**Синтез, локальная и протяжённая структура синтетических аналогов колюзита**   
**с ниобием**

***Ефимова А.С.1,2, Полевик А.О.1***

*Студент, 2 курс магистратуры*

*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.s.efimova808@gmail.com*](mailto:a.s.efimova808@gmail.com)

Производные природного минерала колюзита общей формулы Cu26A2E6S32 (A = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W; E = Ge, Sn, As, Sb) представляют собой новый класс превосходных термоэлектрических материалов. Всего за несколько лет они стали серьёзными кандидатами на экономичное и экологически безопасное производство термоэлектрической энергии. В недавних работах было показано, что синтетические аналоги минерала колюзита Cu26A2Sn6S32 (A = V, Nb, Ta) имеют высокие значения термоэлектрического фактора мощности, сопоставимые с материалами, используемыми на практике [1].

В данной работе были получены однофазные образцы Cu26-xFexNb2Sn6S32 (0 ≤ x ≤ 3, Δx = 1), чистота образцов была подтверждена методами РФАи ЛРСА. Колюзиты были получены в два этапа: первый - высокотемпературный ампульный синтез (T1 = 1100 °C), второй - искровое плазменное спекание (T2 = 750 °С) в атмосфере аргона (p ≈ 0.1 атм). Необходимость использования метода искрового плазменного спекания в качестве второго этапа синтеза была продиктована неоднофазностью образцов после первого этапа, а также невозможностью убрать примеси дальнейшими отжигами. Монокристаллы были получены методом химического транспорта (температура горячей зоны T1 = 800 °C, температура холодной зоны T2 = 700 °C) из образцов Cu26-xFexNb2Sn6S32 (x = 1, 2, 3).

Определение локальной структуры проводили методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах 57Fe при T = 300 K. Для соединений Cu26-xFexNb2Sn6S32 (x = 1, 2, 3, 4) показано, что образец с низким содержанием железа (x = 1) содержит в своём составе только трёхвалентное железо в тетраэдрическом окружении серы, в то время как в образцах с большим количеством введённого железа (x = 2, 3, 4) сосуществуют ионы Fe2+ и Fe3+. Аналогичное поведение наблюдалось ранее для ванадиевых [2] и танталовых [3] колюзитов.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) для колюзитов с ниобием проводился по данным монокристального и порошкового экспериментов. По результатам РСА во всех образцах обнаружен дефицит ниобия в его позиции 2*a*. Также было выяснено, что железо замещает медь только в одной из её позиций, а именно в 6*d*.

В соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа были также получены колюзиты с заложенным дефицитом по ниобию: Cu26-xFexNb1.66Sn6S32 (1 ≤ x ≤ 3, Δx = 1). Рентгенофазовый анализ показал хорошие результаты для образцов, полученных двухэтапным синтезом с применением метода искрового плазменного спекания в аргоне в качестве заключительной стадии.

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

**Литература**

1. Guelou G. et al. Recent developments in high-performance thermoelectric sulphides: an overview of the promising synthetic colusites // J. Mater. Chem. C 9. 2021. P. 773 – 795.

2. Polevik A.O. et al. Interplay between Fe(II) and Fe(III) and Its Impact on Thermoelectric Properties of Iron-Substituted Colusites Cu26-xFexV2Sn6S32 // Compounds 3. 2023. P. 348-364.

3. Polevik A.O. et al. Atomic distribution, electron transfer, and charge compensation in artificial iron-bearing colusites Cu26-xFexTa2-γSn6S32 // J. Alloys and Compd. 2024. Vol. 976. P. 173280.