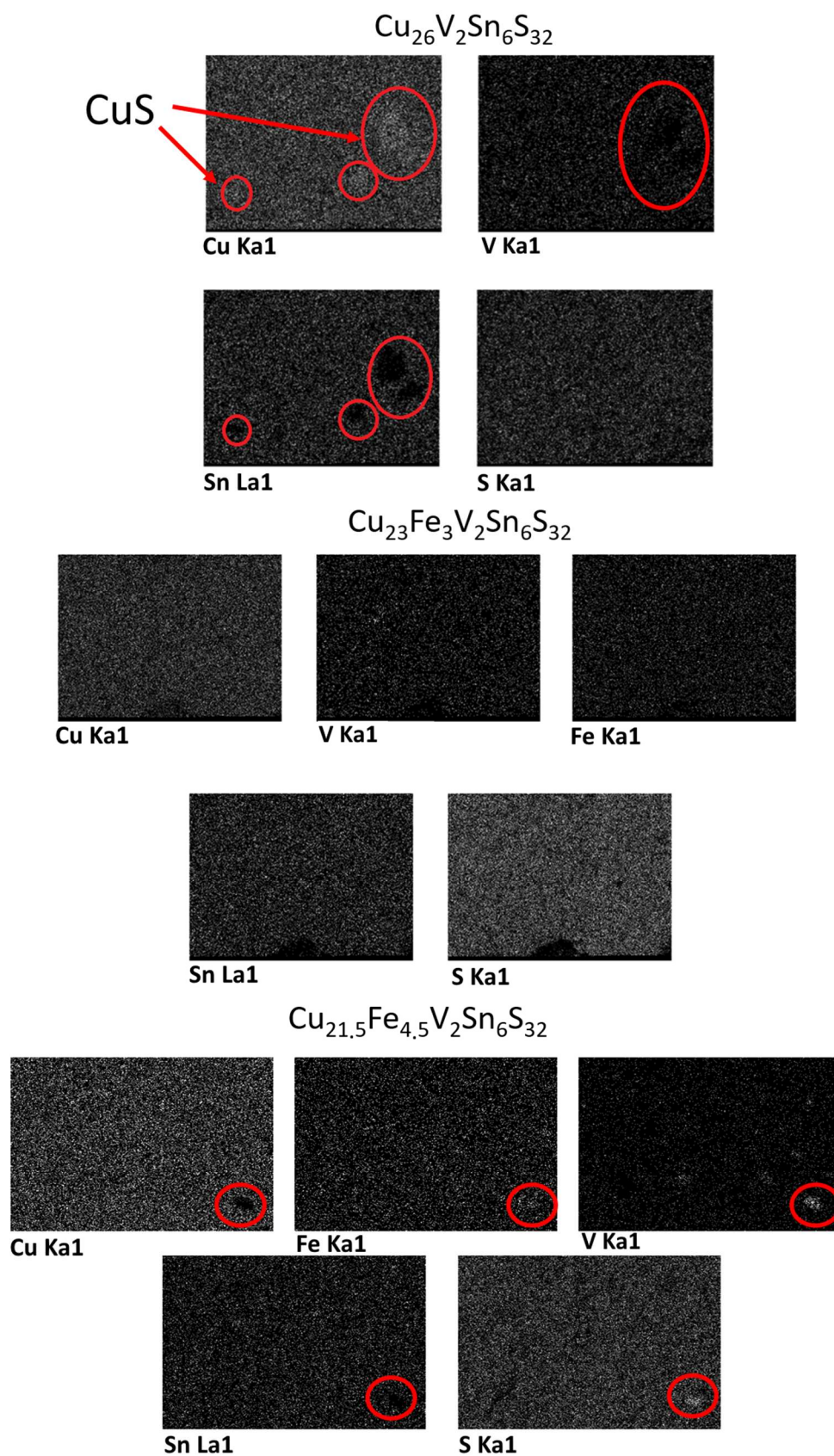


Рисунок П2. Сравнение элементного картирования поликристаллических образцов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 3, 4.5$). Красным выделены области неравномерного распределения элементов.

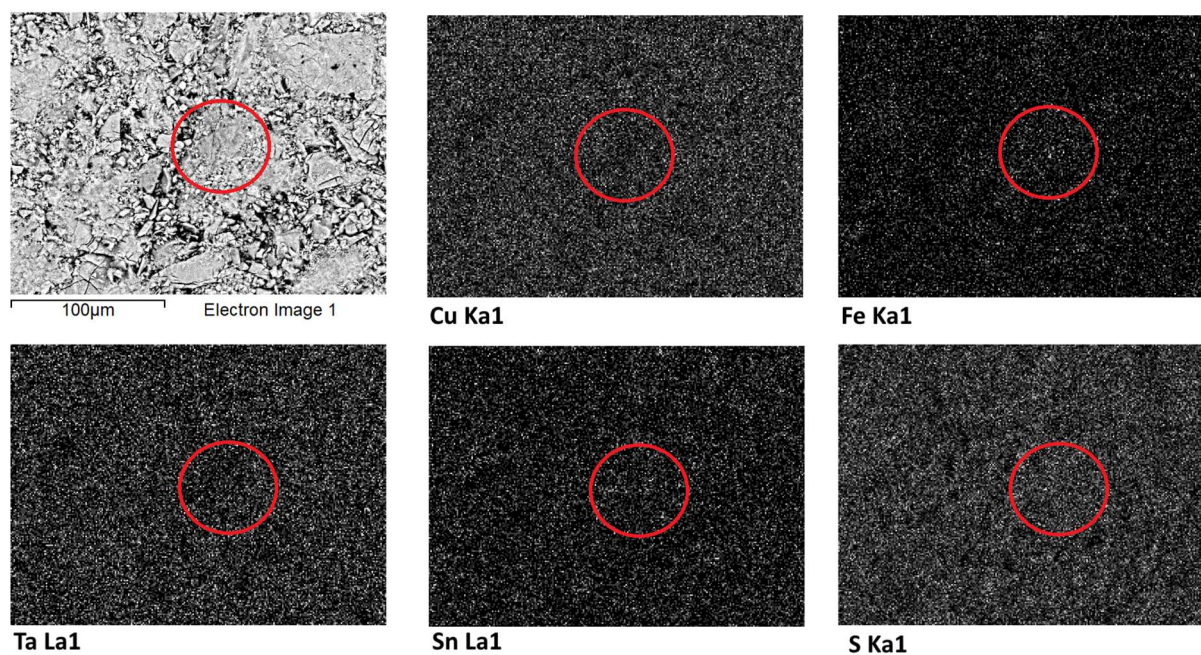
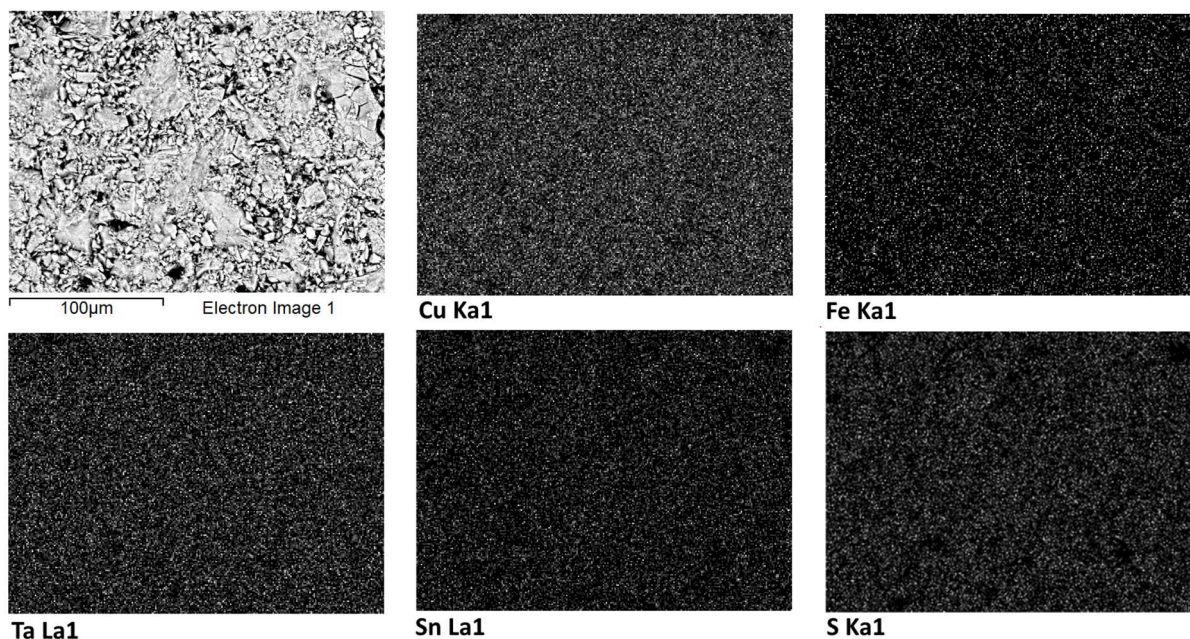
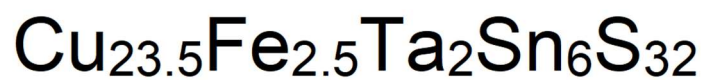


Рисунок ПЗ. Сравнение элементного картирования поликристаллических образцов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 2.5, 4.0$). Красным выделены области неравномерного распределения элементов.

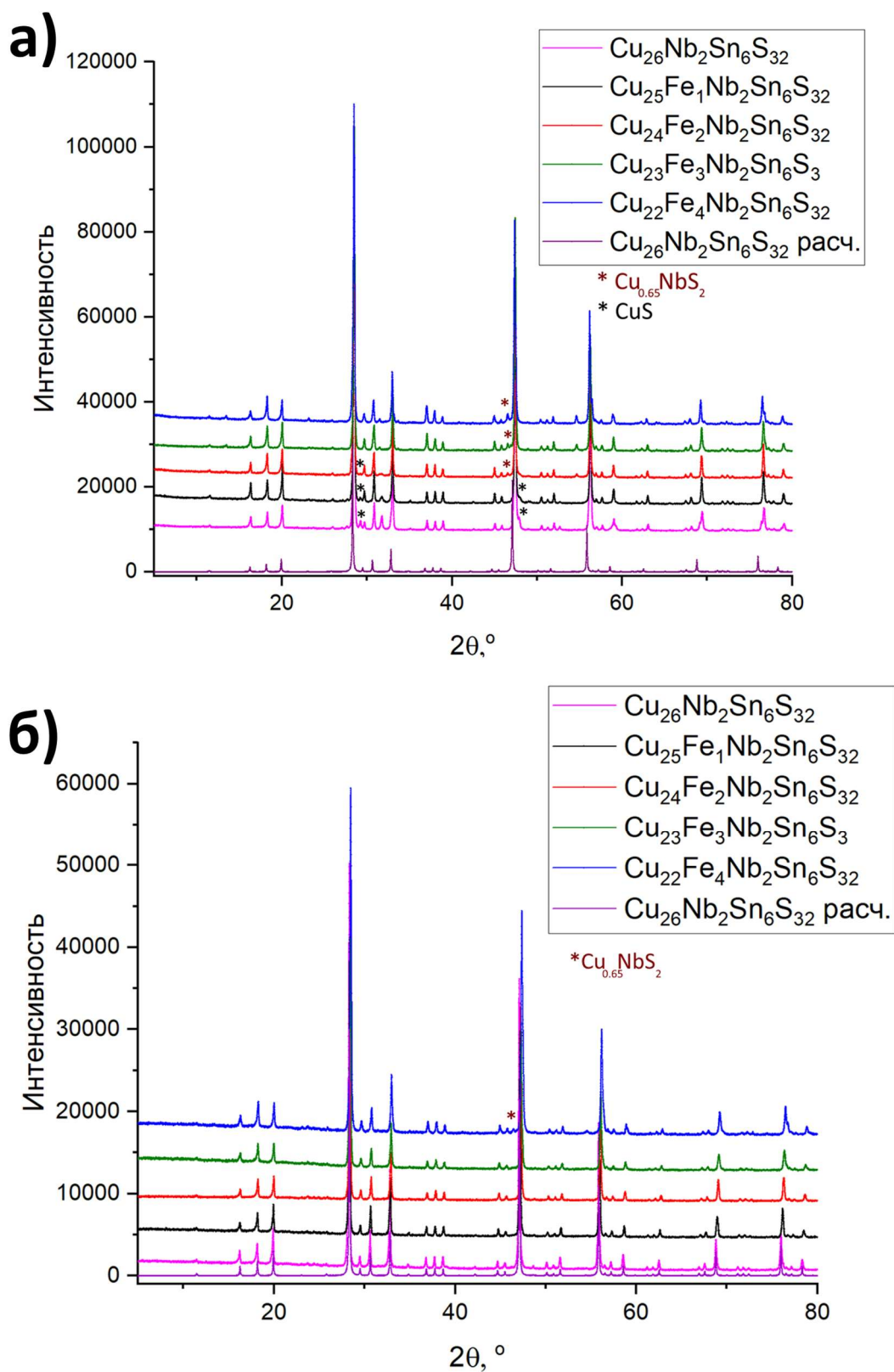


Рисунок П4. Сравнение экспериментальных дифрактограмм поликристаллических образцов колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 1, 2, 3, 4$), полученных по а) двухстадийной ампульной методике; б) методике с применением искрового плазменного спекания с теоретической.

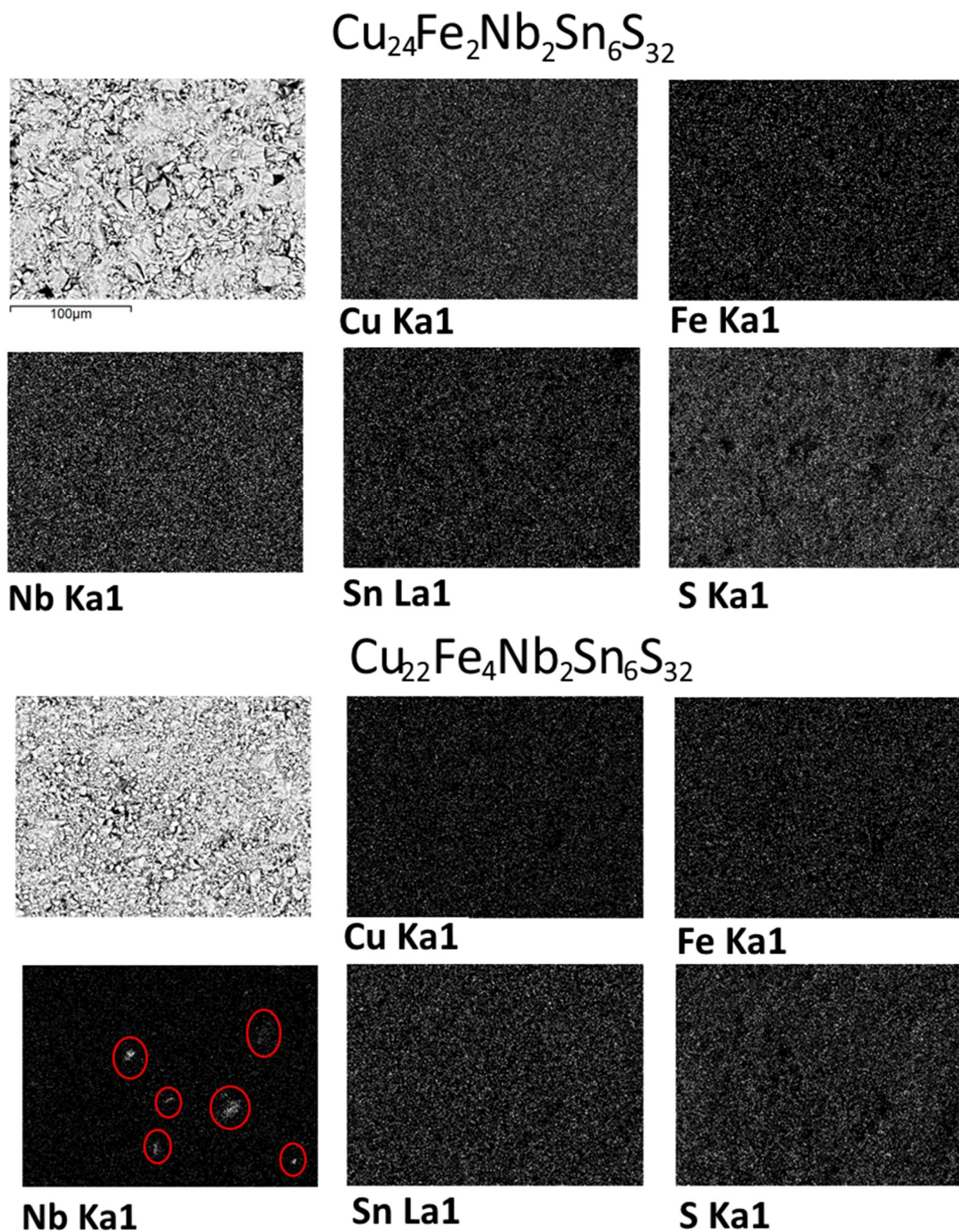


Рисунок П5. Сравнение элементного картирования поликристаллических образцов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 2, 4$), полученных по методике с применением искрового плазменного спекания. Красным выделены области неравномерного распределения элементов.

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.