**Синтетические аналоги колюзита с танталом: изучение протяженной и локальной структуры с использованием мёссбауэровской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии**

***Полевик А.О.,1 Ефимова А.С.,1,2***

*Аспирант, 1 год обучения*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*2Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*E-mail: a.o.polevik@mail.ru*

В недавних работах было показано, что оптимальные термоэлектрические свойства материалов на основе сложных сульфидов меди могут быть достигнуты за счёт варьирования катионного состава соединений [1]. В качестве примера таких соединений могут выступать синтетические аналоги минерала колюзита Cu26A2Sn6S32 (A = V, Nb, Ta), значения термоэлектрической добротности которых сравнимы с материалами, используемыми на практике [2].

В данной работе получены однофазные образцы составов Cu26‑xFexTa2Sn6S32 (0 ≤ x ≤ 3.5), чистота которых подтверждена методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа.

Определение протяженной структуры проводилось методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Монокристаллы были получены методом химического транспорта (транспортный агент – I2) из поликристаллических образцов составов Cu26‑xFexTa2Sn6S32 (x = 0; 2; 3; 4). По результатам рентгеноструктурного анализа во всех образцах обнаружен дефицит тантала в его позиции, а в железосодержащих образцах показано, что железо замещает медь только в позиции 6d.

Определение локальной структуры проводилось методами 57Fe и 119Sn мёссбауэровской спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для образцов составов Cu26‑xFexTa2Sn6S32 (x = 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0; 3.5) было показано, что образцы с низким содержанием железа (x < 2) содержат в своём составе только Fe3+, тогда как в образцах с высоким содержанием железа (x ≥ 2) сосуществуют как Fe2+, так и Fe3+, причём содержание двухвалентного железа увеличивается с ростом общего содержания железа в образце. Кроме того, было установлено, что во всех образцах олово находится в тетраэдрическом окружении атомов серы в четырёхвалентном состоянии, которое не меняется при изменении содержания железа.

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждено, что сера в образцах находится только в зарядовом состоянии S2-, тантал – только в зарядовом состоянии Ta5+, а олово – только в зарядовом состоянии Sn4+. Атомы меди и железа во всех образцах находятся в двух зарядовых состояниях (Cu+ и Cu2+; Fe2+ и Fe3+). С ростом содержания железа наблюдается тенденция к увеличению содержания катионов Cu+ и атомов Fe2+. Эти результаты качественно согласуются с данными 57Fe мёссбауэровской спектроскопии, однако некоторое расхождение наблюдается ввиду того, что РФЭС является методом анализа поверхности, тогда как мёссбауэровская спектроскопия является «объёмным» методом.

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

**Литература**

1. Powell A. V. Recent developments in Earth-abundant copper-sulfide thermoelectric materials // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. Is. 10. P. 100901-1 – 100901-20.

2. Guelou G., Lemoine P., Raveau B., Guilmeau E. Recent developments in high-performance thermoelectric sulphides: an overview of the promising synthetic colusites // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. Is. 3. P. 773 – 795.