

# Поиск новых твёрдых растворов на основе минерала колюзита

Полевик А.О.<sup>1</sup>, Ефимова А.С.<sup>1,2</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

<sup>2</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

[a.o.polevik@mail.ru](mailto:a.o.polevik@mail.ru)

В качестве перспективных термоэлектрических материалов, не содержащих в своём составе дорогих и токсичных элементов, часто рассматриваются соединения на основе сложных сульфидов меди [1]. Однако зачастую исследования ограничиваются данными о фазовом составе и термоэлектрических свойствах конкретных соединений, как в случае колюзитов с кобальтом и никелем [2], что не позволяет установить причины, лежащие в основе проявления перспективных термоэлектрических свойств. Таким образом, актуальной задачей является поиск областей существования твёрдых растворов на основе колюзита с целью дальнейшего изучения их кристаллической и локальной структуры и термоэлектрических свойств.

В работе синтезированы и охарактеризованы твёрдые растворы на основе минерала колюзита с ванадием и оловом ( $\text{Cu}_{26-x}\text{M}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ,  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ,  $x = 0 \div 4$ ), ниобием и оловом ( $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ,  $x = 0 \div 4$ ), ванадием и германием ( $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ ,  $x = 0 \div 5$ ).

Синтез всех образцов с ванадием проводился по методике высокотемпературного ампульного синтеза в две стадии (температуры стадий  $T_1 = 1100^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 800^\circ\text{C}$ ). Между стадиями образцы перетирались и прессовались в таблетки. Однако такая методика не позволяет получить однофазные образцы колюзитов с ниобием, поэтому в этом случае вместо второго отжига проводилось искровое плазменное спекание (SPS) в течение 1 часа при температуре  $T_3 = 750^\circ\text{C}$  и давлении 70 МПа. При обычном вакуумировании после спекания на рабочей поверхности наблюдалось осаждение серы вследствие её испарения, в связи с чем методика была скорректирована и спекание проводилось в атмосфере аргона высокой чистоты ( $P_{\text{Ar}} = 0,1$  атм).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов показал, что однофазные образцы образуются в случае колюзитов с кобальтом и цинком при  $x \leq 3,5$ , в случае колюзитов с никелем – при  $x \leq 3$ . Установлено, что в этих точках прекращается линейное увеличение параметров элементарной ячейки в указанных образцах, что свидетельствует о достижении предела замещения.

Рентгеноструктурный анализ замещённых колюзитов не позволяет определить позицию, в которой происходит замещение меди, однако во всех случаях обнаруживается присутствие небольшого количества олова (порядка 0.15 атомов на формульную единицу) в позиции ванадия.

По данным РФА предел замещения меди на железо в колюзитах с ниобием и оловом ( $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ,  $x = 0 \div 4$ ) предел замещения не достигается в этом

диапазоне составов. Рентгеноструктурный анализ соединения состава  $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$  показал, что медь замещается железом только в позиции 6d, а также наблюдается дефицит ниобия в его позиции, что согласуется с аналогичными данными для колюзитов с и танталом, а также с результатами РСА монокристаллов с ниобием [3].

При замещении меди на железо в колузите с германием однофазные образцы получаются в диапазоне составов  $2 \leq x \leq 4$ . В области с низким содержанием железа обнаружена примесь  $\text{CuS}$  в количестве порядка 2% масс., при этом не наблюдается расслоение колюзита на две фазы, характерное для соединений с оловом [1]. Уточнение структуры в модели «нормального» колюзита не приводит к положительным результатам, что может быть вызвано тем, что данные соединения следует рассматривать как производные германита, отличие структуры которого заключается в совместном заселении сразу нескольких позиций атомами разных металлов, ввиду близости ионных радиусов входящих в состав элементов [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования № 075-15-2021-1353.

[1] A. V. Powell. *Journal of Applied Physics* 126 (2019) 100901.

[2] Y. Bouyrie, V. Ohorodniichuk, S. Sassi, P. Masschelein, A. Dauscher, C. Candolfi, B. Lenoir. *Journal of electronic materials* 46(5) (2017), 2684-2690.

[3] А.О. Полевик, А.С. Ефимова, Е. Guilmeau, А.В. Шевельков. *Сборник тезисов конференции «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»* (2022), 57-58.

[4] V. Pavan Kumar, L. Paradis-Fortin, P. Lemione, V. Caignaert, B. Raveau, B. Malaman, G Le Caer, S. Cordier, E. Guilmeau. *Inorganic Chemistry* 56 (2017) 13376-13381.