

Термоэлектрические и магнитные свойства поликристаллического $\text{Cu}_{11}\text{TM}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (TM = Mn, Fe, Co, Ni) p -типа проводимости¹⁾

Е. В. Аргунов⁺²⁾, Д. Ю. Карпенков^{+*}, А. Ю. Левахова[×], А. Ю. Цветков[×], К. А. Щербакова⁺,
Е. В. Чернышова⁺, И. В. Андреев⁺, О. А. Подчасов⁺, А. В. Богач[°], Ю. М. Кузнецов[∇], М. В. Дорохин[∇],
А. В. Здоровейцев[∇]

⁺Национальный университет науки и техники МИСИС, 119049 Москва, Россия

^{*}Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

[×]Центр высокотемпературной сверхпроводимости и квантовых материалов им. Гинзбурга,
Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

[°]Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

[∇]Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
603022 Н. Новгород, Россия

Поступила в редакцию 17 июня 2026 г.

После переработки 13 июля 2026 г.

Принята к публикации 16 июля 2026 г.

В данной работе впервые выполнено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование влияния замещения меди магнито-активными металлами TM = Mn, Fe, Co, Ni на термоэлектрические и магнитные свойства тетраэдритов состава $\text{Cu}_{11}\text{TM}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Максимальное значение термоэлектрической добротности $zT_{\text{max}} = 1.34$ при 735 К было достигнуто для нелегированного образца. При этом установлено, что допирование $3d$ -металлами приводит к снижению zT из-за падения электропроводности и роста теплопроводности. Экспериментальные данные показывают, что с уменьшением зарядового числа $3d$ -иона наблюдается увеличение магнитного момента на позиции замещения. Однако, для всей серии составов не выявлено значимого усиления магнито-термоЭДС. Проведенные расчеты в рамках теории функционала плотности качественно воспроизводят экспериментальные данные и подтверждают, что вклад спиновой энтропии, магнетонного увлечения и других спин-калоритронных механизмов в термоэлектрические свойства в тетраэдритах с замещениями $3d$ -металлами незначителен.

DOI: 10.7868/S3034576626090099

1. Введение. В последние годы значительное внимание исследователей в области термоэлектричества привлечено к сложным сульфидным соединениям, обладающим удачным сочетанием низкой решеточной теплопроводности (k_l) и уникальной электронной структурой [1]. Одним из наиболее ярких представителей таких материалов является тетраэдрит с номинальным химическим составом $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Данное соединение принадлежит к классу природных сульфосолей и характеризуется сложной кристаллической решеткой, способствующей эффективному рассеянию фононов. Термоэлектрические (ТЭ) свойства данного материала были хорошо изучены в ряде работ. Классическая микроструктурная инженерия позволила достичь высокой термо-

электрической добротности $zT > 1$ [2, 3]. Однако, как известно, классические подходы ограничены в силу фермионной природы носителей зарядов. Электропроводность (σ) и коэффициент Зеебека (α) имеют обратные концентрационные зависимости; в силу этого факта дальнейшее увеличение zT за счет таких подходов для всех материалов будет ограничено.

В связи с этим актуальной задачей является поиск альтернативных механизмов управления ТЭ преобразованием, выходящих за рамки традиционного изменения концентрации носителей и инженерии микроструктуры. Одним из перспективных направлений выступает использование спиновых степеней свободы. К настоящему времени предложены две основные стратегии: (1) спин-калоритронные эффекты, такие как спиновый эффект Зеебека, магнетонного увлечения и добавка от спиновой энтропии (S_e); (2) поперечный ТЭ эффект – эффект Нернста–Эттингсгаузена [4].

¹⁾См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ru

²⁾e-mail: ev.argunov@misis.ru

В исходном соединении медь, как правило, находится в валентном состоянии, близком к Cu^{1+} (однако может и Cu^{2+}), тогда как переходные металлы могут реализовывать различные валентные состояния (TM^{2+} , TM^{3+}). В случае, если валентность внедряемого атома превышает валентность замещаемого Cu^{1+} , возникает эффективное легирование дырочно-го типа за счет необходимости сохранения зарядовой нейтральности кристалла. В то время как легирование тетраэдрита переходными металлами ранее изучалось преимущественно в контексте транспортных свойств без магнитного поля [5, 6], влияние природы магнитного иона на электронный перенос в присутствии внешнего магнитного поля оставалось практически не исследованным.

В данной работе впервые систематически исследуется влияние замещения магнитоактивными ионами переходных металлов $\text{TM} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ на температурную и полевую зависимости коэффициента Зеебека $\alpha(T, H)$ в тетраэдритах $\text{Cu}_{11}\text{TM}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Представлено комплексное сочетание экспериментального подхода и *ab initio* расчетов в рамках теории функционала плотности (ТФП) для интерпретации наблюдаемых изменений электронной структуры.

2. Методология эксперимента и компьютерного моделирования. Экспериментальные образцы получены классическим ампульным методом синтеза халькогенидов в муфельной печи (SNOL 8.2/110). В качестве исходных реагентов использовали: Cu (99.99 %, гранулы), Mn (99.9 %, хлопья), Fe (99.9 %, стружка), Ni (99.9 %, стружка), Co (99.9 %, стружка), S (99.99 %, гранулы), Sb (99.99 %, слиток). Синтез проводился в два этапа в запаянных ампулах при атмосфере аргона и давлении ≈ 0.04 мбар.

Первый этап: нагрев до $T_1 = 973$ К со скоростью 1 К/мин, выдержка 4 ч, затем охлаждение до $T_2 = 748$ К со скоростью 16.5 К/ч, выдержка 4 ч и свободное охлаждение печи до комнатной температуры. Образцы измельчали в агатовой ступке и холодным прессованием формовали в таблетки.

Второй этап: запайка в ампулы, нагрев до 773 К, выдержка 7 сут. Полученные материалы измельчали в агатовой ступке, затем обрабатывали в планетарной шаровой мельнице (Fritsch Pulverisette 7 premium line) в атмосфере Ar (керамические стаканы, время помола 40 мин, 400 об/мин, диаметр шаров $d = 10$ мм, соотношение порошок : шары = 1 : 10).

Порошки были консолидированы методом искрового плазменного спекания (ИПС) с использованием системы Labox 650 (SinterLand) в условиях вакуума,

при температурах 573–673 К, давлении $P = 50$ МПа и времени выдержки от 5 до 8 мин.

Поверхностный и химический состав образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) (Vega 3 SB, Tescan, Чехия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) (Oxford Instruments, Великобритания). Фазовый состав образцов при комнатной температуре был исследован методом рентгеновской спектроскопии на дифрактометре ДРОН-4-07 (Буревестник, Россия) с использованием излучения Co-K_α ($\lambda = 1.79021$ нм), сканирование в диапазоне 2θ от 1° до 130° с шагом 0.16° . Мессбауэровские спектры снимались на мессбауэровском спектрометре MS1104Em, работающем в режиме постоянного ускорения с треугольной формой доплеровской скорости источника относительно поглотителя. Спектры регистрировались при 300 К в геометрии пропускания с использованием изотопа $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ в качестве источника γ -излучения. Обработка спектров осуществлялась с помощью программы Univem.

Измерения электропроводности (σ) и коэффициента Зеебека (α) выполнялись в температурном интервале 300–700 К с использованием лабораторной установки (ООО КРИОТЭЛ, Россия). Измерения проводились в атмосфере гелия. Теплопроводность (k_{tot}) образцов измерялась методом стационарного потока с использованием установки (ВУП-4), созданной в лаборатории ННГУ им. Лобачевского [7]. В качестве эталонного образца для измерения k_{tot} было использовано кварцевое стекло. Транспортные и магнитные свойства в интервале температур 2–300 К и магнитных полях до 9 Тл исследовались с использованием системы измерения физических свойств PPMS (Physical Property Measurement System) производства (Quantum Design). При измерении магнито-термоЭДС магнитное поле прикладывалось перпендикулярно температурному градиенту. Температурные и полевые зависимости намагниченности были проведены на установке MPMS (Magnetic Property Measurement System), а также с использованием вибрационного магнитометра Lakeshore.

Моделирование электронной структуры проводилось в рамках ТФП с использованием пакетов Quantum-ESPRESSO [8, 9] и AkaiKKR [10, 11]. Первичная оптимизация кристаллической геометрии [12, 13] проводилась в пакете Quantum-ESPRESSO. Применялись проекционно-добавочные волны (PAW) в сочетании с обменно-корреляционным функционалом в приближении обобщенного градиента (GGA) в параметризации Пердью–Бурке–Эрнцерхофа (PBE)

[14]. Энергия обрезания плоских волн составляла $E_{\text{cut}} = 70 \text{ Р}$, $E_{\text{cut-rho}} = 470 \text{ Р}$, сходимость scf-цикла 10^{-10} Р (где Р – Ридберг, атомная единица энергии). Интегрирование по зоне Бриллюэна выполнялось на равномерной сетке $\mathbf{k}$ -точек размером $6 \times 6 \times 6$, сгенерированной по схеме Монкхорста–Пака [15]. Расчеты электронно-транспортных свойств проводились в рамках кинетического уравнения Больцмана в программе Boltztrap2 [16].

Дополнительный анализ электронной структуры был выполнен с использованием метода Корринги–Кона–Ростокера (ККР) [11, 17] совместно с приближением когерентного потенциала (ПКП) [18]. Для всех изученных составов вычислительные параметры были заданы следующим образом: $\text{edelt} = 0.0001 \text{ Р}$ (параметр, обозначающий мнимую часть комплексных энергетических траекторий), $\text{ewidth} = 1.6 \text{ Р}$ (ширина контура энергии), и использовано приближение PBE.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение. Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что во всех исследованных образцах основной фазой является тетраэдрит. Для исходного состава и в образцах с замещением марганцем и кобальтом на дифрактограммах дополнительно идентифицирована вторичная фаза Cu_3SbS_4 , объемное содержание которой по данным количественного РФА составляет 12.8 об. %, 4.2 об. % и 2.5 об. % для $x = 0$, $\text{TM} = \text{Mn}$ и Co , соответственно (рис. S1). Что подтверждается данными элементного состава на ЭДС-спектрах (рис. S2). После уточнения дифракционных данных были определены параметры элементарных ячеек соответствующих фаз: для исходного образца $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ параметр решетки составляет $a = 10.313 \text{ \AA}$; для состава $\text{Cu}_{11}\text{Mn}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ – $a = 10.384 \text{ \AA}$; для $\text{Cu}_{11}\text{Fe}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ – $a = 10.343 \text{ \AA}$; для $\text{Cu}_{11}\text{Co}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ – $a = 10.328 \text{ \AA}$; и для $\text{Cu}_{11}\text{Ni}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ – $a = 10.320 \text{ \AA}$. Относительная плотность образцов, измеренная после ИПС, находилась в интервале от 84 до 94 % от теоретического значения. Для дальнейших измерений транспортных и функциональных свойств полученные компактированные образцы были разрезаны на бруски прямоугольной формы $2 \times 2 \times 10 \text{ мм}$.

3.1. ТЭ свойства. Результаты измерения ТЭ свойств для образцов $\text{Cu}_{11}\text{TM}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($\text{TM} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) представлены на рис. 1а–с. Температурные зависимости коэффициента Зеебека $\alpha(T)$ приведены на рис. 1а. Положительный знак $\alpha > 0$ во всем измеряемом диапазоне температур указывает на дырочный тип проводимости. Для нелегированного образца, а также для образцов с $\text{TM} = \text{Mn}$ и Ni на-

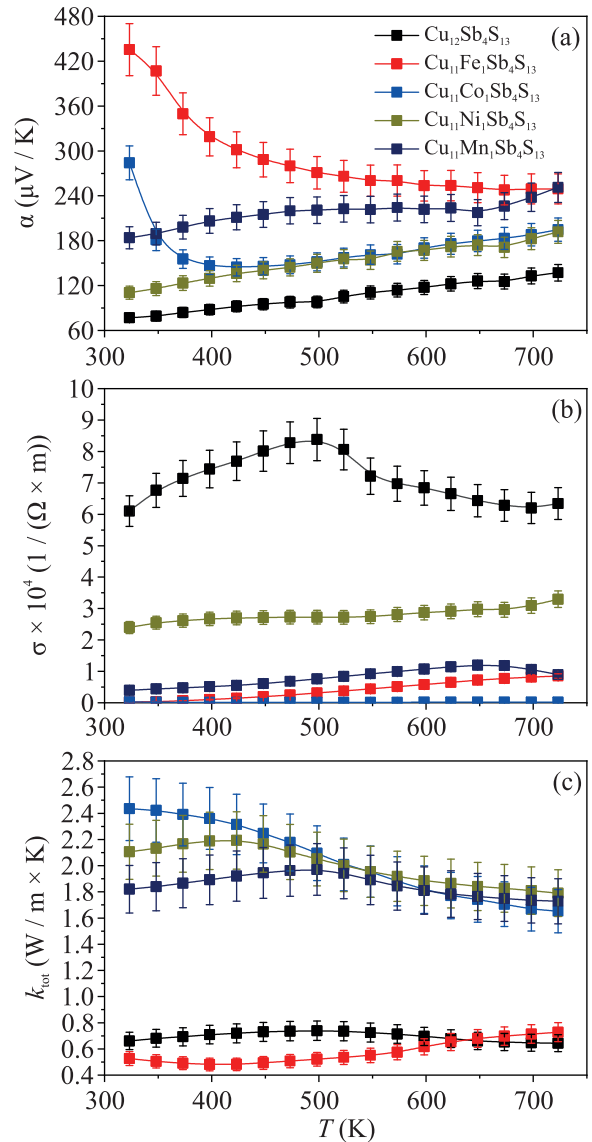


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурные зависимости ТЭ свойств образцов $\text{Cu}_{11}\text{TM}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$: (а) – коэффициент Зеебека; (б) – удельная электропроводность; (с) – общая теплопроводность

блюдается линейный рост α в диапазоне температур 330–725 К. Такое поведение характерно для вырожденных или слабо вырожденных полупроводников и может быть описано в рамках формулы Мотта $\alpha = (\pi^2 k_B^2 T) / (3e) \cdot d \ln \sigma(E) / dE|_{E_F}$, где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, e – элементарный заряд, σ – электропроводность, E – энергия, E_F – энергия Ферми. Линейный рост $\alpha(T)$ указывает на то, что плотность электронных состояний на уровне Ферми ($\text{DOS}(E_F)$) и механизм рассеяния носителей слабо зависят от температуры. В случае легирования Mn и Ni можно предположить, что данные элементы либо незначительно изменяют концентрацию

носителей, либо вводят локализованные состояния, не приводящие к существенной перестройке зонной структуры. Однако следует отметить, что в образцах $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, Mn и Co, согласно данным РФА, присутствует вторичная фаза Cu_3SbS_4 (фамитинит), которая также вносит дополнительный вклад в транспортные свойства. Эта фаза, являясь полупроводником с собственной проводимостью, может модифицировать как электронные, так и тепловые характеристики композита.

Для образца с Co наблюдается резкое снижение $\alpha(T)$ в диапазоне 330–420 К, после чего вновь устанавливается линейный рост. Такое поведение, вероятно, связано с термической активацией дополнительного канала проводимости (появлением электронных носителей при изначально дырочном типе проводимости), что приводит к частичной компенсации вкладов различных типов носителей и уменьшению α . При этом присутствие вторичной фазы Cu_3SbS_4 может вносить свой вклад в наблюдаемую зависимость, поскольку границы раздела фаз могут служить дополнительными центрами рассеяния или создавать потенциальные барьеры, влияющие на энергетическую зависимость времени релаксации носителей.

В отличие от остальных образцов, для Fe наблюдается монотонное уменьшение $\alpha(T)$ во всем исследованном температурном диапазоне. Это могло бы свидетельствовать о значительном увеличении концентрации носителей заряда при легировании Fe, что приводит к снижению коэффициента Зеебека. Однако, как будет показано ниже, такая интерпретация является неполной без учета данных об электронной структуре и магнитных свойствах.

Температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$ представлены на рис. 2b. Для всех легированных образцов наблюдается слабая зависимость электропроводности от температуры, что характерно для вырожденных полупроводников или сильно легированных систем. При этом абсолютные значения электропроводности для легированных образцов ниже, чем для нелегированного. Наиболее резкое падение абсолютной величины электропроводности наблюдается для образца с Co и Fe, что находится в явном противоречии с предположением о простом увеличении концентрации носителей.

Для разрешения этого противоречия были проведены измерения мессбауэровской спектроскопии (рис. S3). Измерения для образца $\text{Cu}_{11}\text{FeSb}_4\text{S}_{13}$ показали дублет с параметрами: изомерный сдвиг $\delta = 0.34$ мм/с и квадрупольное расщепление $\Delta = 0.36$ мм/с. Эти значения соответствуют высокос-

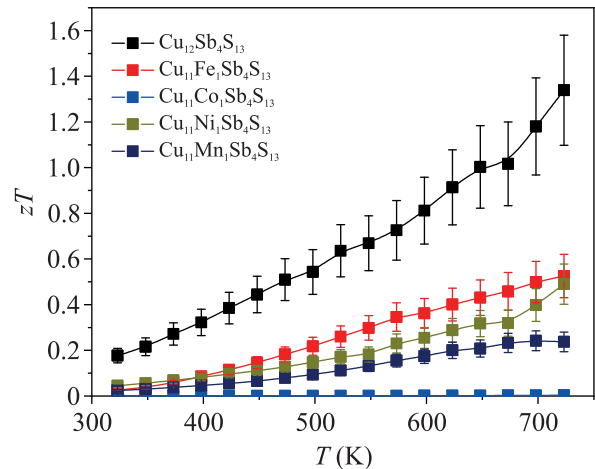


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурная зависимость термоэлектрической добротности zT для образцов $\text{Cu}_{11}\text{TM}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$

пиновому состоянию Fe^{3+} ($3d^5$, $S = 5/2$) в парамагнитной фазе. Таким образом, железо находится в решетке не как Fe^{2+} , а как Fe^{3+} . Это означает, что появляется эффективный центр рассеяния, который вызывает резкое падение подвижности носителей заряда.

Дополнительную информацию о пространственной локализации состояний дает анализ спектральной функции Блоха $A(\mathbf{k}, \omega)$ (рис. S4). В нелегированном образце наблюдается четкая зонная структура с запрещенной зоной $E_g = 1.24$ эВ, что находится в хорошем согласии с предыдущими исследованиями [19–23]. При легировании переходными металлами в канале $3d\text{--DOS}_\downarrow$ возникает размытие спектральной функции внутри запрещенной зоны, что свидетельствует о появлении новых электронных состояний внутри щели.

Для понимания природы электронных состояний, были выполнены *ab initio* расчеты спин-поляризованной парциальной плотности состояний (pDOS) (рис. S5–S9). Анализ pDOS для различных $3d$ -элементов (Mn, Fe, Co, Ni) показывает, что выраженные узкие пики $3d$ -состояний вблизи E_F наблюдаются только для Fe и Co, причем для обоих элементов пик проявляется в канале $3d\text{--DOS}_\downarrow$. Для Mn и Ni вклад $3d$ -пигов значительно ниже, а сами пики либо размыты, либо смещены вглубь валентной зоны. Аналогичная тенденция наблюдается и в поведении $A(k, \omega)$. Таким образом, электронная структура может объяснить транспортное поведение $\text{Cu}_{11}\text{FeSb}_4\text{S}_{13}$. Можно предположить, что локализованные Fe $3d$ -состояния в запрещенной зоне также выступают как эффективные центры резонансного

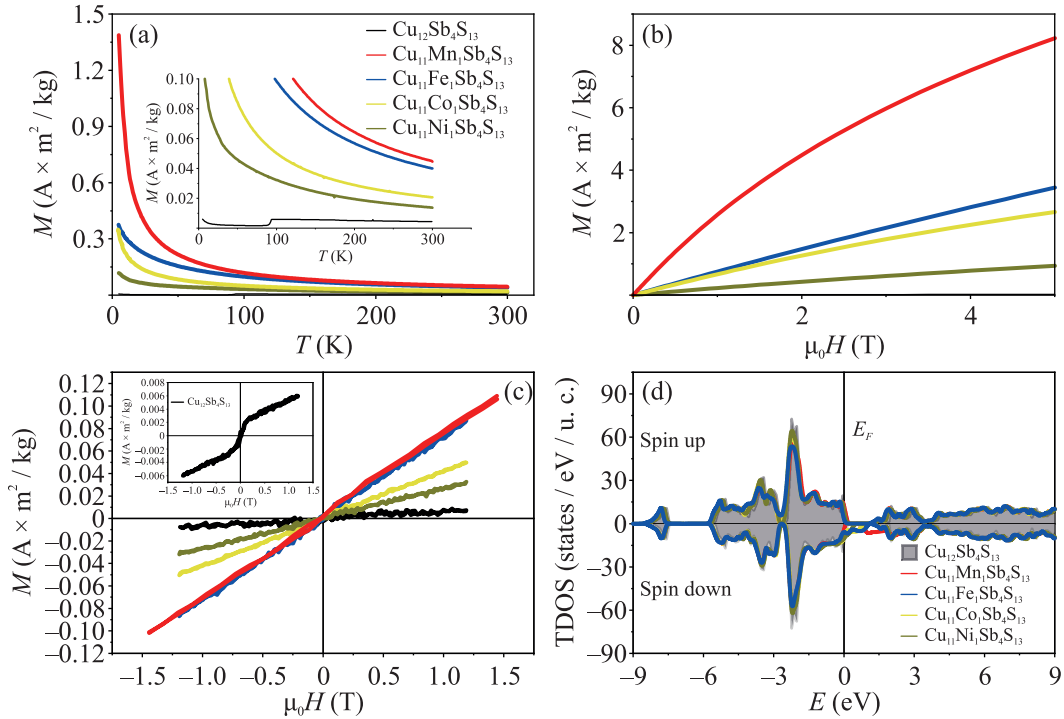


Рис. 3. (Цветной онлайн) Магнитные свойства и TDOS(E) $\text{Cu}_{11}\text{Tr}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, полученные экспериментально и с помощью расчетов AkaiKKR-CPA: (a) – температурная зависимость намагниченности $M(T)$; (b) – полевые зависимости намагниченности $M(\mu_0 H)$; (c) – петли гистерезиса (вставка на рисунке – петля гистерезиса для нелегированного состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$); (d) – полная плотность электронных состояний (TDOS, states/eV/u.c., где u.c. – unit cell)

рассеяния носителей заряда. В результате подвижность носителей μ резко снижается, что и приводит к падению электропроводности $\sigma = p \cdot e \cdot \mu$, несмотря на возможное увеличение концентрации дырок p .

Общая теплопроводность $\kappa_{\text{tot}}(T)$ представлена на рис. 2с. Нелегированный образец и образец с $\text{TM} = \text{Fe}$ демонстрируют одинаковое поведение, тогда как для остальных легированных образцов наблюдается увеличение теплопроводности примерно в три раза. Это различие может быть частично обусловлено присутствием вторичной фазы Cu_3SbS_4 в исходном образце и образцах с $\text{TM} = \text{Mn}$ и Co , которая обладает собственной теплопроводностью, отличной от матрицы тетраэдрита, а также создает дополнительное рассеяние фононов на межфазных границах. Для образца с $\text{TM} = \text{Fe}$, в котором вторичная фаза отсутствует, теплопроводность остается на уровне нелегированного образца ($\kappa_{\text{tot}} \approx 0.5\text{--}0.7 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$). Наблюдаемый слабый рост κ при температурах выше 600 К может быть связан с увеличением биполярной теплопроводности, когда вклад начинают вносить термически возбужденные носители противоположного знака.

Коэффициент добротности zT (рис. 2) достигает максимального значения $zT = 1.34$ при 735 К для

нелегированного образца. Для легированных образцов снижение zT обусловлено комбинацией факторов: уменьшением α , снижением электропроводности из-за усиленного рассеяния и увеличением теплопроводности (для $\text{TM} = \text{Mn}, \text{Co}$ и Ni), в том числе за счет присутствия вторичной фазы Cu_3SbS_4 . В случае образца с Co значение zT оказывается наименьшим из-за сильного подавления σ .

3.1. Магнитные свойства. На рисунках 3а–д представлены результаты измерения магнитных характеристик в сочетании с теоретическим расчетом спин-поляризованной плотности состояний. Из температурной зависимости $M(T)$ (рис. 3а) видно, что все легированные материалы ведут себя как парамагнетики во всем интервале измеренных температур. При этом исходный состав имеет фазовый переход при $T \approx 73 \text{ К}$, соответствующий переходу металл–изолятор [24]. Оценка абсолютных значений спиновых моментов (m_s) для $\text{Cu}_{11}\text{TM}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ представлена в табл. 1. Видно, что величина спиновых моментов уменьшается от Mn до Ni . Это подтверждается экспериментальными зависимостями намагниченности от магнитного поля (рис. 3б). Максимальное значение намагниченности в магнитном поле до 5 Тл наблюдается для

образца с Mn ($M \approx 8.1 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$). Далее наблюдается спад намагниченности с увеличением порядкового номера в ряду 3d-элементов, $M \approx 3.44 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$, $M \approx 2.6 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$, $M \approx 0.94 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ для ТМ = Fe, Co, Ni соответственно. Для нелигированного образца величина намагниченности в поле 5 Тл составляет $M \approx 0.02 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$. Измерение петель гистерезиса (рис. 3с) показывает, что все образцы демонстрируют бесгистерезисное поведение, типичное для парамагнитного состояния.

Таблица 1. Абсолютные значения локализованных спиновых моментов (μ_B) на атомах в $\text{Cu}_{11}\text{TM}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, полученные из AkaiKKR-CPA

Site/TM-atom	$m_s(\text{Mn})$	$m_s(\text{Fe})$	$m_s(\text{Co})$	$m_s(\text{Ni})$
$\text{Cu}_{(12e)}$	0.01	0.04	0.04	0.03
$\text{Cu}_{(12d)}$	0.03	0.05	0.07	0.06
$\text{Cu}_{(12d)}\text{--TM}$	3.72	3.19	2.04	0.90
$\text{Sb}_{(8c)}$	0.01	0.01	0.01	0.01
$\text{S}_{(24g)}$	0.00	0.07	0.07	0.06
$\text{S}_{(2a)}$	0.00	0.02	0.02	0.02

На рисунке 4 представлена температурная зависимость коэффициента Зеебека $\alpha(T)$ для исследуемых образцов $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{11}\text{Ni}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ в отсутствии внешнего магнитного поля и в поле $B = 9 \text{ Тл}$. Пунктирные линии на этом рисунке соответствуют теоретическому расчету, выполненному в программном пакете BoltzTrap2 с учетом спиновой поляризации: $\alpha_{\uparrow,\downarrow}(T) = \frac{\alpha_{\uparrow}\sigma_{\uparrow} + \alpha_{\downarrow}\sigma_{\downarrow}}{\sigma_{\uparrow} + \sigma_{\downarrow}}$, где $\alpha_{\uparrow}$ и $\alpha_{\downarrow}$ – коэффициент Зеебека для каналов электронов со спином вверх и вниз соответственно, мкВ/К; $\sigma_{\uparrow}$ и $\sigma_{\downarrow}$ – электропроводность для каналов электронов со спином вверх и вниз, определяется как σ/τ , $1/(\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{с})$.

Согласно предыдущим исследованиям [25, 26], концентрация основных носителей заряда (дырок) в тетраэдриках варьируется в интервале значений $p_H = 10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Эти данные использовались в теоретических расчетах, которые показали качественное и количественное согласие с экспериментом.

Выбор образца с никелем для анализа обусловлен его однофазным состоянием и существенно более низкой степенью деградации электрического сопротивления по сравнению с нелигированным составом. Для стехиометрически чистого состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ на зависимости $\alpha(T)$ наблюдается аномальный пик в области температуры $T \approx 73 \text{ К}$. Как было отмечено ранее, данная особенность обусловлена переходом металл-изолятор, характерным для этого соединения. При замещении меди на никель $\text{Cu}_{11}\text{Ni}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ указанный фазовый переход исчезает: температурная зависимость коэффициента Зеебека становится

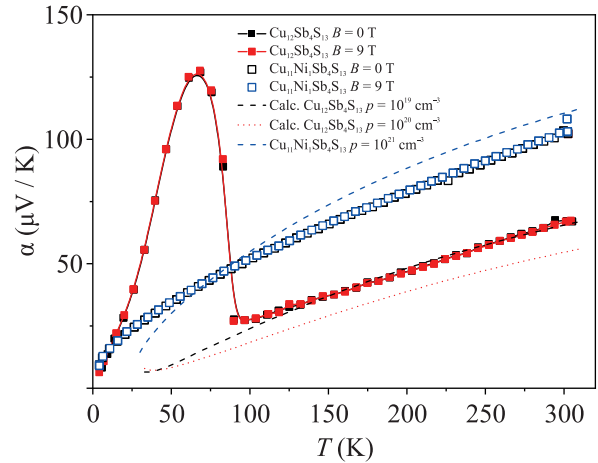


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость коэффициента Зеебека для образцов $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ и $\text{Cu}_{11}\text{Ni}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ при $B = 0$ и 9 Тл. Пунктирные линии – теоретический расчет с учетом спиновой поляризации в BoltzTrap2

ся линейной во всем исследованном интервале температур.

Экспериментально установлено, что приложение магнитного поля $B = 9 \text{ Тл}$ оказывает незначительное влияние на величину коэффициента Зеебека ни для одного из исследованных образцов. Данный факт свидетельствует об отсутствии значимых магнито-термоэлектрических эффектов, несмотря на частичное замещение на 3d-элемент и увеличение магнитного момента на позиции замещения.

4. Выводы. В работе было проведено комплексное теоретико-экспериментальное исследование электротранспортных и магнитных свойств поликристаллических образцов $\text{Cu}_{11}\text{TM}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, где ТМ = Mn, Fe, Co, Ni. Достигнуто максимальное значение ТЭ добротности $zT_{\text{max}} = 1.34$ при 735 К для нелигированного образца. Проведенные исследования показывают, что, несмотря на введение магнитных ионов (Mn, Fe, Co, Ni) в структуру тетраэдрика $\text{Cu}_{11}\text{TM}_1\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, отклик магнитотермоЭДС на внешнее магнитное поле пренебрежимо мал во всех образцах. Легирование ТМ ($x = 1$) приводит к сильному подавлению электропроводности. Работа устанавливает фундаментальный предел для термомагнитных эффектов в этом классе материалов и демонстрирует, что тетраэдрики остаются в рамках классической теории транспорта даже при введении магнитоактивных атомов.

Консолидация порошков проводилась на оборудовании Научно-исследовательского центра “Структурные керамические наноматериалы” НИТУ МИСИС. Магнитные и термоэлектрические

измерения от температур гелия проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования Физического института им. Лебедева (<https://sites.lebedev.ru/en/sites/cac/1503.html>, <https://gc.lebedev.ru/en/>).

Финансирование работы. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда #25-79-20036, <https://rscf.ru/project/25-79-20036/>.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. K.S. Rana, Nidhi, C. Bera, K. Biswas, and A. Soni, "Anharmonic rattling leading to ultra-low lattice thermal conductivity in $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrites", *J. Mater. Chem. A* **12**, 22756 (2024).
2. Y. Yan, N. Li, G. Wang, Q. Xiong, L. Fan, P. Jiang, X. Lu, G. Wang, and X. Zhou, "Achieving high average power factor in tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ via regulating electron-phonon coupling strength", *Mater. Today Phys.* **22**, 100590 (2022).
3. H. Hu, H.-L. Zhuang, Y. Jiang, J. Shi, J.-W. Li, B. Cai, Z. Han, J. Pei, B. Su, Z.-H. Ge, B.-P. Zhang, and J.-F. Li, "Thermoelectric $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ -Based Synthetic Minerals with a Sublimation-Derived Porous Network", *Adv. Mater.* **33**, 2103633 (2021).
4. K.-i. Uchida and T. Hirai, "Spin caloritronics: history and future prospects of experiments", *J. Magn. Magn. Mater.* **652**, 174195 (2026).
5. S. Tippireddy, R. Chetty, M.H. Naik, M. Jain, K. Chattopadhyay, and R.C. Mallik, "Electronic and Thermoelectric Properties of Transition Metal Substituted Tetrahedrites", *J. Phys. Chem. C* **122**, 8735 (2018).
6. A.J. Hall, "Substitution of Cu by Zn, Fe and Ag in synthetic tetrahedrite, $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ", *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.* **95**, 583 (1972).
7. М.В. Дорохин, А.В. Здоровейцев, Ю.М. Кузнецов, *Измерение коэффициента теплопроводности методом стационарного теплового потока: практикум* (НИГУ им. Н.И. Лобачевского, 2019), 45 с.
8. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini et al. (Collaboration), "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
9. P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, et al. (Collaboration), "Advanced capabilities for materials modelling with QUANTUM ESPRESSO", *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 465901 (2017).
10. KKR Electronic Structure Calculation Package, Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo, <http://kkp.issp.u-tokyo.ac.jp/>.
11. J. Korringa, "On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal", *Physica* **13**, 392 (1947).
12. R. Fletcher, *Practical Methods of Optimization* (John Wiley & Sons, Chichester, 2000).
13. S.R. Billeter, A.J. Turner, and W. Thiel, "Linear scaling geometry optimisation and transition state search in hybrid delocalised internal coordinates", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 2177 (2000).
14. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
15. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
16. G.K.H. Madsen, J. Carrete, and M.J. Verstraete, "BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients", *Comput. Phys. Commun.* **231**, 140 (2018).
17. W. Kohn and N. Rostoker, "Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium", *Phys. Rev.* **94**, 1111 (1954).
18. P. Soven, "Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys", *Phys. Rev.* **156**, 809 (1967).
19. Y. Bouyrie, C. Candolfi, V. Ohorodniichuk, B. Malaman, A. Dauscher, J. Tobola, and B. Lenoir, "Crystal structure, electronic band structure and high-temperature thermoelectric properties of Te-substituted tetrahedrites $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Te}_x\text{S}_{13}$ ($0.5 \leq x \leq 2.0$)", *J. Mater. Chem. C* **3**, 10476 (2015).
20. K. Suekuni, Y. Tomizawa, T. Ozaki, and M. Koyano, "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.* **115**, 143702 (2014).
21. D.W. Bullett, "Applications of atomic-orbital methods to the structure and properties of complex transition-metal compounds", *Phys. Chem. Miner.* **14**, 485 (1987).
22. X. Lu, D.T. Morelli, Y. Xia, F. Zhou, V. Ozolins, H. Chi, X. Zhou, and C. Uher, "High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites", *Adv. Energy Mater.* **3**, 342 (2013).
23. T. Alqahtani, M.D. Khan, D.J. Lewis, L.Z. Xiang, and P. O'Brien, "Scalable synthesis of Cu-Sb-S phases from reactive melts of metal xanthates and effect of cationic manipulation on structural and optical properties", *Sci. Rep.* **11**, 1887 (2021).
24. H. Sato, T. Nagasaki, K. Suekuni, H.I. Tanaka, A. Rousuli, S. Nakamura, N. Kawamura, X.-G. Zheng, T. Fujii, and T. Takabatake, "Cu 2p-1s x-ray emission spectroscopy of mineral tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ", *Radiat. Phys. Chem.* **175**, 108148 (2020).
25. O. Dobrozhan, R. Pshenychnyi, M. Yermakov, B. Boiko, and A. Opanasyuk, "Enhancing the thermoelectric power factor in solution-processed $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ tetrahedrites via co-doping with nickel and tin", *Ceram. Int.* **51**, 41105 (2025).
26. S.Y. Kim, S.G. Kwak, J.H. Pi, Go-Eun Lee, I-Ho Kim, "Preparation of Tetrahedrite $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ by Mechanical Alloying and Hot Pressing", *J. Electron. Mater.* **48**, 1857 (2019).