

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

На правах рукописи

НАСОНОВА ДАРЬЯ ИГОРЕВНА

**СИНТЕЗ, ЛОКАЛЬНАЯ И ПРОТЯЖЕННАЯ
СТРУКТУРА ТЕТРАЭДРИТА $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ И ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

(02.00.01 – Неорганическая химия)

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н. проф. Шевельков А.В.

Москва 2017 г.

Содержание

1. Введение	4
2. Обзор литературы	7
2.1. Халькогениды меди: особенности кристаллической и электронной структур и термоэлектрические свойства	7
2.2. Тетраэдриты как представители халькогенидов меди	16
2.2.1. Природный минерал тетраэдрит	17
2.2.2. Синтетические тетраэдриты	19
2.2.2.1. Методы синтеза	19
2.2.2.2. Незамещенный тетраэдрит: состав, кристаллическая и электронная структура, свойства	21
2.2.2.2.1. Фазовый состав	21
2.2.2.2.2. Кристаллическая структура	22
2.2.2.2.3. Электронная структура	27
2.2.2.2.4. Степени окисления элементов	28
2.2.2.2.5. Магнитные и термоэлектрические свойства	29
2.2.2.3. Замещенные тетраэдриты: состав, кристаллическая структура, свойства	32
2.2.2.3.1. Замещение в подрешетке меди	32
2.2.2.3.2. Замещение в подрешетках сурьмы и серы	36
2.3. Постановка задачи	40
3. Экспериментальная часть	44
4. Результаты и обсуждение	49
4.1. Незамещенный тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	49
4.1.1. Фазовый состав образцов	49
4.1.2. Кристаллическая структура при комнатной температуре	50
4.1.3. Кристаллическая структура в области низких температур. Природа фазового перехода.	53
4.1.4. Низкотемпературные термоэлектрические свойства	61
4.1.5. Динамика атома Cu(2)	64
4.2. Fe-замещенные тетраэдриты $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	65
4.2.1. Фазовый состав образцов и область существования	65

4.2.2.	Кристаллическая структура	68
4.2.3.	Локальная структура	72
4.2.3.1.	Локальная структура $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.8, 1.0, 1.2, 1.3, 1.5$ и 2.0) при температуре 300 К	72
4.2.3.2.	Локальная структура $\text{Cu}_{10.7}\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в области низких температур	82
4.2.4.	Магнитные свойства	97
4.3.	Sn-замещенные тетраэдриты $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	99
4.3.1.	Область существования и кристаллическая структура	99
4.3.2.	Дифференциальная сканирующая калориметрия	103
4.3.3.	Локальная структура	105
4.4.	Заключение	108
5.	Выводы	110
6.	Список литературы	112

1. Введение

Поиск и внедрение возобновляемых источников энергии является актуальной задачей современности. В качестве одного из направлений альтернативной энергетики можно выделить использование устройств на основе термоэлектрических материалов. Работа таких устройств основана на взаимопревращении тепловой и электрической энергий. Эффективность термоэлектрических материалов оценивается безразмерной величиной, называемой термоэлектрической добротностью и определяемой как: $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, где S – коэффициент Зеебека, σ – удельная электропроводность, T – абсолютная температура, κ – удельная теплопроводность. Таким образом, эффективный термоэлектрический материал должен обладать высокими значениями коэффициента Зеебека и электропроводности в совокупности с низкой теплопроводностью, определяемыми природой вещества, электронной и кристаллической структурами. Эти характеристики наилучшим образом сочетаются в узкозонных полупроводниках. Твердые растворы на основе теллурида висмута и свинца являются исторически первыми материалами, для которых были обнаружены высокоэффективные термоэлектрические свойства ($ZT \sim 1$) [1-3]. В дальнейшем направленный поиск материалов привел к выявлению большого количества соединений различных классов, обладающих эффективными термоэлектрическими свойствами в различных температурных диапазонах. Так, высокоэффективные термоэлектрические свойства были обнаружены у ряда соединений и твердых растворов, относящихся к таким классам, как наполненные скуттерудиты [4-5], клатраты [6-8], сложные оксиды [9], халькогениды [10-14] и интерметаллиды (фазы Цинтля [15-16], фазы Новотного [17-18], половинные сплавы Хейслера [19-21]). Были сформулированы некоторые общие подходы и концепции поиска соединений, основанные на особенностях кристаллической и электронной структур, среди которых можно выделить концепцию ФСЭК (фононное стекло – электронный кристалл) [22].

В настоящее время поиск перспективных соединений, обладающих высокоэффективными термоэлектрическими свойствами, продолжается. Наибольшее внимание направлено на поиск соединений, состоящих из нетоксичных, распространенных в природе и недорогих элементов, которые позволят заменить традиционные промышленно используемые термоэлектрические материалы, содержащие токсичный свинец и малораспространенный теллур. Ввиду вышеизложенного, широко исследуются простые и сложные халькогениды меди, а также твердые растворы на их основе. Несмотря на широкое химическое и структурное разнообразие халькогенидов меди, высокоэффективные термоэлектрические свойства данных соединений обусловлены общими структурными особенностями: наличием высокосимметричного жесткого каркаса в сочетании с локальной неупорядоченностью. Последняя может быть связана с наличием частично замещенных, частично заселенных, расщепленных или смещенных атомных позиций, а также с присутствием структурных неоднородностей на наноуровне. К дополнительным вкладам в повышение термоэлектрической добротности, наблюдаемых в структуре лишь некоторых халькогенидов меди, можно отнести присутствие меди в редкой для нее треугольной координации, являющейся причиной создания дополнительной локальной неупорядоченности. Кроме того, медь в структуре халькогенидов может находиться в двух степенях окисления, что приводит к возникновению проводимости по прыжковому механизму. К халькогенидам меди, сочетающим в себе все вышеперечисленные структурные особенности и проявляющим наибольшую термоэлектрическую эффективность, относятся тетраэдрит и твердые растворы на его основе. К настоящему моменту актуальной задачей является выяснение состава тетраэдрита и твердых растворов на его основе, особенностей кристаллической и электронной структуры, физических свойств и их взаимосвязей. Актуальной задачей является также поиск и установление структуры и свойств новых твердых растворов на основе тетраэдрита.

Целью настоящей работы является выявление взаимосвязи между составом, локальной и протяженной кристаллической структурой, электронными корреляциями и особенностями транспорта синтетического тетраэдрита $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и твердых растворов на его основе.

В работе использованы следующие **методы синтеза и исследования**:

- стандартный ампульный синтез
- рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы
- локальный рентгеноспектральный анализ
- дифференциальная сканирующая калориметрия
- Мессбауэровская спектроскопия
- измерение теплоемкости, магнитных и термоэлектрических свойств

Научная новизна работы. В данной работе впервые установлена структура незамещенного тетраэдрита $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в области низких температур, выявлены структурные изменения, сопровождающие низкотемпературный фазовый переход, и изучено их влияние на низкотемпературные термоэлектрические свойства $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Подробно охарактеризованы особенности кристаллической структуры железозамещенных тетраэдритов $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, изучено валентное состояние и локальное окружение железа, установлены локальные особенности транспорта носителей заряда в зависимости от степени замещения. Впервые получены оловозамещенные тетраэдриты $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, изучена их кристаллическая и электронная структура.

Материалы настоящей работы представлены в качестве устных и стендовых докладов на Конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии" (Звенигород, 2014 и 2016 гг.), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2015" (Москва, 2015 г.), XV и XVI Европейской конференции по химии твёрдого тела (Вена, 2015 г.; Глазго, 2017 г.), VIII Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2016 г.),

Конференции грантодержателей РФ (Москва, 2016 г.) и Международном симпозиуме "Дифракционные методы в характеристике новых материалов" (Москва, 2017 г.).

2. Обзор литературы

2.1. Халькогениды меди: особенности кристаллической и электронной структур и термоэлектрические свойства

Халькогениды меди, известные и изученные к настоящему моменту, характеризуются широким разнообразием составов и кристаллических и электронных структур. Известны как бинарные халькогениды меди, так и содержащие три и более различных элемента в своем составе, а также твердые растворы на их основе. Халькогениды меди, в зависимости от состава, кристаллизуются в различных сингониях. Известны халькогениды меди, обладающие как металлической, так и полупроводниковой проводимостью, характер которой может изменяться при замещении тех или иных атомов в соединении. Ввиду большого количества представителей данного класса соединений, ниже будут рассмотрены лишь те из них, которые обладают перспективными термоэлектрическими свойствами, подробно будут рассмотрены структурные особенности соединений, обуславливающие данные свойства.

Среди бинарных халькогенидов меди можно выделить соединения стехиометрического состава CuX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) и Cu_2X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), а также соединения состава Cu_{2-x}X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) с недостатком меди. Отдельно выделяют соединение стехиометрического состава $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, называемое дигенимом.

Соединения CuX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) изоструктурны при комнатной температуре и кристаллизуются в гексагональной сингонии (пр. гр. $\text{P6}_3/\text{mmc}$) [23-25]. CuX содержит 6 формульных единиц на элементарную ячейку. В соединении имеется 4 кристаллографических позиции: 2 для меди и 2 для X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). Часть меди присутствует в редкой для нее треугольной координации из атомов серы, а другая часть находится в тетраэдрическом

окружении серы. Сера, в свою очередь, присутствует в тригонально-бипирамидальном окружении из атомов меди, а также в центре тетраэдров из трех атомов меди и одного атома серы другого типа (рис. 1). Несмотря на сложную структуру, потенциально приводящую к снижению решеточной теплопроводности, соединения CuX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) не проявляют эффективных термоэлектрических свойств, что, главным образом, связано с металлическим характером проводимости. Так, CuS характеризуется крайне низким значением коэффициента Зеебека при комнатной температуре, что приводит к значению фактора мощности, определяемого как $S^2\sigma$, $75 \text{ мкВт}\cdot\text{К}^{-2}\cdot\text{м}^{-1}$ [25].

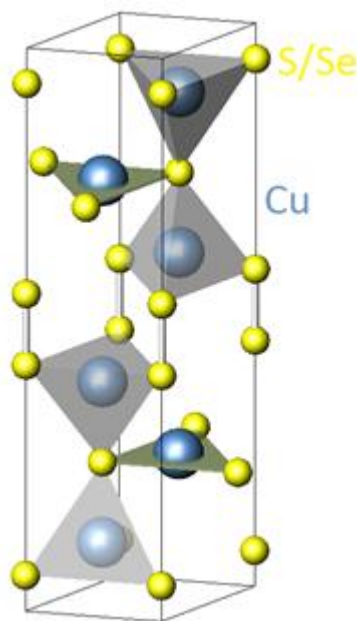


Рисунок 1. Кристаллическая структура CuX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) [23].

Cu_{2-x}X ($1.8 < x < 2.0$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) и $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ существуют в виде двух полиморфных модификаций, принадлежащих к разным структурным типам. Низкотемпературная α -модификация кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии и устойчива до температуры $\sim 370 \text{ K}$, высокотемпературная β -модификация в кубической сингонии (пр. гр. Fm-3m) [26-28]. Соединения состава Cu_2X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) имеют три полиморфные модификации: моноклинную, устойчивую до температуры $\sim 376 \text{ K}$, гексагональную, существующую в интервале температур $376 \div 708 \text{ K}$, и высокотемпературную кубическую, изоструктурную β -модификации

соединений $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ и Cu_{2-x}X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) [26-29]. Кубическая высокотемпературная модификация всех рассматриваемых соединений представляет собой комбинацию жесткого каркаса из атомов серы или селена и подрешетки из кинетически разупорядоченных атомов меди, обладающих суперионной проводимостью (рис.2). Таким образом, подрешетка серы или селена, представляющая собой жесткий каркас, обеспечивает высокую электропроводность, а быстрое перемещение атомов меди между своими позициями уменьшает решеточную теплопроводность за счет увеличения фононного рассеяния, что в совокупности приводит к высоким значениям термоэлектрической добротности у данных соединений в интервале средних и высоких температур. Так, в зависимости от метода синтеза и подготовки образцов для термоэлектрических измерений, были получены следующие максимальные значения коэффициента термоэлектрической добротности для соединений данной группы: $ZT = 0.5$ при 673 К [30] для соединения состава $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, $ZT = 1.7$ и 1.9 при 1000 К и 973 К соответственно для соединения состава $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ [31] и $ZT = 1.5$ при 1000 К [32] для соединения состава $\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$.

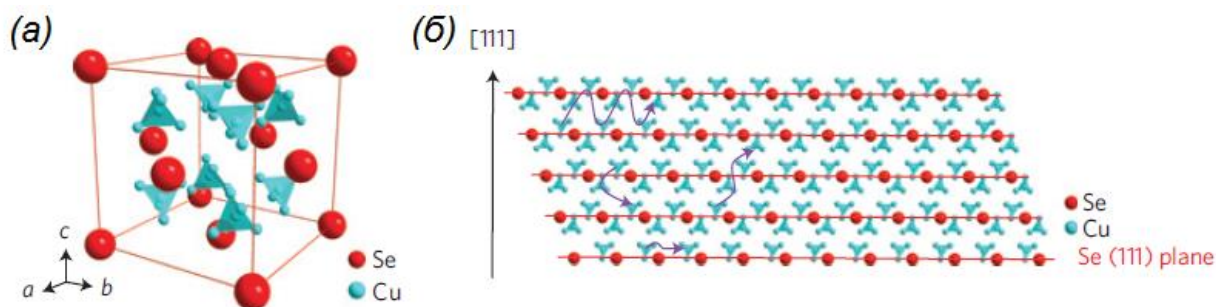


Рисунок 2. а – Кристаллическая структура Cu_2Se . Полиэдры показаны только для атомов меди, находящихся в позициях 8с и 32f. б – Фрагмент кристаллической структуры вдоль направления $[1-10]$. Стрелками показано возможное перемещение атомов меди [32].

Частичное замещение селена на йод в соединении Cu_2Se приводит к уменьшению термоэлектрической добротности в момент фазового перехода и ее сохранению в остальном интервале температур [33]. Несмотря на то, что

термоэлектрическая добротность йод-замещенных селенидов в момент фазового перехода уменьшается более чем в два раза по сравнению с Cu_2Se (рис. 3), ее абсолютная величина остается сравнимой с применяемыми промышленно в настоящее время термоэлектриками. В то же время, изменение содержания йода позволяет уменьшить температуру фазового перехода в соединениях, что может быть полезным при подборе материалов, работа которых в качестве термоэлектриков необходима при температурах близким к комнатной.

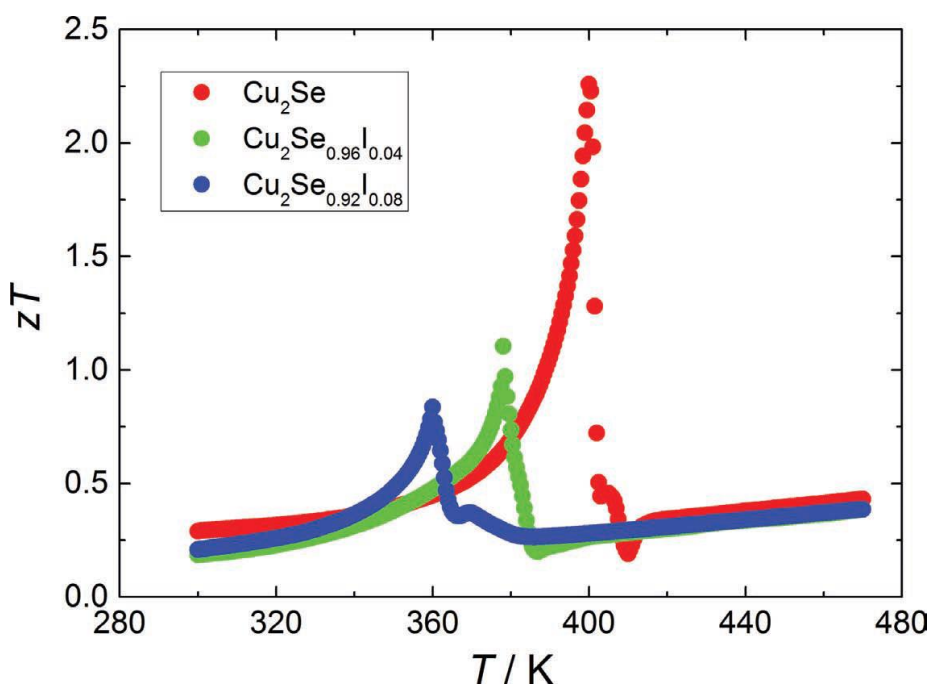


Рисунок 3. Температурная зависимость коэффициента термоэлектрической добротности для $\text{Cu}_2\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ [33].

С точки зрения классификации подходов направленного поиска соединений с высокоэффективными термоэлектрическими свойствами, идея получения соединений, сочетающих в себе суперионную проводимость и наличие жесткого каркаса, может быть рассмотрена как развитие широко известной концепции фононное стекло – электронный кристалл. В настоящее время, описанный для данных систем подход носит отдельное название: фононная жидкость – электронный кристалл.

Среди большого количества тройных халькогенидов меди, в качестве наиболее перспективных термоэлектриков могут быть выделены соединения,

содержащие в своем составе помимо атомов меди и халькогена (в данном случае серы или селена), атомы сурьмы, олова или железа. Наиболее изученными и обладающими высокоэффективными термоэлектрическими свойствами халькогенидами меди, содержащими сурьму, являются тетраэдрит с общей формулой $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и его замещенные аналоги. Подробно данные соединения будут рассмотрены ниже. Помимо тетраэдритов, известны и другие представители тройных халькогенидов меди, содержащих сурьму. К ним относятся соединения составов $\text{Cu}_3\text{Sb}(\text{S/Se})_3$ и $\text{Cu}_3\text{Sb}(\text{S/Se})_4$ и твердые растворы на их основе. Соединение Cu_3SbS_3 при комнатной температуре кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$). Данная модификация устойчива до температуры 395 К, при которой Cu_3SbS_3 переходит ромбическую (пр. гр. $Pnma$), являющуюся изоструктурной Cu_3SbSe_3 при комнатной и более высоких температурах (рис. 4а). Особенностью данной структуры является присутствие меди в двух кристаллографических позициях: треугольной и тетраэдрической, координированными атомами серы [34-36]. $\text{Cu}_3\text{Sb}(\text{S/Se})_4$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I-42m$). В данной структуре 2 типа атомов меди находятся в немного различающемся по геометрии тетраэдрическом окружении (рис. 4б) [36-37]. Соединения $\text{Cu}_3\text{Sb}(\text{S/Se})_3$ и $\text{Cu}_3\text{Sb}(\text{S/Se})_4$ характеризуются невысокими значениями коэффициента термоэлектрической добротности [38-40]. Однако среди замещенных аналогов рассматриваемых соединений стоит отметить твердый раствор следующего состава $\text{Cu}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$. Увеличение электропроводности за счет увеличения концентрации дырок в комбинации с уменьшением теплопроводности за счет увеличения фононного рассеяния при введении более тяжелых атомов Bi привело к увеличению коэффициента термоэлектрической добротности соединения $\text{Cu}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$ в сравнении с незамещенным аналогом более чем в три раза. Максимальный коэффициент термоэлектрической добротности наблюдается для соединения состава $\text{Cu}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}_4$ ($x = 0.02$) и составляет 0.7 при температуре 600 К [41].

Тройные халькогениды меди, содержащие олово, достаточно разнообразны по составу и кристаллической структуре. Среди обладающих эффективными термоэлектрическими свойствами, могут быть выделены $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}/\text{Se})_3$, Cu_4SnS_4 и $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$.

Соединение $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}/\text{Se})_3$ существует в виде трех модификаций: моноклинной (пр. гр. $C1c1$), тетрагональной (пр. гр. $I-42m$) и кубической (пр. гр. $I-43m$). В моноклинной модификации медь и олово занимают две разные тетраэдрические кристаллографические позиции с полной заселенностью. При этом в тетрагональной модификации содержится 3 разных тетраэдрических позиции, одна из которых полностью заселена медью, а две другие являются смешанозаселенными атомами меди и олова в различном соотношении (рис. 4в). При переходе к кубической модификации три указанные кристаллографические позиции становятся полностью эквивалентными и являются смешанозаселенными атомами олова и меди в соотношении 1:2 [42-43]. Наличие смешанозаселенных позиций в структуре, а также возможность проведения дополнительного замещения в них, позволяет снизить решеточную теплопроводность за счет увеличения фононного рассеивания, тем самым повысив термоэлектрическую добротность. Так, для твердых растворов с частичным замещением олова на индий, $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{S}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Se}_3$, $ZT_{\text{max}} = 0.56$ [44] и 1.14 [45] при температурах 773 и 850 К, соответственно. Получение соединений в нанокристаллической форме также ведет к дополнительному фононному рассеянию по межзеренным границам. Так, максимальное ZT для нанокристаллического Cu_2SnSe_3 (пр. гр. $F-43m$) составляет 0.35 при 600 К [42].

Cu_4SnS_4 существует в виде двух полиморфных модификаций. Низкотемпературная кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$), в элементарной ячейке содержится 8 типов атомов меди и 2 типа атомов олова. При температуре 230 К данная модификация переходит в ромбическую (пр. гр. $Pnma$) (рис. 4г), содержащую олово в одной

кристаллографической позиции и медь в трех, одна из которых является расщепленной [46].

$\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $R\text{-}\bar{3}m$) и содержит медь в 4 кристаллографических позициях и олово в 2 [26]. Одна позиция меди находится в октаэдрическом окружении атомов серы и является полностью заселенной, а три других – в тетраэдрическом окружении и являются частично заселенными (рис. 4д). Наличие расщепленных позиций меди обуславливает достаточно низкую теплопроводность обоих рассматриваемых соединений, главным образом, за счет снижения ее решеточной составляющей, что делает данные соединения и твердые растворы на их основе перспективными термоэлектрическими материалами. Так, при температуре 300 К, теплопроводность Cu_4SnS_4 составляет $0.4 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [46]. При этом стоит отметить, что Cu_4SnS_4 обладает дырочной проводимостью, а $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ электронной.

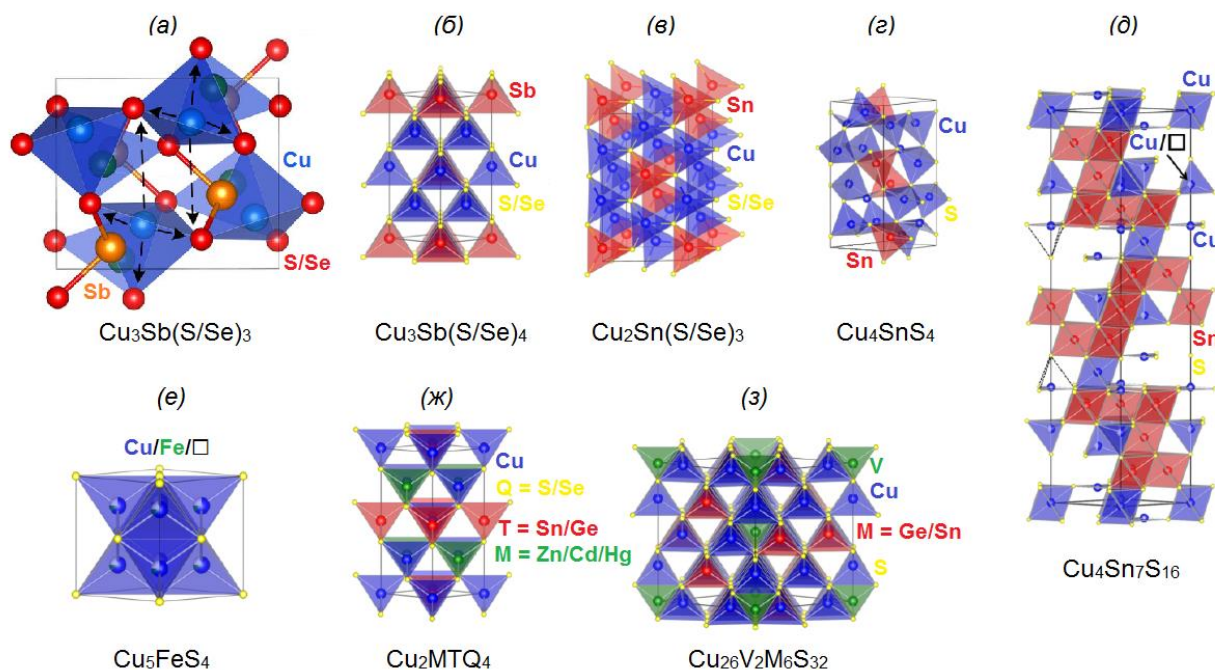


Рисунок 4. Кристаллическая структура сложных халькогенидов меди: (а) – $\text{Cu}_3\text{Sb}(\text{S/Se})_3$, (б) – $\text{Cu}_3\text{Sb}(\text{S/Se})_4$, (в) – $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S/Se})_3$, (г) – Cu_4SnS_4 , (д) – $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$, (е) – Cu_5FeS_4 , (ж) – Cu_2MTQ_4 (M = Zn/Cd/Hg, T = Sn/Ge, Q = S/Se), (з) – $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ (M = Ge/Sn).

В качестве наиболее перспективных тройных халькогенидов, содержащих железо, можно выделить борнит, соединение с общей формулой Cu_5FeS_4 , и его замещенные аналоги. Борнит имеет три модификации, кристаллизующиеся в ячейках с орторомбической (низкотемпературная модификация) и кубической (среднетемпературная и высокотемпературная модификации) симметрией. Структура высокотемпературной модификации (пр. гр. Fm-3m) представлена на рисунке 4е. В данной структуре атомы меди, железа и две вакансии статистически распределены по 8 тетраэдрам с атомами серы в вершинах [47-48]. Указанная особенность обуславливает низкие значения теплопроводности борнита, главным образом, за счет ее решеточного вклада, которая не превышает значения $0.5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ во всем температурном диапазоне [49]. Наибольший коэффициент термоэлектрической добротности для Cu_5FeS_4 наблюдается при температуре 700 К и составляет 0.4 [49]. Изменение соотношения меди и железа в соединении приводит к изменению типа проводимости на дырочный при температуре 300 К, что увеличивает электропроводность. Таким образом, ZT для $\text{Cu}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_4$ ($x = 0.04$) превышает значение для исходного соединения и составляет 0.5 при 700 К [49].

Среди сложных халькогенидов меди, содержащих более трех элементов в своем составе, можно отметить каркасные сложные халькогениды меди общего состава Cu_2MTQ_4 ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$; $\text{T} = \text{Sn}, \text{Ge}$ и $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), а также твердые растворы на их основе. Данные соединения кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. I-42m) и обладают проводимостью p-типа [50]. В структуре атомы Cu, M и T занимают по одной кристаллографической позиции в центре тетраэдров координированных атомами Q (рис. 4ж). Высокая симметрия элементарной ячейки в сочетании с большим количеством атомов на элементарную ячейку, а также возможность наличия атомов различного типа в одной кристаллографической позиции, изначально обуславливают высокие значения коэффициента термоэлектрической добротности исходных соединений. Дополнительное

увеличение разупорядочивания в системах за счет получения соединений в виде нанокристаллических образцов, позволяет уменьшать решеточную теплопроводность и получать соединения с термоэлектрической добротностью близкой к 1 в интервале средних температур. Так, простое уменьшение содержания цинка с одновременным соответствующим увеличением содержания меди, занимающих одну кристаллографическую позицию, привело к увеличению ZT до 0.92 при 860 К для $\text{Cu}_{2.1}\text{Zn}_{0.9}\text{SnSe}_4$ [51]. Частичное замещение Zn на Ni и Co в $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ позволило достигнуть $ZT = 0.4$ и 0.5 , соответственно, при температуре 700 К [52]. А замещение Zn на Fe привело к $ZT = 0.46$ при 800 К для $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnSe}_4$ [53]. Для соединения с замещением олова на индий $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{Se}_4$ максимальное значение ZT_{max} равно 0.95 при 850 К [54]. Цинковые аналоги, содержащие Ge вместо Sn, также характеризуются высокоэффективными термоэлектрическими свойствами. Так, для $\text{Cu}_{2.075}\text{Zn}_{0.925}\text{GeSe}_4$ и $\text{Cu}_{2.15}\text{Zn}_{0.85}\text{GeSe}_{3.9}$ $ZT_{\text{max}} = 0.45$ и 0.55 при температурах 670 и 723 К, соответственно [55].

Стоит отметить, что соединения, относящиеся к структурному типу Cu_2MTQ_4 и содержащие в своем составе Cd и Hg (M), также проявляют высокие значения коэффициента термоэлектрической добротности. Так, ZT для состава $\text{Cu}_{2.1}\text{Cd}_{0.9}\text{SnSe}_4$ составляет 0.91 при 860 К [56], а для нанокристаллических образцов составов $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ и $\text{Cu}_{2.15}\text{Cd}_{0.85}\text{SnSe}_{3.9}$ ZT составляет 0.65 [57] при 723 К и 0.71 [58] при 685 К, соответственно. Для соединения состава $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_2\text{Te}_2$ получен $ZT = 0.6$ при 575 К [59]. Но, несмотря на высокоэффективные термоэлектрические свойства, данные соединения не могут применяться промышленно в перспективе ввиду содержания токсичных кадмия и ртути.

Другим сложным халькогенидом меди, состоящим из 4 элементов, с перспективными термоэлектрическими свойствами является колюзит $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$). Колюзит кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. P-43n) и содержат 7 кристаллографических

позиций в структуре: 3 для Cu, по одной для A и T, и две для S (рис. 4з). Все три позиции меди находятся в тетраэдрическом окружении атомов серы с немного различной степенью искажения [60-61]. Термоэлектрические свойства колюзита и его замещенных аналогов обусловлены сходными с рассмотренными выше для соединений группы Cu_2MTQ_4 особенностями кристаллической структуры. Все соединения ряда обладают дырочной проводимостью [60-62]. Максимальный коэффициент термоэлектрической добротности для $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ и $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ составил 0.73 и 0.56 соответственно при температуре 663 К [63]. Zn-замещенный колюзит с общей формулой $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ характеризуется значением коэффициента термоэлектрической добротности равным 0.4 при температуре 700 К [64], что на 0.1 выше для незамещенного аналога согласно результатам, полученным в этой же работе. Максимальный коэффициент термоэлектрической добротности для Ni-содержащего колюзита $\text{Cu}_{24}\text{Ni}_x\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ составил 0.5 при температуре 690 К [65]. Наиболее высокие значения ZT для соединений рассматриваемого ряда наблюдаются для $\text{Cu}_{26}\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ и $\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ и составляют 0.6 и 0.8, соответственно, при 670 К [66].

2.2. Тетраэдриты как представители халькогенидов меди

Тетраэдриты, твердые растворы замещения по различным подрешеткам соединения с исходной формулой $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, изначально обнаруженные в виде природных минералов, а позднее полученные синтетически, являются в настоящее время наиболее широко изученными соединениями, относящимися к сложным халькогенидам меди, с перспективными термоэлектрическими и фотогальваническими свойствами. Интерес к данным соединениям обусловлен как с практической, так и с фундаментальной точки зрения. Так, тетраэдриты, проявляя высокоэффективные термоэлектрические свойства в среднетемпературном интервале, состоят из недорогих, малотоксичных и распространенных элементов, что делает их реальными претендентами на промышленное

использование в данной области. Одновременно с этим, разнообразие твердых растворов тетраэдрита с замещением в разных подрешетках, приводит к появлению различных электронных структур и электронных взаимодействий в системе, изучение которых представляет интерес с фундаментальной точки зрения.

2.2.1. Природный минерал тетраэдрит

Природный минерал тетраэдрит (рис. 5) является распространенной сульфосолю. Месторождения тетраэдрита обнаружены на территории Европы, Азии, Северной и Южной Америки. Общая формула может быть представлена как ${}^{\text{IV}}\text{M}(\text{I})_6{}^{\text{III}}\text{M}(\text{2})_6[{}^{\text{III}}\text{X}{}^{\text{IV}}\text{Y}_3]_4{}^{\text{VI}}\text{Z}$, где $\text{M}(\text{I}) = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Cd}$; $\text{M}(\text{2}) = \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{X} = \text{Sb}, \text{As}, \text{Bi}, \text{Te}$; Y и $\text{Z} = \text{S}, \text{Se}$; римские цифры соответствуют количеству атомов в первой координационной сфере. Стоит отметить, что состав природного тетраэдрита меняется в зависимости от места его образования, однако никогда не совпадает с незамещенным, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, получаемым лишь синтетически. В зависимости от состава различают разновидности природного тетраэдрита: фрейбергит (до 17% Ag), швацит (до 20% Hg), зандбергерит (до 7% Zn), ферротетраэдрит (4-5% Fe), фригидит (до 7% Ni) и др. В природе тетраэдрит образуется в виде кристаллов тетраэдрической формы, откуда и получил свое название.



Рисунок 5. Образец природного минерала тетраэдрита.

Первые предположения о составе и кристаллической структуре тетраэдритов были сделаны на основании экспериментальных данных, полученных для природных тетраэдритов. Изначально по результатам решения кристаллической структуры, тетраэдриту приписывали формулу Cu_3SbS_3 . Впервые состав, соответствующей формуле $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, что отвечает современным представлениям, был предложен Полингом и Нейманом в 1934 году [67]. Они же сделали и первые предположения о структуре, которые затем были подтверждены Вюншем в 1964 году [68]. В дальнейшем состав и структура незамещенного тетраэдрита были многократно подтверждены и уточнены как для монокристалла [69-71], так и для поликристаллического синтетического тетраэдрита [71-74]. Подробно состав и структура незамещенного синтетического тетраэдрита будут рассмотрены в следующем разделе.

Природный тетраэдрит характеризуется высокими значениями термоэлектрической добротности и может применяться как готовый термоэлектрический материал. Также имеются данные об изучении термоэлектрических свойств образцов, полученных в результате совместного помола в планетарной мельнице природного и синтетического тетраэдритов. Термоэлектрическая добротность таких образцов варьируется в широком диапазоне в зависимости от состава природного тетраэдрита и его количества в образце по отношению к синтетическому. Максимальное значение ZT для всех образцов наблюдается при наибольшей температуре проведения измерений (723 К) и составляет $0.2 \div 1.0$ [75]. Подобных результатов удастся также достичь и при совместном помоле природных тетраэдритов с элементарными компонентами синтетического тетраэдрита (Cu, Sb и S) [76]. Однако стоит отметить, что состав природного тетраэдрита не является постоянным, значит, невозпроизводимыми являются и его термоэлектрические свойства, и его промышленное использование в качестве термоэлектрического материала неэффективно.

2.2.2. Синтетические тетраэдриты

2.2.2.1. Методы синтеза

К настоящему моменту наиболее простым и эффективным способом получения тетраэдритов в поликристаллической форме является высокотемпературный ампульный метод синтеза. В качестве исходных реагентов для такого синтеза чаще всего используют простые вещества, однако известны методики получения тетраэдритов и из бинарных соединений, в качестве которых используют сульфиды меди, сурьмы и переходного металла. К настоящему времени предложены различные условия (температурный режим, количество и время отжига) получения тетраэдритов методом высокотемпературного ампульного синтеза [69, 77-79]. Наиболее распространенной является методика получения тетраэдритов, предполагающая две стадии отжига. Установлено, что фаза тетраэдрита образуется в ходе первой стадии синтеза, при этом вторая стадия необходима для дополнительной гомогенизации. Температура синтеза на первой стадии составляет $873 \div 973$ К, далее следует медленное охлаждение до более низкой ($\sim 723 \div 773$ К) или комнатной температуры. Общее время первой стадии варьируется от нескольких суток до нескольких недель. После первой стадии синтеза тетраэдритов для обеспечения наибольшей гомогенизации в ходе второй стадии используют различные методы: перетирание, перетирание с последующим холодным прессованием или компактированием методом искрового плазменного спекания. Температура второй стадии составляет $\sim 723 \div 773$ К. Время отжига на данной стадии варьируют от суток до нескольких недель. Однако, в ходе недавних исследований, показано, что увеличение времени отжига на второй стадии от одного дня до двух недель не оказывает влияния на фазовый состав образцов незамещенного тетраэдрита, а также их термоэлектрические свойства [79]. Стоит отметить, что температура плавления твердых растворов на основе тетраэдрита сильно зависит от содержания замещающего элемента, так для железо-замещенных тетраэдритов, разница в температуре плавления

составляет 50° на каждые 0.5 атомов железа на формульную единицу [80]. Данный факт свидетельствует о том, что подбор оптимальной температуры синтеза тетраэдритов зависит от состава твердых растворов. Таким образом, поиск наиболее эффективных условий, приводящих к получению однофазных или, содержащих минимальное количество примесных фаз, образцов за наименьшее время, остается актуальной задачей.

Помимо высокотемпературного ампульного синтеза, известна методика получения тетраэдритов с использованием механоактивации [81]. В качестве исходных реагентов при таком синтезе используют сульфиды меди, сурьмы и переходного металла. Время помола варьируют от 1 до 30 часов. Однако вне зависимости от времени помола, механосинтез не приводит к получению однофазных образцов тетраэдрита. Поэтому для достижения гомогенизации дополнительно используют отжиг в полностью идентичных второй стадии высокотемпературного ампульного синтеза условиях. Полученные таким образом цинк-замещенные тетраэдриты однофазны [81].

Тетраэдриты, полученные в форме поликристаллических образцов, а затем спрессованные методами холодного прессования или искрового плазменного спекания, главным образом, используют для измерения термоэлектрических свойств. Далее, полученные таким образом образцы, могут применяться в качестве термоэлектрических материалов. В настоящее время уже имеется пример промышленного использования тетраэдрита в качестве p-материала термоэлектрического модуля американской компанией Alphabet Energy. Модуль, состоящий из тетраэдрита в качестве p-материала и Mg_2Si в качестве n-материала, встраивается в выхлопную систему автомобилей и позволяет экономить от 3 до 6% топлива. Полученный модуль может эффективно использоваться в интервале температур $350 \div 600^\circ\text{C}$ [82]. Кроме того, с недавнего времени известно, что помимо высокоэффективных термоэлектрических свойств, тетраэдриты проявляют и фотогальванические свойства. Так, на основании модельных расчетов показано, что применение тонких пленок тетраэдритов, в частности $\text{Cu}_{10}\text{Zn}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$, в

качестве поглощающих слоев толщиной 250 нм, позволяет получать солнечные ячейки с КПД превосходящим 20 % [83]. Для применения в качестве фотогальванических материалов тетраэдриты синтезируют в виде низкоразмерных систем. Так, известна методика получения тонких пленок тетраэдрита методом электрохимического осаждения [84], а также наночастиц методами сольвотермального синтеза [85] и горячего впрыска [86].

Синтез монокристаллов тетраэдритов является трудной задачей, поэтому большинство экспериментов по определению структуры и свойств данных соединений осуществляются с использованием поликристаллических образцов. Инконгруэнтное плавление тетраэдритов наряду с большим числом фаз в системе Cu-M-Sb-S (M – переходный металл) не позволяет получать монокристаллы соединений из расплава. Сложность подбора реагента для перевода всех компонентов тетраэдритов в летучее состояние затрудняет получение монокристаллов методом химических транспортных реакций. В ряде случаев удается обнаружить монокристаллы тетраэдритов в поликристаллическом образце, полученном после первого отжига при использовании высокотемпературного ампульного метода синтеза [69, 78], иногда для получения кристаллов время отжига увеличивают до нескольких недель.

2.2.2.2. Незамещенный тетраэдрит: состав, кристаллическая и электронная структура, свойства

2.2.2.2.1. Фазовый состав

Общая формула незамещенного синтетического тетраэдрита согласно решению кристаллической структуры по данным рентгеновской дифракции, полученным как с монокристалла [69], так и с поликристаллического образца [68], – $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Однако стоит отметить, что истинный состав данного соединения до сих пор вызывает ряд вопросов. Установлено, что при синтезе фазы предполагаемого состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, помимо основной фазы, всегда образуются примесные фазы, количество, состав и общее содержание

которых меняется в зависимости от метода и условий синтеза. Так, чаще всего, в качестве дополнительных фаз образуются соединения составов Cu_3SbS_4 и CuSbS_2 [70, 77-78], также известно образование фазы $\text{Cu}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_2$ [73]. Наличие примесных фаз свидетельствует о возможном отклонении состава тетраэдрита от предполагаемого, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, или о существовании твердого раствора на основе данного соединения. Так, в работе [87] указано, что незамещенный тетраэдрит представляет собой не точечную фазу состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, а твердый раствор состава $\text{Cu}_{12+x}\text{Sb}_{4+y}\text{S}_{13}$, существующий в диапазоне $0 \leq x \leq 1.92$; $-0.02 \leq y \leq 0.27$. Кроме того, имеются сведения о существовании фаз точечного состава, содержащих избыточную медь, $\text{Cu}_{12.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{13.8}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [88]. Для структурного аналога незамещенного тетраэдрита, – тенантита, $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, также известна фаза с избыточным содержанием меди, $\text{Cu}_{12.5}\text{As}_4\text{S}_{13}$ [89]. Имеются и упоминания о соединении состава $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [89], выделяемого как точечная фаза со структурой, полностью аналогичной соединению $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Основной проблемой, касающейся фазового состава тетраэдрита, является отсутствие достоверных данных, подтверждающих тот или иной состав данного соединения как точечной фазы (фаз) или устанавливающих диапазон существования твердого раствора тетраэдрита. Так, приведенные в различных работах данные о позиции избыточной меди в структурах тетраэдрита или тенантита не совпадают между собой, что вызывает вопросы об их достоверности. К основным причинам, вызывающим трудности определения истинного состава тетраэдрита можно отнести его небольшие отклонения от $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, что затрудняет определение позиций, содержащих вакансии, на основании данных рентгеновской дифракции.

2.2.2.2.2. Кристаллическая структура

Решения кристаллической структуры синтетического незамещенного тетраэдрита как по данным рентгеновской дифракции, полученной с монокристалла [69], так и с поликристаллического образца [72] находятся в полном согласии друг с другом. Согласно имеющимся к настоящему

моменту данным тетраэдрит, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $I-43m$). В структуре присутствуют 5 независимых кристаллографических позиций: Cu(1) в $12d$, Cu(2) в $24g$, Sb(1) в $8c$, S(1) в $24g$ и S(2) в $2a$ (рис. 6). Атом Cu(1) находится в тетраэдрическом окружении атомов S(1). Позиция Cu(2) имеет заселенность 0.5, свидетельствуя о том, что атом Cu(2) выходит из плоскости своего треугольного окружения двумя атомами S(1) и одним атомом S(2). Атом Sb(1) находится в пирамидальном окружении атомов S(1) и неподеленной электронной пары, взаимодействующей с атомом Cu(2). Атом S(1) находится в тетраэдрическом окружении двух атомов Cu(1), одного атома Cu(2) и одного атома Sb(1), а атом S(2) – в октаэдрическом окружении атомов Cu(2). Число формульных единиц на элементарную ячейку равно 2. Параметр элементарной ячейки тетраэдрита, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, при комнатной температуре несколько различается согласно имеющимся литературным данным, и составляет приблизительно 10.329 Å.

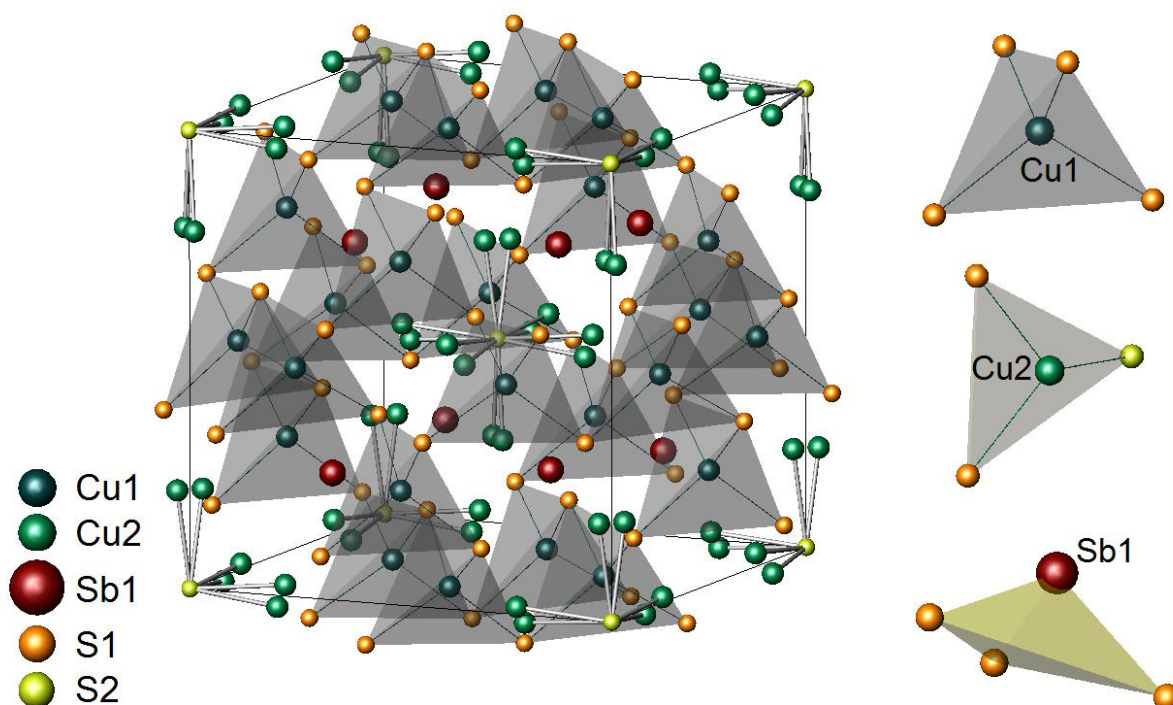


Рисунок 6. Структура незамещенного тетраэдрита $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Справа показаны координационные полиэдры для атомов Cu(1), Cu(2) и Sb(1).

Согласно данным высокотемпературной рентгеновской дифракции поликристаллического образца тетраэдрита, содержащего в своем составе примесные фазы состава Cu_3SbS_4 и $\text{Cu}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{S}_2$, основная фаза продолжает существовать до температуры 753 К [73]. Параметр элементарной ячейки тетраэдрита линейно растет с увеличением температуры, фазовые переходы во всей области высоких температур отсутствуют. При этом уже при температуре 683 К появляется значительное количество фазы состава CuSbS_2 , которое продолжает увеличиваться до температуры 743 К (рис. 7). А при температуре 733 К появляются значительные количества фазы состава Cu_3SbS_3 , массовая доля которой при температуре 763 К превышает 90 %. Таким образом, можно заключить, что фаза тетраэдрита, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, устойчива до температуры 683 К, а при дальнейшем нагревании разлагается с выделением фаз CuSbS_2 и Cu_3SbS_3 [73].

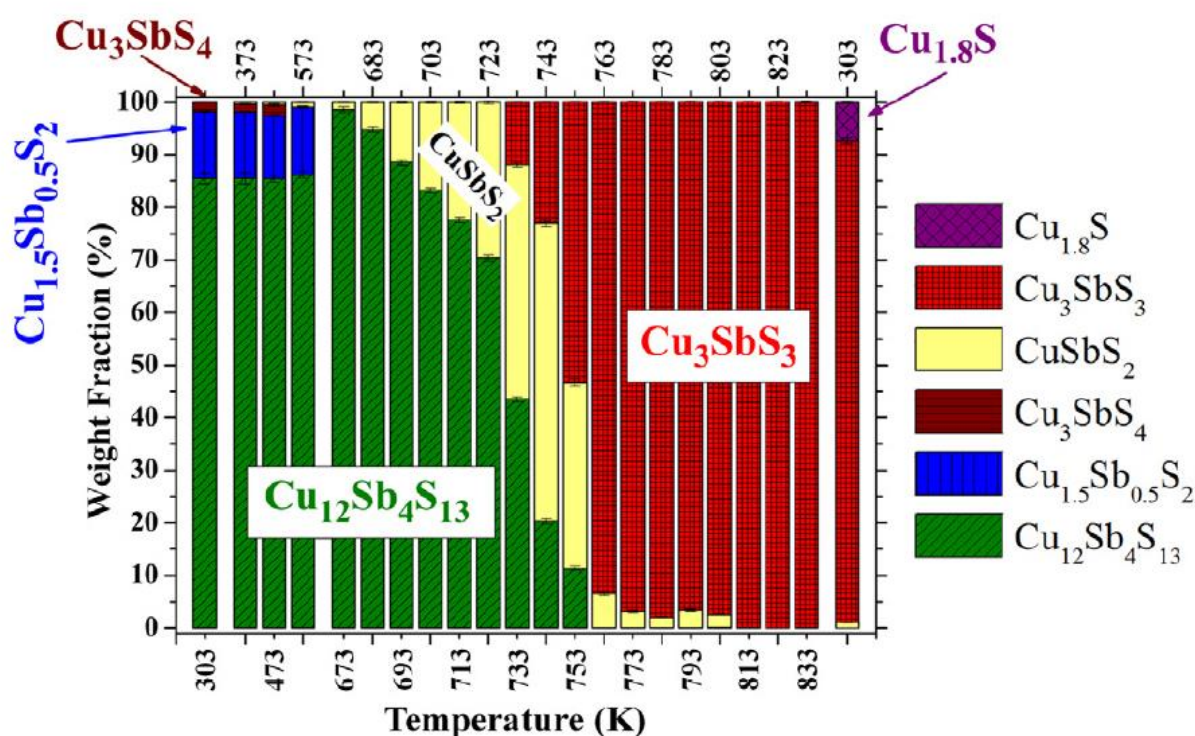


Рисунок 7. Изменение фазового состава образца незамещенного тетраэдрита согласно данным высокотемпературной рентгеновской дифракции [73].

Интерес к изучению структурных изменений $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в области низких температур был, главным образом, вызван обнаружением фазового

перехода при температуре около 90 К на температурной зависимости теплоемкости (рис. 8) [90]. Также при данной температуре наблюдается резкое уменьшение магнитной восприимчивости (рис. 9) и увеличение электрического сопротивления (рис. 10) [70, 90-91]. Последнее позволяет предположить, что при фазовом переходе происходит изменение металлического типа проводимости на полупроводниковый. Согласно данным [70] рентгеновской дифракции, как для монокристалла, так и для поликристаллического образца тетраэдрита, содержащего в качестве примесной фазы Cu_3SbS_4 , при температуре фазового перехода возникают дополнительные рефлексы и происходит расщепление основных пиков, что свидетельствует о структурных изменениях, сопровождающих фазовый переход. Показано, что при фазовом переходе происходит преобразование кубической объемно-центрированной ячейки в объемно-центрированную тетрагональную с параметрами $2a \cdot 2a \cdot 2c$. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные для температуры 75 К, составили $a = 10.3240(3) \text{ \AA}$ и $c = 10.2799(3) \text{ \AA}$. При этом стоит отметить, что данные полученные в работе [74] не согласуются с вышеизложенными данными. В работе [74] приведены данные низкотемпературной рентгеновской дифракции для поликристаллического образца незамещенного тетраэдрита, содержащего в качестве примесных фаз Cu_3SbS_4 и фазу тетраэдрита с избыточным содержанием меди предполагаемого состава $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. На рентгенограммах при температуре фазового перехода также происходит расщепление рефлексов основной фазы, свидетельствующее о структурных изменениях. При этом показано, что структурные изменения связаны с трансформацией кубической ячейки в тетрагональную с параметрами $\sqrt{2} a \cdot \sqrt{2} a \cdot 1c$. Параметры элементарной ячейки, рассчитанные для температуры 20 К, составили $a = 14.5941(5) \text{ \AA}$ и $c = 10.2746(4) \text{ \AA}$. Несоответствие полученных данных может быть связано как с различием по составу исходных образцов, так и с неверной интерпретацией данных, и требует дополнительного рассмотрения.

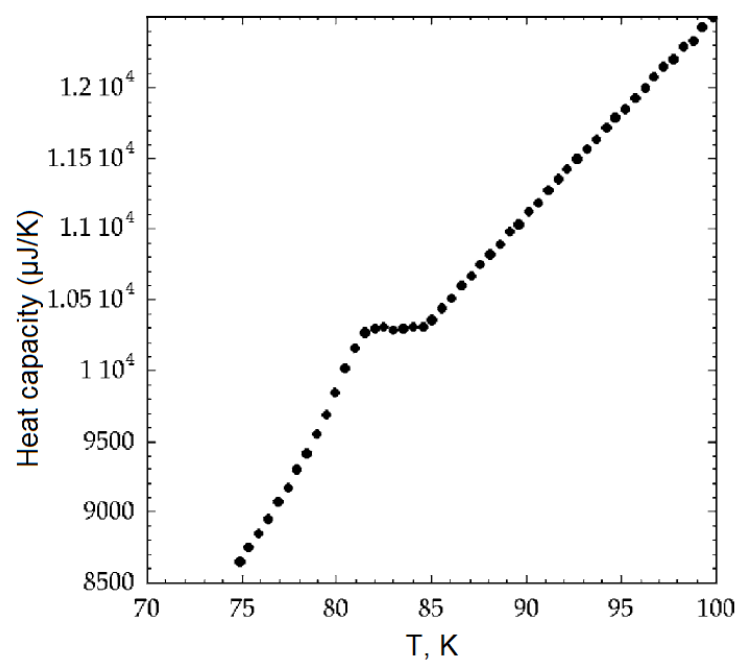


Рисунок 8. Температурная зависимость теплоемкости для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в области низких температур [90].

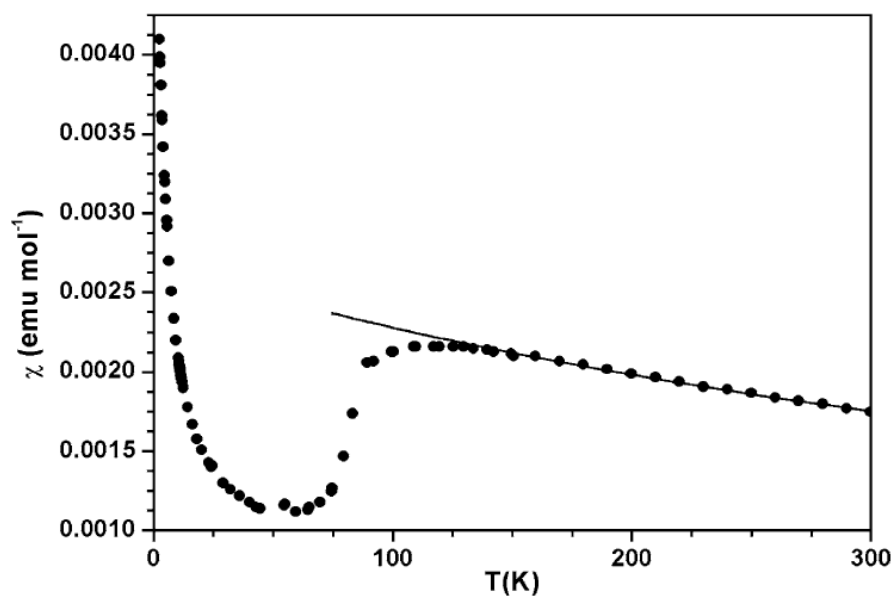


Рисунок 9. Температурная зависимость магнитной восприимчивости для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в области низких температур [90].

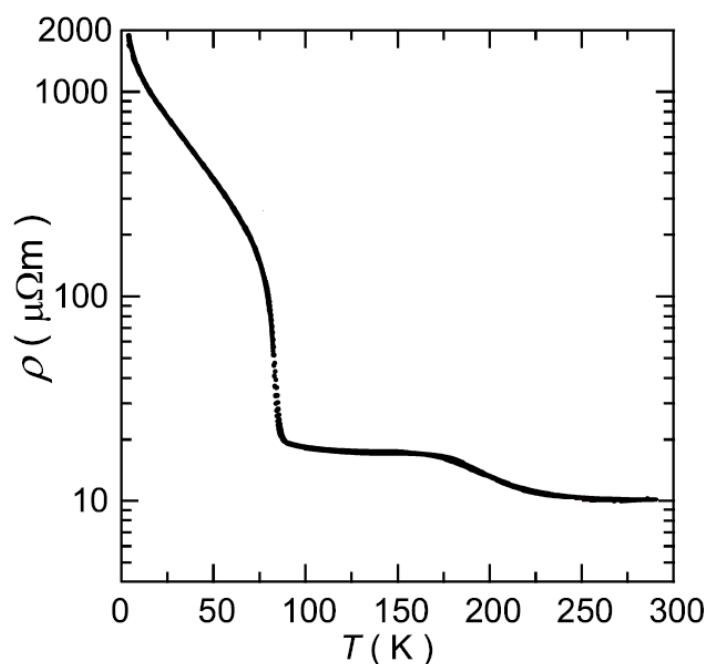


Рисунок 10. Температурная зависимость электрического сопротивления для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в области низких температур [70].

Стоит отметить, что при понижении температуры от комнатной до температуры вблизи фазового перехода никаких структурных и фазовых изменений не наблюдается, параметр элементарной ячейки уменьшается линейно [70, 74].

2.2.2.2.3. Электронная структура

Зонная структура незамещенного тетраэдрита рассчитана и охарактеризована в двух работах [91, 92]. Полное совпадение зон при состояниях с максимальным и минимальным спином (рис. 11), свидетельствует об отсутствии магнитного упорядочения в тетраэдрите. Величина запрещенной зоны согласно расчетам составляет $1.2 \div 1.4$ эВ [91, 92]. Уровень Ферми находится вблизи потолка валентной зоны и соответствует острому пику плотности состояний (рис. 11). Наличие двух дырок в валентной зоне обуславливает металлическое состояние незамещенного тетраэдрита при температуре выше фазового перехода. Допирование незамещенного тетраэдрита в ряде случаев позволяет изменять состояние валентной зоны, тем самым меняя металлическое поведение на

полупроводниковое или диэлектрическое. Подробно зонная структура замещенных тетраэдритов будет рассмотрена в разделе 2.2.2.3.

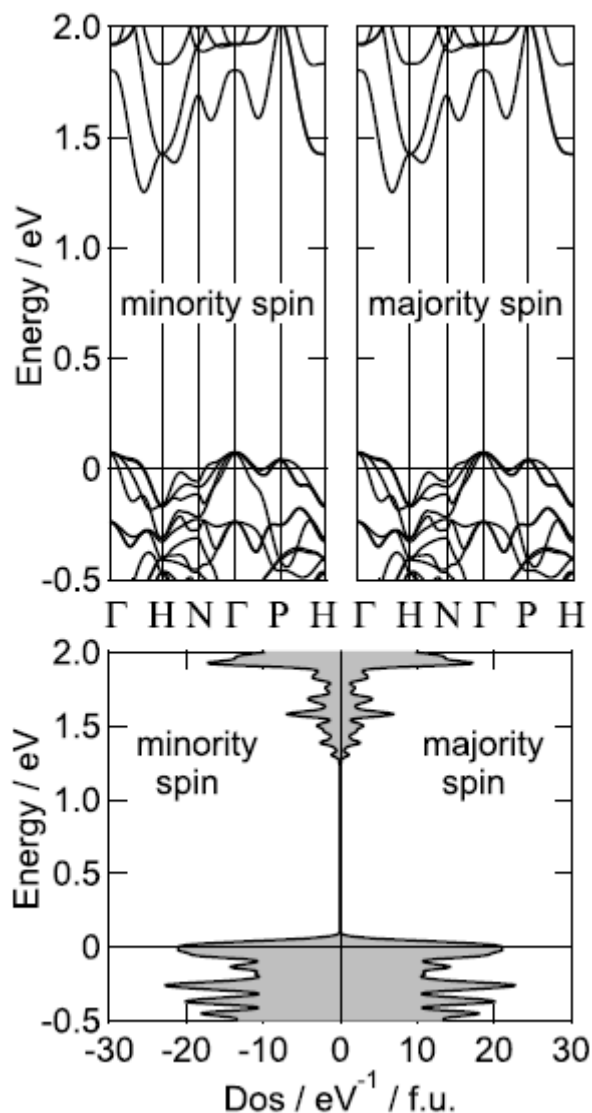


Рисунок 11. Зонная структура (сверху) и плотность состояний (снизу) незамещенного тетраэдрита $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [91].

2.2.2.2.4. Степени окисления элементов

Вопрос распределения степеней окисления в незамещенном тетраэдрите до сих пор остается до конца не выясненным. Главным образом, это относится к степени окисления меди в соединении. С формальной точки зрения, исходя из принципа электронейтральности, степени окисления в тетраэдрите должны распределяться следующим образом: $\text{Cu}_{10}^{+1}\text{Cu}_2^{2+}\text{Sb}_4^{3+}\text{S}_{13}^{2-}$. Такое распределение степеней окисления меди

подтверждено в ряде работ на основании данных, полученных с использованием различных методов исследования. Так, в работе [90] указанные данные подтверждаются методом ЭПР. Кроме того, показано, что медь в степени окисления +2 не локализована, а статистически распределена по позиции Cu(1), находящейся в тетраэдрическом окружении. Такие данные, в целом, подтверждают предположение о прыжковой проводимости в тетраэдрите, связанной с переносом электрона между Cu^{+1} и Cu^{+2} . Наличие меди как в степени окисления +1, так и +2 также было подтверждено комбинацией методов рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) и рентгеноспектрального микроанализа (EPMA) [93]. Однако, по результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) с использованием синхротронного излучения разница в энергии связывания атомов серы с медью, находящейся в двух различных кристаллографических позициях, обнаружена не была, из чего был сделан вывод об одинаковой степени окисления меди в обеих позициях [94]. Возможно, полученный результат может быть связан с малым количеством статистически распределенной по позиции меди в степени окисления +2.

2.2.2.2.5. Магнитные и термоэлектрические свойства

Температурные зависимости магнитной восприимчивости для незамещенного тетраэдрита получены и проанализированы в двух работах [90, 91]. Резкое уменьшение магнитной восприимчивости при температуре ниже 100 К связано с фазовым переходом в тетраэдрите. При этом магнитное упорядочение, наблюдающееся ниже температуры фазового перехода, не соответствует какому-либо из известных, и на данный момент не имеет объяснения. Магнитное поведение тетраэдрита при температурах выше фазового перехода также носит дискуссионный характер. Наличие парамагнитных центров Cu^{2+} может свидетельствовать о парамагнетизме Кюри-Вейсса [90], однако, принимая во внимание разупорядоченность Cu^{2+} по позициям, а, значит, отсутствие его локализации, магнитное поведение может соответствовать и Паули-парамагнетизму [91]. Стоит отметить

отсутствие полевой зависимости магнитной восприимчивости для незамещенного тетраэдрита.

Термоэлектрические свойства незамещенного тетраэдрита, а именно электропроводность, теплопроводность и коэффициент Зеебека, изучены и проанализированы в области температур от комнатной до 700 К в ряде работ [13, 14, 71, 77, 78]. На основании полученных данных рассчитан коэффициент термоэлектрической добротности ZT . Температурные зависимости термоэлектрических свойств, приведенные в разных работах (рис. 12), в целом, согласуются между собой, некоторые расхождения могут быть связаны с наличием примесей различного состава, а также различием в плотности образцов тетраэдрита, на которых были проведены измерения.

Электрическое сопротивление тетраэдрита лишь немного увеличивается с повышением температуры, не превышая $3 \cdot 10^{-3}$ Ом·см (рис. 12а), что является хорошим значением для достижения высоких значений термоэлектрической добротности. Положительное значение коэффициента Зеебека во всем температурном интервале свидетельствует о том, что основным носителем заряда являются дырки. Коэффициент Зеебека незначительно увеличивается с увеличением температуры (рис. 12б). Теплопроводность также несколько увеличивается с увеличением температуры, ее значения находятся в диапазоне $1.0 \div 1.6$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ (рис. 12в). Небольшое увеличение теплопроводности, главным образом, связано с увеличением ее электронной составляющей, напрямую связанной с электропроводностью по закону Видемана-Франца. Так, $\kappa_e = L_0 \sigma T$, где κ_e – электронная теплопроводность, L_0 – идеальное число Лоренца, равное $2.45 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻², σ – электропроводность, T – абсолютная температура. При этом решеточная теплопроводность, напротив, уменьшается с увеличением температуры и достигает минимального значения порядка 0.4 Вт·м⁻¹·К⁻¹. Низкие значения решеточной теплопроводности тетраэдрита связаны со сложной кристаллической структурой соединения, присутствием меди в двух различных кристаллографических позициях, наличием высоких

значений параметров атомного смещения атомов меди Cu(2), а также взаимодействием атомов Cu(2) с неподеленной электронной парой сурьмы, что в совокупности приводит к увеличению фононного рассеяния. Наибольшие рассчитанные значения коэффициента термоэлектрической добротности, ZT , в области высоких температур составляют 0.56 [13] и 0.76 [78] при температурах 673 и 623 К соответственно (рис. 12).

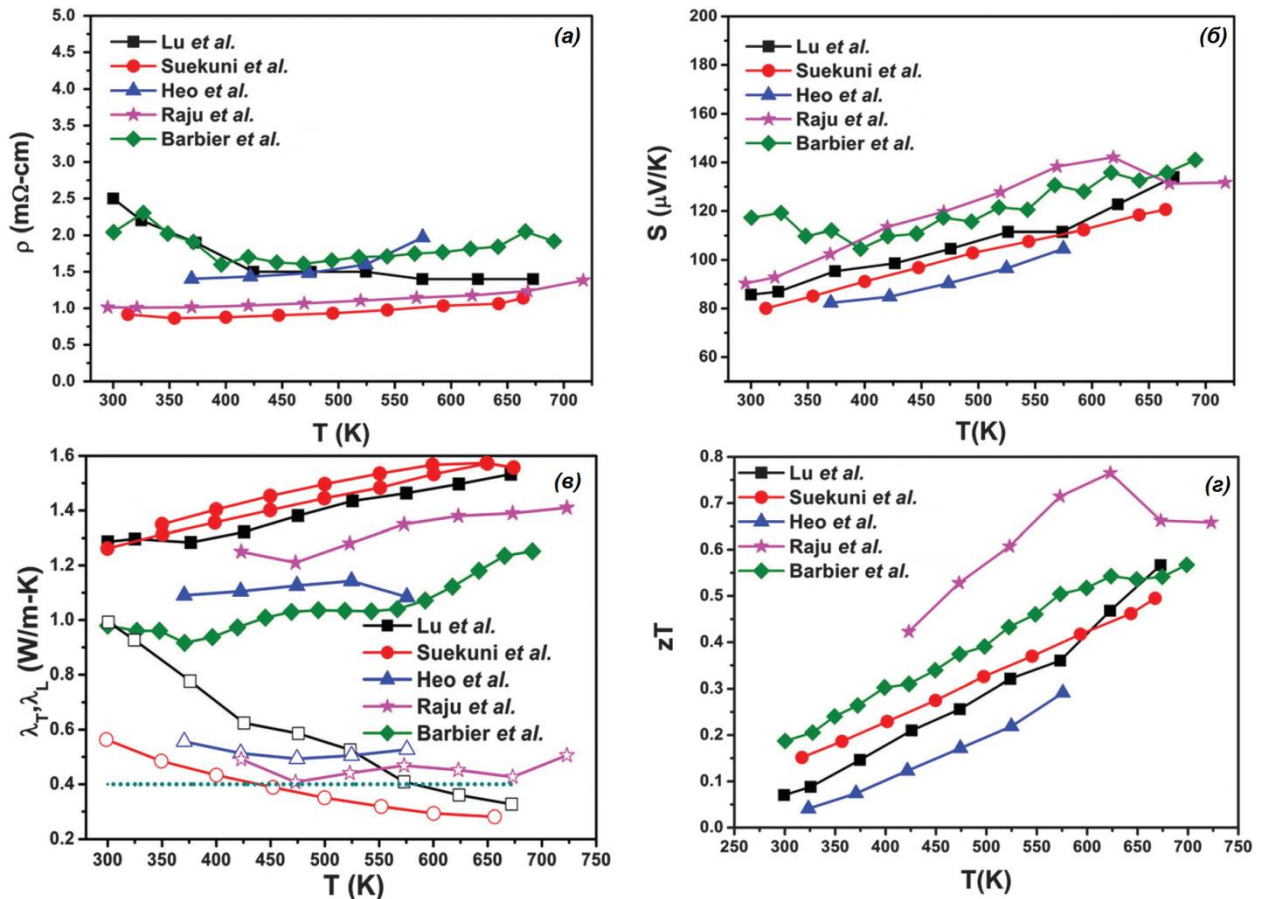


Рисунок 12. Температурные зависимости электрического сопротивления (а), коэффициента Зеебека (б), полной (закрашенные символы) и решеточной (открытые символы) теплопроводности (в), коэффициента термоэлектрической добротности (г) для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [71].

Данные о теплопроводности и коэффициенте Зеебека тетраэдрита в области низких температур отсутствуют. Электрическое сопротивление резко увеличивается при достижении температуры фазового перехода, что свидетельствует об изменении металлического поведения на полупроводниковое [91].

2.2.2.3. Замещенные тетраэдриты: состав, кристаллическая структура, свойства

2.2.2.3.1. Замещение в подрешетке меди

Твердые растворы тетраэдрита с замещением в подрешетке меди являются наиболее изученными к настоящему моменту. Для удобства дальнейшего рассмотрения указанные соединения могут быть разделены на три группы: с замещением меди на серебро (Ag^+), на двухвалентные катионы (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}), а также на железо, находящееся в твердых растворах тетраэдрита как в степени окисления +3, так и в степени окисления +2.

Твердые растворы тетраэдрита, содержащие серебро в подрешетке меди, образуются в природе и получены синтетически. Установлено, что серебро, находясь в степени окисления +1, замещает медь $\text{Cu}(2)$, находящуюся в треугольном окружении [95, 96]. Теоретически, предел такого замещения составляет 6 атомов на формульную единицу, однако получены твердые растворы, содержащие 6.5 и 7 атомов серебра [97], при этом часть меди в указанных соединениях замещена на железо или кадмий. Превышение теоретического предела замещения может свидетельствовать о частичном вхождении серебра в позицию $\text{Cu}(1)$, находящуюся в тетраэдрическом окружении, однако экспериментальное подтверждение указанному факту отсутствует. Стоит также отметить отсутствие литературных данных о магнитных, транспортных и термоэлектрических свойствах тетраэдритов, содержащих серебро.

Получаемые образцы твердых растворов состава $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.5 \div 1.5$), где $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , практически всегда однофазны, что подтверждается в ряде работ методами локального рентгеноспектрального анализа и рентгенофазового анализа [13, 14, 71, 73, 77, 78, 98, 99]. При синтезе образцов с $x \leq 0.5$ и $x > 1.5$ наиболее часто, в сравнении с остальным концентрационным диапазоном, наблюдается небольшое содержание (до 5 масс. %) примесных фаз состава Cu_3SbS_4 и

CuSbS_2 . Несмотря на небольшое содержание примесей в некоторых образцах, а, значит, и различие реального и номинального составов, стоит обратить внимание на линейное увеличение параметра кубической элементарной ячейки от содержания атомов замещающего элемента в соответствии с законом Вегарда для соединений всех рассматриваемых переходных металлов. Предел замещения меди на двухвалентные катионы переходных металлов (М) в твердых растворах состава $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ составляет два атома на формульную единицу, что соответствует количеству меди в степени окисления +2. Кристаллографическая позиция катионов Cd^{2+} установлена на основании уточнения структуры с использованием данных рентгеновской дифракции поликристаллических образцов [99], а катионов Mn^{2+} – на основании рентгеновской дифракции монокристалла [78]. Так, в обоих указанных случаях, двухвалентные катионы занимают позицию меди, находящуюся в тетраэдрическом окружении атомов серы, то есть позицию Cu(1). При уточнении структуры тетраэдритов, содержащих катионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} , указанные катионы помещали в позицию Cu(1), как наиболее вероятную. Тетраэдрическое окружение является наиболее характерным и с теоретической точки зрения, в сравнении с тригональным, для рассматриваемых катионов.

Стоит отметить, что описанный для незамещенного тетраэдрита низкотемпературный фазовый переход отсутствует для твердых растворов на его основе [91].

Электронная структура замещенных тетраэдритов состава $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ различна, что обусловлено разными электронными конфигурациями замещающих атомов. Кроме того, практически для всех рассматриваемых соединений имеется различие в электронной структуре в зависимости от спинового состояния, что позволяет определить реально реализуемые состояния в замещенных тетраэдритах [91]. Графики плотности состояний для твердых растворов состава $\text{Cu}_{11}\text{M}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) представлены на рисунке 13. Электронная структура железозамещенного

тетраэдрита будет рассмотрена ниже. Для Mn-замещенного тетраэдрита плотность состояний 3d-орбиталей марганца находится в зоне проводимости в случае низкоспинового состояния, и в валентной зоне в случае высокоспинового, что свидетельствует о высокоспиновом состоянии Mn^{2+} ($3d^5$) в тетраэдрите. Аналогично, исходя из плотностей состояний для Co- и Ni-замещенных тетраэдритов, можно сделать вывод о том, что замещающие атомы находятся в соединениях в форме Co^{2+} и Ni^{2+} в высокоспиновых состояниях. Совпадение плотности состояний для высокоспинового и низкоспинового состояний Zn в замещенном тетраэдрите свидетельствует о завершенной конфигурации $3d^{10}$, соответствующей Zn^{2+} . В цинк-замещенном тетраэдрите валентная зона полностью заселена. Примесный уровень, соответствующий 3d-орбиталям цинка находится на 7эВ ниже уровня Ферми. Стоит отметить, что для Cd-замещенного тетраэдрита нет данных о расчете зонной структуры.

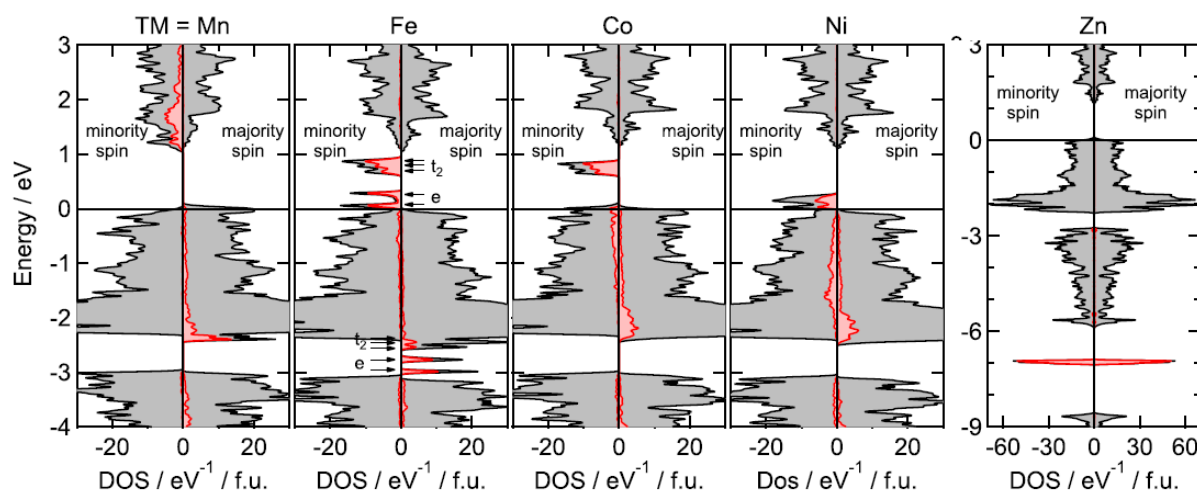


Рисунок 13. Плотность состояний для замещенных тетраэдритов состава $Cu_{11}M_xSb_4S_{13}$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) в зависимости от спинового состояния [91].

Твердые растворы ряда $Cu_{12-x}M_xSb_4S_{13}$ ($M = Mn, Ni$) являются парамагнетиками Кюри-Вейса согласно температурным зависимостям магнитной восприимчивости и характеризуются различными величинами магнитных моментов в зависимости от типа замещающего атома и его содержания [78, 91].

Термоэлектрические свойства соединений состава $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$; $x = 0.1 \div 2.0$) достаточно разнообразны ввиду наличия различных типов замещающих атомов и их содержания, однако могут быть выделены некоторые общие тенденции изменения свойств соединений в зависимости от проводимого замещения. Так, для всех рассматриваемых замещенных тетраэдритов электропроводность ниже по сравнению с незамещенным, что обусловлено особенностями зонной структуры, приводящими к полупроводниковому поведению указанных соединений. Коэффициент Зеебека для замещенных тетраэдритов, напротив, выше, по сравнению с незамещенным. Его положительные значения свидетельствуют о проводимости p-типа. Теплопроводность замещенных тетраэдритов ниже в сравнении с незамещенным, как за счет снижения электронной составляющей, прямо пропорционально связанной с электропроводностью, так и за счет фононной составляющей, уменьшающейся ввиду дополнительно вносимой разупорядоченности в систему при замещении. Таким образом, максимальные значения коэффициента термоэлектрической добротности ZT для замещенных тетраэдритов составили: $ZT_{\text{max}} = 1.13$ при 575 К для $\text{Cu}_{11}\text{Mn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [14], $ZT_{\text{max}} = 0.98$ при 673 К для $\text{Cu}_{11.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [98], $ZT_{\text{max}} = 0.8$ при 700 К для $\text{Cu}_{10.4}\text{Ni}_{1.6}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [73], $ZT_{\text{max}} = 1.0$ при 720 К для $\text{Cu}_{11}\text{Zn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [13], $ZT_{\text{max}} = 0.9$ при 623 К для $\text{Cu}_{11.25}\text{Cd}_{0.75}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [99].

К настоящему моменту получены Fe-замещенные тетраэдриты состава $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.1 \div 2.0$). На основании данных рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения [100] и нейтронной дифракции [101] установлено, что железо входит в позицию меди $\text{Cu}(1)$, находящейся в тетраэдрическом окружении. Основное отличие Fe-замещенных тетраэдритов связано с различной степенью окисления железа в зависимости от его содержания. Согласно представленным в литературе данным на основании данных Мессбауэровской спектроскопии при комнатной температуре до содержания железа $x = 1.0$, оно присутствует

только в степени окисления +3, при дальнейшем увеличении концентрации железа, оно находится преимущественно в степени окисления +2 [102]. Расчет плотности состояния для $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [91] также подтверждает, что при указанной степени замещения железо находится в высокоспиновом состоянии в степени окисления +3.

Данные о магнитных свойствах Fe-замещенных тетраэдритов в литературе отсутствуют. Температурные зависимости электропроводности, теплопроводности и коэффициента Зеебека схожи с зависимостями, полученными для других тетраэдритов с замещениями в подрешетке меди. Максимальное значение коэффициента термоэлектрической добротности $ZT_{\text{max}} = 0.95$ при 720 К для $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [13].

2.2.2.3.2. Замещение в подрешетках сурьмы и серы

Помимо тетраэдритов с замещением в подрешетке меди, получены и исследованы также тетраэдриты с замещением в подрешетках сурьмы и серы. Как было отмечено выше, образцы природного тетраэдрита могут содержать в позиции сурьмы также атомы висмута, мышьяка и теллура. Тетраэдриты со всеми указанными замещениями были также получены синтетически.

К настоящему моменту сведения о получении тетраэдритов с замещением сурьмы на висмут представлены только в одной работе [103]. Согласно полученным данным рентгеновской дифракции, висмут-содержащие тетраэдриты номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Bi}_x\text{S}_{13}$ ($x = 0.2 \div 0.8$), полученные методом высокотемпературного ампульного синтеза, содержат в своем составе примесные фазы: Cu_3SbS_4 и Cu_3SbS_3 . Наличие примесных фаз свидетельствует об отклонении реального состава от номинального, что подтверждается результатами элементного анализа, приведенными в работе, но также может говорить и об отклонении незамещенного тетраэдрита от состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Показано, что висмут замещает сурьму, занимающую единственную позицию в структуре тетраэдрита, и находится в степени окисления +3.

Наилучшие термоэлектрические свойства наблюдаются для соединений ряда с наименьшим содержанием висмута ($x = 0.2 \div 0.4$ по номинальному составу), что, главным образом, связано с наименьшим количеством и содержанием примесных фаз в образцах. Так, наибольшее значение термоэлектрической добротности в данной системе соответствует фазе состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{3.8}\text{Bi}_{0.2}\text{S}_{13}$ и составляет $ZT = 0.84$ при температуре 673 К (рис. 14). Таким образом, стоит отметить, что термоэлектрическая добротность висмут-содержащих тетраэдритов, в целом ниже, и лишь в некоторых случаях сравнима со значениями таковой для тетраэдритов с замещением в подрешетке меди.

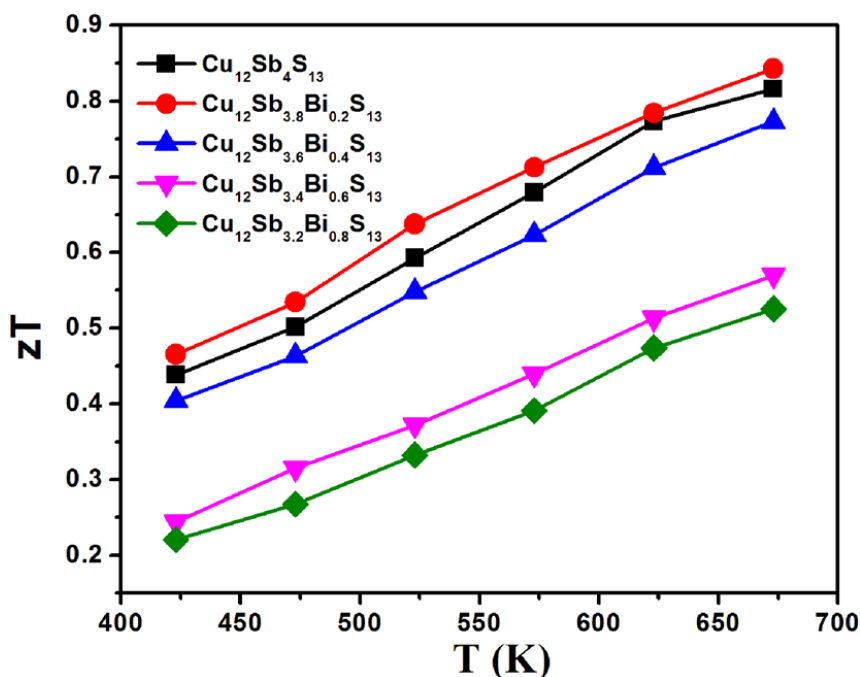


Рисунок 14. Температурная зависимость коэффициента термоэлектрической добротности для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Bi}_x\text{S}_{13}$ [103].

При замещении в тетраэдрите сурьмы на мышьяк образуется непрерывный твердый раствор с крайним членом ряда состава $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$, называемым тенантитом [104]. Тенантит, а также твердый раствор состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{As}_x\text{S}_{13}$, получены синтетически и широко исследованы. Кроме того, синтезированы и изучены тенантиты, содержащие избыточную по отношению к 12 атомам на формульную единицу медь, что было упомянуто выше, а также твердые растворы тенантита с замещением в подрешетке меди

[104]. Среди всех замещенных тенантитов наиболее изученными являются железосодержащие соединения. Как и в случае железосодержащих тетраэдритов, в состав данных соединений входят катионы железа как в степени окисления +2, так и в степени окисления +3, а их концентрация зависит от общего содержания железа в образце [104]. Несмотря на высокие значения термоэлектрической добротности, тенантит и твердые растворы на его основе не являются перспективными с точки зрения промышленного применения ввиду токсичности мышьяка.

Тетраэдриты, содержащие теллур в позиции сурьмы, также получены синтетически. В сравнении с изоэлектронными замещениями сурьмы на висмут и мышьяк, гетеровалентное замещение сурьмы на теллур является интересным для изучения с фундаментальной точки зрения ввиду изменения электронной структуры тетраэдрита. Предел замещения сурьмы на теллур в твердом растворе $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Te}_x\text{S}_{13}$ составляет два атома на формульную единицу, дальнейшее увеличение содержание теллура приводит к образованию соединения $\text{Cu}_{10}\text{Te}_4\text{S}_{13}$, называемого гольдфедитом [105]. Стоит отметить, что однофазные, согласно данным рентгеновской дифракции, поликристаллические образцы состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Te}_x\text{S}_{13}$ ($x = 0.1 \div 1.5$) характеризуются более высокими значениями ZT (рис. 15) в сравнении с незамещенным тетраэдритом.

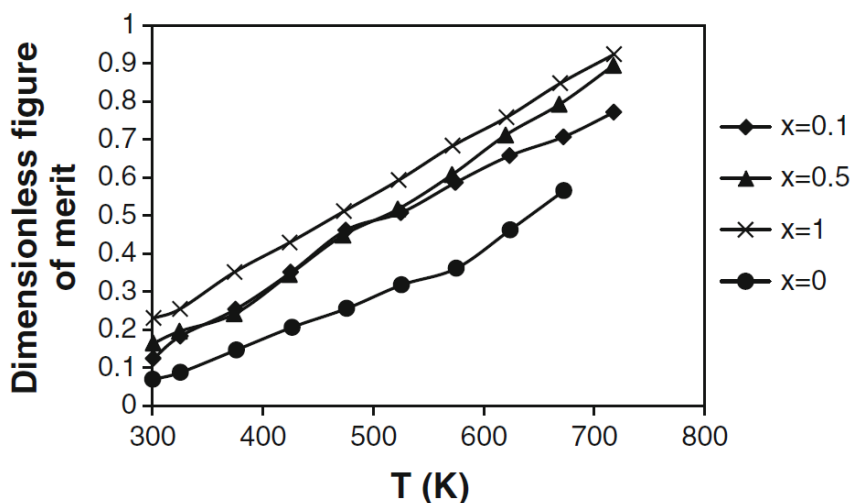


Рисунок 15. Температурная зависимость коэффициента термоэлектрической добротности для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Te}_x\text{S}_{13}$ [105].

Максимальное значение термоэлектрической добротности наблюдается для образца $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_3\text{TeS}_{13}$ и составляет 0.92 при температуре 723 К [105]. Наличие избыточного электрона у теллура в сравнении с сурьмой приводит к смещению уровня Ферми к потолку валентной зоны, приводя к увеличению коэффициента Зеебека, но, вместе с тем, и к уменьшению электропроводности, в совокупности обуславливая отмеченное повышение коэффициента термоэлектрической добротности.

Единственным примером тетраэдритов с замещением в подрешетке серы, как среди встречающихся в природе, так и среди полученных синтетически, являются селенсодержащие тетраэдриты. На основании квантово-химических расчетов было предсказано существование соединения $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{Se}_{13}$, изоструктурного тетраэдриту, устойчивого при высоких температурах и проявляющего высокоэффективные термоэлектрические свойства согласно расчетам зонной структуры и фононного спектра [106]. Однако к настоящему моменту сведения об экспериментальном получении соединения указанного состава отсутствуют. Предел замещения серы на селен в синтетически полученном твердом растворе $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ составляет три атома на формульную единицу. При этом образец, содержащий в своем составе три атома селена на формульную единицу, не является однофазным и имеет в своем составе примесь, в состав которой входит селен [107]. Кроме того, стоит отметить, что на основании данных рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения было обнаружено фазовое расслоение селенсодержащих твердых растворов на фазу незамещенного тетраэдрита, в количестве, не превышающем 10 масс.%, и тетраэдрита, содержащего селен [107]. Селен занимает строго одну кристаллографическую позицию серы (24g), находящуюся в тетраэдрическом окружении трех атомов меди и одного атома сурьмы, что подтверждено уточнением структуры соединений методом Ритвельда на основании данных рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения. Отличительной особенностью селенсодержащих тетраэдритов является более

высокая электропроводность в сравнении с незамещенным тетраэдритом при сохранении величины коэффициента Зеебека (рис. 16). Именно такая комбинация свойств и приводит к более высоким значениям коэффициента термоэлектрической добротности у соединений данного ряда. При этом стоит отметить и теоретически предсказанное уменьшение решеточной теплопроводности с увеличением содержания селена, ввиду увеличения фоновонного рассеяния. Однако общая теплопроводность селен-замещенных тетраэдритов немного превышает значения, наблюдаемые для незамещенного тетраэдрита, так как электронный вклад в теплопроводность замещенных соединений увеличивается за счет увеличения электропроводности практически пропорционально уменьшению фоновонного вклада. Максимальное значение коэффициента термоэлектрической добротности получено для соединения номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12}\text{Se}_1$ и составляет 0.86 при температуре 720 K [107].

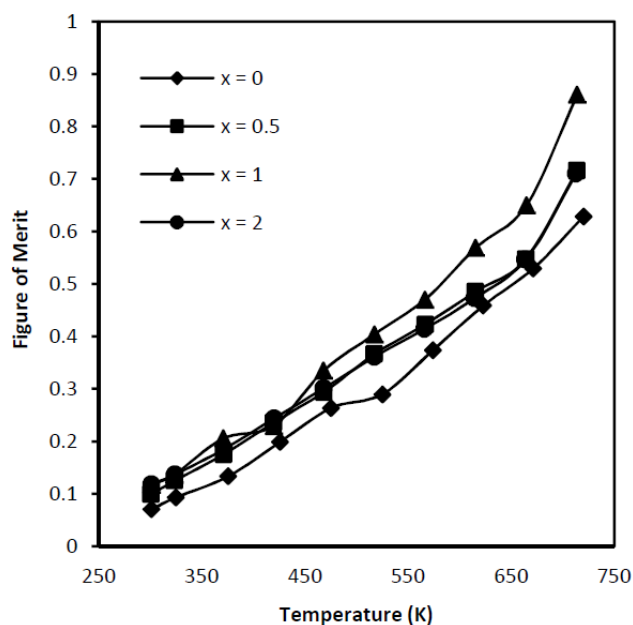


Рисунок 16. Температурная зависимость коэффициента термоэлектрической добротности для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ [107].

2.3. Постановка задачи

На основании обзора литературы можно заключить, что незамещенный тетраэдрит, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, а также твердые растворы замещения на его основе, в

значительной степени исследованы и изучены к настоящему времени. Установлено, что в ряде случаев твердые растворы на основе тетраэдрита обладают высокоэффективными термоэлектрическими свойствами, сравнимыми с таковыми для промышленно применяемых в настоящее время соединений или превышающими их по эффективности. Кроме того, высокие значения термоэлектрической добротности, простая методика синтеза, в большинстве случаев отсутствие токсичных и дорогих элементов в составе, выделяют тетраэдриты не только среди халькогенидов меди, но и среди других групп соединений, обладающих высокоэффективными термоэлектрическими свойствами. Таким образом, твердые растворы тетраэдритов могут стать широко применяемыми p-материалами в среднетемпературном диапазоне.

Термоэлектрические свойства тетраэдритов зависят от их состава, кристаллической и электронной структуры. Таким образом, изучение закономерностей состав-структура-свойство для твердых растворов тетраэдрита позволит получать соединения с заданными свойствами. Для некоторых твердых растворов тетраэдрита указанные закономерности изучены полностью или частично, что было показано в литературном обзоре. Однако существует ряд ключевых вопросов, касающихся состава, структуры или свойств тетраэдритов, требующих дополнительного изучения.

Среди таких вопросов основными являются проблема истинного состава незамещенного тетраэдрита, а также природа низкотемпературного фазового перехода данного соединения и его влияние на термоэлектрические свойства. Указанные вопросы не имеют однозначного ответа в литературе. Таким образом, задачами данной работы является поиск истинного состава незамещенного тетраэдрита, изучение структурных изменений, сопровождающих низкотемпературный фазовый переход, методом рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения. Кроме того, актуальной задачей является изучение влияния изменения

структуры тетраэдрита при фазовом переходе на термоэлектрические свойства.

Интерес к изучению Fe-замещенных тетраэдритов, обладающих одними из наиболее высокоэффективных термоэлектрических свойств среди всех замещенных аналогов, главным образом, вызван уникальной особенностью валентного состояния железа, т.е. наличием его в двух степенях окисления в зависимости от содержания. Указанная особенность в сочетании с возможностью изучения локального окружения ионов железа методом Мессбауэровской спектроскопии позволяет использовать Fe-замещенные тетраэдриты в качестве модельного твердого раствора для установления локальных причин возникновения эффективного транспорта носителей заряда в тетраэдритах различного состава. Таким образом, основной задачей по отношению к данной системе является подробное изучение валентного состояния и локального окружения железа, а также установление локальных особенностей транспорта носителей заряда и возможных электронных корреляций с привлечением метода Мессбауэровской спектроскопии.

Также актуальной задачей является поиск и изучение новых твердых растворов на основе тетраэдрита. В данной работе планируется установить возможность получения Sn-содержащих тетраэдритов. Олово выбрано в качестве замещающего атома, так как теоретически его вхождение в структуру тетраэдрита возможно ввиду близости радиусов ионов олова, меди и сурьмы. Таким образом, предполагается два возможных варианта замещения с получением твердых растворов составов $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Sn}_x\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. При получении тетраэдритов $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Sn}_x\text{S}_{13}$ наиболее вероятно будет происходить гетеровалентное замещение Sb^{3+} на Sn^{2+} , так как треугольно-пирамидальная координация, в которой находится сурьма в структуре тетраэдрита, является нехарактерной для Sn^{4+} . При замещении меди на олово, т. е. образовании твердого раствора $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, наиболее вероятным является случай гетеровалентного замещения меди в позиции

Cu(1) (тетраэдрическая координация) на Sn^{4+} . Треугольная координация, соответствующая позиции Cu(2) нехарактерна как для Sn^{+2} , так и для Sn^{+4} . При этом расстояние Cu(1)-S(1) в незамещенном тетраэдрите (2.34 Å) близко расстоянию Sn-S (2.42 Å) в соединении Cu_4SnS_4 , в котором олово также находится в тетраэдрической координации, что позволяет предположить степень окисления олова +4. Таким образом, как в случае получения твердого раствора $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Sn}_x\text{S}_{13}$, так и в случае $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, замещение наиболее вероятно будет гетеровалентным, что предположительно окажет дополнительное влияние на эффективность транспорта носителей заряда. Ввиду вышеизложенного, задачей данной части работы является установление возможности получения Sn-содержащих тетраэдритов, определение характера распределения атомов олова по позициям кристаллической структуры, а также его валентного состояния.

3. Экспериментальная часть

Исходные реагенты

Синтез соединений проводили из простых веществ. В качестве исходных реагентов для синтеза использовали оксид меди(II) (порошок, о.с.ч.), сурьму (куски, о.с.ч.), серу (порошок, о.с.ч.), металлическое железо (порошок, о.с.ч.), металлическое олово (порошок, о.с.ч.).

Оксид меди(II) восстанавливали до металлической меди в токе водорода.

Синтез образцов для исследования методом Мессбауровской спектроскопии проводили с использованием обогащенных изотопов железа ^{57}Fe и олова ^{119}Sn для увеличения скорости накопления сигнала.

Чистоту исходных реагентов проверяли с помощью стандартного рентгенофазового анализа.

Метод синтеза

В работе были синтезированы следующие образцы: незамещенный тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, тетраэдриты нестехиометрического состава с избытком/недостатком по меди/сурьме/сере, железозамещенные тетраэдриты $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.5 \div 2.0$), оловозамещенные тетраэдриты $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Sn}_x\text{S}_{13}$ ($x = 0.5 \div 1.5$) и $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.25 \div 2.0$).

Все перечисленные образцы синтезировали с использованием стандартной ампульной методики. Синтез проводили в две стадии [77].

Исходные реагенты взвешивали в стехиометрических количествах на аналитических весах (погрешность взвешивания $d = 0.1$ мг) и помещали в кварцевую ампулу, которую затем вакуумировали до остаточного давления $\sim 10^{-2}$ торр, запаивали и отжигали в программируемой электропечи. На первой стадии отжиг проводили в следующем режиме: образцы в течение часа нагревали до температуры 973 К и выдерживали 3 часа, далее медленно в течение 30 часов охлаждали до 823 К, после чего охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи.

По окончании первой стадии полученные образцы тщательно перетирали и прессовали в таблетки при комнатной температуре и давлении $80 \div 100$ бар для достижения максимальной степени гомогенизации в ходе последующего отжига. Полученные таблетки помещали в кварцевые ампулы, вакуумировали, запаивали и отжигали в программируемой электропечи. Отжиг проводили в следующем режиме: образцы нагревали до температуры 773 К в течение 3 часов и выдерживали 25 часов, после чего охлаждали в режиме выключенной печи. Полученные образцы тщательно перетирали и готовили для дальнейших измерений. При необходимости для достижения дополнительной гомогенизации проводили дополнительный третий отжиг, режим которого полностью соответствовал второму отжигу.

В зависимости от планируемых дальнейших измерений, исходную массу навески образца варьировали от 0.2 до 1.0 г. Синтез всех образцов повторяли не менее трех раз в одних и тех же условиях для проверки воспроизводимости эксперимента.

Монокристаллы железозамещенного тетраэдрита были отобраны из порошка, полученного после первого отжига, с номинальным составом $\text{Cu}_{11}\text{FeSb}_4\text{S}_{13}$.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы

Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) и расчета параметров элементарных ячеек полученных образцов съемку осуществляли на дифрактометре STOE STADI-IP (излучение $\text{CuK}\alpha 1$, Ge монохроматор, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Обработку данных проводили в стандартном пакете программ STOE WinXPOW, версия 1.06.

Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда съемку образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ge монохроматор). Использовали детектор LYNXEYE, что позволило снизить фон при съемке Fe-содержащих образцов. Полученные данные обрабатывали в программе JANA2006 [108].

Для получения порошковых дифракционных данных высокого разрешения при комнатной температуре, а также для уточнения фазового состава и структуры образца $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ методом Ритвельда при температурах ниже комнатной, дифракционные измерения проводили с использованием источника синхротронного излучения в Европейском центре синхротронного излучения (European Synchrotron Radiation Facility). Измерения проводили на дифракционной линии ID22 [109] ($\lambda = 0.41066 \text{ \AA}$, $2\theta_{\text{max}} = 34^\circ$). Для проведения дифракционного эксперимента образцы в виде тонко перетертого порошка помещали в стеклянные капилляры диаметром 0.5 мм, при проведении эксперимента капилляр вращался. Измерения при температурах ниже комнатной проводили для образца номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в температурном интервале от 10 до 150 К с шагом 10 К и от 150 до 240 К с шагом 15 К. Эксперимент проводили в криостате, охлаждаемом при помощи жидкого гелия. Фазовый анализ полученных данных проводили с использованием программы Crystallographica Search-Match [110]. Уточнение фазового состава и структуры образцов проводили в программе JANA2006.

Съемку монокристалла, отобранного из порошка образца номинального состава $\text{Cu}_{11}\text{FeSb}_4\text{S}_{13}$, проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 VENTURE с системой детекторов PHOTON 100 CMOS (излучение $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Ширина фрейма, используемая для съемки составила 0.50° , время экспозиции – 15 с на фрейм. Сбор данных проводили при помощи пакета программ SAINT. Коррекцию поглощения проводили с помощью программы SADABS, используя эмпирические методы (multi-scan). Для решения и уточнения структуры использовали пакет программ SHELXTL. Кристаллическую структуру уточняли прямыми методами.

Локальный рентгеноспектральный анализ

Для определения элементного состава образцов 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. В качестве стандартов для расчёта содержаний Cu, Sb, S, Fe и Sn использовали Cu, Sb, FeS₂, Fe и Sn, соответственно. Все стандарты предоставлены MAC Analytical Standards. Элементный состав для каждого образца определяли в 10 различных точках и затем усредняли.

Равномерность распределения элементов по образцу проверяли с использованием процедуры картирования.

Дифференциальная сканирующая калориметрия

Определение температур и продуктов разложения олово-содержащих тетраэдритов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на синхронном термоанализаторе STA 409 HC Luxx (Netzsch, Германия). Измерения проводили в токе аргона (30 мл/мин) в интервале температур 40÷700°C со скоростью нагрева 5°C/мин.

Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровские спектры на ядрах ⁵⁷Fe и ¹¹⁹Sn регистрировали в интервале температур 13÷300 K (в случае ⁵⁷Fe) и при 300 K (в случае ¹¹⁹Sn) с помощью стандартного спектрометра постоянного ускорения MS-1104Em (геометрия на пропускание, источник γ -излучения – ⁵⁷Co(Rh) и Ca^{119m}SnO₃ при комнатной температуре в случае записи Мессбауэровских спектров на ядрах ⁵⁷Fe и ¹¹⁹Sn соответственно). Сбор и обработку данных проводили с помощью программы SpectrRelax [111]. Значения всех химических сдвигов указано по отношению к α -Fe при температуре 298 K и CaSnO₃ при 300 K в случае Мессбауэровских спектров на ядрах ⁵⁷Fe и ¹¹⁹Sn соответственно.

Измерение теплоемкости, магнитных и термоэлектрических свойств

Измерение теплоемкости, намагниченности и термоэлектрических свойств (сопротивления, теплопроводности и коэффициента Зеебека) проводили с помощью стандартной системы для измерения физических свойств PPMS, производитель Quantum Design.

Измерения теплоёмкости образцов проводили в диапазоне температур

1.8÷31 К в магнитных полях 0÷14 Тл с помощью калориметра релаксационного типа. Для измерений образцы тщательно перетирали и прессовали при комнатной температуре и давлении 80÷100 бар в цилиндрические таблетки толщиной 1 мм. Полученные таблетки отжигали в вакуумированных ампулах при температуре 500 К в течение суток для создания дополнительных межзеренных контактов.

Намагниченность образцов измеряли в диапазоне температур 2÷380 К в магнитных полях 0÷5 Тл с помощью вибрационного магнетометра. Измерения в поле 5 Тл также проводили при повышенных температурах в диапазоне 370÷700 К. Для измерений образцы тщательно перетирали и прессовали при комнатной температуре и давлении 80÷100 бар в таблетки.

Термоэлектрические свойства образцов измеряли с помощью стандартного четырехконтактного метода в отсутствие внешнего магнитного поля в интервале температур от 4 до 400 К. Для измерений образцы методом искрового плазменного спекания (ИПС) ($T = 663$ К, $P = 90$ МПа, время выдержки 5 минут) спрессовывали в таблетки и нарезали на прямоугольные параллелепипеды размерами $8 \times 3 \times 2$ мм³. Плотность всех полученных таблеток, определенная гравиметрическим методом, превышала 90 % от теоретической.

4. Результаты и обсуждение

4.1. Незамещенный тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

4.1.1. Фазовый состав образцов

Как известно из литературных данных [70, 77, 78, 112], при синтезе незамещенного тетраэдрита номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ всегда образуется примесная фаза состава Cu_3SbS_4 в количестве $3 \div 5$ масс. %. Наличие примеси, содержащей избыток серы по отношению к основной фазе, может свидетельствовать либо о недостатке серы, либо об одновременном избытке меди и сурьмы в незамещенном тетраэдрите истинного состава. В работе были проверены оба предположения. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что при уменьшении содержания серы от 13 до 12.8 атомов на формульную единицу и сохранении стехиометрии по меди и сурьме происходит линейное уменьшение содержания фазы Cu_3SbS_4 . При понижении концентрации серы до 12.7 атомов на формульную единицу происходит расслоение основной фазы на соединения приблизительного состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Таким образом, для дальнейшего исследования были выбраны образцы номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (как образец истинного состава согласно литературным данным) и $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$ (как образец, содержащий наименьшее количество примесной фазы).

В дальнейшем образцы номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$ были исследованы методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения. На основании полученных данных, были уточнены их структура (рассмотрена в разделе 4.1.2) и фазовый состав. Установлено, что оба образца содержат в своем составе в качестве основной фазы тетраэдрит и соединение состава Cu_3SbS_4 (пр. гр. I-42m) в качестве примесной фазы. Содержание примесной фазы в образцах номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$ составило 5.64(5) и 0.81(1) масс.% соответственно (рис. 17).

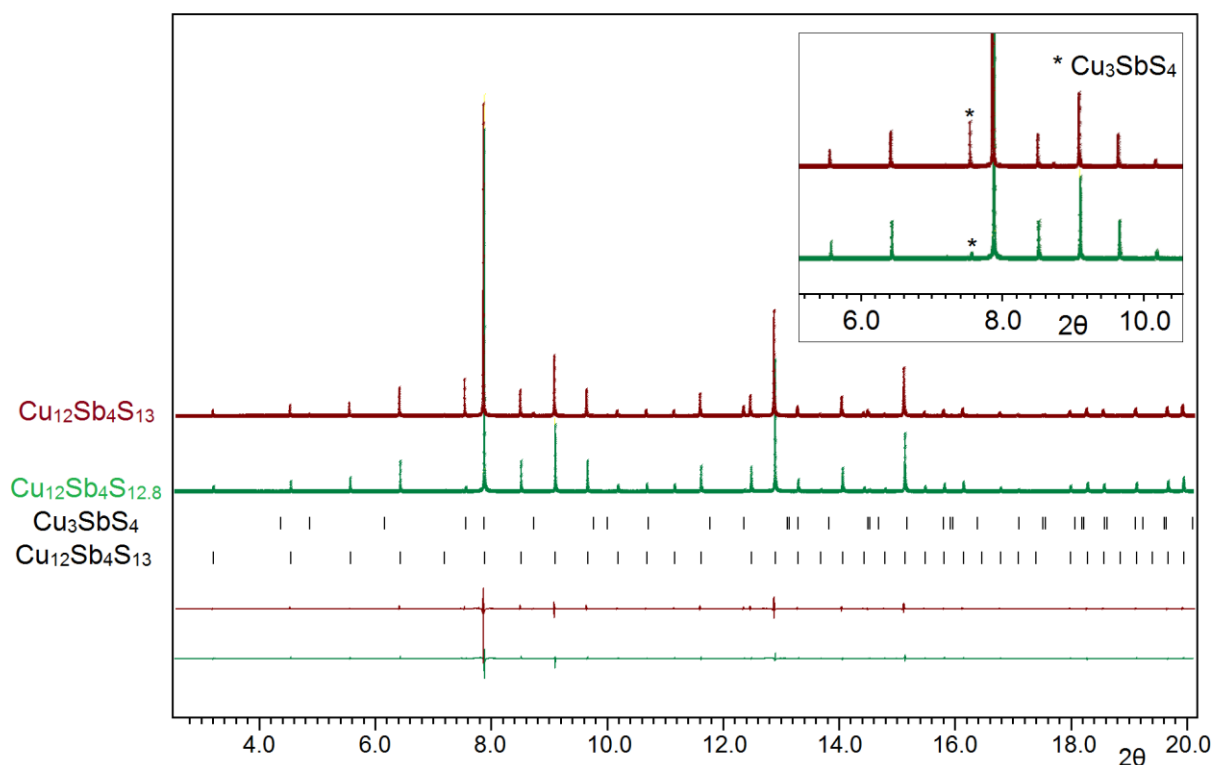


Рисунок 17. Данные рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения ($\lambda = 0.41066 \text{ \AA}$) поликристаллических образцов номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$. На врезке показан участок с наиболее интенсивным примесным пиком фазы Cu_3SbS_4 .

4.1.2. Кристаллическая структура при комнатной температуре

Кристаллическая структура тетраэдрита была уточнена для образцов номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$. Полученная согласно уточнению структура находится в полном соответствии с литературными данными для фазы тетраэдрита в образцах номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ [69, 72, 113]. Так, фаза тетраэдрита, содержащаяся в обоих образцах, кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $I-43m$). В структуре имеется пять независимых кристаллографических позиций: Cu(1) в $12d$, Cu(2) в $24g$, Sb(1) в $8c$, S(1) в $24g$ и S(2) в $2a$. Атом Cu(1) находится в тетраэдрическом окружении атомов S(1). Позиция Cu(2) расщеплена с заселенностью 0.5, т.е. атом Cu(2) выходит из плоскости треугольника S(1)-S(1)-S(2), причем только один атом Cu(2) из пары присутствует либо с одной, либо с другой стороны по отношению к плоскости. Атом Sb(1) находится в пирамидальном

окружении атомов S(1) с неподеленной электронной парой в вершине, взаимодействующей с атомом Cu(2). Атом S(1) находится в тетраэдрическом окружении двух атомов Cu(1), одного атома Cu(2) и одного атома Sb(1) а атом S(2) – в октаэдрическом окружении атомов Cu(2). Согласно уточнению заселенность всех позиций, за исключением Cu(2), составляет 100 %. Детали уточнения кристаллической структуры, параметры атомных позиций, основные межатомные расстояния и углы связей для фазы тетраэдрита образца номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ представлены в таблицах 1, 2 и 3, соответственно.

Таблица 1. Основные кристаллографические данные $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и параметры уточнения структуры при комнатной температуре.

Состав	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Сингония	Кубическая
Пр. группа	$I\bar{4}3m$
a , Å	10.33051(2)
V , Å ³	1102.466(4)
Z	2
$d_{\text{расч.}}$, г/см ³	5.0197
Длина волны	0.41066 Å
Температура, К	293
Диапазон θ , °	1.00 – 30.00
R/R_w ($I > 2\sigma(I)$)	0.0400/0.0524
GoF	3.43

Таблица 2. Параметры атомных позиций для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ при комнатной температуре. Заселенность позиции Cu(2) – 0.5.

Атом	Позиция	x	Y	z	U_{eq} , Å ²
Sb(1)	8c	0.23144(4)	X	$-x$	0.0109(2)
Cu(1)	12d	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0166(3)
Cu(2)	24g	0.0207(1)	X	0.7838(1)	0.0271(6)
S(1)	24g	0.3849(1)	X	0.8630(2)	0.0102(4)
S(2)	2a	0	0	0	0.016(2)

Таблица 3. Межатомные расстояния и углы связей для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ при комнатной температуре.

Атом-Атом	Расстояние, Å	Атом-Атом-Атом	Угол, °
Sb(1)–S(1)	2.444(1)	S(1)–Sb(1)–S(1)	95.55(5)
Sb(1)–Cu(2)	3.084(2)	S(1)–Cu(1)–S(1)	111.23(5)
Cu(1)–S(1)	2.316(1)	S(1)–Cu(1)–S(1)	106.01(5)
Cu(2)–S(1)	2.285(2)	S(1)–Cu(2)–S(1)	94.82(7)
Cu(2)–S(2)	2.253(1)	S(2)–Cu(2)–S(1)	129.81(7)
Cu(2)–Cu(2)	2.856(2)		

Стоит отметить, что согласно уточнению кристаллической структуры основной фазы для образца $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$, не было обнаружено вакансий ни в одной из позиций серы, что, скорее всего, обусловлено малым содержанием вакансий, а также малой молекулярной массой серы. Однако, несмотря на отмеченный факт, обнаружены некоторые различия в структурах основных фаз образцов $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$. Так, параметры элементарных ячеек для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$ составили 10.33051(2) и 10.33344(1) Å, соответственно. Также, небольшие различия наблюдаются и для параметров атомного смещения обеих позиций серы. Так, параметры атомного смещения для позиции S(1) составили 0.0102(4) и 0.0125(3) Å², а для позиции S(2) – 0.016(2) и 0.019(1) Å² для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$ соответственно.

Несмотря на меньшее содержание примеси в образце номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$ в сравнении с $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, для дальнейшего исследования кристаллической структуры в области низких температур с целью изучения структурных изменений, сопровождающих фазовый переход, был выбран образец номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Такой выбор, главным образом, обоснован тем, что все имеющиеся литературные данные о фазовом переходе, относятся именно к образцу номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, содержащего приблизительно 5 масс. % примеси Cu_3SbS_4 . Кроме того, отмеченные выше небольшие структурные различия не позволяют сделать

вывод о полной идентичности основных фаз в образцах номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12.8}$.

4.1.3. Кристаллическая структура в области низких температур.

Природа фазового перехода.

Кристаллическая структура основной фазы образца номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ была уточнена при 21 значении температур в диапазоне от 10 до 240 К. Стоит отметить, что фазовый состав образца оставался неизменным во всем температурном интервале, количество примеси состава Cu_3SbS_4 варьировалось от 5 до 6 масс.%. При температуре фазового перехода не было обнаружено каких-либо структурных изменений: появление дополнительных пиков на рентгенограммах или расщепление имеющихся отсутствовало. Стоит отметить, что полученные в работе результаты находятся в противоречии с литературными данными [70, 74], подробно рассмотренными в литературном обзоре. Так, в обеих работах было обнаружено изменение симметрии с кубической на тетрагональную, причем предложенные модели не соответствовали друг другу.

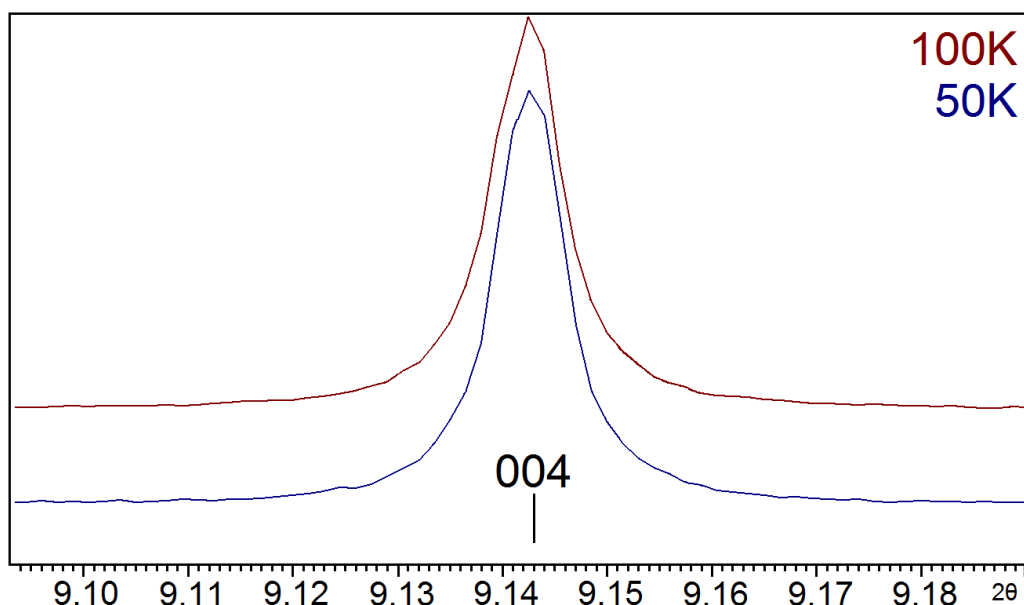


Рисунок 18. Данные рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения ($\lambda = 0.41066 \text{ \AA}$) для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ при 50 и 100 К, показан рефлекс (004).

На рисунке 18 показано отсутствие расщепления рефлекса с индексами $hkl - 004$, наблюдаемое в работе [74] ниже температуры фазового перехода и

свидетельствующее об изменении симметрии элементарной ячейки. Согласно результатам, полученным в настоящей работе, какое-либо отклонение от кубической симметрии отсутствует во всем температурном диапазоне.

В дальнейшем была проанализирована температурная зависимость параметра кубической элементарной ячейки. Параметр элементарной ячейки линейно уменьшается с понижением температуры от 240 до 70 К (рис. 19). При температуре 70 К параметр элементарной ячейки достигает своего абсолютного минимума и при дальнейшем уменьшении температуры снова начинает расти, достигая локального максимума при температуре 40 К. При дальнейшем понижении температуры параметр элементарной ячейки уменьшается. Перегиб на зависимости параметра элементарной ячейки от температуры при 70 К свидетельствует о структурных изменениях, обусловленных изменением длин связей в элементарной ячейке. Анализ основных межатомных расстояний в структуре показал, что происходит изменение расстояний, связанных с атомом Cu(2). Так, при комнатной температуре расстояние между соседними атомами Cu(2) составляет 0.60 Å, соответствуя расстоянию 0.30 Å атома Cu(2) до плоскости треугольника S(1)-S(1)-S(2). При понижении температуры расстояние Cu(2)-Cu(2) плавно уменьшается вместе с параметром элементарной ячейки вплоть до температуры фазового перехода, а далее резко уменьшается до минимальной величины 0.21 Å (рис. 20a), несмотря на увеличение параметра элементарной ячейки при данной температуре. Таким образом, из вышеизложенных данных следует, что фазовый переход сопровождается смещением атома Cu(2) к плоскости треугольника из атомов серы. Минимальное расстояние до плоскости треугольника S(1)-S(1)-S(2) составляет всего 0.14 Å при 20 К. Кроме того, стоит отметить, что при температуре фазового перехода происходит резкое изменение расстояния не только между расщепленными атомами меди Cu(2), но и других расстояний, связанных с атомом Cu(2). Интересно отметить, что в то время как расстояние Cu(2)-S(2) уменьшается

от 2.26 до 2.22 Å, расстояние Cu(2)-Sb(1), напротив, увеличивается от 3.07 до 3.28 Å (рис. 20б, в).

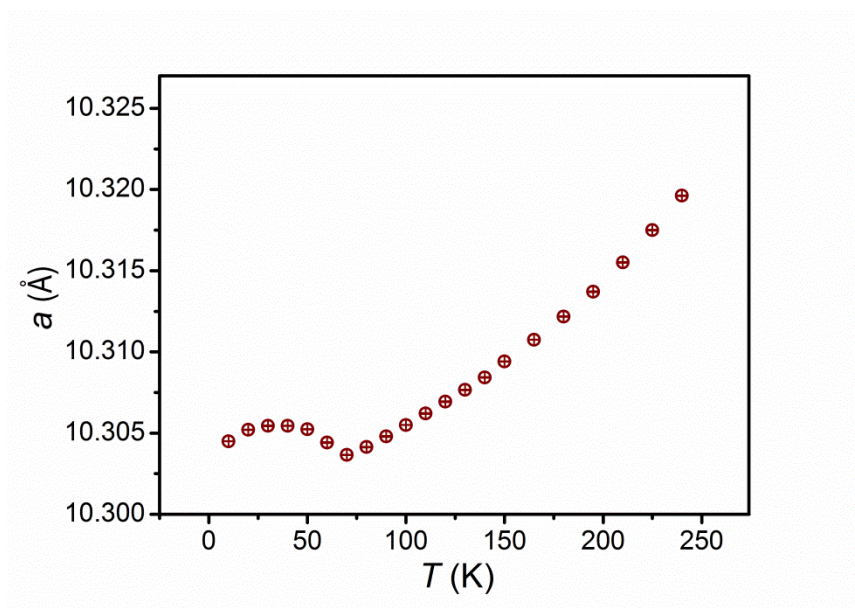


Рисунок 19. Зависимость параметра элементарной ячейки от температуры для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

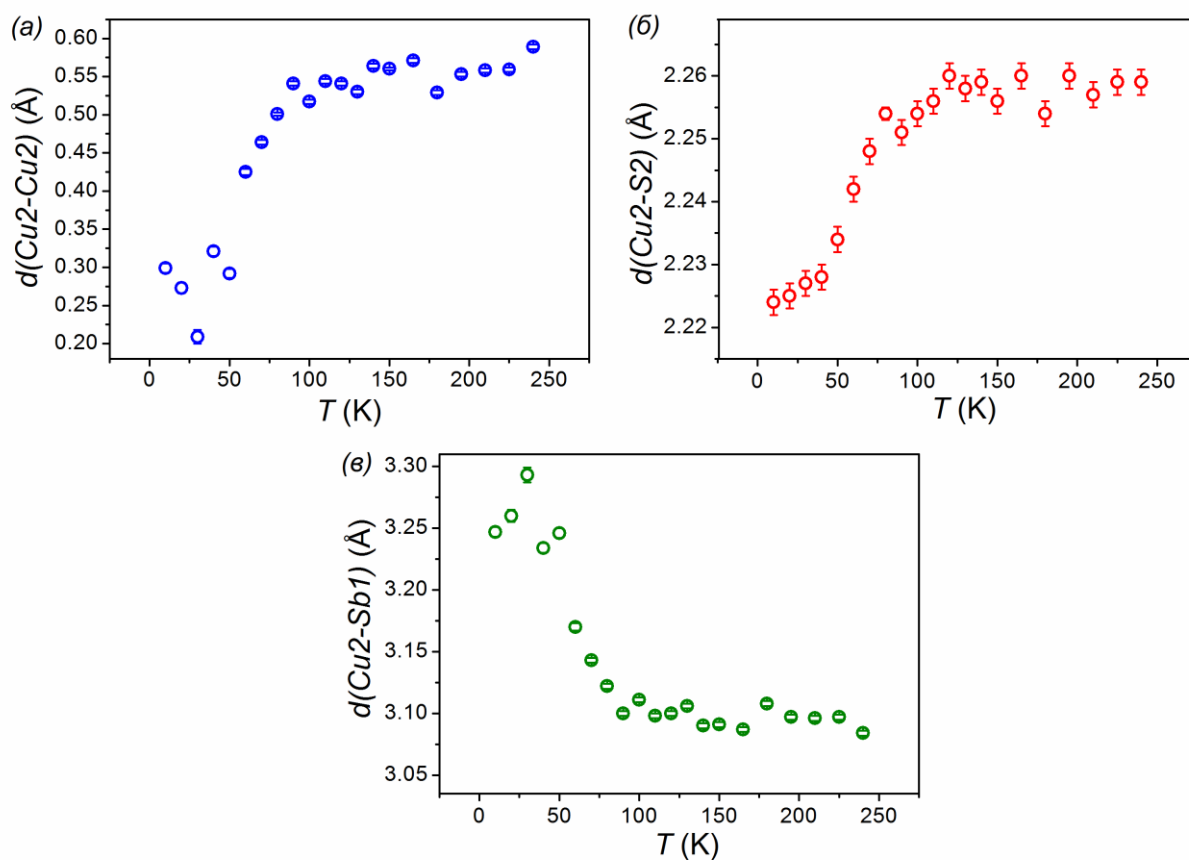


Рисунок 20. Зависимость расстояний Cu(2)-Cu(2) (а), Cu(2)-S(2) (б), Cu(2)-Sb(1) (в) от температуры для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Другая особенность структуры $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в области низких температур связана с высокими значениями параметров атомного смещения для атомов Cu(2) и S(2) (рис. 21). Параметры атомного смещения для указанных атомов резко возрастают при температуре ниже фазового перехода, достигая максимальных значений 0.040 и 0.048 Å² при температуре 20 К для Cu(2) и S(2) соответственно. Установленный факт может свидетельствовать как об одновременном выходе атомов Cu(2) и S(2) из своих позиций, так и только о выходе атома S(2) из своей позиции 2a. Оба варианта были проверены. Смещение атома Cu(2) из 24-кратной позиции x,x,z с заселенностью 50% в 48-кратную позицию x,y,z позицию с заселенностью 25%, согласно модели, предложенной в литературе [113], не привело к успешному уточнению структуры. Далее были проверены варианты выхода атома S(2) из позиции 0,0,0 со 100 % заселенностью. В качестве возможных вариантов было предложено смещение в позиции $x,x,0$; x,x,x ; $x,x,-x$; и x,x,z с частичной заселенностью. Структура была уточнена для каждого случая при температуре 10 К при фиксированном параметре атомного смещения для атома S(2), равном 0.016 Å². Указанное значение параметра атомного смещения является средним для области температур выше фазового перехода (рис. 21a). Смещение атома S(2) в каждую из указанных позиций привело к успешному уточнению структуры, однако наименьшие значения факторов достоверности были получены при смещении в 8-кратную позицию $x,x,-x$ с $x = 0.016$ с заселенностью 25%. Данная модель была выбрана для дальнейшего уточнения структуры при всех температурах ниже фазового перехода. Детали уточнения кристаллической структуры согласно принятой модели при температуре 10 К представлены в таблице 4.

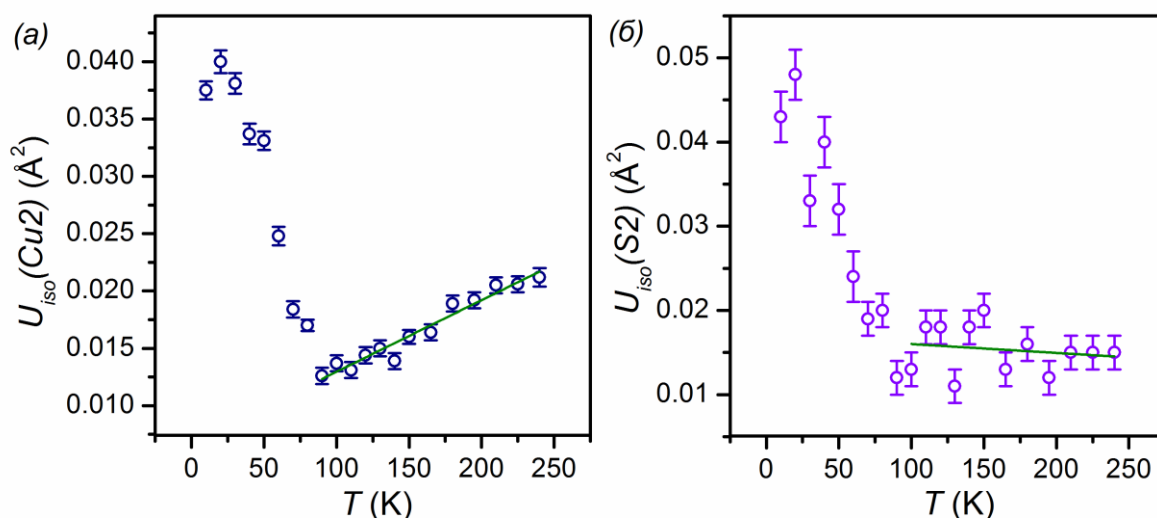


Рисунок 21. Зависимость параметров атомного смещения для атомов Cu(2) (а) S(2) (б) от температуры. Параметры атомного смещения для атома S(2) получены для случая нахождения атома в исходной позиции 2а. Линейная аппроксимация данных при температуре выше фазового перехода показана зелеными линиями.

Таким образом, согласно выбранной модели, ниже температуры фазового перехода атом S(2) смещается из своей исходной позиции 2а к грани октаэдра, образованного атомами Cu(2) (рис. 22). Указанное смещение увеличивается с уменьшением температуры (рис. 23). Одновременно с этим, происходит сдвиг атомов Cu(2) в направлении плоскости треугольника, то есть позиции 12е. Таким образом, в октаэдре из атомов Cu(2) с атомом S(2) в центре, образуется три различных набора расстояний Cu(2)-S(2), разница между которыми увеличивается с уменьшением температуры. Так, при температуре 10 К, есть три набора расстояний Cu(2)-S(2), равных 2.060(7), 2.093(7) и 2.395(7) Å, в то время как при температуре выше фазового перехода, все расстояния равны между собой и составляют 2.253(1) Å. Параметры атомных позиций и основные межатомные расстояния при температуре 10 К представлены в таблицах 5 и 6.

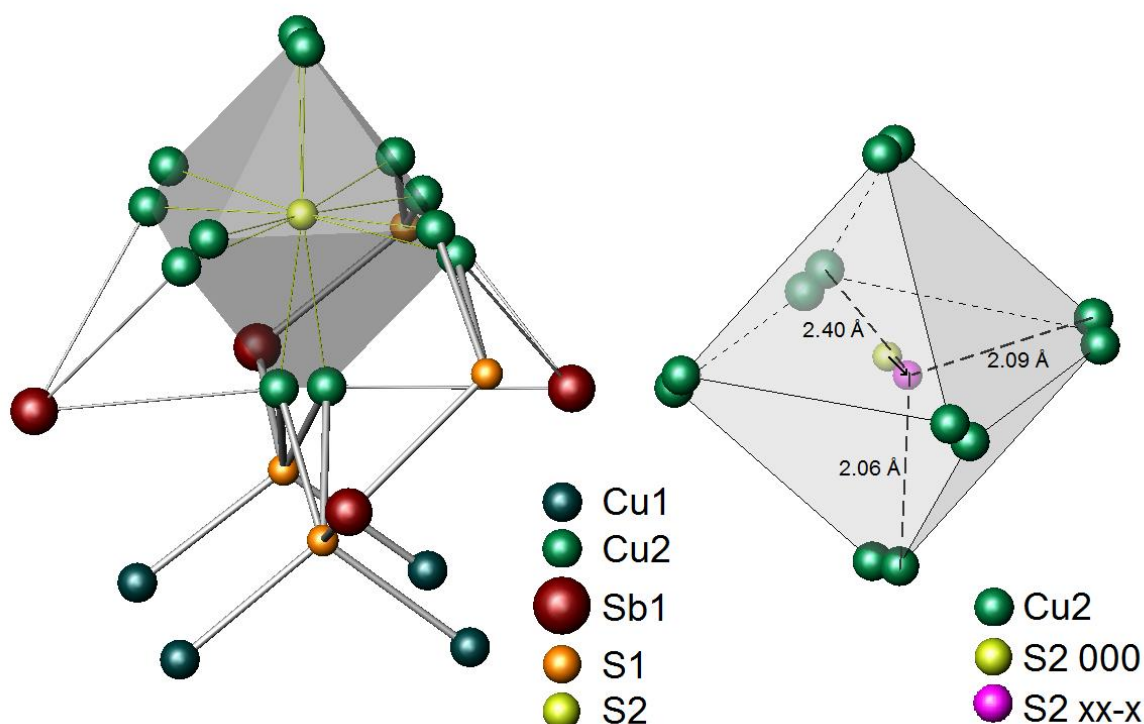


Рисунок 22. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, показывающий октаэдр $\text{S}(2)\text{Cu}(2)_6$ с расщепленными атомами меди в вершинах и его ближайшее окружение (слева), и смещение атома $\text{S}(2)$ из позиции $0\ 0\ 0$ в $x\ x\ -x$ (справа). Указаны расстояния $\text{Cu}(2)\text{-S}(2)$ при температуре 10 К.

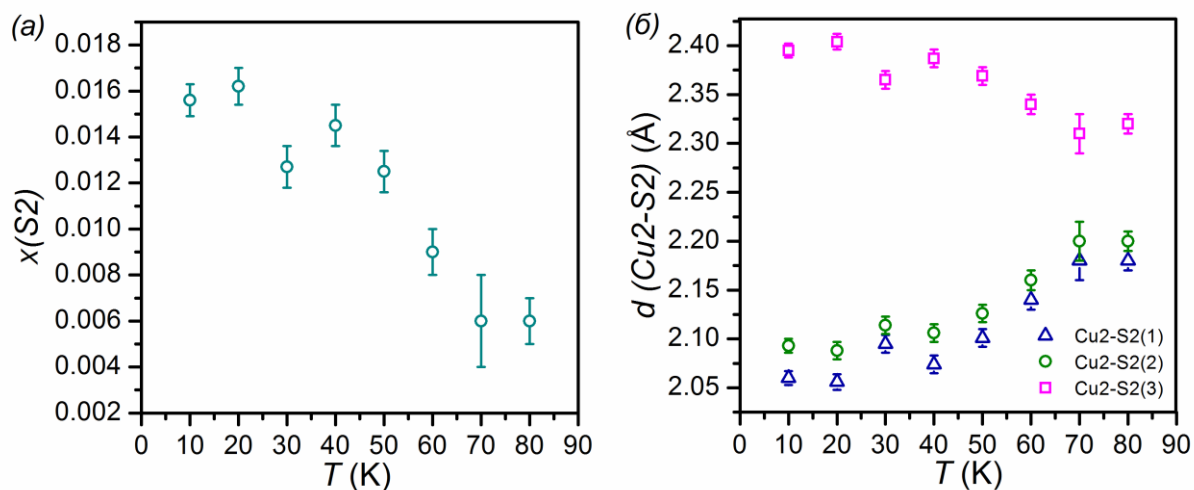


Рисунок 23. Температурные зависимости координаты x атома $\text{S}(2)$ (а) и межатомных расстояний $\text{Cu}(2)\text{-S}(2)$ (б) при температурах ниже фазового перехода.

Таблица 4. Основные кристаллографические данные $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и параметры уточнения структуры. Модель со смещением атома S(2) в позицию $x, x, -x$.

Состав	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Сингония	Кубическая
Пр. группа	$I-43m$
$a, \text{\AA}$	10.30450(1)
$V, \text{\AA}^3$	1094.160(2)
Z	2
$d_{\text{расч.}}, \text{г/см}^3$	5.0578
Длина волны	0.41066 $\text{\AA}$
Температура, К	10
Диапазон $\theta, ^\circ$	2.5 – 30.00
$R/R_w (I > 2\sigma(I))$	0.0314/0.0393
GoF	2.01

Таблица 5. Параметры атомных позиций для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Модель со смещением атома S(2) в позицию $x, x, -x$. U_{eq} для атома S(2) было зафиксировано на среднем значении, рассчитанном на основании данных выше температуры фазового перехода.

Атом	Позиция	x	Y	z	$U_{eq}, \text{\AA}^2$
Sb(1)	8c	0.23270(5)	X	$-x$	0.0079(2)
Cu(1)	12d	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0094(4)
Cu(2)	24g	0.0103(4)	X	0.7846(2)	0.0375(8)
S(1)	24g	0.3860(1)	X	0.8634(2)	0.0072(4)
S(2)	8c	0.0156(7)	X	$-x$	0.016

Таблица 6. Межатомные расстояния для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Модель со смещением атома S(2) в позицию x, x, -x.

Атом-Атом	Расстояние, Å
Sb(1)–S(1)	2.444(2)
Sb(1)–Cu(2)	3.246(4)
Cu(1)–S(1)	2.308(2)
Cu(2)–S(1)	2.260(4)
Cu(2)–S(2)	2.060(7)
	2.093(7)
	2.395(7)
Cu(2)–Cu(2)	2.989(4)

Таким образом, суммируя все полученные данные, можно заключить, что фазовый переход сопровождается смещением атома S(2) к грани октаэдра из атомов меди Cu(2), смещением атома Cu(2) к треугольнику из атомов серы S(1)-S(1)-S(2) и сильным увеличением расстояния Cu(2)-Sb(1), свидетельствующем об ослаблении взаимодействия между атомом Cu(2) и неподеленной электронной парой сурьмы.

Изменение металлического поведения на полупроводниковое при фазовом переходе приводит к образованию волны зарядовой плотности, что, в конечном счете, может означать зарядовое упорядочение меди, находящейся в соединении в степенях окисления +1 и +2. Исходя из полученных результатов о структурных изменениях, сопровождающих фазовый переход, можно предположить, что зарядовое упорядочение происходит именно в позиции меди Cu(2). Однако это противоречит литературным данным о том, что в позиции Cu(2) вся медь находится в степени окисления +1, а в позиции Cu(1), напротив, присутствует медь как в степени окисления +1, так и +2 [90, 93]. При этом увеличение параметра атомного смещения для атома Cu(2) свидетельствует, что зарядовое упорядочение происходит именно в этой позиции, что согласуется и с литературными данными ЯМР [114]. Полученные данные ЯМР

свидетельствуют, что медь Cu(1) становится полностью немагнитной при температуре ниже фазового перехода. При этом линии, соответствующие Cu(2), уширяются с понижением температуры, что ожидаемо для позиции, содержащей медь в степени окисления +2. Однако стоит отметить, что зарядовое упорядочение в соединении $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ при температуре ниже фазового перехода достаточно слабое или происходит локально, так как отсутствует изменение симметрии элементарной ячейки и не наблюдается сверхструктурных отражений согласно уточнению кристаллической структуры.

4.1.4. Низкотемпературные термоэлектрические свойства

В работе впервые изучены термоэлектрические свойства незамещенного тетраэдрита в области низких температур. Температурные зависимости электрического сопротивления, коэффициента Зеебека и теплопроводности в диапазоне $4 \div 400$ К для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ представлены на рисунке 24. Электрическое сопротивление резко возрастает при температуре приблизительно 90 К, соответствующей фазовому переходу. Выше указанной температуры зависимость электрического сопротивления соответствует металлическому поведению соединения. Стоит отметить, что оба отмеченных факта согласуются с соответствующими литературными данными [91]. С увеличением температуры от 90 до 400 К электрическое сопротивление лишь немного уменьшается от $5.4 \cdot 10^4$ до $4.7 \cdot 10^4$ См·м⁻¹. Указанное небольшое изменение электрического сопротивления с повышением температуры может быть связано с низкой концентрацией носителей заряда, а также с их взаимодействием с колеблющимися атомами Cu(2). Ниже температуры фазового перехода электрическое сопротивление увеличивается с уменьшением температуры, что свидетельствует о полупроводниковом поведении $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в данном интервале температур. Однако стоит отметить, что зависимость $\ln \sigma = f(T^{-1})$ не имеет линейных участков во всем температурном диапазоне ниже температуры фазового перехода. Данный факт указывает на более сложный механизм

проводимости, чем простой активационный. На основании литературных данных [13, 115] можно предположить прыжковый механизм проводимости в тетраэдрите $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

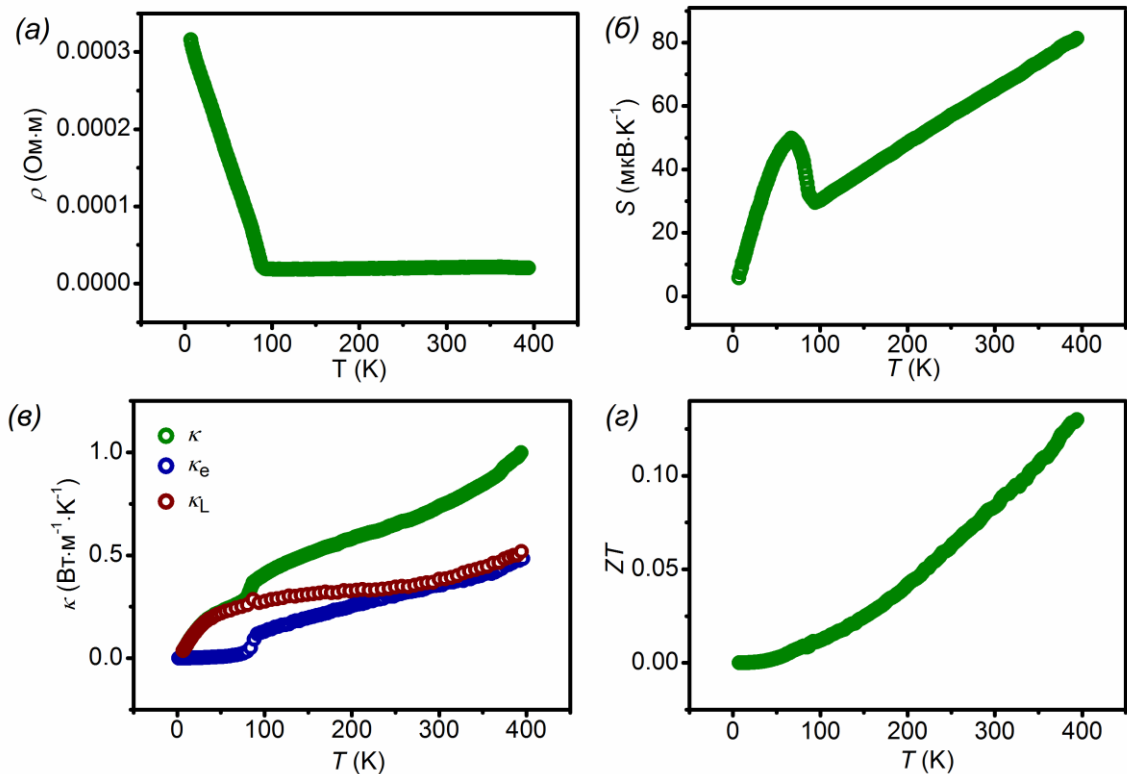


Рисунок 24. Температурные зависимости электрического сопротивления (а), коэффициента Зеебека (б), теплопроводности (зеленым показана общая теплопроводность, синим – электронный вклад, красным – решеточный вклад (в), и коэффициента термоэлектрической добротности (г) для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Значение коэффициента Зеебека является положительным во всем температурном диапазоне, что свидетельствует о том, что основными носителями заряда в $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ являются дырки. Выше температуры фазового перехода коэффициент Зеебека линейно увеличивается с температурой от 30 до 80 мкВ·К⁻¹, что свидетельствует о поведении характерном для полуметалла или вырожденного полупроводника. Характер зависимости и абсолютные значения коэффициента Зеебека при температуре выше 300 К полностью согласуются с литературными данными о высокотемпературных термоэлектрических свойствах тетраэдрита [14, 98].

Ниже температуры фазового перехода коэффициент Зеебека увеличивается с уменьшением температуры вплоть до значения $50 \text{ мВ} \cdot \text{К}^{-1}$ при 67 К, а затем происходит его уменьшение до значений близких к нулю при низких температурах.

Теплопроводность $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ проявляет низкие значения во всем исследуемом температурном диапазоне. Максимальное значение теплопроводности достигается при температуре 400 К и составляет $0.99 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Как известно, 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 $\kappa_e = L_0 \sigma T$, где L_0 – идеальное число Лоренца, равное $2.45 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$, σ – электропроводность и T – абсолютная температура. Решеточная теплопроводность была рассчитана как разность общей теплопроводности и ее электронной составляющей. Ниже температуры фазового перехода вклад электронной составляющей теплопроводности очень мал и не превышает 5 %. При температуре фазового перехода происходит резкое увеличение электронной составляющей теплопроводности, которая продолжает расти и при дальнейшем увеличении температуры. Так, электронный вклад теплопроводности при температуре 400 К составляет почти 50 %. Увеличение электронного вклада теплопроводности при температурах выше фазового перехода связано с увеличением электропроводности тетраэдрита в данном температурном диапазоне. Решеточная теплопроводность, напротив, плавно увеличивается с увеличением температуры от $0.26 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 80 К до $0.51 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 400 К. Стоит отметить отсутствие резкого изменения решеточной теплопроводности при температуре фазового перехода.

Низкие значения теплопроводности в сочетании с достаточно высокими значениями коэффициента Зеебека и электропроводности позволили

достигнуть значительных значений коэффициента термоэлектрической добротности для незамещенного тетраэдрита. Максимальное значение ZT составило 0.13 при 400 К, что лишь немногим уступает максимально полученным к настоящему моменту значениям для незамещенного тетраэдрита в интервале температур $300 \div 400$ К [78].

4.1.5. Динамика атома Cu(2)

Согласно литературным данным [113, 116] низкие значения теплопроводности незамещенного тетраэдрита связаны с квази-локализованными колебаниями атома Cu(2). Исходя из чего, в данной работе была рассчитана динамика атома Cu(2) двумя различными способами при различных температурах. Так, из температурной зависимости параметров атомного смещения для атома Cu(2) выше температуры фазового перехода была рассчитана температура Эйнштейна, являющаяся характеристической частотой квази-локализованных колебаний. Известно, что тангенс угла наклона функции $U_{iso} = f(T)$ равен $[\hbar^2/(2mk_B\theta_E)]\coth(\theta_E/2\pi)$, где $\hbar$ – постоянная Планка, k_B – константа Больцмана, θ_E – характеристическая температура Эйнштейна [117]. Из расчета, выполненного на основании экспериментальных данных зависимости $U_{iso} = f(T)$ для атома Cu(2), получено значение температуры Эйнштейна $\theta_E = 55$ К, что соответствует 4.7 мэВ.

Также была проанализирована низкотемпературная часть ($1.8 \div 31$ К) экспериментально полученной температурной зависимости теплоемкости для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (рис. 25). Известно, что температура Эйнштейна определяется как $1/5T_m$, где T_m – температура, соответствующая максимуму на зависимости C_p/T^3 от T^2 [118]. Рассчитанная таким образом температура Эйнштейна составила 19 К, что соответствует энергии колебаний 1.6 мэВ.

Как видно, значения температуры Эйнштейна, полученные двумя независимыми способами, различны. Кроме того, полученные данные не соответствуют литературным [119], где предположено наличие трех различных частот колебаний, соответствующих атому Cu(2). Однако стоит отметить, что, исходя из связи фазового перехода со сдвигом атома Cu(2) из

своей позиции, частота его колебания также должна меняться при фазовом переходе. Смещение атома Cu(2) к плоскости треугольника S(1)-S(1)-S(2) и одновременное смещение атома S(2) из центра октаэдра S(2)Cu(2)₂ к его грани при фазовом переходе должно сопровождаться уменьшением частоты колебаний (смягчением мод) атома Cu(2), что соответствует полученным данным. Также это согласуется и с литературными данными [74], полученными на основании спектров неупругого нейтронного рассеяния, согласно которым происходит уменьшение частоты колебаний атома Cu(2) от 3.5 до 2.0 мэВ.

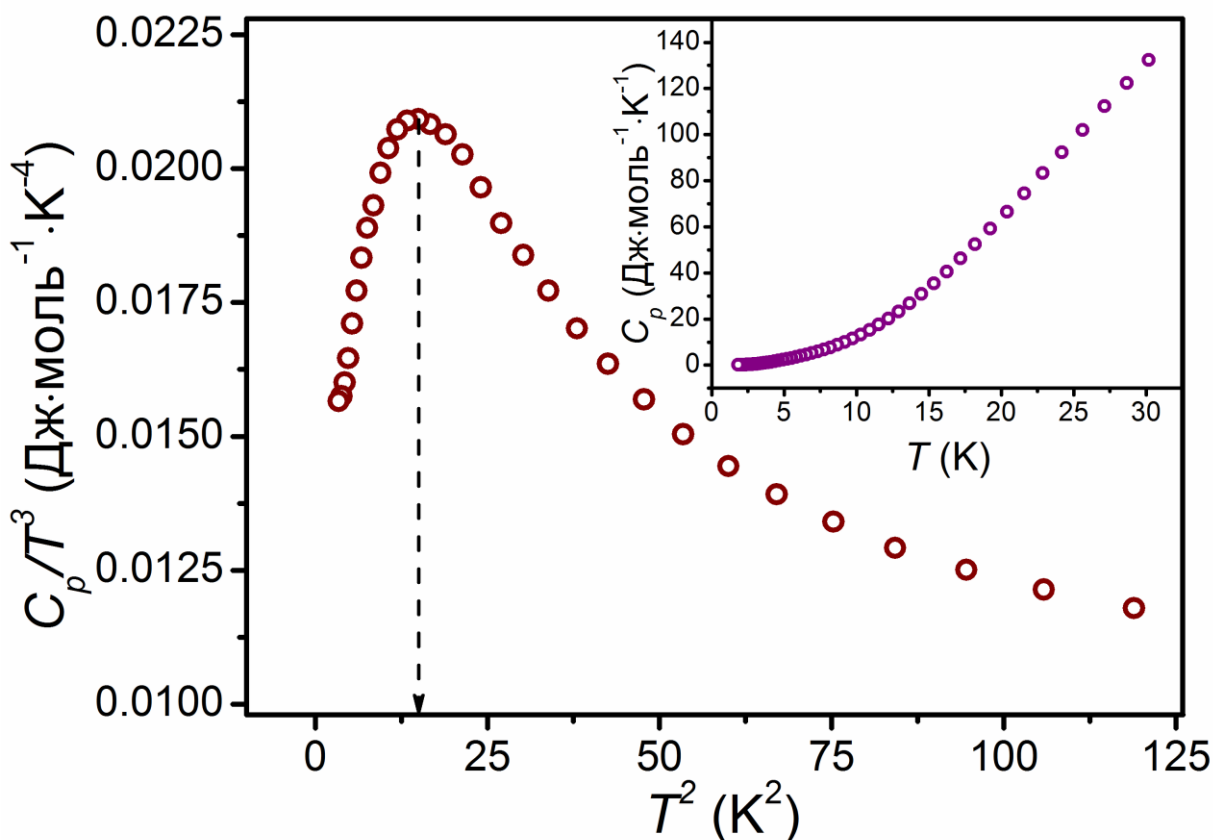


Рисунок 25. Зависимость C_p/T^3 от T^2 для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. На врезке показана температурная зависимость теплоемкости для $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в отсутствие внешнего магнитного поля.

4.2. Fe-замещенные тетраэдриты $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

4.2.1. Фазовый состав образцов и область существования

В работе получены Fe-замещенные тетраэдриты номинального состава $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.5, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 2.0$). Согласно данным рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа образцы с содержанием железа $x = 0.8 \div 1.2$ однофазны, образец с $x = 0.5$ содержит в своем составе примесную фазу Cu_3SbS_4 (менее 3 масс. %), а образцы $x \geq 1.3$ содержат в своем составе примесь CuFeS_2 (менее 2 масс. % для $x = 1.3$ и 1.5 и более для $x = 2.0$). Результаты рентгенофазового анализа для образцов с $x = 1.3$ и 1.5 представлены на рисунке 26. Состав и содержание примесных фаз в образцах Fe-замещенных тетраэдритов соответствуют литературным данным [13, 14]. На рисунке 27 показана зависимость рассчитанных параметров элементарных ячеек от содержания железа для образцов с $x = 0.5\text{--}1.5$. Образцы с $x = 0$ и 2.0 не были включены в указанную зависимость, так как содержание примесных фаз в их составе превышает 3 масс.%. Параметр элементарной ячейки линейно увеличивается с увеличением содержания железа, что согласуется с литературными данными [13, 14]. Однако указанный факт находится в противоречии со значениями ионных радиусов железа и меди в соединении. Так, ионные радиусы для атомов в высокоспиновом состоянии в тетраэдрическом окружении составляют: $0.60 \text{ \AA}$ для Cu^+ , $0.57 \text{ \AA}$ для Cu^{2+} , $0.63 \text{ \AA}$ для Fe^{2+} и $0.49 \text{ \AA}$ для Fe^{3+} [120]. На основании литературных данных [102] железо находится в форме Fe^{3+} до его содержания $x \leq 1.0$ в соединении, что должно приводить к уменьшению параметра элементарной ячейки более чем на 10 % относительно незамещенного тетраэдрита. Однако, напротив, до $x \leq 1.0$ наблюдается линейный рост параметра элементарной ячейки. При этом увеличение параметра элементарной ячейки при замещении меди на Fe^{2+} при $x \geq 1.0$ находится в соответствии со значениями ионных радиусов.

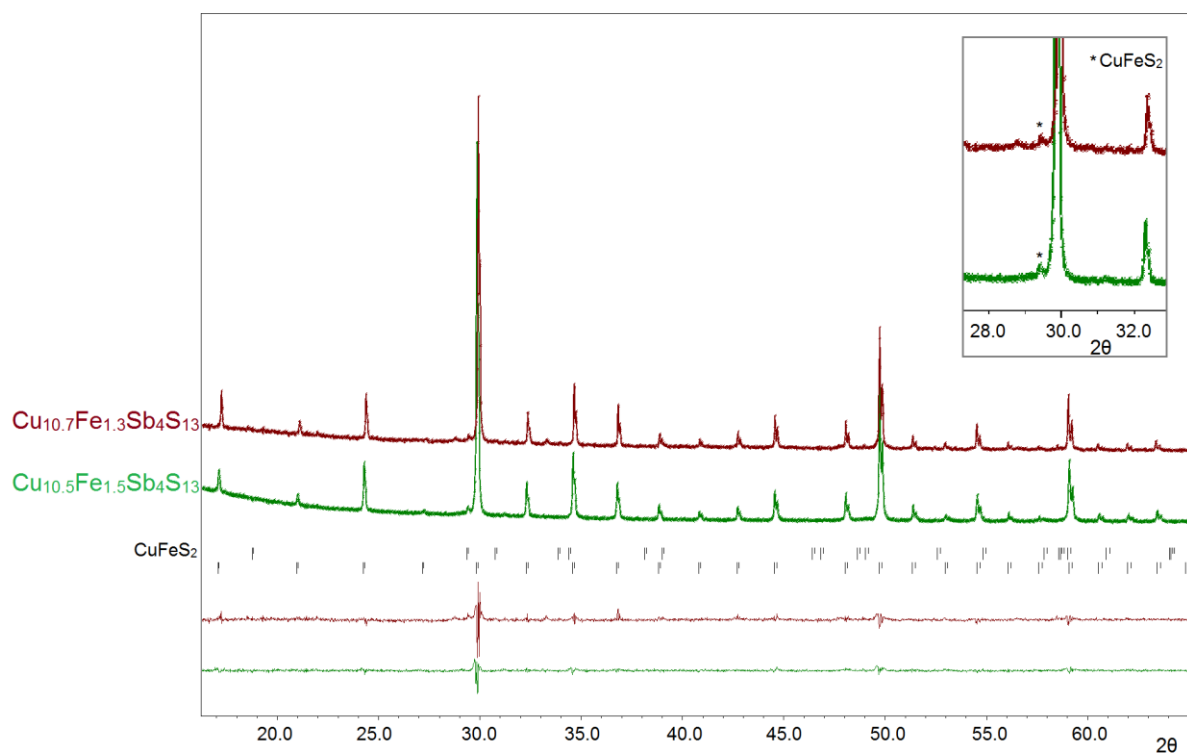


Рисунок 26. Данные рентгеновской дифракции поликристаллических образцов номинального состава $\text{Cu}_{10.7}\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. На врезке показан участок с наиболее интенсивным примесным пиком фазы CuFeS_2 .

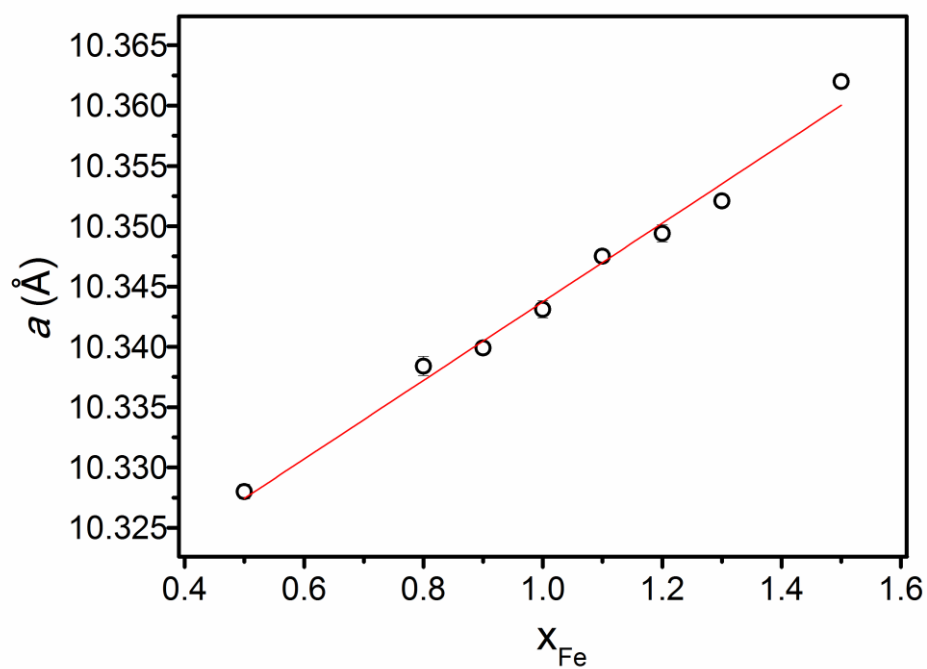


Рисунок 27. Зависимость параметра элементарной ячейки $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ от содержания железа.

4.2.2. Кристаллическая структура

Кристаллическая структура соединений номинального состава $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.5, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.5, 2.0$) была уточнена на основании данных рентгеновской дифракции, полученных для поликристаллических образцов, при температуре 298 К. Структура была решена согласно модели, описанной для незамещенного тетраэдрита $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Позиция Cu(2) также является расщепленной с заселенностью 0.5 для всех соединений ряда. Железо входит в одну кристаллографическую позицию – Cu(1).

Для выяснения более тонких деталей кристаллической структуры, а также подтверждения позиции железа, структура также была уточнена для монокристалла, отобранного из поликристаллического образца номинального состава $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Согласно решению структуры прямыми методами было установлено, что соединение кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $I-43m$) и содержит пять независимых кристаллографических позиций: Cu1 в $12d$, Cu2 в $12e$, Sb в $8c$, S1 в $24g$ и S2 в $2a$. Были выявлены высокие значения параметров атомного смещения для атомов Cu(1) и Cu(2). Высокое значение параметра атомного смещения для атома Cu(1) связано с вхождением железа в эту позицию, дальнейшее уточнение данной позиции как смешанно заселенной привело к его уменьшению. Анализ разностных карт Фурье показал, что позиция Cu(2) расщеплена, ввиду чего в дальнейшем данная позиция была описана как $24g$ с заселенностью 50 %, что согласуется с имеющимися литературными данными для незамещенного тетраэдрита [69, 113] и тетраэдрита, содержащего Mn в позиции Cu(1) [78]. Заселенность позиций сурьмы и серы составила 100 %. Соотношение Cu:Fe составило 81(2):19(2) в результате уточнения и в дальнейшем было зафиксировано как 83:17 в соответствии с номинальным составом. Окончательное уточнение структуры в анизотропном приближении привело к фактору достоверности равному 0.011. Детали уточнения кристаллической структуры и параметры

атомных позиций представлены в таблицах 7 и 8, соответственно. Основные межатомные расстояния и углы представлены в таблице 9.

Таблица 7. Основные кристаллографические данные $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и параметры уточнения структуры.

Состав	$\text{Cu}_{11.0}\text{Fe}_{1.0}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Сингония	Кубическая
Пр. группа	$\bar{I}43m$
a , Å	10.325(1)
V , Å ³	1100.8(4)
Z	1
$d_{\text{расч.}}$, г/см ³	5.004
Излучение/длина волны	MoK α /0.71073 Å
Температура, К	100(2)
Размер кристалла, мм ³	0.12×0.09×0.06
Цвет	Серый
Коррекция поглощения	SADABS
Диапазон θ , °	2.79 – 30.54
Диапазон h, k, l	-14 $\rightarrow$ h $\rightarrow$ 14, -14 $\rightarrow$ k $\rightarrow$ 14, -14 $\rightarrow$ l $\rightarrow$ 14
R_{int}	0.0744
R/R_w ($I > 2\sigma(I)$)	0.0116/0.0238
Параметр Флека	-0.004(17)
GoF	1.205
Δr_{max} (e/Å ⁻³)	0.563/-0.324

Таблица 8. Параметры атомных позиций для $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Атом	Позиция	x	y	z	U_{eq} , Å ²
Sb	8c	0.23111(1)	x	$-x$	0.01097(7)
Cu1/Fe1	12d	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0097(1)
Cu2	24g	0.0141(1)	x	0.78230(8)	0.0256(5)
S1	24g	0.38412(4)	x	0.86277(5)	0.0085(1)
S2	2a	0	0	0	0.0137(4)

Таблица 9. Межатомные расстояния и углы связей для $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Атом–Атом	Расстояние, Å	Атом–Атом–Атом	Углы, °
Sb–S1	2.4355(6)	S1–Sb1–S1	95.48(2)
Sb–Cu2	3.172(3)	S1–Cu1/Fe1–S1	110.98(1)
Cu1/Fe1–S1	2.3146(4)	S1–Cu1–S1	106.50(2)
Cu2–S1	2.2691(8)	S1–Cu2–S1	96.44(5)
Cu2–S2	2.2572(9)	S2–Cu2–S1	130.48(3)
Cu2–Cu2	2.974(3)		

Кристаллическая структура $\text{Cu}_{11}\text{FeSb}_4\text{S}_{13}$ представлена на рисунке 28. Структура может быть описана как трехмерная решетка из тетраэдров $[\text{Cu1/Fe1}(\text{S1})_4]$ связанных между собой вершинами, в полостях которых расположены пирамиды $[\text{Cu2}(\text{S1})_2\text{S2}]$ и $[\text{Sb}(\text{S1})_3]$. Две последние структурные единицы образуют кластер с атомом S(2) в центре, представленный на рисунке 28.

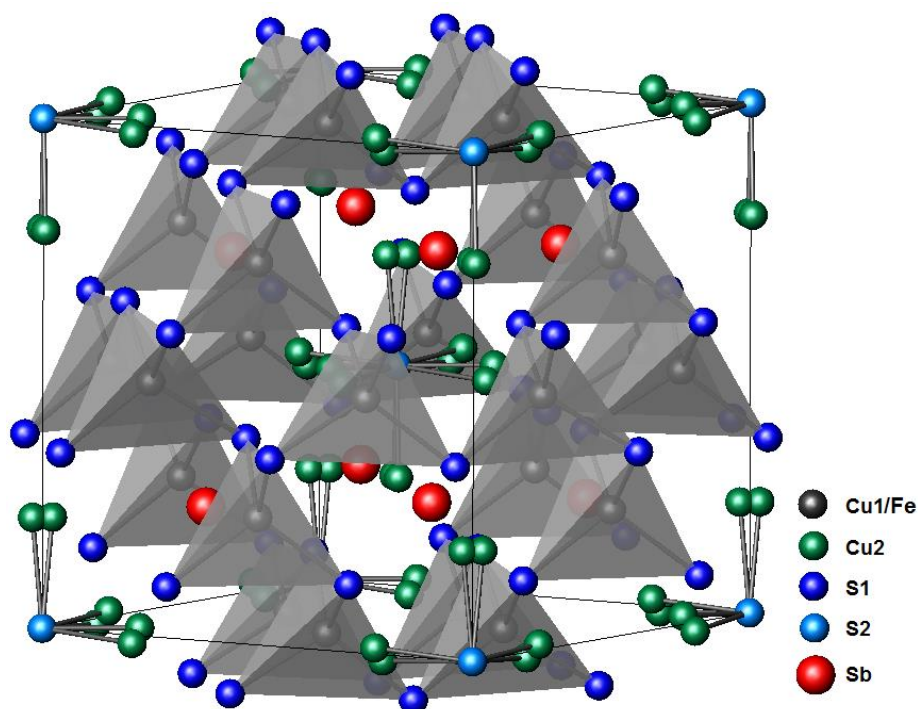


Рисунок 28. Кристаллическая структура соединения $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Так как позиция Cu(2) расщеплена, т.е. атом выходит из плоскости атомов серы, происходит его смещение к атому Sb, при этом расстояние Cu(2)–Sb составляет 3.17 Å. Так как расстояние между двумя соседними

атомами Cu(2) составляет всего 0.47 Å, только один из атомов присутствует в каждой из вершин октаэдра с атомом S(2) в центре. Таким образом, есть всего 4 возможных варианта расположения атомов Cu(2) в рассматриваемом кластере (рис. 29). При этом стоит отметить, что образование различных кластеров является локально проявляемой особенностью структуры, не приводящей к образованию видимой сверхструктуры. Каждый атом Sb может образовать до трех связей с одним атомом Cu(2), при этом вероятность того, что данный атом сурьмы не образует ни одной связи Sb–Cu(2), равна 1/8. Таким образом, из вышеизложенного следует, что неподеленная электронная пара сурьмы практически всегда взаимодействует с атомом Cu(2), как в незамещенном, так и в замещенных тетраэдриках, что подтверждает некоторые литературные данные [69, 78] и находится в противоречии с другими [71].

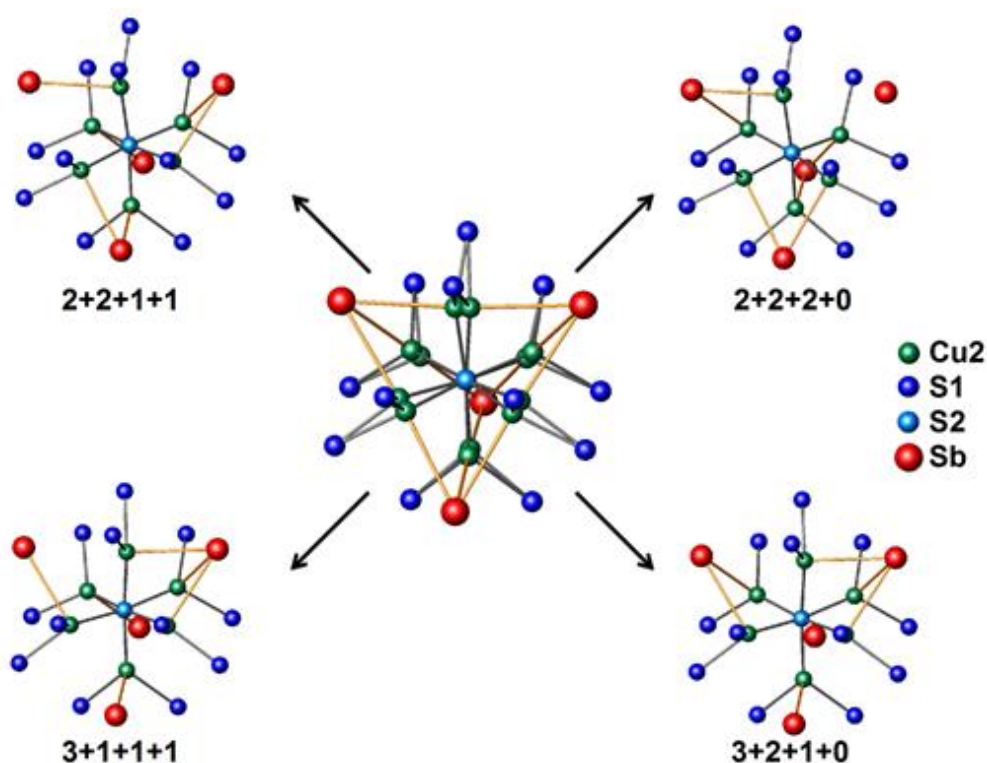


Рисунок 29. Варианты связей Cu₂-Sb (показаны желтым) в кристаллической структуре соединения Cu₁₁Fe₁Sb₄S₁₃. На центральной части рисунка показан октаэдр с расщепленными атомами Cu₂ в вершинах и атомы Sb, находящиеся в его ближайшем окружении. Цифры под рисунками соответствуют количеству связей Sb-Cu₂ для каждого атома Sb в показанном кластере.

Таким образом, подтверждено, что железо занимает единственную позицию Cu(1) в структуре Fe-замещенного тетраэдрита, что находится в соответствии с литературными данными. Установлено, что позиция Cu(2) расщеплена и имеет заселенность 0.5, что ранее было отмечено для незамещенного и Mn-содержащего тетраэдритов. Показано взаимодействие между атомами Sb и Cu(2), отмечаемое ранее для незамещенного тетраэдрита.

4.2.3. Локальная структура

4.2.3.1. Локальная структура $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.8, 1.0, 1.2, 1.3, 1.5$ и 2.0) при температуре 300 К

Локальная структура образцов номинального состава $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.8, 1.0, 1.2, 1.3, 1.5$ и 2.0) была подробно изучена методом Мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . Согласно полученным спектрам при температуре 300 К все исследуемые составы могут быть разделены на две группы. Первая группа включает в себя соединения состава $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.8, 1.0, 1.2$). Мессбауэровский спектр каждого из указанных соединений может быть описан как суперпозиция двух квадрупольных дублетов, Fe1 и Fe2, характеризующихся разными значениями изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления Δ , т.е. отвечающих двум разным типам атомов железа (рис. 30). Компонента Fe1, составляющая приблизительно 15% от всей площади спектра, характеризуется средним значением изомерного сдвига равным $\langle\delta_1\rangle \approx 0.17$ мм/с (таблица 10), что соответствует высокоспиновому состоянию железа в степени окисления +3, находящемуся в тетраэдрическом окружении атомов серы. При этом среднее значение квадрупольного расщепления $\langle\Delta_1\rangle \approx 0.69$ мм/с несколько превышает характерное значение для железа в тетраэдрическом окружении атомов серы [104, 121]. Основная компонента, Fe2 ($I_2 \approx 85\%$), напротив, характеризуется значительно более высоким значением изомерного сдвига ($\langle\delta_1\rangle \approx 0.31$ мм/с) в сравнении с обычно наблюдаемыми для Fe^{3+} в сульфидном окружении ($0.15 \div 0.25$ мм/с).

При этом полученное значение квадрупольного расщепления для компоненты Fe2 ($\Delta_1 \approx 0.28$ мм/с) является типичным для высокоспинового состояния Fe^{3+} , находящегося в симметричном тетраэдрическом окружении [104, 122]. Таким образом, можно заключить, что параметры Мессбауэровского спектра, соответствующие обоим компонентам, Fe1 и Fe2, относятся к железу в степени окисления +3, однако не полностью соответствуют значениям, характерным для высокоспинового Fe^{3+} , находящегося в симметричном тетраэдрическом окружении атомов серы. Стоит также отметить, что для всех рассматриваемых соединений были записаны Мессбауэровские спектры при температуре 77 К. При этом каких-либо изменений в распределении между компонентами и значениями параметров в сравнении с данными для температуры 300 К обнаружено не было.

Из полученных результатов следует, что железо в форме Fe^{2+} отсутствует в $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ вплоть до содержания железа $x = 1.2$, что находится в противоречии с литературными данными [102, 104], согласно которым Fe^{2+} наблюдается уже при содержании железа $x = 1.0$. Также полученные данные не соответствуют общепринятой модели распределения зарядов в Fe-содержащем тетраэдрите [102], согласно которой при содержании железа $x = 1.2$ уже около 20% железа должно находиться в форме Fe^{2+} , что легко было бы обнаружено методом Мессбауэровской спектроскопии. Наличие двух компонент в спектре, при рассматриваемых концентрациях железа, было обнаружено в настоящей работе впервые. При этом в работе [102] Мессбауэровский спектр для соединения состава $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ содержит только один квадрупольный дублет с параметрами $\delta = 0.31$ мм/с и $\Delta = 0.29$ мм/с, что может быть связано с низкой интенсивностью сигнала. Стоит отметить, что интенсивность компоненты Fe1 превышает 15 % для всех рассматриваемых соединений. Указанное содержание компоненты позволяет исключить связь ее присутствия с

наличием Fe-содержащей примеси, которая могла бы быть легко обнаружена методом рентгенофазового анализа.

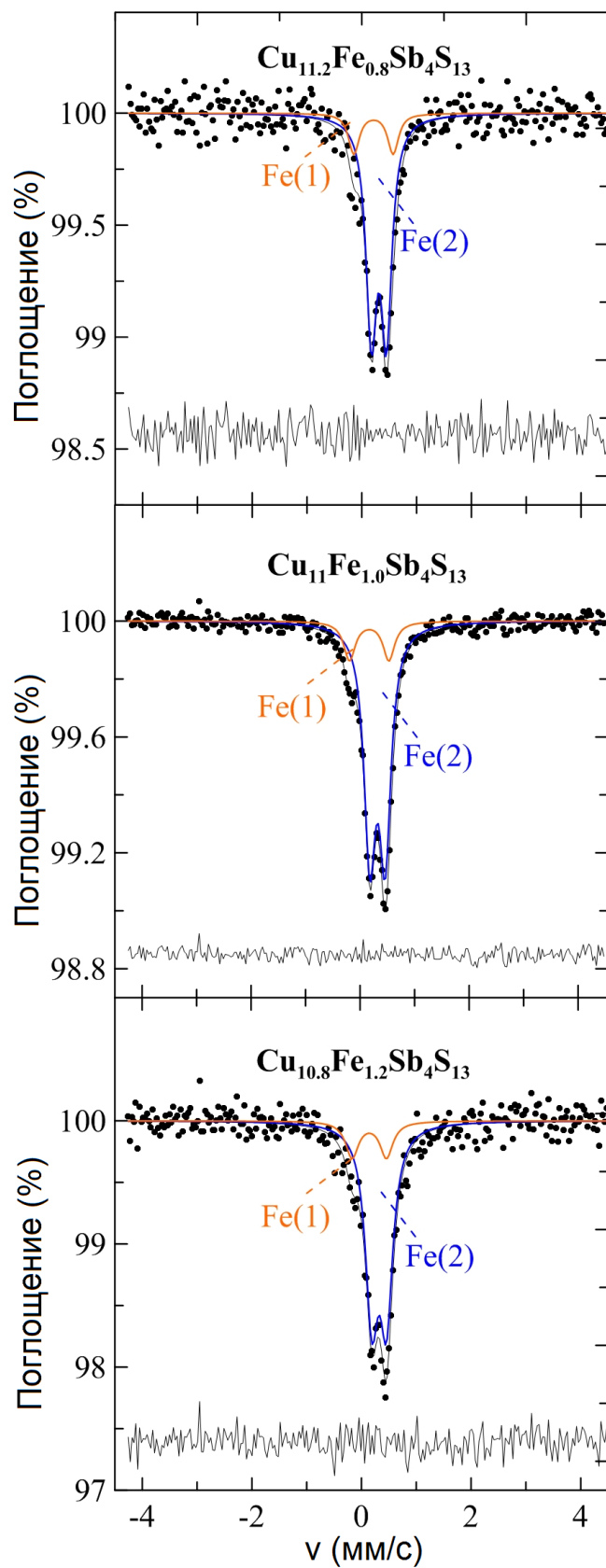


Рисунок 30. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe для образцов номинального состава $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.8, 1.0$ и 1.2) при температуре 300 К.

Кроме того, значения параметров Мессбауэровских спектров компоненты Fe1 для трех рассматриваемых составов одинаковы, что также позволяет исключить связь компоненты с наличием Fe-содержащей примеси. Также, стоит отметить, что согласно данным рентгеноструктурного анализа для всех рассматриваемых составов, приводимых в настоящей работе и в литературе [101], железо занимает одну кристаллографическую позицию, Cu(1), исходя из чего, следует, что наличие двух компонент в Мессбауэровском спектре связано с локальной неэквивалентностью атомов железа в соединении. Последняя может быть связана с взаимодействием атомов железа через сульфидный мостик или их кластеризацией.

*Таблица 10. Параметры Мессбауэровских спектров на ядрах ^{57}Fe для образцов $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.8, 1.0$ и 1.2) при температуре 300 К. * – ширина экспериментальных линий была одинаковой для всех подспектров железа в каждом спектре.*

Образец	Позиция	δ [мм/с]	Δ [мм/с]	W [мм/с]*	I [%]
$\text{Cu}_{11.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Fe1	0.19(2)	0.72(3)	0.24	16(2)
	Fe2	0.31(1)	0.28(1)	0.24(2)	84(2)
$\text{Cu}_{11.0}\text{Fe}_{1.0}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Fe1	0.17(1)	0.72(3)	0.26	15(2)
	Fe2	0.32(1)	0.28(1)	0.26(1)	85(2)
$\text{Cu}_{10.8}\text{Fe}_{1.2}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Fe1	0.14(3)	0.63(3)	0.28	17(1)
	Fe2	0.32(2)	0.27(2)	0.28(1)	83(1)

Мессбауэровские спектры, полученные при температуре 300 К для образцов номинального состава $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, являются более сложными в сравнении с рассмотренными выше, и могут быть грубо описаны как суперпозиция трех квадрупольных дублетов: Fe1, Fe2 и Fe3 (рис. 31). Стоит отметить, что линии, соответствующие железу в составе примесной фазы CuFeS_2 , были вычтены из спектров обоих рассматриваемых образцов. Значения изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений (таблица 11) для компонент Fe1 и Fe2 схожи с таковыми для $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (x

= 0.8, 1.0, 1.2). Отличительной особенностью полученных спектров является наличие уширенных компонент, отвечающих дублетам Fe2 и Fe3. Согласно литературным данным [102] такое уширение может быть связано с релаксационными эффектами, возникающими в результате электронных переносов. Наиболее сильно релаксационный эффект наблюдается в случае соединения $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, в спектре которого дублет Fe2 и одна из линий дублета Fe3 плохо разрешены, а также присутствует неразрешенное перекрывание пиков между правой частью пика Fe2 ($\nu_2 \approx 0.6$ мм/с) и пиком Fe3 ($\nu_3 \approx 2.2$ мм/с). Наличие более широкого участка с неразрешенным перекрыванием пиков в спектре соединения $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в сравнении с $\text{Cu}_{10.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, позволяет предположить, что релаксационный эффект связан с электронным обменом между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . Обычно скорость электронного обмена уменьшается с понижением температуры. Для проверки указанного факта спектры обоих соединений были записаны при температуре $T = 77$ К (рис. 32). Действительно, полученные при указанной температуре спектры могут быть описаны как суперпозиция трех дискретных квадрупольных дублетов, соответствующих железу в форме Fe^{3+} (Fe1 и Fe2) и Fe^{2+} (Fe3) в высокоспиновом состоянии. Параметры Мессбаэровских спектров представлены в таблице 12. Профиль Мессбаэровских спектров для состояний Fe^{2+} и Fe^{3+} чувствителен к разности их резонансных частот ($\omega_{\text{Fe3}} - \omega_{\text{Fe2}} \approx 10^8 \text{ с}^{-1}$, соответствующей $(\nu_3 - \nu_2) \approx 1.6$ мм/с (рис. 31) и равной частоте электронного переноса (ω_{hop}) для реакции $\text{Fe}_a^{2+} - \text{Fe}_b^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}_a^{3+} - \text{Fe}_b^{2+}$. При $\omega_{\text{hop}} \ll 10^8 \text{ с}^{-1}$ Мессбауэровский спектр представляет собой суперпозицию двух дискретных дублетов, соответствующих Fe^{2+} и Fe^{3+} , что и наблюдается при температуре 77 К. С увеличением температуры значение ω_{hop} увеличивается. При температуре 300 К значение частоты электронного переноса достигает приблизительно 10^8 с^{-1} , наблюдается сильное уширение пиков и их перекрывание во всем спектральном диапазоне между линиями соответствующими состояниям Fe^{2+} и Fe^{3+} (рис. 31). Дальнейшее увеличение частоты электронного переноса сопровождается еще более сильным

перекрыванием пиков, приводящем к появлению дополнительной линии в спектре, соответствующей железу в смешанновалентном состоянии, и характеризующейся средними значениями параметров Мессбауэровского спектра (δ , Δ) для состояний Fe^{2+} и Fe^{3+} [122-123].

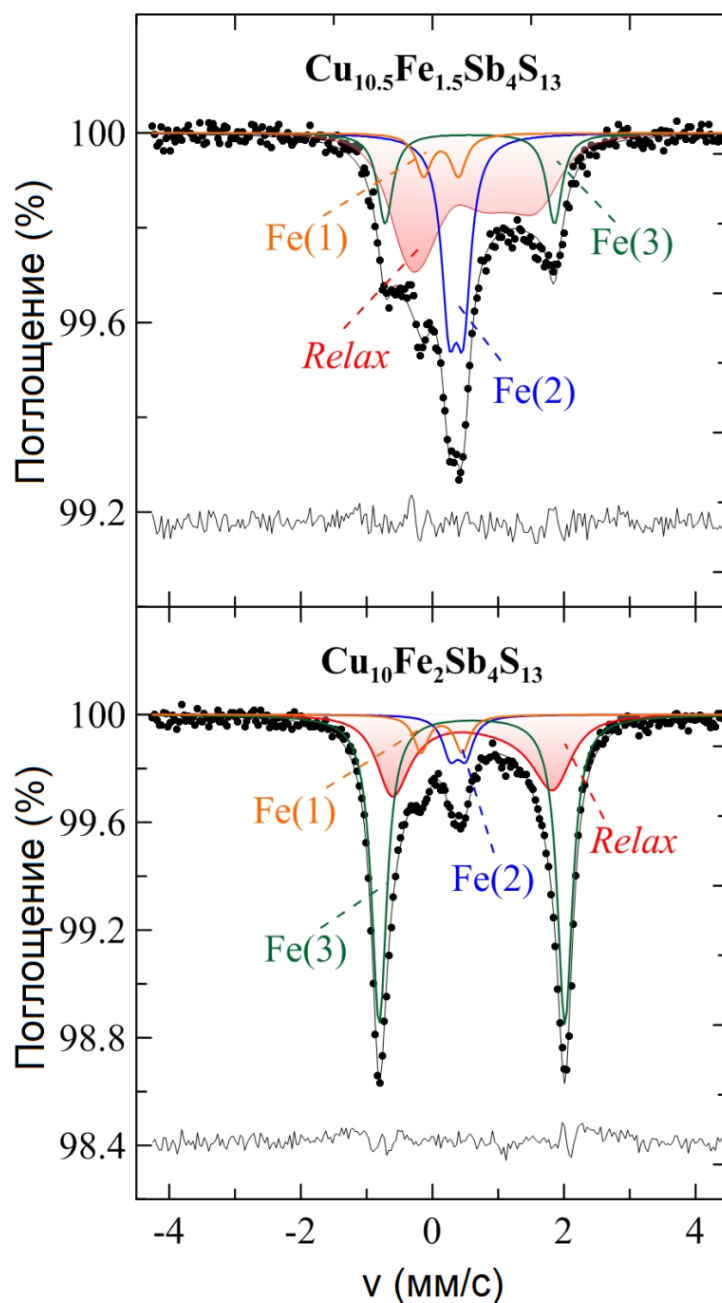


Рисунок 31. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe для образцов $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 1.5$ и 2.0) при температуре 300 К.

Таблица 11. Параметры Мессбауэровских спектров на ядрах ^{57}Fe для образцов $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 1.5$ и 2.0) при температуре 300 К.

Образец	Позиция	δ [мм/с]	Δ [мм/с]	$\omega_{\text{юр}}$ [с $^{-1}$] $\times 10^7$	$n_{\text{Fe(II)}}/n_{\text{Fe(III)}}$	I [%]
$\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Fe1	0.13(1)	0.53(1)	-	-	7(1)
	Fe2	0.36(1)*	0.22(1)*	-	-	26(1)
	Fe3	0.57(1)**	2.57(2)**	-	-	15(1)
	Релаксационный подспектр	$\delta_{\text{Fe(III)}}^*$ $\delta_{\text{Fe(III)}}^{**}$	$\Delta_{\text{Fe(III)}}^*$ $\Delta_{\text{Fe(II)}}^{**}$	3.03(8)	1.12(4)	52(2)
$\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Fe1	0.14(3)	0.56(1)	-	-	7(2)
	Fe2	0.39(2)	0.23(1)	-	-	7(1)
	Fe3	0.60(2)	2.82(2)	-	-	54(1)
	Релаксационный подспектр	$\delta_{\text{Fe(III)}}^*$ $\delta_{\text{Fe(III)}}^{**}$	$\Delta_{\text{Fe(III)}}^*$ $\Delta_{\text{Fe(II)}}^{**}$	5.64(6)	2.63(2)	32(2)

Таблица 12. Параметры Мессбауэровских спектров на ядрах ^{57}Fe для образцов $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 1.5$ и 2.0) при температуре 77 К. * – ширина экспериментальных линий была одинаковой для всех подспектров железа в каждом спектре.

Образец	Позиция	δ [мм/с]	Δ [мм/с]	W [мм/с]	I [%]
$\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Fe1	0.25(2)	0.91(2)	0.29*	9(3)
	Fe2	0.44(1)	0.27(1)	0.29(1)*	51(3)
	Fe3	0.72(2)	2.92(2)	0.29*	40(1)
$\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Fe1	0.25(3)	0.91(1)	0.27*	7(2)
	Fe2	0.43(1)	0.21(2)	0.35(4)	17(2)
	Fe3	0.73(2)	3.04(2)	0.27(2)*	76(1)

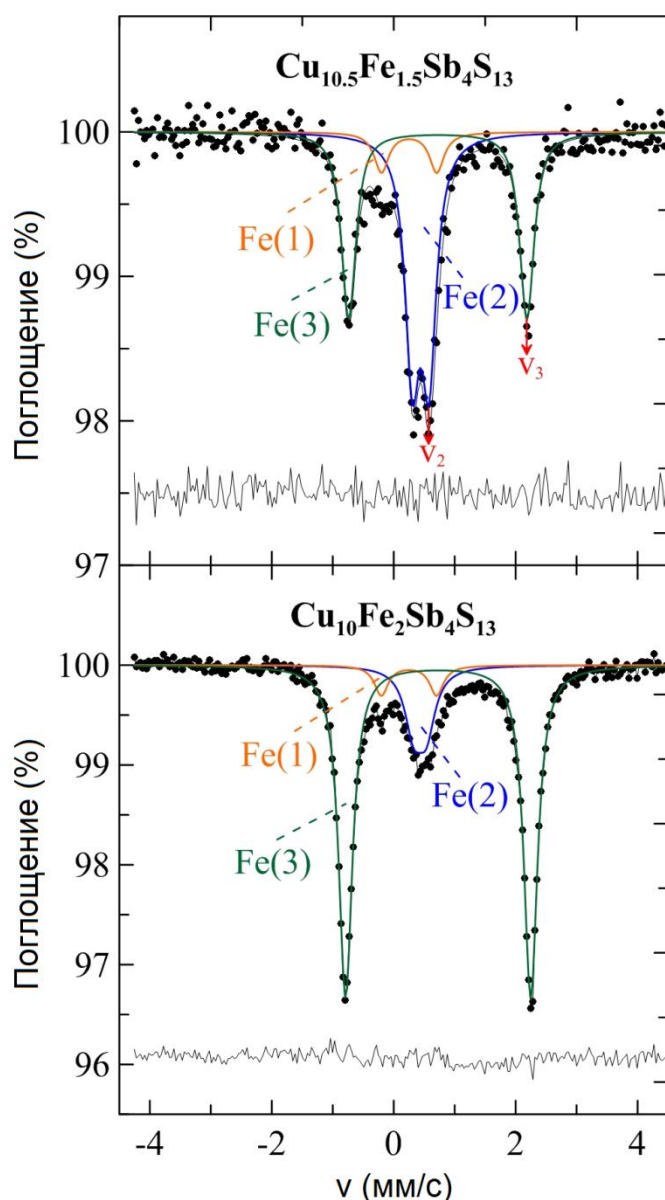


Рисунок 32. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe для образцов $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 1.5$ и 2.0) при температуре 77 К.

Для анализа полученных Мессбауэровских спектров с учетом рассмотренных выше релаксационных процессов была использована стохастическая модель Тжона и Блюма [124]. Согласно указанной модели, Мессбауэровские спектры для образцов $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ были описаны как двухуровневые релаксационные процессы между ядерными энергетическими уровнями $(\text{Fe}_a^{2+}-\text{Fe}_b^{3+})_1 \leftrightarrow (\text{Fe}_a^{3+}-\text{Fe}_b^{2+})_2$ с временем релаксации $\tau = (\omega_{\text{hop}})^{-1}$, равным $\tau = (\tau_{12}\tau_{21})/(\tau_{12}+\tau_{21})$, где τ_{12} и τ_{21} – время перехода между состояниями «1» и «2» и «2» и «1» соответственно.

Относительная вероятность состояния определяется как $n_1 = \tau/\tau_{21}$. Стоит отметить необходимость учета противоположных знаков квадрупольного взаимодействия в состояниях Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также учета значений изомерного сдвига и квадрупольного расщепления в качестве переменных параметров. Таким образом, для описания Мессбауэровского спектра были определены параметры $\{\delta_i, \Delta_i\}_{i=2,3}$ для обоих состояний железа, время релаксации τ (или частота электронного переноса ω_{hop}), а также соотношение вероятностей состояний $n_1/n_2 = \omega_{21}/\omega_{12}$. Минимальная ширина экспериментальных линий для всех дублетов была ограничена величиной 0.25 мм/с. Полученное описание спектра представлено в виде непрерывных линий на рисунке 31, параметры представлены в таблице 11.

Сравнение полученных результатов при двух различных температурах (таблицы 11 и 12) свидетельствует об отсутствии дополнительных уширений пиков или их неразрешенных перекрываний, за исключением вызванных релаксационным процессом, связанным с электронным обменом между ионами железа. Изомерные сдвиги, δ_2 и δ_3 , немного уменьшаются с увеличением температуры, что связано с эффектом Доплера второго порядка [125]. Кроме того, наблюдается небольшое уменьшение квадрупольного расщепления Δ_3 , соответствующего Fe^{2+} , при увеличении температуры, что характерно для валентного вклада градиента электрического поля с температурной зависимостью определенной заселенностью Больцмана орбитальных состояний расщепленных кристаллическим полем. Таким образом, полученные данные демонстрируют, что ионы Fe^{3+} частично вовлечены в электронный обмен с ионами Fe^{2+} , при этом при увеличении температуры концентрация ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} остается постоянной.

Согласно рассмотренной модели, наилучшее описание спектров соединений с $x = 1.5$ и 2.0 , записанных при температуре 300 К, может быть получено только с учетом суперпозиции индивидуальных компонент Fe2 и Fe3, находящихся в валентно-локализованном состоянии, и релаксационной компоненты (рис. 31). Таким образом, лишь часть ионов Fe^{3+} и Fe^{2+}

вовлечена в электронный обмен. Последнее может быть связано с локальной неэквивалентностью $\text{Fe}_a^{3+/2+}$ и $\text{Fe}_b^{3+/2+}$, вызванной различным локальным окружением (Cu^+ , Sb^{3+} , Fe^{2+}). Описанная неэквивалентность проявляется и при низких температурах, так компонента Fe2 уширена для образца $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ при температуре 77 К (рис. 32). Неэквивалентность может быть представлена разницей U_0 между подуровнями «1» и «2» (рис. 33). Согласно модели двойного потенциала [122], учитывая, что электронный обмен происходит главным образом между изолированными Fe^{2+} и Fe^{3+} , относительными параметрами будут являться разность потенциалов U_0 и промежуточный потенциальный барьер E_A , представляющий собой автолокализованную энергию, вызванную локальной деформацией решетки и электрической поляризацией [123-124]. В соответствии с рассмотренной моделью, число электронов, переходящих с нижнего уровня «1» на верхний «2» $(\text{Fe}_a^{2+}-\text{Fe}_b^{3+})_1 \leftrightarrow (\text{Fe}_a^{3+}-\text{Fe}_b^{2+})_2$ пропорционально тепловой составляющей, обладающей достаточным количеством энергии для преодоления барьера ($U_0 + E_A$): $\omega_{\text{hop}} \propto \exp\{-(U_0 + E_A)/kT\}$. С увеличением температуры условие $\omega_{\text{hop}} \approx 10^8 \text{ s}^{-1}$ удовлетворяет растущей энергии U_0 и число вовлеченных в обмен пар $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в соответствии с позицией определяется степенью заселенности, $n_2 \propto \exp\{-U_0/kT\}$, энергетически невыгодной позиции соответствует значение U_0 . Отмеченный факт показывает, что наличие релаксационной части спектра связано с малым распределением ΔU (ΔU^*) ввиду неэквивалентности позиций железа. Интересно отметить, что ширина данного распределения, отражающая степень электронной делокализации, зависит от стехиометрии образца.

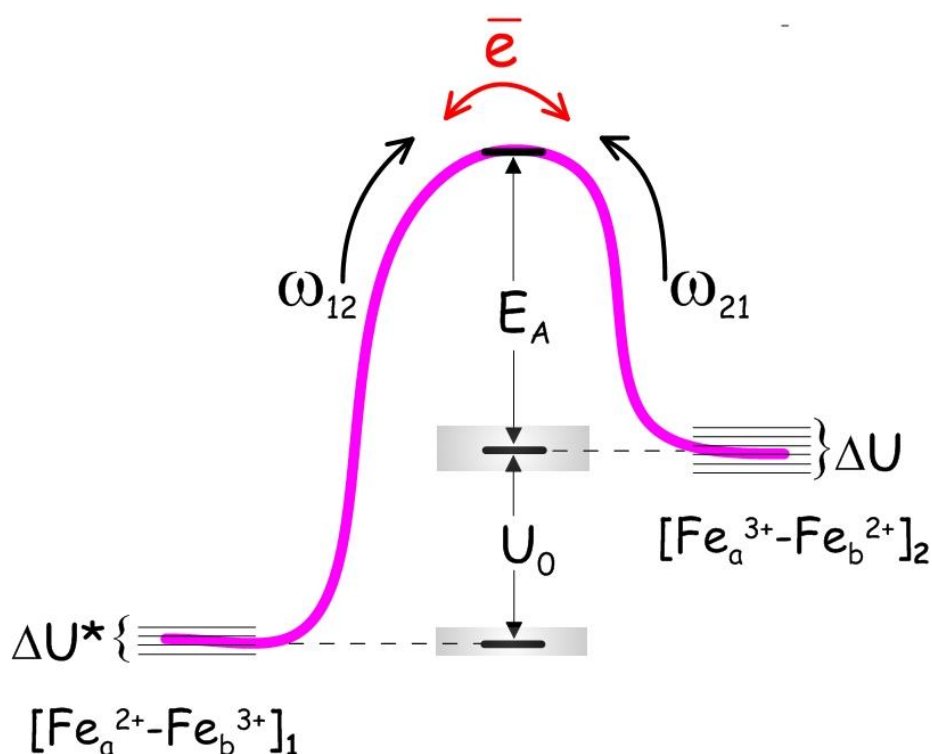


Рисунок 33. Схема электронного обмена.

4.2.3.2. Локальная структура $Cu_{10.7}Fe_{1.3}Sb_4S_{13}$ и $Cu_{10.5}Fe_{1.5}Sb_4S_{13}$ в области низких температур

Для более детального анализа параметров релаксации и установления механизма электронного переноса в системах были записаны Мессбауэровские спектры для образцов номинального состава $Cu_{10.7}Fe_{1.3}Sb_4S_{13}$ и $Cu_{10.5}Fe_{1.5}Sb_4S_{13}$ в широком температурном диапазоне. Образцы указанного состава были выбраны ввиду максимально большого в них содержания как Fe^{2+} , так и Fe^{3+} и при этом минимального количества примесных фаз. Кроме того, стоит отметить, что образец номинального состава $Cu_{10.7}Fe_{1.3}Sb_4S_{13}$ является первым в ряду, содержащем Fe^{2+} , как было рассмотрено выше образец $Cu_{10.8}Fe_{1.2}Sb_4S_{13}$ содержит только Fe^{3+} . Мессбауэровские спектры, записанные при температуре 13 К (наименьшая температура записи спектров в данной работе), представлены на рисунке 34. Оба полученных спектра могут быть описаны как суперпозиция двух квадрупольных дублетов (Fe1 и Fe2) и Зеемановского секстета (Fe3). Мессбауэровские параметры Зеемановского секстета (таблица 13) полностью

соответствуют фазе состава CuFeS_2 [121], присутствие которой в образцах было обнаружено и по результатам рентгеновской дифракции. Для удобства дальнейшего анализа данных, Зеемановский секстет, соответствующий CuFeS_2 , был вычтен из обоих спектров.

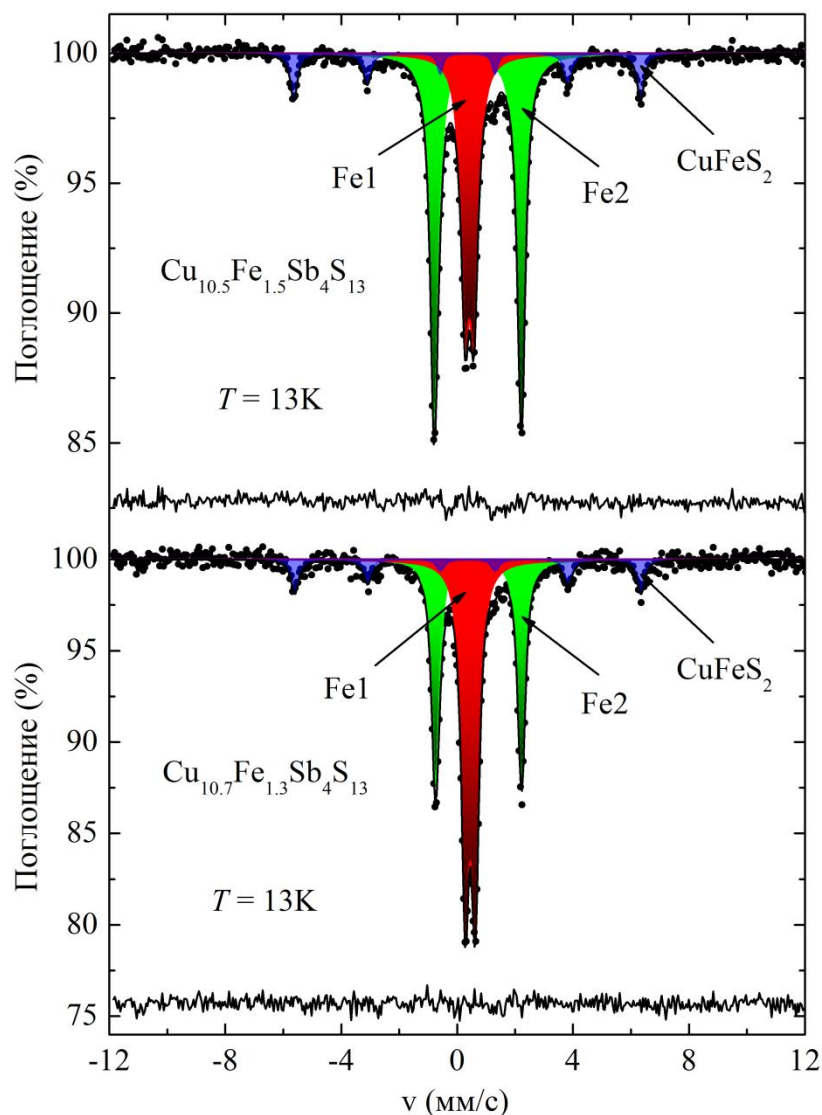


Рисунок 34. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe для образцов $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 1.3$ и 1.5) при температуре 13 К.

Квадрупольные дублеты, Fe1 и Fe2 (рис. 34) характеризуются разными значениями изомерных сдвигов (δ) и квадрупольных расщеплений (Δ) (таблица 13), что свидетельствуют о присутствии железа в разных степенях окисления. Для обоих образцов компонента Fe1 характеризуется изомерным сдвигом $\delta_1 \approx 0.41$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta_1 \approx 0.33$ мм/с, что

соответствует железу Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии в несколько искаженном тетраэдрическом окружении серы [121]. Второй квадрупольный дублет (Fe2) характеризуется Мессбауэровскими параметрами $\delta_2 \approx 0.74$ мм/с и $A_2 \approx 3.05$ мм/с, что соответствует Fe^{2+} в тетраэдрическом сульфидном окружении [121]. Относительные интенсивности, $I_1/I_2 \approx [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$, соответствующие подспектрам Fe1 и Fe2, находятся в хорошем соответствии с составами, определенными с учетом примеси CuFeS_2 : $I_1/I_2 = 0.66(4)$ и $I_1/I_2 = 1.53(3)$ для $\text{Cu}_{10.57}(\text{Fe}^{2+})_{0.86}(\text{Fe}^{3+})_{0.57}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10.75}(\text{Fe}^{2+})_{0.50}(\text{Fe}^{3+})_{0.76}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ соответственно. Оба дублета, Fe1 и Fe2, уширены с шириной на полувысоте $W \approx 0.36$ мм/с, что может быть связано с локальным разупорядоченным распределением ионов Cu^+ , Fe^{3+} и Fe^{2+} в структуре тетраэдрита. На основании нормального распределения была оценена относительная вероятность $p(m,n) \propto (m+n)/m!n!$ различных вариантов локального окружения $\{m\text{Cu}^+, n\text{Fe}^{3+/2+}\}$ ионов железа ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) (рис. 35). Образование каждой из возможных конфигураций вызывает небольшое изменение локального окружения (длин связей или валентных углов) ионов железа, приводя к наблюдаемому изменению параметров Мессбауэровского спектра.

Таблица 13. Параметры Мессбауэровских спектров на ядрах ^{57}Fe для образцов $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 1.3$ и 1.5) при температуре 13 К.

Образец	Позиция	δ [мм/с]	ε^* [мм/с]	H_{hf} [кЭ]	W [мм/с]	A (%)
$\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Fe1	0.45(1)	0.159(1)	-	0.35(1)	35.0(4)
	Fe2	0.73(1)	1.508(1)	-	0.35(1)	53.3(4)
	CuFeS_2	0.36(1)	-0.01(1)	371.2(4)	0.35(1)	11.7(6)
$\text{Cu}_{10.7}\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	Fe1	0.45(1)	0.175(1)	-	0.32(1)	53.8(3)
	Fe2	0.74(2)	1.486(2)	-	0.32(1)	35.2(3)
	CuFeS_2	0.37(1)	0.00(1)	370.4(7)	0.32(1)	11.0(5)

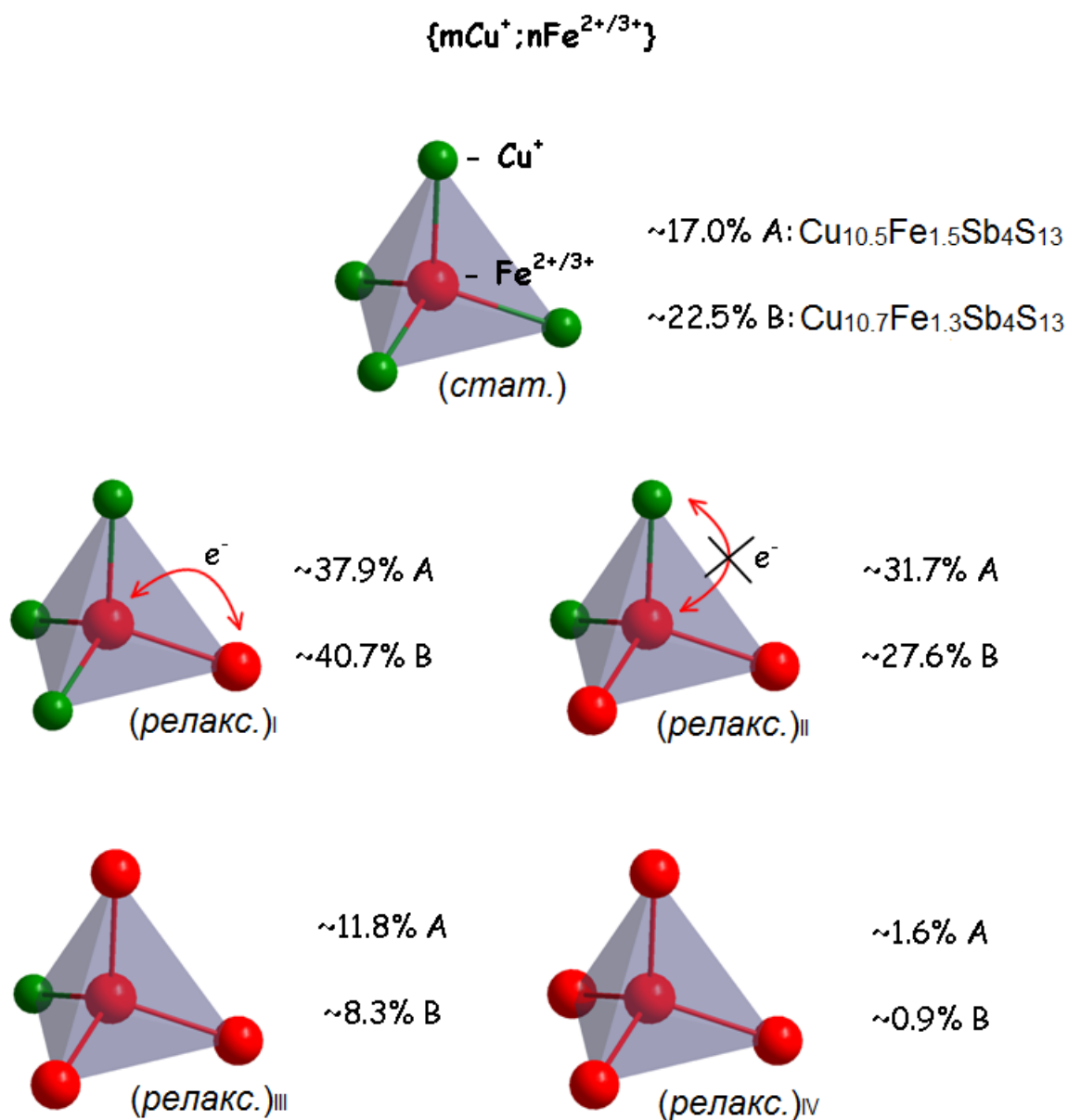


Рисунок 35. Схематическое изображение локального окружения ионов железа в кристаллической структуре тетраэдрита $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 1.3$ и 1.5). Числа соответствуют относительной вероятности $p(m,n)$ образования данной локальной конфигурации $\{m\text{Cu}^+, n\text{Fe}^{3+/2+}\}$.

С увеличением температуры происходит сильное изменение наблюдаемых Мессбауэровских спектров (рис. 36). Спектральные линии, соответствующие дублетам Fe1 и Fe2, более уширены и продолжают уширяться с повышением температуры, демонстрируя релаксационное поведение, связанное с электронным обменом между соседними ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , как это было описано выше. Изомерный сдвиг и квадрупольное

расщепление релаксационной части спектра изменяются одновременно и соответствуют средним значениям по отношению к характерным для Fe^{3+} и Fe^{2+} [121]. Для дальнейшего анализа спектров была использована стохастическая модель Тжона и Блюма, как это было описано выше.

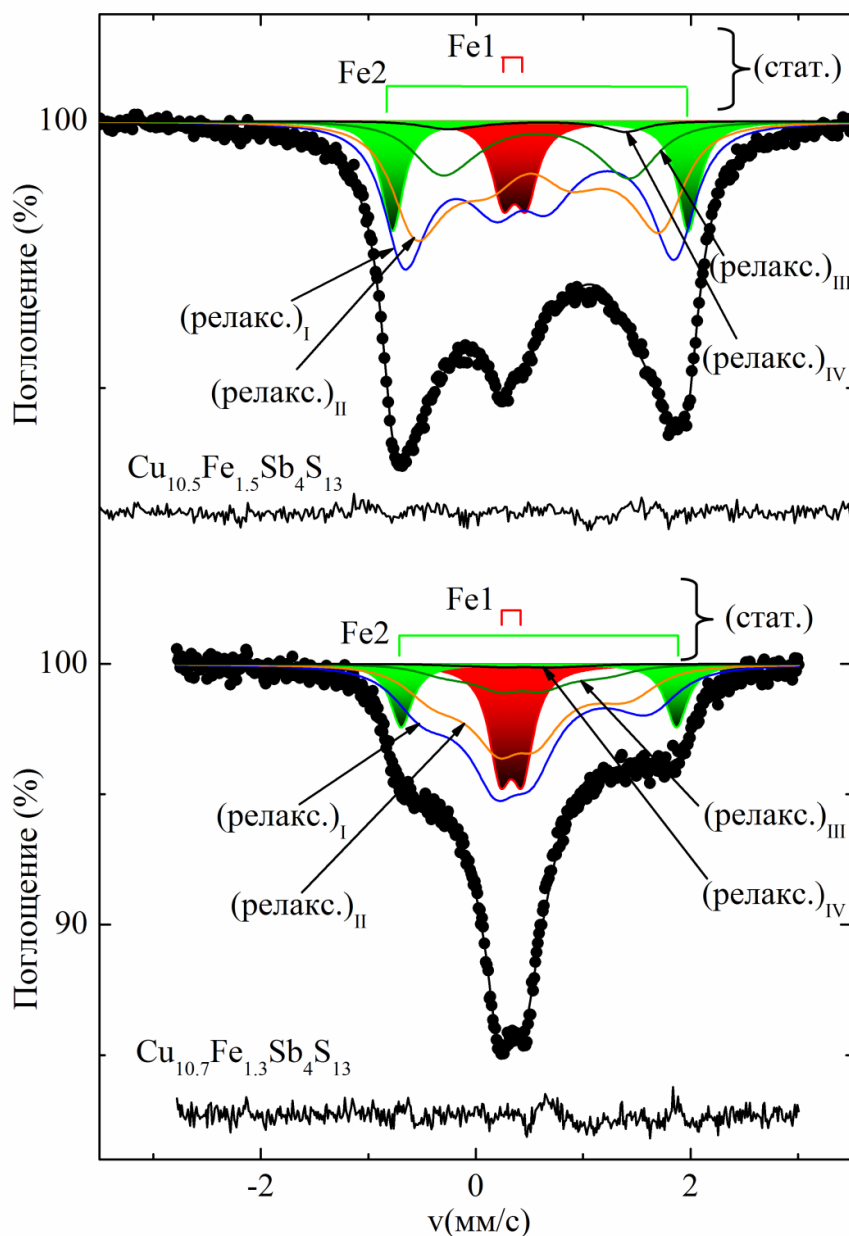


Рисунок 36. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe для образцов $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 1.3$ и 1.5) при температуре 297 К.

Согласно модели Робина и Дзэ [126], в зависимости от величины электронного связывания («вовлечения в обмен») «акцептора» (Fe^{3+}) и «донора» (Fe^{2+}) могут быть выделены три класса систем. Количество железа,

участвующего в обмене, соответствует резонансному интегралу H_{12} , главным образом определяющемуся площадью интеграла перекрытия между двумя соседними ионами железа и относительными энергиями, соответствующими состояниям железа, вовлеченного в обмен. В системах, относящихся к классу I, связывание очень слабое (кривые адиабатической энергии практически соответствуют кривым диабатической энергии) и перенос электрона либо не происходит вообще, либо происходит очень медленно. Для систем, относящихся к классу II, резонансный интеграл находится в диапазоне $0 < H_{12} \leq 1/2E_0$, где E_0 – оптическая энергия поглощения. Системы данного класса описываются двухъямным потенциалом. Вибронные силы в совокупности с упругими приводят к увеличению двухъямного потенциала с минимумами $(\pm Q_0)$, соответствующими валентно-локализованным состояниям $(\text{Fe}_A^{2+} - \text{Fe}_B^{3+})_1$ и $(\text{Fe}_A^{3+} - \text{Fe}_B^{2+})_2$ соответственно (рис. 37). Энергия активации E_A , разделяющая потенциалы минимумов, определяет частоту (Ω_{hop}) электронного переноса между ними. Барьер E_A уменьшается, когда резонансный интеграл достигает величины $1/2E_0$ и становится равным нулю при завершении делокализации электронов, т. е. при переходе систему в класс III.

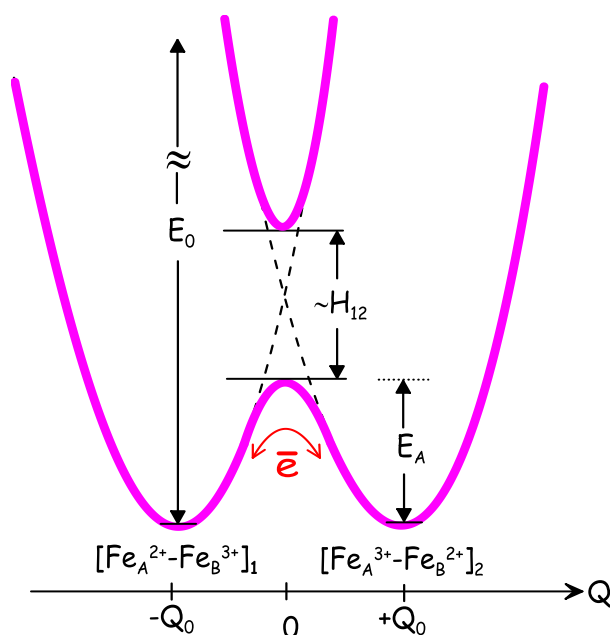


Рисунок 37. Поверхности потенциальной энергии для термически активированного электронного переноса $(\text{Fe}_A^{2+} - \text{Fe}_B^{3+})_1 \leftrightarrow (\text{Fe}_A^{3+} - \text{Fe}_B^{2+})_2$.

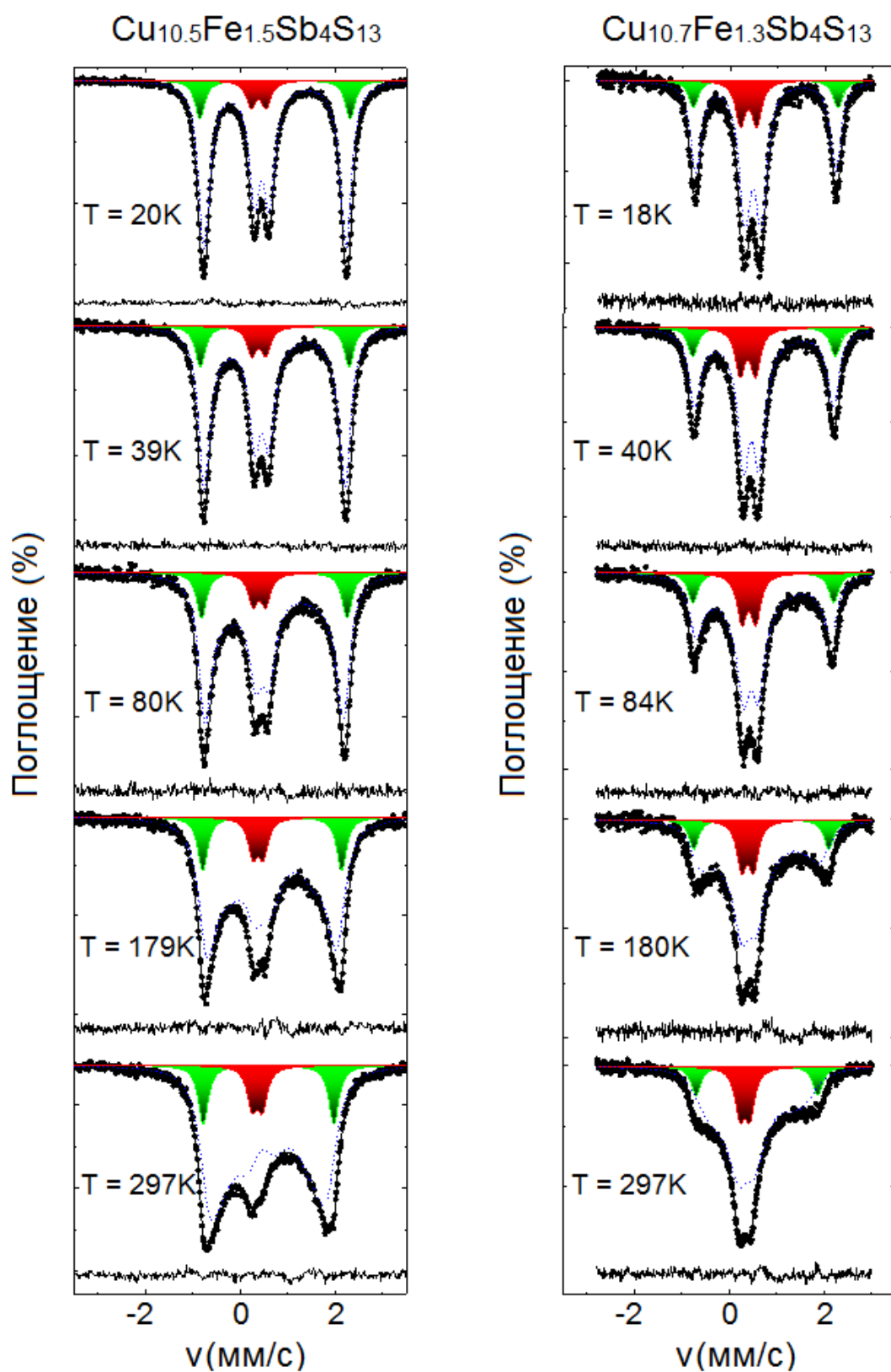


Рисунок 38. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe для образцов $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 1.3$ и 1.5) при температурах, указанных на рисунке.

Основываясь на относительной вероятности $p(m,n)$ возникновения различного локального окружения $\{m\text{Cu}^+, n\text{Fe}^{3+/2+}\}$ ионов железа, записанные во всем исследуемом температурном диапазоне Мессбауэровские спектры, были описаны с использованием «дискретной модели», т.е. суперпозиции 5 квадрупольных дублетов, отвечающих катионам железа с различным локальным окружением $\{m\text{Cu}^+, n\text{Fe}^{3+/2+}\}$. Принимая во внимание, наличие небольших отклонений, возникающих вследствие электронного переноса между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} (время электронного переноса составляет $10^7 - 10^8$ с⁻¹), все локальные конфигурации ($0 \leq m \leq 3, 1 \leq n \leq 4$) были оценены с учетом релаксационной модели. Стоит отметить, что ионы Cu^{+2+} не могут быть вовлечены в процесс быстрого электронного переноса с ионами $\text{Fe}^{2+/3+}$ ввиду большой разности между энергетическими уровнями $\varepsilon_{\text{Cu(I/II)}} \ll \varepsilon_{\text{Fe(II/III)}}$. Таким образом, локальная конфигурация $\{4\text{Cu}^+, 0(\text{Fe}^{3+/2+})\}$ проявляется как «статическая» компонента Мессбауэровского спектра во всем интервале температур, формально отвечая классу I в модели Робина и Дзэ.

Таким образом, для описания Мессбауэровского спектра был определен набор параметров $\{\delta_{\text{I(Fe(III))}}, \Delta_{\text{I(Fe(III))}}, \delta_{\text{I(Fe(II))}}, \Delta_{\text{I(Fe(II))}}, n_{\text{Fe(II)}}/n_{\text{Fe(III)}} \text{ и } \Omega_{\text{i(hop)}}\}_{i=1-5}$ для каждой из возможных локальных конфигураций $\{m\text{Cu}^+, n\text{Fe}^{3+/2+}\}$. Минимальная экспериментальная ширина линий для всех подспектров была зафиксирована как 0.25 мм/с. Для преодоления эффектов корреляции и уменьшения числа параметров, используемых для описания спектров, было сделано предположение, что изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления для ионов железа в одной степени окисления, а также логарифм частоты электронного переноса $\ln\Omega_{\text{i(hop)}}$ связаны линейными уравнениями с небольшими отклонениями:

$$\delta_{\text{I(Fe(III))}} = \delta_{0(\text{Fe(III)})} + \alpha_{\text{Fe(III)}} \times n; \quad \delta_{\text{I(Fe(II))}} = \delta_{0(\text{Fe(II)})} + \alpha_{\text{Fe(II)}} \times n, \quad (1a)$$

$$\Delta_{\text{I(Fe(III))}} = \Delta_{0(\text{Fe(III)})} + \beta_{\text{Fe(III)}} \times n; \quad \Delta_{\text{I(Fe(II))}} = \Delta_{0(\text{Fe(II)})} + \beta_{\text{Fe(II)}} \times n, \quad (1б)$$

$$\ln\Omega_{\text{i(hop)}} = \ln\Omega_{0(\text{hop})} + \gamma \times n, \quad (1в)$$

где $\alpha_{\text{Fe(III/II)}}$, $\beta_{\text{Fe(III/II)}}$ и γ – отклонения, зависящие от особенностей динамики локальной структуры, n – число ионов железа в конфигурациях $\{m\text{Cu}^+, n\text{Fe}^{3+/2+}\}$. Поскольку изомерный сдвиг изменяется достаточно быстро при появлении электрона на валентном уровне, градиент электрического поля железа, отвечающий за квадрупольное расщепление, изменяется намного медленнее в соответствии с изменением длин связей в ближайшем окружении ионов железа. Значения изомерного сдвига $\delta_{\text{Fe(III,II)}}$ и квадрупольного расщепления $\Delta_{\text{Fe(III,II)}}$ были взяты как изменяемые параметры при описании спектров. Полученное описание спектров представлено на рисунке 38.

На рисунках 39 и 40 представлены температурные зависимости средних значений изомерных сдвигов $\langle \delta_{\text{Fe(II,III)}} \rangle = \sum p_i \delta_{\text{Fe(II,III)}}$ и квадрупольных расщеплений $\langle \Delta_{\text{Fe(II,III)}} \rangle = \sum p_i \Delta_{\text{Fe(II,III)}}$, где $p_i \equiv p(m,n)$ – относительная вероятность образования i -ой локальной конфигурации $\{m\text{Cu}^+, n\text{Fe}^{3+/2+}\}$ для $n \geq 1$. Для обоих образцов, $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10.7}\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, значения $\langle \delta_{\text{Fe(II)}} \rangle$ монотонно уменьшаются с увеличением температуры, причем инкремент изменения выше, чем обычно наблюдается для сдвига Доплера второго порядка (δ_{SOD}). Сдвиг Доплера второго порядка может быть оценен при нахождении средних изомерных сдвигов для Fe^{3+} и Fe^{2+} :

$$\delta^{(\text{cp})} = \gamma_{\text{Fe(III)}} \times \langle \delta_{\text{Fe(III)}} \rangle + \gamma_{\text{Fe(II)}} \times \langle \delta_{\text{Fe(II)}} \rangle, \quad (2)$$

где $\gamma_{\text{Fe(III)}} \equiv [\text{Fe}^{3+}]$ и $\gamma_{\text{Fe(II)}} \equiv [\text{Fe}^{2+}]$ – процентное содержание Fe^{3+} и Fe^{2+} в образцах. Средние значения $\delta^{(\text{cp})}$ показаны на рисунке 39. В гармоническом приближении температурная зависимость $\delta_{\text{SOD}}(T)$ может быть выражена через температуру Дебая Θ_D [°K] согласно выражению:

$$\delta_{\text{SOD}} = -\frac{9}{2} \frac{E_0 k_B T}{mc^2} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (3)$$

где $E_0 = 14.413$ кэВ, m – масса ядра ^{57}Fe , k_B – константа Больцмана, c – скорость света. Обоснованное представление экспериментальных данных

было получено для $\Theta_D = 470(30)$ К ($\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) и $\Theta_D = 380(20)$ К ($\text{Cu}_{10.7}\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) (рис. 39-40).

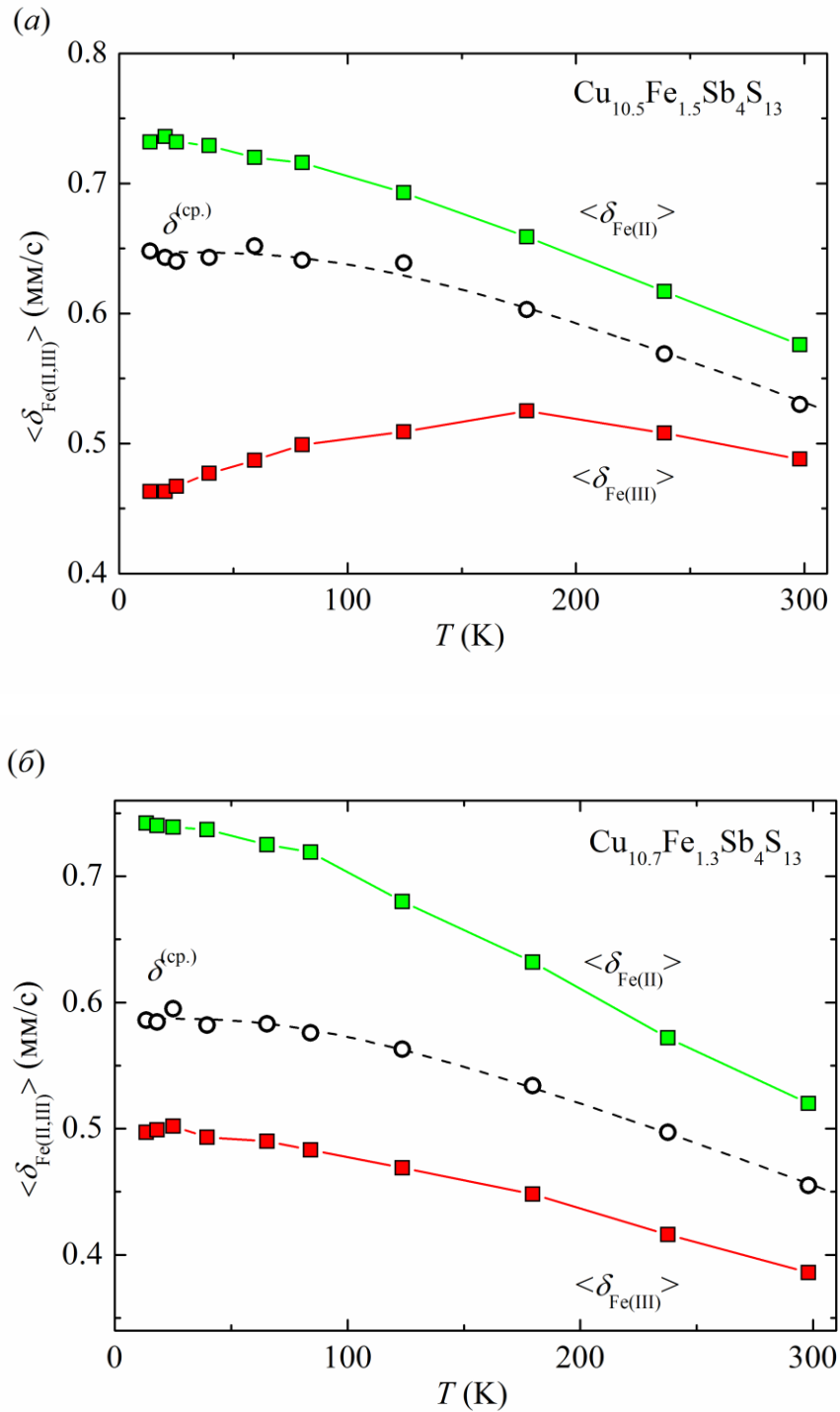


Рисунок 39. Изомерные сдвиги ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (а) и $\text{Cu}_{10.7}\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (б) как функция температуры с учетом электронной релаксации между $(\text{Fe}_A^{2+}-\text{Fe}_B^{3+})_1$ и $(\text{Fe}_A^{3+}-\text{Fe}_B^{2+})_2$. Черным пунктиром показана коррекция сдвига Доплера второго порядка к изомерному сдвигу ($\delta^{(\text{cp.})}$) для железа в смешановалентном состоянии.

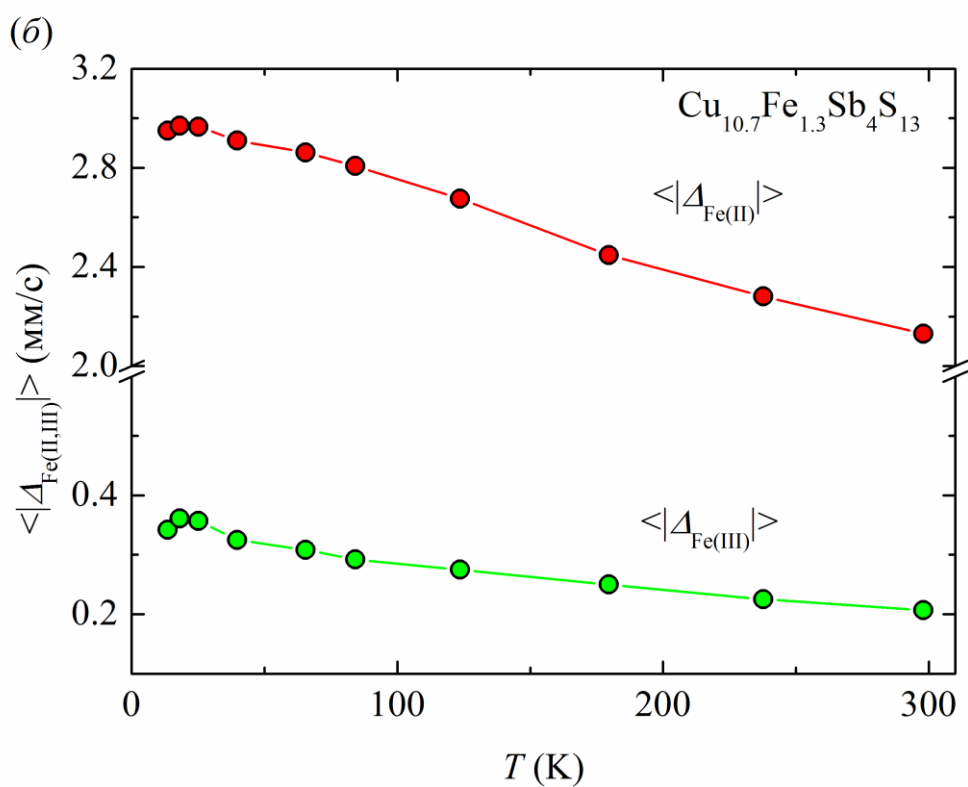
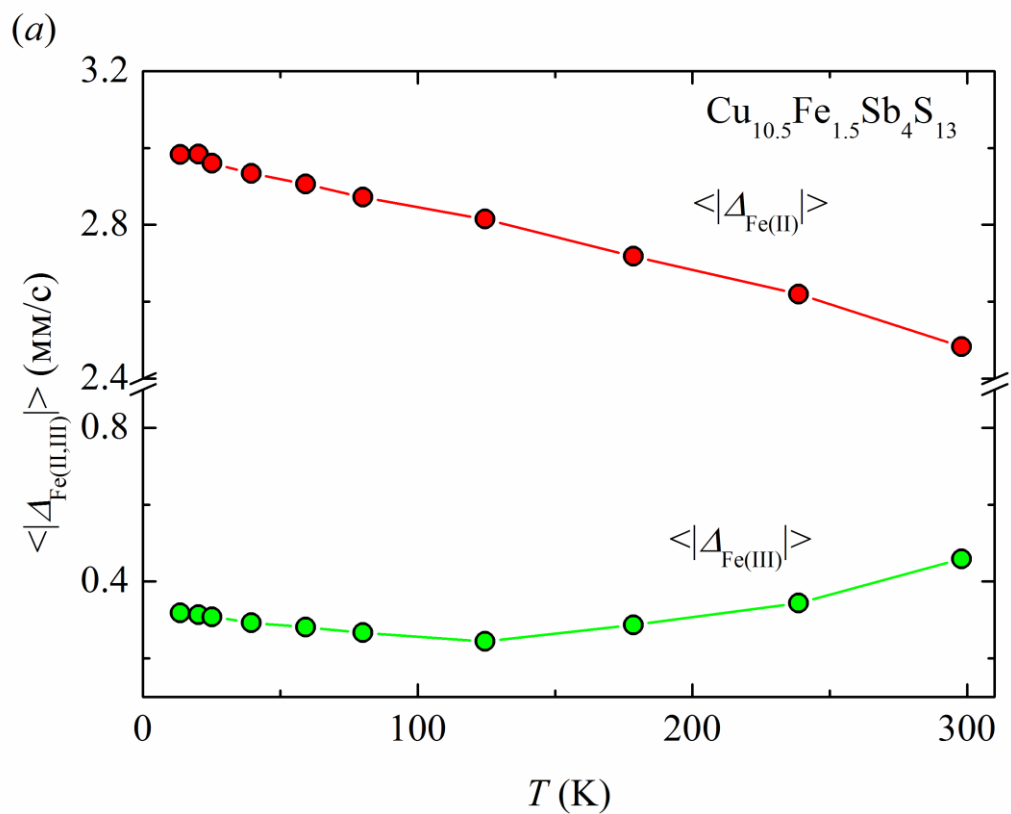


Рисунок 40. Квадрупольные расщепления ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (а) и $\text{Cu}_{10.7}\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (б) как функция температуры с учетом электронной релаксации между $(\text{Fe}_\text{A}^{2+}\text{-Fe}_\text{B}^{3+})_1$ и $(\text{Fe}_\text{A}^{3+}\text{-Fe}_\text{B}^{2+})_2$.

Резкое уменьшение квадрупольных расщеплений $\langle \Delta_{\text{Fe(II)}} \rangle$ для Fe^{2+} с увеличением температуры является типичным при доминирующем валентном вкладе в градиент электрического поля для температурной зависимости, определенной заселенностью Больцмана для орбитальных состояний расщепленных кристаллическим полем [125]. Напротив, как изомерный сдвиг $\langle \delta_{\text{Fe(III)}} \rangle$, так и квадрупольное расщепление $\langle \Delta_{\text{Fe(III)}} \rangle$ для Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии остаются относительно постоянными при этом небольшие изменения немонотонны. Кроме того, высокие значения $\langle \delta_{\text{Fe(III)}} \rangle$ для Fe^{3+} свидетельствуют о том, что истинная электронная конфигурация внешнего d-уровня $3d^{5+x}$, а не $3d^5$, что приводит к более сильному экранированию внутренних s-электронов внешними 3d-электронами. Также, согласно полученным данным знаки для градиентов электрического поля для Fe^{3+} и Fe^{2+} совпадают, что может иметь место только при условии намного более сильного валентного вклада в градиент электрического поля в сравнении с решеточным для Fe^{3+} [125]. Указанный факт также подтверждает, что заселенность 3d-орбитали для Fe^{3+} выше, чем $3d^5$. Такое явление возможно связано с внутренней делокализацией электронной плотности от находящихся вблизи ионов Fe^{2+} . Кроме того, делокализация происходит и ввиду электронного переноса между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} .

Согласно полученным данным, соотношение вероятностей $n_{\text{Fe(III)}}/n_{\text{Fe(II)}}$ практически не зависит от температуры и равно соотношению $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$, полученному на основании состава образцов. Такой результат свидетельствует, что все ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} вовлечены в релаксационный процесс с постоянной заселенностью, доказывая, что электронный перенос происходит равномерно между эквивалентными позициями в подрешетке Cu(1).

Полученное высококачественное описание Мессбауэровских спектров во всем температурном диапазоне может служить косвенным подтверждением предположения о статистическом распределении ионов

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в позиции Cu(1) тетраэдрита. Согласно приведенной в работе модели, ионам железа в различном локальном окружении $\{m\text{Cu}^+, n\text{Fe}^{3+/2+}\}$ соответствуют различные значения времени релаксации $\tau_i^{-1} = \Omega_{i(\text{hop})}$. Рассчитанные средние значения частоты электронного переноса $\langle\Omega\rangle = \sum p_i \Omega_{i(\text{hop})}$ для обоих тетраэдритов представлены в виде зависимости $\ln\langle\Omega\rangle = f(T^{-1})$ на рисунке 41. Анализ полученных зависимостей был выполнен на основании выражения для адиабатического электронного переноса [126]:

$$\langle\Omega\rangle \propto \Omega_0 \exp(-E_A/k_B T), \quad (4)$$

где E_A – энергия активации для одноэлектронного переноса, Ω_0 – ядерная частота колебаний. Энергия активации и ядерная частота колебаний учтены как изменяемые параметры. Согласно модели двухъямного потенциала, принимая во внимание, что электронный перенос, главным образом, происходит между изолированными парами ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , параметром сравнения будет являться промежуточный потенциальный барьер, E_A , представляющий собой самолокализирующуюся энергию за счет локальной деформации решетки и электрической поляризации [126].

Согласно этой модели число электронных переносов $\text{Fe}_A^{2+}\text{-Fe}_B^{3+})_1 \leftrightarrow (\text{Fe}_A^{3+}\text{-Fe}_B^{2+})_2$ между двумя минимумами ($\pm Q_0$) соответствует произведению частоты колебаний решетки (Ω_0) и тепловой составляющей, имеющей достаточную энергию для преодоления барьера (E_A). Полученные значения энергии активации составили 6.6(3) мэВ и 5.3(1) мэВ для $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10.7}\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ образцов, соответственно. Значительная разница полученных значений энергии активации для двух рассматриваемых составов, может быть связана с сильной зависимостью резонансного интеграла H_{12} от локальной кристаллической структуры (расстояния между соседними ионами железа, симметрии полиэдра FeS_4), которые изменяются в зависимости от содержания железа в тетраэдритах.

При высоких температурах наблюдается отклонение от зависимости Аррениуса, которое может быть объяснено с использованием выражения Маркуса для диабатического электронного переноса [127]:

$$\langle \Omega \rangle = \pi^{1/2} \hbar^{-1} (H_{12})^2 (4E_A k_B T)^{-1/2} \exp(-E_A/k_B T), \quad (5).$$

Учитывая зависящий от температуры предэкспоненциальный фактор частоты $\propto (H_{12})^2 \times T^{-1/2}$, зависимость $\ln \langle \Omega \rangle (T)$ от (T^{-1}) должна быть нелинейной. Кроме того, ввиду увеличения частоты колебаний ожидается быстрое увеличение скорости туннелирования с ростом температуры [127-128]. Описание экспериментальных зависимостей $\langle \Omega \rangle (T)$ согласно уравнению 5 привело к значениям энергии активации, E_A , равным 8.9(5) и 7.0(1) мэВ для $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10.7}\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ соответственно, что сопоставимо со значениями, полученными по формуле 4. Стоит отметить, что описание данных с помощью указанных моделей не позволяет сделать вывод адиабатическим или диабатическим является электронный перенос. Тем не менее, очень малые значения предэкспоненциальных множителей в обоих уравнениях (~ 20.45 МГц) свидетельствуют о том, что перенос электронов неадиабатический. Это означает, что вероятность переноса электрона в течение типичного оптического периода колебания фонона очень мала [124]. Такое диабатическое поведение согласуется с очень малым значением резонансного интеграла ($H_{12} \approx 2.0(5) \times 10^{-3}$ мэВ).

Полученные значения энергий активации намного ниже значений, рассчитанных на основании экспериментальных данных электропроводности для Ni- и Mn-содержащих тетраэдритов ($E_A = 60$ мэВ) [13, 77]. Такое различие значений энергии активации E_A может быть связано с особенностями электронного переноса $(\text{Fe}_A^{2+} - \text{Fe}_B^{3+})_1 \leftrightarrow (\text{Fe}_A^{3+} - \text{Fe}_B^{2+})_2$, динамика (Ω_{hop}) которого оказывает сильное влияние на экспериментальный спектр. В рамках адиабатического подхода [129] энергия активации двухцентрового электронного обмена сильно зависит от эффективности взаимодействия двух катионов железа, определяемой резонансным интегралом H_{12} . E_A существенно уменьшается при увеличении H_{12} . Крайний случай ($E_A \rightarrow 0$) соответствует полной делокализации электрона между двумя катионами железа. Однако в случае переноса, энергия активации, E_A ,

определяется степенью поляризации решетки вблизи электрона, приводя к возникновению полярона, в результате чего происходит увеличение эффективной массы электрона. Если электрон оказывает сильное влияние на поляризацию ближайших ионов, образуются так называемые поляроны малого радиуса. В результате значение E_A , полученное из линейной зависимости логарифма электропроводности от температуры, может существенно превышать значение E_A найденное из Мессбауэровских спектров.

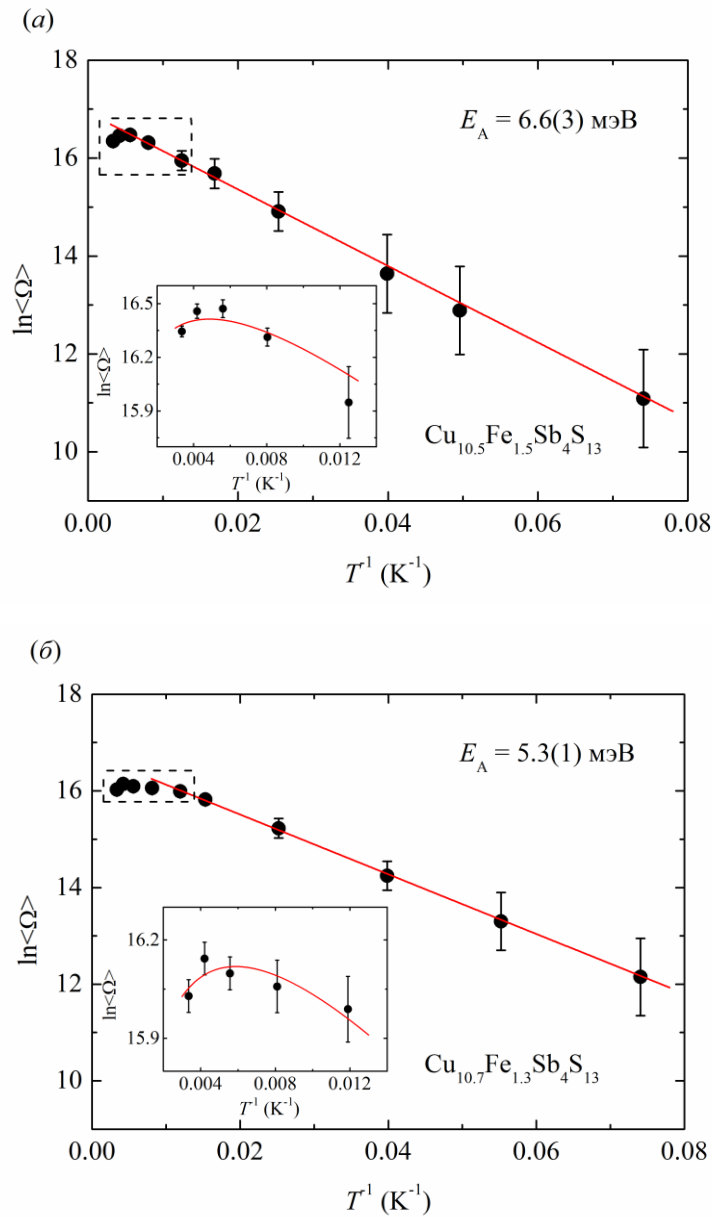


Рисунок 41. Зависимость логарифма средней частоты релаксации от обратной температуры для $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (а) и $\text{Cu}_{10.7}\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (б). На врезке показана высокотемпературная область несоответствующая зависимости Аррениуса.

4.2.4. Магнитные свойства

В работе впервые были изучены магнитные свойства Fe-замещенных тетраэдритов. Зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры для $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.8, 1.0, 1.2, 1.3$ и 1.5) во внешнем магнитном поле 5 Тл представлены на рисунке 42.

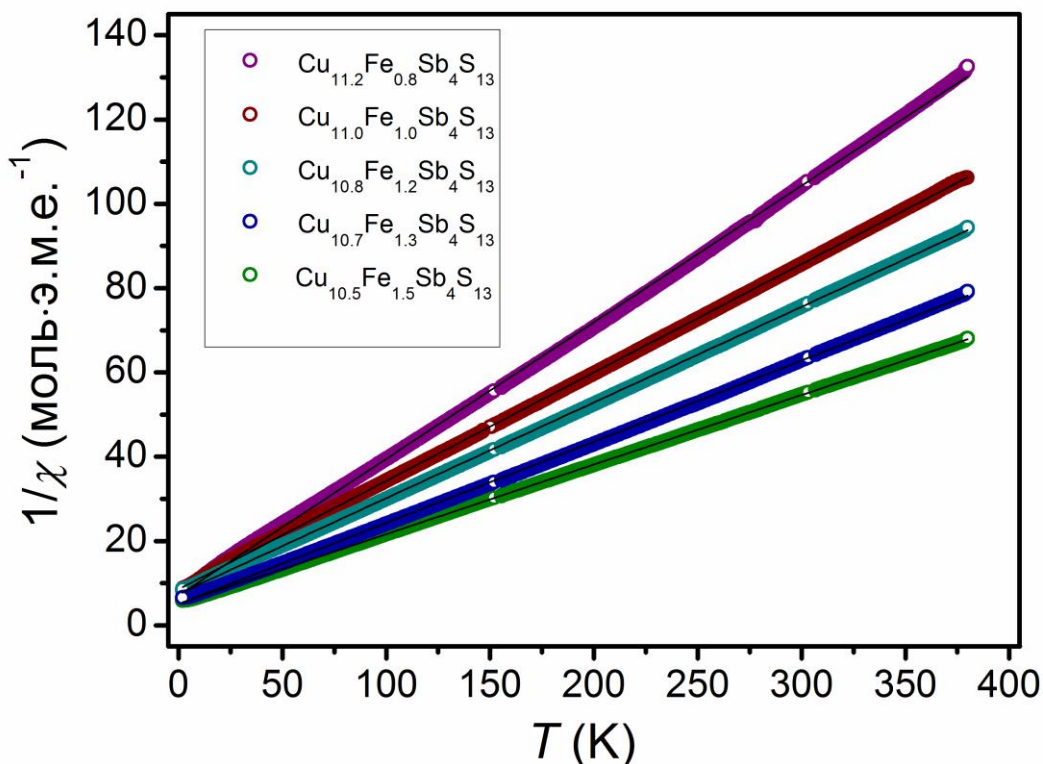


Рисунок 42. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры при внешнем поле 5 Тл для $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.8, 1.0, 1.2, 1.3$ и 1.5).

Для всех образцов полученные зависимости $1/\chi(T)$ соответствуют парамагнитному поведению Кюри-Вейса. Исходя из модифицированного закона Кюри-Вейса $\chi = \chi_0 + C_{\text{CW}}/(T + \theta_{\text{CW}})$ для соединений $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.8, 1.0, 1.2, 1.3$ и 1.5) были рассчитаны значения температурно-независимой восприимчивости χ_0 , температуры Кюри-Вейса θ_{CW} и константы Кюри-Вейса C_{CW} при внешнем поле 5 Тл. Также были получены значения эффективных парамагнитных моментов на один атом железа.

Восприимчивость χ_0 определяется как $\chi_0 = \chi_p + \chi_{\text{core}} + \chi_{\text{VV}} + \chi_L$, где χ_p – Паули-парамагнитная спиновая восприимчивость валентных электронов, χ_{core} – диамагнитный орбитальный вклад внутренних электронов, χ_{VV} – парамагнитный орбитальный вклад Ван Флека, χ_L – диамагнитный орбитальный вклад валентных электронов (вклад Ландау). Исходя из того, что железо-замещенные тетраэдриты демонстрируют полупроводниковое поведение, χ_0 , главным образом, определяется значением χ_{core} . Значения, полученные на основании экспериментальных данных, составили $\chi_0 = -7 \cdot 10^{-4}$, $-3 \cdot 10^{-4}$, $-5 \cdot 10^{-4}$, $-1 \cdot 10^{-5}$ и $-7 \cdot 10^{-5}$ эме/моль для $x = 0.8, 1.0, 1.2, 1.3$ и 1.5 соответственно и соответствуют значениям, рассчитанным на основании литературных данных [130], составившим $\chi_0 = -6 \cdot 10^{-4}$ для всех образцов соответственно. Близость и совпадение при округлении рассчитанных на основании литературных данных χ_0 , главным образом, связано с малой разницей в содержании железа в образцах. Рассчитанные значения температур Кюри-Вейса составили $\theta_{\text{CW}} = -30.9, -36.5, -36.6, -31.9, -31.5$ К для $x = 0.8, 1.0, 1.2, 1.3$ и 1.5 соответственно. Отрицательные значения полученных температур свидетельствуют о доминирующих антиферромагнитных взаимодействиях между спинами железа для всех рассматриваемых образцов. Рассчитанные эффективные парамагнитные моменты составили 5.87, 5.67, 5.55, 5.88 и 5.70 мБ/Fe для $x = 0.8, 1.0, 1.2, 1.3$ и 1.5 соответственно. Полученные значения магнитных моментов изменяются немонотонно с увеличением содержания железа в образцах: до содержания железа 1.2 атомов на формульную единицу значения магнитных моментов уменьшаются, затем магнитный момент существенно возрастает при переходе от $x = 1.2$ к $x = 1.3$ и далее снова уменьшается. Стоит отметить, что в случае соединений с номинальным содержанием железа $x = 1.3$ и 1.5 , полученные значения магнитных моментов, не являются показательными и их сравнение с магнитными моментами для соединений с $x = 0.8, 1.0$ и 1.2 является некорректным. Указанный факт обусловлен тем, что при содержании железа ≥ 1.3 атома на формульную единицу оно присутствует в

соединении в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , между которыми происходит непрерывный электронный перенос (подробно в разделе 4.2.3.2), таким образом, эффективный момент соответствует не одному атому железа, а двум или более ионам, вовлеченным в обмен. Соединения с $x = 0.8, 1.0$ и 1.2 содержат два неэквивалентных иона Fe^{3+} , занимающих одну кристаллографическую позицию, между которыми также происходит электронный перенос. Поэтому и в случае данных соединений, полученные значения магнитных моментов, а также их тенденция уменьшения в ряду, не являются показательными, а эффективный момент, как и для соединений с $x = 1.3$ и 1.5 , соответствует не одному атому железа, а двум или более ионам, вовлеченным в обмен.

Таким образом, результаты, полученные на основе измерений магнитной восприимчивости, находятся в полном соответствии с данными Мессбауэровской спектроскопии и подтверждают, что ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре железо-замещенных тетраэдритов не могут быть рассмотрены как полностью локализованные.

4.3. Sn-замещенные тетраэдриты $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

4.3.1. Область существования и кристаллическая структура

Изначально было предположено два возможных варианта замещения на олово с получением твердых растворов составов $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Sn}_x\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Были синтезированы образцы номинального состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Sn}_x\text{S}_{13}$ ($x = 0.5, 1.0$ и 1.5). Согласно результатам рентгенофазового анализа данные образцы содержат фазу тетраэдрита, а также примесные фазы, содержание и количество которых возрастает с увеличением x . В образце с наименьшим содержанием олова ($x = 0.5$) присутствует $\sim 15\%$ примесной фазы состава Cu_3SbS_4 , дальнейшее увеличение содержания олова приводит к увеличению содержания указанной фазы ($\sim 25\%$ для $x = 1.5$), а также появлению олово-содержащих фаз составов Cu_2SnS_3 и Cu_4SnS_4 , общее содержание которых достигает $\sim 5\%$ при $x = 1.5$. Несмотря на значительное увеличение параметра

элементарной ячейки тетраэдрита при наименьшей степени замещения на олово, $a = 10.3293(6) \text{ \AA}$ для $x = 0$ и $a = 10.355(2) \text{ \AA}$ для $x = 0.5$, его изменение при дальнейшем увеличении x нелинейно и немонотонно. Кроме того, при увеличении x наблюдается увеличение параметров элементарной тетрагональной ячейки примесной фазы состава Cu_3SbS_4 , что может свидетельствовать о вхождении олова в ее состав. Таким образом, суммируя все вышеизложенные факты, был сделан вывод о значительном различии номинального и полученного составов основной фазы.

Далее были синтезированы образцы номинального состава $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$ и 1.5). Согласно результатам рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов образец с содержанием олова 0.25 атомов на формульную единицу содержит примесную фазу CuSbS_2 (пр. гр. Pnma) в количестве 2 масс. %. При увеличении содержания олова до $x = 0.5$ содержание фазы CuSbS_2 возрастает до 3 масс. %. При дальнейшем увеличении содержания олова в образце содержание фазы CuSbS_2 увеличивается и достигает 15 масс.% в случае $x = 1.5$. В образце с содержанием олова 1.0 атом на формульную единицу присутствует также примесная фаза состава Cu_2SnS_3 (пр. гр. Cc) в количестве 7 масс. %, в образце с $x = 1.5$ ее содержание достигает 10 масс. %. Рентгенограммы образцов с $x = 0.5$ и 1.0 представлены на рисунке 43. Зависимость параметра элементарной ячейки от содержания олова для всех рассматриваемых образцов представлена на рисунке 44. Согласно представленной зависимости предел замещения меди на олово находится в диапазоне $0.75 \div 0.85$ атомов на формульную единицу, что соответствует номинальному составу, при котором в образцах наблюдается появление олово-содержащей примеси. При этом стоит отметить, что теоретический предел замещения при условии, что олово будет находиться в соединении в степени окисления +2, составляет 2 атома на формульную единицу, а в случае степени окисления +4 – 0.67 атомов на формульную единицу. Таким образом, экспериментально полученный предел замещения $0.75 \div 0.85$

атомов на формульную единицу косвенно подтверждает, что олово присутствует в соединении в степени окисления +4.

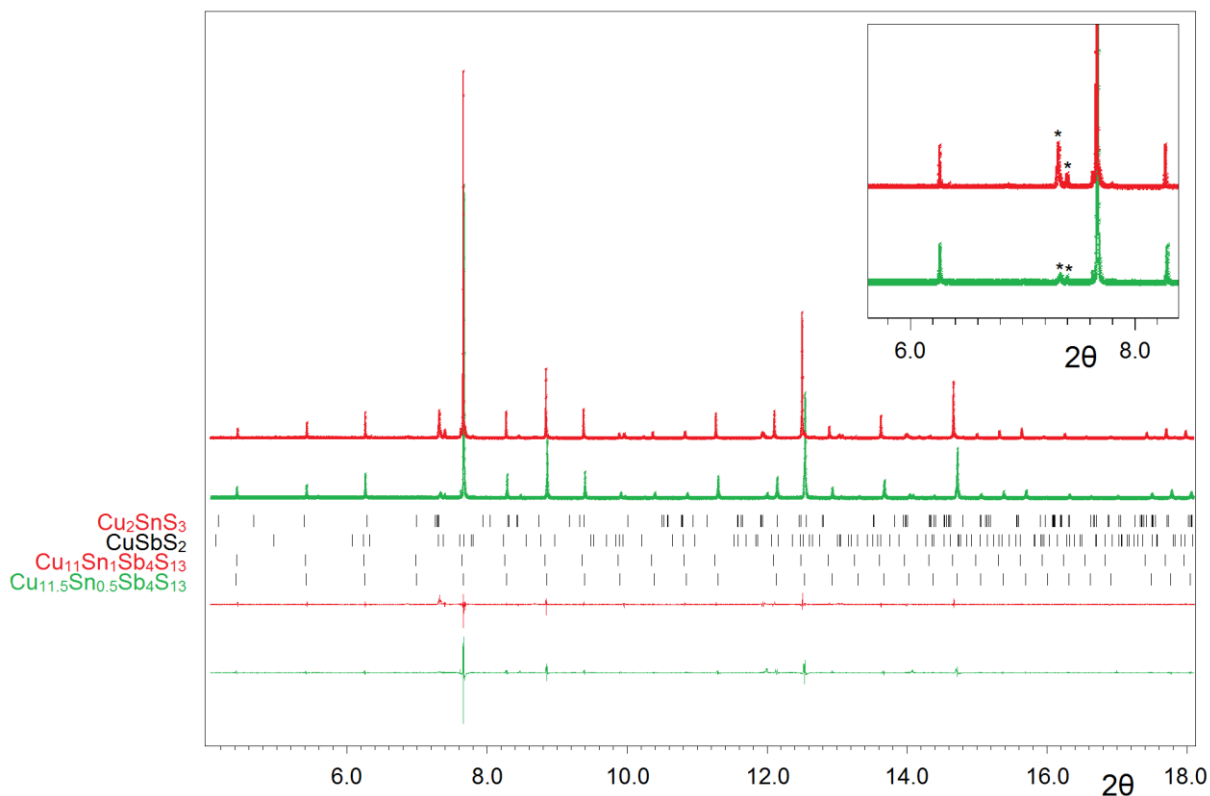


Рисунок 43. Данные рентгеновской дифракции с использованием синхротронного излучения ($\lambda = 0.40001 \text{ \AA}$) поликристаллических образцов номинального состава $\text{Cu}_{11}\text{Sn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{11.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. На врезке показан участок с наиболее интенсивными примесными пиками, соответствующими фазам Cu_2SnS_3 и CuSbS_2 в случае образца $\text{Cu}_{11}\text{Sn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и фазе CuSbS_2 для образца $\text{Cu}_{11.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

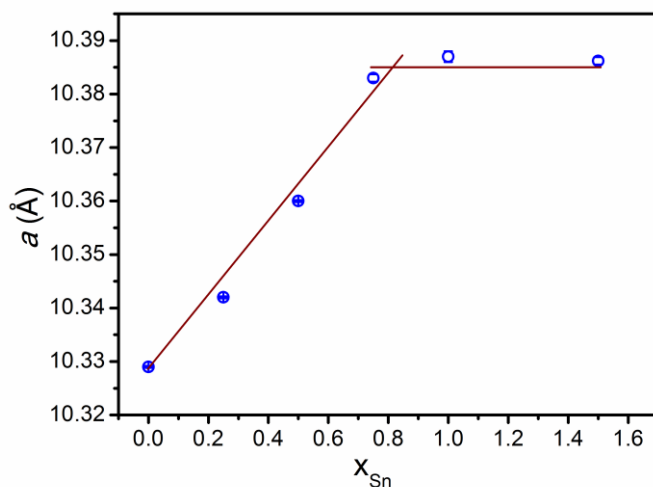


Рисунок 44. Зависимость параметра элементарной ячейки от содержания олова для $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Кристаллическая структура для образцов состава $\text{Cu}_{11}\text{Sn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{11.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ была уточнена при температуре 250 К согласно модели, подробно рассмотренной выше для незамещенного и железо-содержащего тетраэдритов. В таблицах 14 и 15 приведены детали уточнения кристаллической структуры и параметры атомных позиций для обоих рассматриваемых образцов. Стоит отметить, что позиция Cu(2) является расщепленной с заселенностью 0.5, как и для других образцов незамещенного и замещенных тетраэдритов изученных в данной работе и в литературе [69, 78]. Несмотря на проведение уточнения на основании данных рентгеновской дифракции, полученных с использованием синхротронного излучения, низкие значения параметров атомного смещения как для позиции Cu(1), так и для Cu(2) не позволили сделать однозначного предположения о позиции олова в структуре. Поэтому последовательно были проверены возможности вхождения олова в позицию Cu(1), Cu(2), а также в обе позиции одновременно. К успешному уточнению структуры привел только вариант вхождения олова в позицию Cu(1). Полученный результат находится в соответствии с данными для других твердых растворов с замещением в подрешетке меди. Содержание олова в позиции Cu(1) согласно уточнению составило 0.069(2) и 0.045(2) для образцов номинального состава $\text{Cu}_{11}\text{Sn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{11.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, что соответствует реальным составам $\text{Cu}_{11.17(2)}\text{Sn}_{0.83(2)}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{11.46(2)}\text{Sn}_{0.54(2)}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Полученный при уточнении предел замещения меди на олово (0.83(2)) находится в соответствии с таковым, следующим из зависимости параметра элементарной ячейки от содержания олова (0.75÷0.85).

Таблица 14. Основные кристаллографические данные $\text{Cu}_{11}\text{Sn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{11.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и параметры уточнения структуры.

Состав	$\text{Cu}_{11}\text{Sn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	$\text{Cu}_{11.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Сингония	Кубическая	Кубическая
Пр. группа	$I\bar{4}3m$	$I\bar{4}3m$
a , Å	10.37884(3)	10.36072(2)
V , Å ³	1118.012(6)	1112.166(4)
Z	2	2
$d_{\text{расч.}}$, г/см ³	5.1137	5.1406
Длина волны, Å	0.40001	0.40001
Температура, К	250	250
Диапазон θ , °	1.000 – 35.000	1.000 – 35.000
R/R_w ($I > 2\sigma(I)$)	0.0483/0.0462	0.0562/0.0482
GoF	1.29	1.50

Таблица 15. Параметры атомных позиций для $\text{Cu}_{11}\text{Sn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{11.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Атом	Позиция	$\text{Cu}_{11}\text{Sn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$					$\text{Cu}_{11.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$				
		g	x	y	z	U_{eq} , Å ²	g	x	y	z	U_{eq} , Å ²
Sb(1)	8c	1	0.23160(9)	x	$-x$	0.0154(4)	1	0.2315(1)	x	$-x$	0.0120(4)
Cu(1)	12d	0.931(2)	1/4	1/2	0	0.0162(6)	0.955(2)	1/4	1/2	0	0.0145(7)
Sn(1)	12d	0.069(2)	1/4	1/2	0	0.0162(6)	0.045(2)	1/4	1/2	0	0.0145(7)
Cu(2)	24g	0.5	0.0203(3)	x	0.7846(3)	0.022(1)	0.5	0.0195(3)	x	0.7845(3)	0.023(1)
S(1)	24g	1	0.3854(2)	x	0.8608(4)	0.0058(7)	1	0.3849(3)	x	0.8608(4)	0.0062(8)
S(2)	2a	1	0	0	0	0.006(2)	1	0	0	0	0.009(3)

4.3.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для образцов $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.25$ и 0.5) представлены на рисунке 45. Для обоих образцов наблюдаются два пика на термограммах. Первый пик на обеих термограммах появляется при температуре 540°C, что соответствует температуре плавления соединения CuSbS_2 , плавящегося конгруэнтно [131]. Таким образом, полученные данные подтверждают рассмотренные выше

данные рентгенофазового анализа о наличии примеси соответствующего состава. Второй пик на термограммах появляется при температурах 585 и 580°C для образцов $\text{Cu}_{11.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{11.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ соответственно. Таким образом, так как другие примеси помимо CuSbS_2 в данных образцах отсутствуют, указанные температуры соответствуют температурам плавления тетраэдритов $\text{Cu}_{11.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{11.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Стоит отметить, что полученные значения температур плавления превышают температуру плавления незамещенного тетраэдрита приблизительно на 100°C [73] и близки температуре плавления железо-содержащего тетраэдрита состава $\text{Cu}_{11.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (594°C) [80]. Рентгенограммы, полученные с поликристаллических образцов после медленного охлаждения, соответствовали фазе тетраэдрита в обоих случаях, что свидетельствует о плавлении тетраэдритов указанных составов без разложения. Содержание примеси CuSbS_2 уменьшилось в обоих образцах, что может быть связано с их дополнительной гомогенизацией, т.е. приближению реального состава тетраэдритов к номинальному.

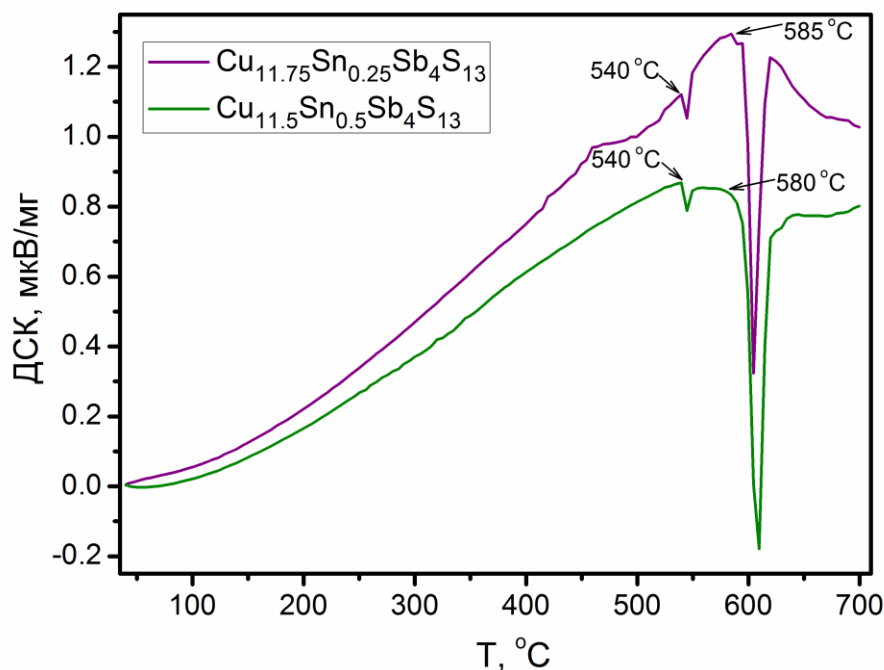


Рисунок 45. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.25$ и 0.5).

4.3.3. Локальная структура

Для установления степени окисления и локального окружения олова в полученных тетраэдритах, были записаны Мессбауэровские спектры при температуре 300 К для образцов номинального состава $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$ и 1.0). Полученные Мессбауэровские спектры представлены на рисунке 46, значения сверхтонких параметров представлены в таблице 16. Основная компонента по всех четырех Мессбауэровских спектрах характеризует олово в фазе тетраэдрита $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Данная компонента характеризуется средним значением химического сдвига $\langle\delta\rangle \approx 1.52$ мм/с, что несколько ниже значений [132], характерных для олова +4 в сульфидном окружении. Подобное отклонение может быть связано с наличием электронных переносов между Sn^{4+} и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, находящимися во второй координационной сфере. Среднее значение квадрупольного расщепления составляет $\langle\Delta\rangle \approx 0.15$ мм/с. Малое значение квадрупольного расщепления свидетельствует о высокосимметричном тетраэдрическом окружении атомами серы. Таким образом, данные Мессбауэровской спектроскопии находятся в полном соответствии с данными рентгеновской дифракции и подтверждают, что олово занимает позицию Cu(1), а степень окисления олова в полученных тетраэдритах равна +4.

Помимо основной компоненты, Мессбауэровские спектры для образцов номинальных составов $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.5, 0.75$ и 1.0) содержат компоненту со средними значениями сверхтонких параметров $\langle\delta\rangle \approx 1.55$ мм/с и $\langle\Delta\rangle \approx 1.08$ мм/с, которые полностью соответствует олову в соединении Cu_2SnS_3 [133], где высокие значения квадрупольного расщепления Sn^{4+} соответствуют существенному искажению тетраэдра SnS_4 . Стоит отметить, что наличие примесной фазы указанного состава находится в полном соответствии с данными рентгенофазового анализа для образцов с содержанием олова $x = 0.75$ и 1.0 . Однако наличие данной фазы для образца с $x = 0.5$ по результатам рентгенофазового анализа не наблюдается.

Кроме того, Мессбауэровский спектр для образца номинального состава $\text{Cu}_{11}\text{Sn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ содержит еще одну компоненту, помимо рассмотренных выше. Значения параметров Мессбауэровского спектра для данной компоненты (таблица 16) позволили сделать предположение о том, что она характеризует олово в виде Sn^{2+} , вошедшее в состав примесной фазы состава CuSbS_2 . Наличие данной примеси в количестве 10 масс.% в образце согласно уточнению структуры на основании данных рентгеновской дифракции подтверждает полученные данные.

Таким образом, данные Мессбауэровской спектроскопии находятся в соответствии с данными рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии для образцов номинального состава $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$ и 1.0), а также подтверждают позицию олова $\text{Cu}(1)$ для фазы тетраэдрита, установленную на основании уточнения структуры.

*Таблица 16. Параметры Мессбауэровских спектров на ядрах ^{119}Sn для образцов $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$ и 1.0) при температуре 300 К. * – ширина экспериментальных линий была одинаковой для всех подспектров олова в каждом спектре.*

x	Фаза	δ (мм/с)	Δ (мм/с)	W (мм/с)	I (%)
0.25	$\text{Cu}_{11.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	1.517(3)	0.15(6)	0.96(3)	100
0.50	$\text{Cu}_{11.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	1.522(5)	0.16(7)	0.96(6)*	86(2)
	Cu_2SnS_3	1.55(5)	1.08(5)	0.96(6)*	14(2)
0.75	$\text{Cu}_{11.25}\text{Sn}_{0.75}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	1.515(4)	0.14(6)	0.95(5)*	93(2)
	Cu_2SnS_3	1.55(6)	1.08(5)	0.95(5)*	7(2)
1.00	$\text{Cu}_{11}\text{SnSb}_4\text{S}_{13}$	1.504(5)	0.15(6)	0.95(4)*	68(2)
	Cu_2SnS_3	1.55(3)	1.08(4)	0.95(4)*	22(2)
	$\text{CuSbS}_2\text{:}^{119}\text{Sn}$	2.70(7)	1.8(1)	0.95(4)*	10(1)

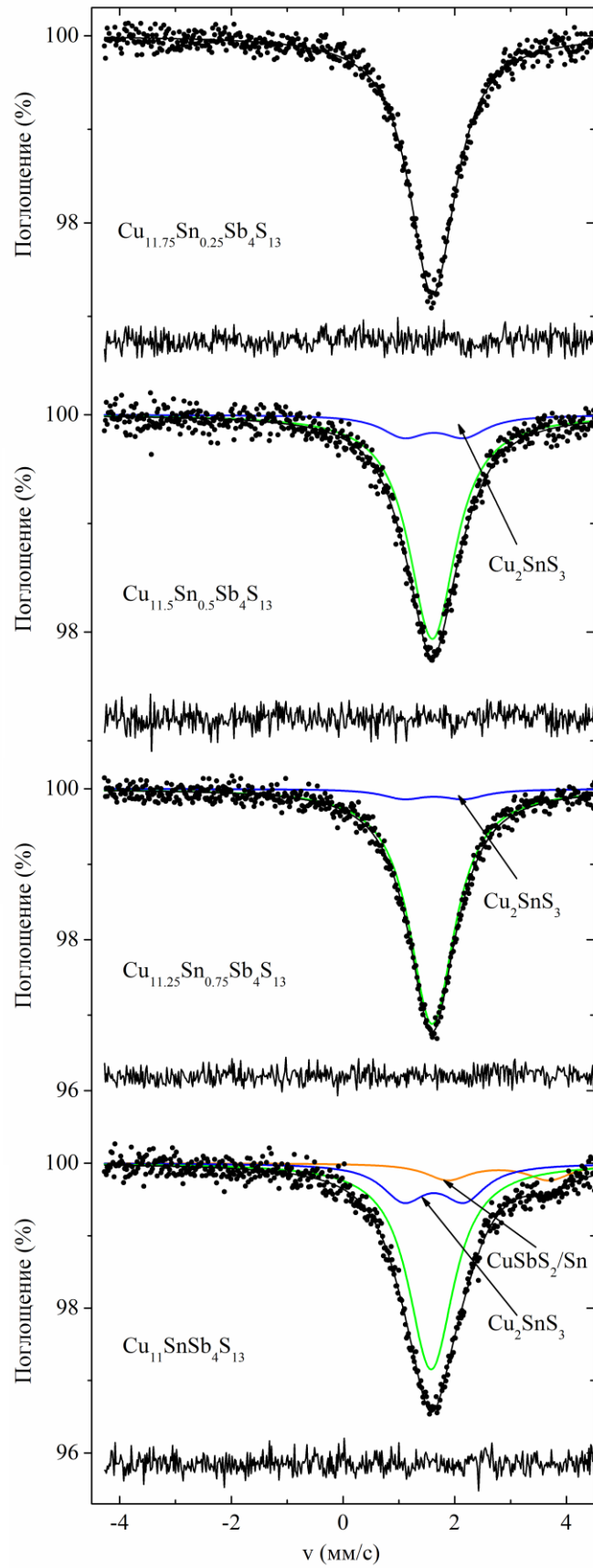


Рисунок 46. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{119}Sn для образцов $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$ и 1.0) при температуре 300 К.

4.4. Заключение

Результаты, полученные в данной работе, позволили ответить и внести уточнение по ряду вопросов, которые касаются закономерности состава-структура-свойство для незамещенного тетраэдрита, а также его железо-замещенного аналога. Значительная часть полученных результатов внесла ясность в вопросы, являющиеся противоречивыми согласно литературным данным. Одновременно с этим, были изучены структурные особенности и свойства указанных соединений, не исследованные ранее.

Так, в работе была подробно изучена природа фазового перехода в незамещенном тетраэдрите, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Установлено, что данный переход сопровождается незначительными структурными изменениями, не затрагивающими симметрию элементарной ячейки, и связан со сдвигом атомов Cu(2) к плоскости треугольника S3 с одновременным смещением атомов S(2) из позиции 2a к грани октаэдра, образованного атомами Cu(2) и, как следствие, увеличением длины связи между неподеленной электронной парой на атоме Sb(1) и атомом Cu(2). Показано, что данные небольшие структурные изменения, приводят к существенным изменениям электрофизических свойств при соответствующей температуре, при этом, влияние оказывается только на свойства, затрагивающие электронную часть спектра (коэффициент Зеебека, электронная составляющая теплопроводности), а фононная часть спектра остается неизменной.

Изучение железо-замещенного тетраэдрита позволило показать, что железо занимает одну кристаллографическую позицию Cu(1) вне зависимости от его содержания. Основной вклад данной работы в исследование указанных соединений связан с подробным изучением их валентного состояния и локальной структуры в зависимости от состава. Показано, что до содержания железа 1.2 атома на формульную единицу, оно присутствует в виде двух неэквивалентных типов, соответствующих Fe^{3+} . При увеличении содержания железа до 1.3 атомов на формульную единицу, оно представляет собой совокупность Fe^{2+} и Fe^{3+} . Мессбауэровские

исследования в широком диапазоне температур показали, что часть катионов железа в обеих степенях окисления, содержащих во второй координационной сфере только атомы меди, присутствует дискретно, а часть, вовлечена в релаксационный процесс, связанный с непрерывным электронным переносом с участием других катионов железа, находящихся во второй координационной сфере, прекращающийся с понижением температуры. Анализ температурных зависимостей средних частот релаксации с применением стохастической теории показал существование термически-активированного процесса между ионами железа. Различие в полученных значениях энергий активации для двух различных тетраэдритов, $\text{Cu}_{10.7}\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($E_A \approx 5.3$ мэВ) и $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($E_A \approx 6.6$ мэВ), свидетельствует о значительном влиянии локального окружения железа в кристаллической структуре на процесс электронного переноса.

Также в работе впервые были получены олово-замещенные тетраэдриты состава $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, установлен концентрационный предел их существования, кристаллическая и локальная структура. Согласно результатам профильного анализа и уточнению структуры методом Ритвельда, предел замещения меди на олово составляет ~ 0.8 атомов на формульную единицу. Совокупностью методов рентгеноструктурного анализа и Мессбауэровской спектроскопии показано, что олово занимает единственную позицию в кристаллической структуре тетраэдрита – Cu(1), характерную для большинства других катионов при замещении в подрешетке меди. На основании данных Мессбауэровской спектроскопии установлено, что олово находится в степени окисления +4. Как известно из литературных данных, наиболее характерным для подрешетки меди является гомовалентное замещение на катионы с зарядом $2+$, установлено также и возможность замещения меди на трехвалентный катион Fe^{3+} , при этом, тетраэдриты $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ являются первым примером твердых растворов в данной системе с вхождением катиона с зарядом $4+$ в подрешетку меди.

5. Выводы

1. Установлено, что низкотемпературный фазовый переход металл-полупроводник в незамещенном тетраэдрите, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, не затрагивает симметрию элементарной ячейки и связан с самосогласованным смещением атомов Cu(2) и S(2), приводящим к резкому изменению взаимодействия неподеленной пары на атоме Sb(1) с атомом Cu(2), тем самым, оказывая существенное влияние на магнитные и транспортные свойства соединения.
2. Показано, что структурные изменения, сопровождающие фазовый переход, оказывают влияние на термоэлектрические свойства незамещенного тетраэдрита, связанные с электронным транспортом, так, ниже температуры фазового перехода характер проводимости меняется с металлического на полупроводниковый, коэффициент Зеебека увеличивается в 1.5 раза, а вклад электронной составляющей теплопроводности уменьшается в 10 раз, при этом фононная составляющая теплопроводности изменяется монотонно.
3. Экспериментальным изучением кристаллической и электронной структуры железо-содержащих тетраэдритов состава $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ установлено изменение валентного состояния железа в зависимости от его содержания. Показано, что при степени замещения $x \leq 1.2$, железо присутствует в форме Fe^{3+} , а при увеличении его содержания – в форме Fe^{3+} и Fe^{2+} .
4. Методом Мессбауэровской спектроскопии в широком температурном диапазоне показано, что при содержании железа $x > 1.2$ в $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, часть катионов железа в обеих степенях окисления характеризуется локализованными спинами, а часть вовлечена в релаксационный процесс, связанный с непрерывным электронным переносом с участием других катионов железа, находящихся во второй координационной сфере. При понижении температуры обнаружено замораживание электронного обмена. На основании температурных зависимостей средних частот релаксации рассчитаны значения энергий активации, составившие 5.3 и 6.6 мэВ для $\text{Cu}_{10.7}\text{Fe}_{1.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{10.5}\text{Fe}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ соответственно.

5. Установлен концентрационный предел замещения меди на олово для впервые полученных олово-содержащих тетраэдритов состава $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ – $x_{\text{max}} = 0.83(2)$. Совокупностью методов рентгеноструктурного анализа и Мессбауэровской спектроскопии показано, что олово частично замещает медь, находящуюся в тетраэдрическом окружении, и находится в степени окисления +4, что является единственным известным примером замещения меди в тетраэдрите на катион с зарядом выше +3.

6. Список литературы

1. Carle, M.; Pierrat, P.; Lahalle-Gravier, C.; Scherrer, S.; Scherrer, H. *Transport properties of n-type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ single crystal solid solutions ($x \leq 0.05$)* // J. Phys. Chem. Solids, **1995**, v. 56, p. 201-209.
2. Yang, J.; Aizawa, T.; Yamamoto, A.; Ohta, T. *Thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ prepared via bulk mechanical alloying and hot pressing* // J. Alloys Compd., **2000**, v. 309, p. 225-228.
3. Gelbstein, Y.; Dashevsky, Z.; Dariel, M.P. *High performance n-type PbTe-based materials for thermoelectric applications* // Physica B, **2005**, v. 363, p. 196-205.
4. Tang, X., Zhang, O. *Synthesis and thermoelectric properties of p-type- and n-type-filled skutterudite $\text{R}_y\text{M}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ (R: Ce, Ba, Y; M: Fe, Ni)* // J. Appl. Phys., **2005**, v. 97, 093712.
5. Rull-Bravo, M.; Moure, A.; Fernandez, J.F.; Martin-Gonzalez, M. *Skutterudites as thermoelectric material: revisited* // RSC Adv., **2015**, v. 5, p. 41653-41667.
6. Saramat, A.; Svensson, G.; Palmqvist, A.E.C. *Stucky large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$* // J. Appl. Phys., **2006**, v. 99, 023708.
7. Du, B.; Saiga, Y.; Kajisa, K.; Takabatake, T. *Thermoelectric properties of p-type clathrate $\text{Ba}_{8.0}\text{Ga}_{15.9}\text{Zn}_y\text{Sn}_{30.1}$ single crystals with various carrier concentrations* // Chem. Mater., **2015**, v. 27(5), p. 1830-1836.
8. Sui, F.; He, H.; Bobev, S.; Zhao, J.; Osterloh, F.E.; Kauzlarich, S.M. *Synthesis, structure, thermoelectric properties, and band gaps of alkali metal containing type I clathrates: $\text{A}_8\text{Ga}_8\text{Si}_{38}$ (A = K, Rb, Cs) and $\text{K}_8\text{Al}_8\text{Si}_{38}$* // Chem. Mater., **2015**, v. 27(8), p. 2812-2820.
9. Terasaki, I., Iwakawa, M.; Nakano, T.; Tsukuda, A.; Kobayashic, W. *Novel thermoelectric properties of complex transition-metal oxides* // Dalton Trans., **2010**, v. 39, p. 1005-1011.

10. Maignan, A.; Guilmeau, E.; Gascoin, F.; Breard, Y.; Hardy, V. *Revisiting some chalcogenides for thermoelectricity* // Sci. Technol. Adv. Mater., **2012**, v. 13, 053003.
11. Poudeu, P.F.P.; Angelo, J.D.; Downey, A.D.; Short, J.L.; Hogan, T.P.; Kanatzidis, M.G. *High thermoelectric figure of merit and nanostructuring in bulk p-type $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$* // Angew. Chem. Int. Ed., **2006**, v. 45, p. 1-5.
12. Li, Z.; Zou, M.; Li, J. *Comparison of thermoelectric performance of $\text{AgPb}_x\text{SbTe}_{20}$ ($x = 20-22.5$) polycrystals fabricated by different methods* // J. Alloys Compd., **2013**, v. 549, p. 319-323.
13. Lu, X.; Morelli, D.T.; Xia, Y.; Zhou, F.; Ozolins, V.; Chi, H.; Zhou, X.; Uher, C. *High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites* // Adv. Energy Mater., **2013**, v. 3, p. 342-348.
14. Heo, J.; Laurita, G.; Muir, S.; Subramanian, M.A.; Keszler, D.A. *Enhanced thermoelectric performance of synthetic tetrahedrites* // Chem. Mater., **2014**, v. 26, p. 2047-2051.
15. Toberer, E.S.; Cox, C.A.; Brown, C.R.; Ikeda, T.; May, A.F.; Kauzlarich, S.M.; Snyder, G.J. *Traversing the metal-insulator transition in a Zintl phase: rational enhancement of thermoelectric efficiency in $\text{Yb}_{14}\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x\text{Sb}_{11}$* // Adv. Funct. Mater., **2008**, v. 18, p. 2795-2800.
16. Kazem, N.; Zaikina, J.V.; Ohno, S.; Snyder, G.J.; Kauzlarich, M.S.; *Coinage-metal-stuffed $\text{Eu}_9\text{Cd}_4\text{Sb}_9$: metallic compounds with anomalous low thermal conductivities* // Chem. Mater., **2015**, v. 27(21), p. 7508-7519.
17. Takagiwa, Y.; Kitahara, K.; Kimura, K. *Effect of electron doping on thermoelectric properties for narrow-bandgap intermetallic compound RuGa_2* // J. Appl. Phys., **2013**, v. 113, 023713.
18. Okamoto, N.L.; Koyama, T.; Kishida, K.; Tanaka, K.; Inui, H. *Crystal structure and thermoelectric properties of chimney-ladder compounds in the $\text{Ru}_2\text{Si}_3\text{-Mn}_4\text{Si}_7$ pseudobinary system* // Act. Mater., **2009**, v. 57(17), p. 5036-5045.

- 19.Ying, P.; Liu, X.; Fu, C.; Yue, X.; Xie, H.; Zhao, X.; Zhang, W.; Zhu, T. *High performance α -MgAgSb thermoelectric materials for low temperature power generation* // Chem. Mater., **2015**, v. 27(3), p. 909-913.
- 20.Fu, C.; Bai, S.; Liu, Y.; Tang, Y.; Chen, L.; Zhao, X.; Zhu, T. *Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials* // Nat. Commun., **2015**, v. 6, 8144.
- 21.Downie, R.A.; Smith, R.I.; MacLaren, D.A.; Bos, J.G. *Metal distributions, efficient n-type doping, and evidence for in-gap states in TiNiM_ySn ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) half-Heusler nanocomposites* // Chem. Mater., **2015**, v. 27, p. 2449-2459.
- 22.G.A.Slack *In CRC Handbook of Thermoelectrics.* // Ed. D.M.Rowe, CRC Press, Boca Raton, FL, **1995**, 407 p.
- 23.Gainov, R.R.; Dooglav, A.V.; Pen'kov, I.N.; Mukhamedshin, I.R.; Mozgova, N.N.; Evlampiev, A.V.; Bryzgalov, I.A. *Phase transition and anomalous electronic behavior in layered dichalcogenide CuS (covellite) probed by NQR* // Phys. Rev. B, **2009**, v. 79, 075115.
- 24.Conejeros, S.; Moreira, I.P.R.; Alemany, P.; Canadell, E. *Nature of holes, oxidation states, and hypervalency in covellite (CuS)* // Inorg. Chem., **2014**, v. 53(23), p. 12402-12406.
- 25.Dennler, G.; Chmielowski, R.; Jacob, S.; Capet, F.; Roussel, P.; Zastrow, S.; Nielsch, K.; Opahle, I.; Madsen, G.K.H. *Are binary copper sulfides/selenides really new and promising thermoelectric materials?* // Adv. Energy Mater., **2014**, v. 4(9), 1301581.
- 26.Suekuni, K.; Takabatake, T. *Research update: Cu-S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures* // Apl. Mater., **2016**, v. 4, 104503.
- 27.Xiao, X.; Xie, W.; Tang, X.; Zhang, Q. *Phase transition and high temperature thermoelectric properties of copper selenide Cu_{2-x}Se ($0 \leq x \leq 0.25$)* // Chin. Phys. B, **2011**, v. 20(8), 087201.

- 28.Lukashev, P.; Lambrecht, W.R.L. *Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S : full-potential electronic structure calculations* // Phys. Rev. B, **2007**, v. 76, 195202.
- 29.Dzhafarov, K.M. *Polymorphic Transformations of $\text{Cu}_{1.90-x}\text{M}_x\text{S}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{In}$; $x = 0, 0.05$)* // Inorg. Mater., **2003**, v. 39(5), p. 444-448.
- 30.Ge, Z.H.; Zhang, B.P.; Chen, Y.X.; Yu, Z.X.; Liu, Y.; Li, J.F. *Synthesis and transport property of $\text{Cu}_{(1.8)}\text{S}$ as a promising thermoelectric compound* // Chem. Commun., **2011**, v. 47, p. 12697-12699.
- 31.Zhao, L.; Wang, X.; Fei, F.Y.; Wang, J.; Cheng, Z.; Dou, S.; Wang, J.; Snyder, G.J. *High thermoelectric and mechanical performance in highly dense Cu_{2-x}S bulks prepared by a melt-solidification technique* // J. Mater. Chem. A, **2015**, v. 3, p. 9432-9437.
- 32.Liu, H.; Shi, X.; Xu, F.; Zhang, L.; Zhang, W.; Chen, L.; Li, Q.; Uher, C.; Day, T.; Snyder, G.J. *Copper ion liquid-like thermoelectrics* // Nat. Mater., **2012**, v. 11, p. 422-425.
- 33.Liu, H.; Yuan, X.; Lu, P.; Shi, X.; Xu, F.; He, Y.; Tang, Y.; Bai, S.; Zhang, W.; Chen, L.; Lin, Y.; Shi, L. Lin, H.; Gao, X.; Zhang, X.; Chi, H.; Uher, C. *Ultrahigh thermoelectric performance by electron and phonon critical scattering in $\text{Cu}_2\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$* // Adv. Mater., **2013**, v. 25, p. 6607-6612.
- 34.Whitfield, H.J. *Polymorphism in skinnerite, Cu_3SbS_3* // Solid State Commun., **1980**, v. 33, p. 747-748.
- 35.Macovicky, E.; Balic-Zunic, T. *The crystal structure of skinnerite, $P2_1/c$ - Cu_3SbS_3 , from powder data* // Can. Mineral., **1995**, v. 33, p. 655-663.
- 36.Avilov, A.S., Imamov, R.M.; Muradyan, L.A. *An electron diffraction study of some phases in the Cu-Sb-S system* // Sov. Phys. – Crystall., **1971**, v. 15(4), p. 616-619.
- 37.Gaines, R.V. *Lusonite, famatinite and some related minerals* // Am. Mineral., **1957**, v.42, p. 766-779.

- 38.Suzuruma, A.; Watanabe, M.; Nagasako, N.; Asahi, R. *Improvement in thermoelectric properties of Se-free Cu₃SbS₄ compound* // J. Electron. Mater., **2014**, v. 43(6), p. 2356-2361.
- 39.Skoug, E.J.; Cain, J.D.; Morelli, D.T. *High thermoelectric figure of merit in the Cu₃SbSe₄-Cu₃SbS₄ solid solution* // Appl. Phys. Lett., **2011**, v. 98, 261911.
- 40.Tyagi, K.; Gahtori, B.; Bathula, S.; Toutam, V.; Sharma, S.; Singh, N.K.; Dhar, A. *Thermoelectric and mechanical properties of spark plasma sintered Cu₃SbSe₃ and Cu₃SbSe₄: promising thermoelectric materials* // Appl. Phys. Lett., **2014**, v. 105, 261902.
- 41.Li, X.Y.; Li, D.; Xin, H.X.; Zhang, J.; Song, C.J.; Qin, X.Y. *Effects of bismuth doping on the thermoelectric properties of Cu₃SbSe₄ at moderate temperatures* // J. Alloys and Compd., **2013**, v. 561, p. 105-108.
- 42.Song, J.; Liu, Y.; Niu, H.; Mao, C; Cheng, L.; Zhang, S.; Shen, Y. *Hot-injection synthesis and characterization of monodispersed ternary Cu₂SnSe₃ nanocrystals for thermoelectric applications* // J. Alloys and Compd., **2013**, v. 581, p. 646-652.
- 43.Prasad, S.; Raoa, A.; Gahtorib, B.; Bathulab, S.; Dharb, A.; Duc, J.; Kuo, Y. *The low and high temperature thermoelectric properties of Sb doped Cu₂SnSe₃* // Mater. Res. Bull., **2016**, v. 83, p. 160-166.
- 44.Tan, Q.; Sun, W.; Li, Z.; Li, J. *Enhanced thermoelectric properties of earth-abundant Cu₂SnS₃ via In doping effect* // J. Alloys Compd., **2016**, v. 672, p. 558-563.
- 45.Shi, X.; Xi, L.; Fan, J.; Zhang, W.; Chen, L. *Cu–Se bond network and thermoelectric compounds with complex diamondlike structure* // Chem. Mater., **2010**, v. 22(22), p. 6029-6031.
- 46.Suzumura, A.; Nagasako, N.; Kinoshita, Y.; Watanabe, M.; Kita, T.; Asahi, R. *Presence of a doubly-splitting site and its effect on thermoelectric properties of Cu₄SnS₄* // Mater. Trans., **2015**, v. 56(6), p. 858-863.

47. Ding, Y.; Veblen, D.R.; Prewitt, C.T. *Possible Fe/Cu ordering schemes in the 2a superstructure of bornite (Cu_5FeS_4)* // Am. Mineral., **2005**, v. 90, p. 1265-1269.
48. Grguric, B.A.; Putnis, A. Harrison, R.J. *An investigation of the phase transitions in bornite (Cu_5FeS_4) using neutron diffraction and differential scanning calorimetry* // Am. Mineral., **1998**, v. 83, p. 1231-1239.
49. Qiu, P.; Zhang, T.; Qiu, Y.; Shi, X.; Chen, L. *Sulfide bornite thermoelectric material: a natural mineral with ultralow thermal conductivity* // Energy Environ. Sci., **2014**, v. 7, p. 4000-4006.
50. Liu, F.S.; Wang, B.; Ao, W.Q.; Li, Y.; Li, J.Q. *Crystal structure and thermoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SnSe}_4$ solid solutions* // Intermetall., **2014**, v. 55, p. 15-21.
51. Liu, M.L.; Chen, I.W.; Huang, F.Q.; Chen, L.D. *Improved thermoelectric properties of Cu-doped quaternary chalcogenides of $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$* // Adv Mater., **2009**, v. 21, p. 3808-3812.
52. Xiao, C.; Li, K.; Zhang, J.; Tong, W.; Liu, Y.; Li, Z.; Huang, P.; Pan, B.; Su, H.; Xie, Y. *Magnetic ions in wide band gap semiconductor nanocrystals for optimized thermoelectric properties* // Mater. Horiz., **2014**, v. 1, p. 81-86.
53. Dong, Y.; Wang, H.; Nolas, G.S. *Synthesis, crystal structure, and high temperature transport properties of p-type $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnSe}_4$* // Inorg. Chem., **2013**, v. 52, p. 14364-14367.
54. Shi, X.Y.; Huang, F.Q.; Liu, M.L.; Chen, L.D. *Thermoelectric properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_4$* // Appl. Phys. Lett., **2009**, v. 94, 122103.
55. Ibáñez, M.; Zamani, R.; Londe, L.; Cadavi, D.; Li, W.; Shavel, A.; Arbio, J.; Morante, J.R.; Gorsse, S.; Snyder, G.J.; Cabot, A. *$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ nanocrystals: synthesis and thermoelectric properties* // J. Am. Chem. Soc., **2012**, v. 134(9), p. 4060-4063.

- 56.Liu, M.L.; Chen, I.W.; Huang, F.Q.; Chen, L.D. *Improved thermoelectric properties of Cu-doped quaternary chalcogenides of $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$* // Adv. Mater., **2009**, v. 21, p. 3808-3812.
- 57.Fan, F.J.; Yu, B.; Wang, Y.X.; Zhu, Y.L.; Liu, X.J.; Yu, S.H.; Ren, Z. *Colloidal synthesis of $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ nanocrystals and hot-pressing to enhance the thermoelectric figure-of-merit* // J. Am. Chem. Soc., **2011**, v. 133(40), p. 15910-15913.
- 58.Ibanez, M.; Cadavid, D.; Zamani, R.; Garcia-Castello, N.; Izquierdo-Roca, V.; Li, W.H.; Fairbrother, A.; Prades, J.D.; Shavel, A.; Arbiol, J.; Pérez-Rodríguez, A.; Morante, J.R.; Cabot, A. *Composition control and thermoelectric properties of quaternary chalcogenide nanocrystals: the case of stannite $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$* // Chem. Mater., **2012**, v.24(3), 562-570.
- 59.Navrátíl, J.; Kucek, V.; Plecháček, T.; Černošková, E.; Laufek, F.; Drašar, Č.; Knotek, P. *Thermoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{HgSnSe}_4$ - $\text{Cu}_2\text{HgSnTe}_4$ solid solution* // J. Electron. Mater., **2014**, v. 43(10) p. 3719-3725.
- 60.Bourges, C.; Gilmas, M.; Lemoine, P.; Mordvinova, N.E.; Lebedev, O.I.; Hug, E.; Nassif, V.; Malaman, B.; Daoua, R.; Guilmeau, E. *Structural analysis and thermoelectric properties of mechanically alloyed colusites* // J. Mater. Chem. C, **2016**, v. 4, p. 7455-7463.
- 61.Spry, P.G.; Merlino, S.; Wang, S.; Zhang, S.; Buseck, P.R. *New occurrences and refined crystal chemistry of colusite, with comparisons to arseno-sulfanite* // Am. Mineral., **1994**, v. 79, p. 750-762.
- 62.Kim, F.S.; Suekuni, K.; Nishiate, H.; Ohta, M.; Tanaka, H.I.; Takabatake, T. *Tuning the charge carrier density in the thermoelectric colusite* // J. Appl. Phys., **2016**, v. 119, 175105.
- 63.Suekuni, K.; Kim, F.S.; Nishiate, H.; Ohta, M.; Tanaka, H.I.; Takabatake, T. *High-performance thermoelectric minerals: colusites $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($M = \text{Ge}, \text{Sn}$)* // Appl. Phys. Lett., **2014**, v. 105, 132107.

64. Suekuni, K.; Kim, F.S.; Takabatake, T. *Tunable electronic properties and low thermal conductivity in synthetic colusites $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($x \leq 4$, $M = \text{Ge, Sn}$)* // J. Appl. Phys, **2014**, v. 116, 063706.
65. Bouyrie, Y.; Ohorodniichuk, V.; Sassi, S.; Masschelein, P.; Dauscher, A.; Candolfi, C.; Lenoir, B. *High-temperature transport properties of colusite $\text{Cu}_{24}\text{T}_2\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ ($T = \text{Ni, Co}$)* // J. Electron. Mater., **2017**, v. 46(5), p. 2684-2690.
66. Kikuchi, Y.; Bouyrie, Y.; Ohta, M.; Suekuni, K.; Aihara, M.; Takabatake, T. *Vanadium-free colusites $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($A = \text{Nb, Ta}$) for environmentally friendly thermoelectric* // J. Mater. Chem. A, **2016**, v. 4 15207.
67. Pauling, L.; Neuman, E.W. *The crystal structure of binnite $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ and the chemical composition and structure of minerals of the tetrahedrite group* // Z. Kristallogr., **1934**, v. 88, p. 54-62.
68. Wuensch, B.J. *The crystal structure of tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$* // Z. Kristallogr, **1964**, v. 119, p. 437-453.
69. Pfitzner, A.; Evain, M.; Petriček, V. *$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: a temperature-dependent structure investigation* // Acta Cryst. B, **1997**, v. 53, p. 337-345.
70. Tanaka, H.I.; Suekuni, K.; Umeo, K.; Nagasaki, T.; Sato, H.; Kutluk, G.; Nishibori, E.; Kasai, H.; Takabatake, T. *Metal-semiconductor transition concomitant with a structural transformation in tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$* // J. Phys. Soc. Jpn., **2016**, v. 85, 014703.
71. Chetty, R.; Bali, A.; Mallik, R.C. *Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview* // J. Mater. Chem. C., **2015**, v. 3, p. 12364-12378.
72. Johnson, N.E.; Craig, J.R.; Rimstidt, J.D. *Crystal chemistry of tetrahedrite* // Am. Mineral., **1988**, v. 73, p. 389-397.
73. Barbier, T.; Lemoine, P.; Gascoin, S.; Lebedev, O.I.; Kaltzoglou, A.; Vaqueiro, P.; Powell, A.V.; Smith, R.I.; Guilmeau, E. *Structural stability of the synthetic thermoelectric ternary and nickel-substituted tetrahedrite phases* // J. Alloys Compd., **2015**, v. 634, p. 253-262.

74. May, A.F.; Delaire, O.; Niedziela, J.L.; Lara-Curzio, E.; Susner, M.A.; Abernathy, D.L.; Kirkham, M.; McGuire, M.A. *Structural phase transition and phonon instability in $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$* // Phys. Rev. B., **2016**, v. 93, 064104.
75. Lu, X.; Morelli, D.T. *Natural mineral tetrahedrite as a direct source of thermoelectric materials* // Phys. Chem. Chem. Phys., **2013**, v. 15, p. 5762-5766.
76. Lu, X.; Morelli, D.T. *Rapid synthesis of high-performance thermoelectric materials directly from natural mineral tetrahedrite* // Mater. Res. Soc. Com., **2013**, v. 3, p. 129-133.
77. Suekuni, K.; Tsuruta, K.; Kunii, M.; Nishiate, H.; Nishibori, E.; Maki, S.; Ohta, M.; Yamamoto, A.; Koyano, M. *High-performance thermoelectric mineral $\text{Cu}_{12-x}\text{Ni}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite* // J. Appl. Phys., **2013**, v. 113, 043712.
78. Chetty, R.; Kumar, P.; Rogl, G.; Rogl, P.; Bauer, E.; Michor, H.; Suwas, S.; Puchegger, S.; Giester, G.; Mallik, R.C. *Thermoelectric properties of a Mn substituted synthetic tetrahedrite* // Phys. Chem. Chem. Phys., **2015**, v. 17, p. 1716-1727.
79. Wang, J.; Gu, M.; Bao, Y.; Li, X.; Chen, L. *Quick fabrication and thermoelectric properties of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrite* // J. Electr. Mater., **2016**, v. 45(4), p. 2274-2277.
80. Tatsuka, K.; Morimoto, N. *Tetrahedrite stability reaction in the Cu-Fe-Sb-S system* // Am. Mineral., **1977**, v. 62, p. 1101-1109.
81. Harish, S.; Sivaprahasam, D.; Battabyal, M.; Gopalan, R. *Phase stability and thermoelectric properties of $\text{Cu}_{10.5}\text{Zn}_{1.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$* // J. Alloys Compd., **2016**, v. 667, p. 323-328.
82. *Thermoelectric energy harvesting comes center stage* // Energy Harvest. J., **2015**, <http://www.energyharvestingjournal.com/articles/8354/thermoelectric-energy-harvesting-comes-center-stage> (accessed March 1, 2016)
83. Heo, J.; Ravichandran, R.; Reidy, C.F.; Tate, J.; Wager, J.F.; Keszler, D.A. *Design Meets Nature: Tetrahedrite Solar Absorbers* // Adv. Energy Mater., **2015**, v. 5, 1401506.

84. Embden, J.V.; Latham, K.; Duffy, N.W.; Tachibana, Y. *Near-infrared absorbing $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and Cu_3SbS_4 nanocrystals: synthesis, characterization, and photoelectrochemistry* // J. Am. Chem. Soc., **2013**, v. 135, p. 11562-11571.
85. An, C.; Jin, Y.; Tang, K.; Qian, Y. *Selective synthesis and characterization of famatinite nanofibers and tetrahedrite nanoflakes* // J. Mater. Chem. C, **2003**, v. 13, p. 301-303.
86. Chen, K.; Zhou, J.; Chen, W.; Chen, Q.; Zhou, P.; Liu, Y. *A green synthesis route for the phase and size tunability of copper antimony sulfide nanocrystals with high yield* // Nanoscale, **2016**, v. 8, p. 5146-5152.
87. Firdi, F.T.; Taskinen, P. *Thermodynamics and phase equilibria in the (Ni, Cu, Zn)-(As, Sb, Bi)-S systems at elevated temperatures (300 - 900°C)* // Aalto University Publications in Mater. Sci. Eng., **2010**, 59 p.
88. Makovicky, E., Skinner, B.J. *Studies of the sulfosalts of copper. Crystal structures of the exsolution products $\text{Cu}_{12.3}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ and $\text{Cu}_{13.8}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ of unsubstituted synthetic tetrahedrite* // Can. Mineral., **1979**, v. 17, p. 619-634.
89. Makovicky, E.; Karanović, L.; Poleti, D.; Balić-Žunić, T.; Paar, W.H. *Crystal structure of copper-rich unsubstituted tennantite, $\text{Cu}_{12.5}\text{As}_4\text{S}_{13}$* // Can. Miner., **2005**, v. 43, p. 679-688.
90. Benedetto, F.D.; Bernardini, G.P.; Cipriani, C.; Emiliani, C.; Gatteschi, D.; Romanelli, M. *The distribution of Cu(II) and the magnetic properties of the synthetic analogue of tetrahedrite: $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$* // Phys. Chem. Minerals, **2005**, v. 32, p. 155-164.
91. Suekuni, K.; Tomizawa, Y.; Ozaki, T.; Koyano, M. *Systematic study of electronic and magnetic properties for $\text{Cu}_{12-x}\text{TM}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (TM = Mn, Fe, Co, Ni, and Zn) tetrahedrite* // J. Appl. Phys., **2014**, v. 115, p. 143702.
92. Tablero, C. *Electronic and optical property analysis of the Cu-Sb-S tetrahedrites for high-efficiency absorption devices* // J. Phys. Chem. C, **2014**, v. 118, p. 15122-15127.

93. Patrick, R.A.D.; Laan, G.; Vaughan, D.J.; Henderson, C.M.B. *Oxidation state and electronic configuration determination of copper in tetrahedrite group minerals by L-edge X-ray absorption spectroscopy* // Phys. Chem. Miner., **1993**, v. 20, p. 395-401.
94. Buckley, A.N.; Skinner, W.M.; Harmer, S.L.; Pring, A.; Lamb, R.N.; Fanand, L.-J.; Yan, Y. *Examination of the proposition that Cu(II) can be required for charge neutrality in a sulfide lattice - Cu in tetrahedrites and sphalerite* // Can. J. Chem., **2007**, v. 85, p. 767-781.
95. Peterson, R.S.; Miller, I. *Crystal structure and cation distribution in freibergite and tetrahedrite* // Mineral. Magaz., **1986**, v. 50, p. 717-721.
96. Sack, R.O.; Loucks, R.R. *Thermodynamic properties of tetrahedrites-tennantites: constraints on the interdependence of the $\text{Ag} \leftrightarrow \text{Cu}$, $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Zn}$, $\text{Cu} \leftrightarrow \text{Fe}$, and $\text{As} \leftrightarrow \text{Sb}$ exchange reactions* // Am. Mineral., **1985**, v. 70, p. 1270-1289.
97. Patrick, R.A.D. *Silver substitution into synthetic zinc, cadmium, and iron tetrahedrites* // Mineral. Magaz., **1983**, v. 47, p. 441-451.
98. Chetty, R.; Bali, A.; Naik, M.H.; Rogl, G.; Rogl, P.; Jain, M.; Suwas, S.; Mallik, R.C. *Thermoelectric properties of Co substituted synthetic tetrahedrite* // Acta Mater., **2015**, v. 100, p. 266-274.
99. Kumar, D.S.P.; Chetty, R.; Rogl, P.; Rogl, G.; Bauer, E.; Malar, P.; Mallik, R.C. *Thermoelectric properties of Cd doped tetrahedrite: $\text{Cu}_{12-x}\text{Cd}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$* // Intermetallics, **2016**, v. 78, p. 21-29.
100. Friese, K.; Grzechnik, A.; Macovicky, E.; Balic-Zunic, T.; Karup-Møller, S. *Crystal structures of iron bearing tetrahedrite and tennantite at 25 and 250°C by means of Rietveld refinement of synchrotron data* // Phys. Chem. Minerals, **2008**, v. 35, p. 455-465.
101. Andreasen, J.W.; Macovicky, E.; Lebech, B.; Karup-Møller, S. *The role of iron in tetrahedrite and tennantite determined by Rietveld refinement of neutron powder diffraction data* // Phys. Chem. Minerals, **2008**, v. 35, p. 447-454.

102. Macovicky, E.; Forcher, K.; Lottermoser, W.; Amthauer, G. *The role of Fe^{2+} and Fe^{3+} in synthetic Fe-substituted tetrahedrite* // Miner. Petrol., **1990**, v. 43, p. 73-81.
103. Kumar, D.S.P.; Chetty, R.; Femi, O.E.; Chattopadhyay, K.; Malar, P.; Mallik, R.C. *Thermoelectric properties of Bi doped tetrahedrite* // J. Electr. Mater., **2016**, doi:10.1007/s11664-016-4826-5.
104. Macovicky, E.; Tippelt, G.; Forcher, K.; Lottermoser, W.; Karup-Møller, S.; Amthauer, G. *Mössbauer study of Fe-bearing synthetic tennantite* // Can. Mineral., **2003**, v. 41, p. 1125-1134.
105. Lu, X.; Morelli, D.T. *The effect of Te substitution for Sb on thermoelectric properties of tetrahedrite* // J. Electr. Mater., **2014**, v. 43(6), p. 1983-1987.
106. Zhang, Y.; Ozolins, V.; Morelli, D.T.; Wolverton, C. *Prediction of new stable compounds and promising thermoelectrics in the Cu–Sb–Se system* // Chem. Mater., **2014**, v. 26, p. 3427-3435.
107. Lu, X.; Morelli, D.T.; Wang, Y.; Lai, W.; Xia, Y.; Ozolins, V. *Phase stability, crystal structure, and thermoelectric properties of $Cu_{12}Sb_4S_{13-x}Se_x$ solid solutions* // Chem. Mater., **2016**, v. 28(6), p. 1781-1786.
108. Petříček, V.; Dušek, M.; Palatinus, L. *Crystallographic Computing System JANA2006: General Features* // Z. Kristallogr., **2014**, v. 229, p. 345-352.
109. www.esrf.eu/id22
110. Siegrist, T. *Crystallografica – a software toolkit for crystallography* // J. Appl. Cryst., **1997**, v. 30, p. 418-419.
111. Matsnev, M.E.; Rusakov, V.S. *An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting* // AIP Conf. Proc., **2012**, v. 1489, p. 178-185.
112. Lemoine, P.; Bourguès, C.; Barbier, T.; Nassif, V.; Cordiera, S.; Guilmeau, E. *High temperature neutron powder diffraction study of the $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ and $Cu_4Sn_7S_{16}$ phases* // J. Solid State Chem., **2017**, v. 247, p. 83-89.

- 113.Lai, W.; Wang, Y.; Morelli, D.T. Lu, X. *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* // Adv. Funct. Mater., **2015**, v. 25, p. 3648-3657.
- 114.Kitagawa, S.; Sekiya, T.; Araki, Sh.; Kobayashi, T.C.; Ishida, K.; Kambe, T.; Kimura, T.; Nishimoto, N.; Kudo, K.; Nohara, M. *Suppression of Nonmagnetic Insulating State by Application of Pressure in Mineral Tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$* // J. Phys. Soc. Jpn., **2015**, v. 84, p. 093701.
- 115.Gainov, R.R.; Dooglav, A.V.; Pen'kov, I.N.; Mukhamedshin, I.R.; Savinkov, A.V.; Mozgova, N.N. *Copper valence, structural separation and lattice dynamics in tennantite (fahlore): NMR, NQR and SQUID studies* // Phys. Chem. Minerals, **2008**, v. 35, p. 37-48.
- 116.Bouyrie, Y.; Candolfi, C.; Pailh s, S.; Koza, M.M.; Mal-aman, B., Dauscher, A.; Tobola, J.; Boisron, O.; Saviot, L.; Lenoir, B. *From crystal to glass-like thermal conductivity in crystalline minerals* // Phys. Chem. Chem. Phys., **2015**, v. 17, p. 19751-19758.
- 117.Dunitz, J.D.; Schomaker, V.; Trueblood, K.N. *Interpretation of atomic displacement parameters from diffraction studies of crystals* // J. Phys. Chem., **1988**, v. 92, p. 856-867.
- 118.Kovnir, K.; Stockert, U.; Budnyk, S.; Prots, Yu.; Bait-inger, M.; Paschen, S.; Shevelkov, A.V.; Grin, Yu. *Introducing a magnetic guest to a tetrel-free clathrate: synthesis, structure, and properties of $\text{Eu}_x\text{Ba}_{8-x}\text{Cu}_{16}\text{P}_{30}$ ($0 \leq x \leq 1.5$)* // Inorg. Chem., **2011**, v. 50, p. 10387-10396.
- 119.Lara-Curzio, E.; May, A.F.; Delaire, O., McGuire, M.A.; Lu, X.; Liu, Cheng-Yun; Case, E.D.; Morelli, D.T. *Low-temperature heat capacity and localized vibrational modes in natural and synthetic tetrahedrites* // J.Appl. Phys., **2014**, v. 115, 193515.
- 120.Dronskowski, R. *Computational Chemistry of Solid State Material* //. Wiley-VCH. Weinheim, **2005**, 294 p.

121. Goodenough, J.B.; Fatseas, G.A. *Mössbauer ^{57}Fe isomer shift as a measure of valence in mixed-valence iron sulfides* // J. Solid State Chem., **1982**, v. 41, p. 1-22.
122. Achim, C.; Bominaar, E.L.; Staples, R.J.; Münck, E.; Holm, R.H. *Influence of Extrinsic Factors on Electron Transfer in a Mixed-Valence $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Complex: Experimental Results and Theoretical Considerations* // Inorg. Chem., **2001**, v. 40, p. 4389-4403.
123. Nolet, D.A.; Burns, R.G. *Ilvaite: a study of temperature dependent electron delocalization by the Mössbauer effect* // Phys. Chem. Minerals, **1979**, v. 4, p. 221-234.
124. Tjon, J.A.; Blume, M. *Mössbauer Spectra in a Fluctuating Environment II. Randomly Varying Electric Field Gradients* // Phys. Rev., **1968**, v. 165, p. 456-461.
125. Gülich, P.; Bill, E.; Trautwein, A.X. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry (Fundamentals and Applications)* // Springer, **2011**.
126. Robin, M.B.; Day P. *Mixed-valence chemistry: a survey and classification* // Adv. Inorg. Radiochem., **1967**, v. 10, p. 247-422.
127. Newton, M. D.; Sutin, N. *Electron transfer reactions in condensed phases* // Annu. Rev. Phys. Chem., **1984**, v. 35, p. 437-439.
128. Laplante, J.P.; Siebrand, W. *Non-Arrhenius behaviour of transitions across energy barriers due to crossing of potential energy surfaces* // Chem. Phys. Lett., **1978**, v. 59, p. 433-436.
129. Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *Optical transitions of symmetrical mixed-valence systems in the Class II-III transition regime* // Chem. Soc. Rev., **2002**, v. 31, p. 168-184.
130. Bain, G.A.; Berry, J.F. *Diamagnetic Corrections and Pascal's Constants* // J. Chem. Educ., **2008**, v. 85, p. 532-536.
131. Braga, M.H.; Ferreira, J.A.; Lopes, C.; Malheiros, L.F. *Phase transitions in the Cu-Sb-S system* // Mater. Sci. Forum, **2008**, v. 587-588, p. 435-439.

- 132.Kovnir, K.A.; Sobolev, A.V.; Presniakov, I.A.; Lebedev, O.I.; Van Tendeloo, G.; Schnelle, W.; Grin, Yu.; Shevelkov, A.V. *Sn_{19.3}Cu_{4.7}As₂₂I₈: a New Clathrate-I Compound with Transition-Metal Atoms in the Cationic Framework* // Inorg. Chem., **2005**, v. 44, p. 8786-8793.
- 133.Dragunas, A.K., Kazlauskas, A.V., Makaryunas, K.V. *Effect of atoms of second coordination sphere on the Mössbauer spectra of ¹¹⁹Sn in diamondlike crystals* // Zh. Eksp. Teor. Fiz., **1977**, v. 72, p. 2016-2021.