**Синтетические аналоги минерала оуэнсита: локальная и протяженная структура, низкотемпературные термоэлектрические свойства.**

***Полевик А.О.1***

*Аспирант, 3 год обучения*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,   
химический факультет, Москва, Россия*

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

В последнее время активно исследуются термоэлектрические материалы на основе синтетических аналогов сульфидных минералов меди, в состав которых не входят дорогие и токсичные элементы [1]. Особое внимание уделяется системам, отвечающим концепции «фононная жидкость – электронный кристалл», в кристаллической структуре которых можно выделить жесткий электропроводящий каркас и тяжелые слабо связанные атомы или группы атомов, на которых эффективно рассеивается тепло [2]. Примером таких соединений могут быть твердые растворы на основе минерала оуэнсита (Ba,Pb)6(Cu,Fe,Ni)25S27 [3].

В работе впервые был синтезирован ряд твёрдых растворов четверных оуэнситов составов Ba6Cu25‑xFexS27 (x = 8 – 25). Методами рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа было установлено, что образцы составов Ba6Cu25‑xFexS27 (x = 9 – 17) получаются однофазными. Методом химического транспорта с иодом были получены монокристаллы оуэнситов в диапазоне составов Ba6Cu25‑xFexS27 (x = 9.8 – 25).

На зависимости параметра кубической элементарной ячейки оуэнситов Ba6Cu25‑xFexS27 (x = 8 – 25) от содержания железа можно выделить несколько линейных участков (рис. 1), что могло говорить о структурных переходах в оуэнситах с разным содержанием железа. Однако рентгеноструктурный анализ монокристаллов различных составов показал, что все соединения отвечают структуре оуэнсита, а варьирование соотношения медь:железо происходит за счёт их смешивания в тетраэдрической позиции. РСА поликристаллических образцов оуэнситов в диапазоне температур 100 – 300 K не выявил фазовых переходов и других структурных изменений при понижении температуры.

Для оуэнситов Ba6Cu25‑xFexS27 (x = 9 – 17) были записаны 57Fe мессбауэровские спектры при комнатной температуре и предложена модель их обработки на основе данных РСА. Анализ зависимостей параметров сверхтонких взаимодействий от состава указывает на уменьшение средней степени окисления железа и степени искажения тетраэдров (Fe/Cu)S4 с увеличением содержания железа, что согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия образов этой серии подтверждает разновалентное состояние атомов железа во всем диапазоне составов, однако однозначно обнаруживает атомы меди только в степени окисления +1.

Из измерений термоэлектрических свойств оуэнситов Ba6Cu25‑xFexS27 (х = 9, 11, 13, 15, 17) в диапазоне температур T = 123 – 323 K следует, что образцы составов х = 9, 11 являются полупроводниками p-типа, тогда как образцы х = 13, 15, 17 – полупроводниками n-типа. Малые значения фактора мощности в данном температурном диапазоне позволяют достичь лишь ZTmax = 0.002 при Т = 323 K для Ba6Cu12Fe13S27, однако, крайне низкие значения теплопроводности (κ≈0.2 Вт∙м-1∙K-1) для всех образцов указывают на возможность достижения высоких значений термоэлектрической добротности при более высоких температурах.