

УДК 548.73:(546.56+546.57+546.48+546.832+546.22)

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-3-11>

Олександр СМІТЮХ

кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0003-1632-5849

Олег МАРЧУК

кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID: 0000-0002-5618-7156

Анастасія ПАНАСЮК

здобувач другого рівня вищої освіти, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

Бібліографічний опис статті: Смітюх, О., Марчук, О. Панасюк, Н. (2022). Особливості кристалічної структури сульфідів $Ag(Cu)_2CdHf_3S_8$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 3, 84–90, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-3-11>

ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ СУЛЬФІДІВ $Ag(Cu)_2CdHf_3S_8$

Робота присвячена вивченню особливостей кристалічної структури тетраарних сульфідів $Ag(Cu)_2CdHf_3S_8$ як перспективних матеріалів, що прогнозовано володітимуть низькою теплопровідністю. Синтез сульфідів здійснювали у кварцевих ампулах, що були вакуумовані до залишкового тиску 10^{-2} Па у муфельній печі з програмним управлінням технологічними процесами. Для отримання зразків використовували прості речовини напівпровідникової чистоти. З метою встановлення фазового складу та розрахунку кристалічної структури, для отриманих порошкоподібних зразків знімали дифрактограми на рентгенівському апараті ДРОН 4-13 (CuK α -випромінювання). Кристалічну структуру розраховували методом Рітвельда з подальшою візуалізацією у програмі Vesta. Кристалічна структура отриманих фаз належить до кубічної сингонії (структурний тип $MgAl_2O_4$; просторова група Fd-3m; символ Пірсона cF56). Досліджені структури характеризуються трьохшаровою укладкою з атомів сульфуру, а порожнини заповнені атомами Ag, Cu, Cd і Hf. Причому, тетраедричні порожнини заповнені на 1/8, а октаедричні – на 1/2. У позиції 16d зосереджена суміш атомів [Cd:Hf] у співвідношенні ~1:3 і має октаедричне оточення з атомів сульфуру, а в ПСТ 8a локалізовані атоми Ag (Cu) і мають тетраедричне оточення з атомів сульфуру. При переході від кристалічної структури $Ag_2CdHf_3S_8$ до $Cu_2CdHf_3S_8$ параметри решітки зменшуються, за рахунок зменшення атомного радіусу Cu, що викликає збільшення дисторсії в октаедричному оточенні. При цьому об'єм тетраедра зростає пропорційно не спричинюючи дисторсію у многограннику. В цілому кристалічна структура сульфідів $Ag(Cu)_2CdHf_3S_8$ вказує на те, що ці фази є цікавими і перспективними, оскільки містять у складі перехідний метал Cd і f-елемент Hf, що може суттєво змінювати їх функціональність.

Ключові слова: кристалічна структура, сульфід, елементарна комірка.

Oleksandr SMITIUKH

PhD, senior laboratory assistant of the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0003-1632-5849

Oleg MARCHUK

PhD, an associate professor, of the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0002-5618-7156

Anastasia PANASIUK

Second-level graduate of higher education, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

To cite this article: Smitiukh, O., Marchuk, O. Panasiuk, N. (2022). Osoblyvosti krystalichnoi struktury novykh faz $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$ [The characteristics of the crystal structure of the $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$ sulfides]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 3, 84–90, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-3-11>

THE CHARACTERISTICS OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE $\text{AG}(\text{CU})_2\text{CDHF}_3\text{S}_8$ SULFIDES

The work has been devoted to study the peculiarities of the crystal structure of the $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$ new quaternary sulfides as prospective materials that may belong to the stuff with low thermal conductivity. The synthesis of samples has been conducted in quartz vacuumed (10^{-2} Pa) ampoules in muffle furnace with software control of technological processes. The semiconductor-pure elements were used for obtaining samples. In order to study phase composition and determine the crystal structure of the obtained samples, we have recorded diffractograms of the samples using DRON 4-13. The crystal structure was determined with using Ritveld's method. Further, it has been visualized with VESTA program. The crystal structure of the obtained samples belongs to the MgAl_2O_4 structure type (SG Fd-3m, Pearson symbol cF56) with cubic symmetry. The structure of these compounds is based on the three-layer close packing of sulfur atoms in which the voids are filled with Ag, Cu, Cd i Hf atoms. Moreover, the tetrahedral voids are packed to 1/8, and the octahedral voids – to 1/2. The mix [Cd:Hf] (~1:3) is located in the site 16d and has octahedral surrounding with S atoms and Ag (Cu) atoms fill the tetrahedral site 8a formed by four S atoms. To transit from the $\text{Ag}_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$ crystal structure to $\text{Cu}_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$, the lattice parameters decrease due to the decrease in the atomic radius of Cu, which causes an increase in distortion in the octahedral environment. At the same time, the volume of the tetrahedron increases proportionally without causing distortion in the polyhedron. In general, the crystal structure of $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$ sulfides indicates that the phases are interesting and promising, as they contain the transition metal Cd and the f-element Hf, which can significantly change their functionality.

Key words: crystal structure, sulfides, and unit cell.

Актуальність проблеми та аналіз останніх досліджень і публікацій. Ідея пошуку нових матеріалів в напівпровідниковій сфері стає дедалі більше напрямленою на відносно дешеві, доступні та екологічно нешкідливі елементи. Зокрема, чимало досліджень присвячено вивченню сульфідів, як одного з варіанту таких матеріалів. Про розвиток цієї ідеї свідчать роботи (He, 2014; Ang, 2015; Barbier, 2017; Bourgès, 2018; Pavan Kumar, 2017; Chetty, 2015; Fan, 2020; Zhang, 2018; Pavan Kumar, 2010; Bourgès, 2019).

У результаті проведених експериментальних досліджень було встановлено, що тернарні та тетрарні тіошпінелі, що кристалізуються в структурному типі MgAl_2O_4 є досить стабільні та перспективні (Strick, 1968; Snyder, 2001; Cherniushok, 2022). Шпінельні фази типу AB_2S_4 , що можуть містити перехідні елементи, володіють широким спектром фізичних властивостей та перспективною високою функціональністю. Для прикладу, халькогеніди CuM_2S_4 (M = Ti, Cr, Co, та ін.) проявляють магнітні (Kariya, 2009), каталітичні (Chauhan,

2017), електричні (Matsumoto, 2000) та термоелектричні властивості (Lang, 2019; Hashikuni, 2019). Оскільки тетрарні халькогеніди згідно з роботою (Cherniushok, 13) володіють низькою теплопровідністю, то перспективним є вивчення похідних фаз, у яких атоми Cu замінити Ag, а як перехідний метал використати Cd.

Мета дослідження. Метою представлено наукового дослідження є вивчення кристалічної структури нових тетрарних сульфідів $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$ як перспективних матеріалів для термоелектрики.

Експеримент. Матеріали та синтез. Зразки стехіометричних складів $\text{Ag}_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$ і $\text{Cu}_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$, масою 1 г кожен, були синтезовані методом твердофазних реакцій з використанням простих речовин напівпровідникової чистоти у вакуумованих до 10^{-2} Па кварцевих ампулах. Синтез проводили у муфельній печі МР-30 з програмним управлінням технологічними процесами згідно технологічного режиму: нагрівання до 1423 К (швидкість 12 К/год), витримка за температури 1423 К 3 год; охолодження до температури 773 К (швидкість

12 К/год); гартування зразків у холодну воду без розгерметизації контейнерів. В подальшому зразки були подрібнені в агатовій ступці до дрібнодисперсного стану і знову вакуумовані та відпалені за температури 773 К протягом 500 год, після чого зразки гартували у холодну воду без розгерметизації контейнерів.

Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз проводили за порошкограмми, які були отримані на рентгенівському апараті ДРОН-4-13 з параметрами зйомки: CuK_α -випромінювання; крок сканування – $0,02^\circ$, експозиція у кожній точці – 20 с. Розрахунок кристалічних структур $\text{Ag}_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$ та $\text{Cu}_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$ проведено методом Рітвельда (пакет програм WinCSD (Grin, 2014)). Візуалізацію кристалічних структур виконано за допомогою програми VESTA (Momma, 2011).

Обговорення результатів. Кристалічну структуру тетрарних сульфідів $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$ розраховано використовуючи методу Рітвельда. Порошкограми проіндексовано в кубічній симетрії (просторова група $Fd-3m$, символ Пірсона $cF56$). Умови та

результати експериментальних даних внесені в таблицю 1. Аналіз індексів hkl , відбить та інтенсивностей вказує на те, що кристалічна структура синтезованих халькогенідів належать до структурного типу MgAl_2O_4 (Hill, 1979). Як початкову модель для стартових розрахунків було взято координати атомів у структурі $\text{Cu}_{7,38}\text{Mn}_4\text{Sn}_{12}\text{S}_{32}$.

На рисунках 1 та 2 представлено теоретичні, експериментальні та різницеві між ними профілі порошкограм тетрарних халькогенідів $\text{Ag}_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$ і $\text{Cu}_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$.

Якщо розглядати кристалічну структуру з точки зору теорії щільних упаковок (рисунок 3), то кристалічну структуру $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$ можна представити як тришарову щільну упаковку з атомів сульфуру, в якій статистична суміш $[\text{Cd} : \text{Hf}]$ заповнює $1/2$ октаедричних пустот, а атоми $\text{Ag}(\text{Cu})$ – $1/8$ тетраедричних.

Атоми статистичної суміші вбудовані в центросиметричні позиції, в той час як атоми сульфуру – на осях 3-го порядку ($3m$). Першою координаційною сферою для атомів сульфуру

Таблиця 1

Результати розрахунку кристалічної структури сульфідів $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$

Параметри	$\text{Ag}_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$	$\text{Cu}_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$
Просторова група	$Fd-3m$	
a , (Å)	10.7402(7)	10.415(1)
Об'єм комірки (Å ³)	1239.1(3)	1129.8(1)
Густина (обрахована) (г/см ³)	6.016(1)	5.921(2)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	978.63	794.16
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0.154185	
Дифрактометр	ДРОН 4-13	
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний	
Програма для обрахунку	CSD	
Кількість атомних позицій	4	4
Кількість вільних параметрів	1	1
2Θ та $\sin\Theta/\lambda$ (макс.)	100.00; 0.497	100.02; 0.497
R_I	0.0506	0.0388
R_p	0.2059	0.2420
Фактор шкали	0.2981(2)	0.2439(6)
Фактор добротності	2.4	1.86

Таблиця 2

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі $\text{Ag}_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{\text{ізо}} \times 10^2$ (Å ²)
Ag	$8a$	1	1/8	1/8	1/8	1.35(15)
Cd	$16d$	0.29(3)	1/2	1/2	1/2	1.3(5)
Hf	$16d$	0.71(2)	1/2	1/2	1/2	1.02(12)
S	$32e$	1	0.7394(7)	x	x	1.6(3)

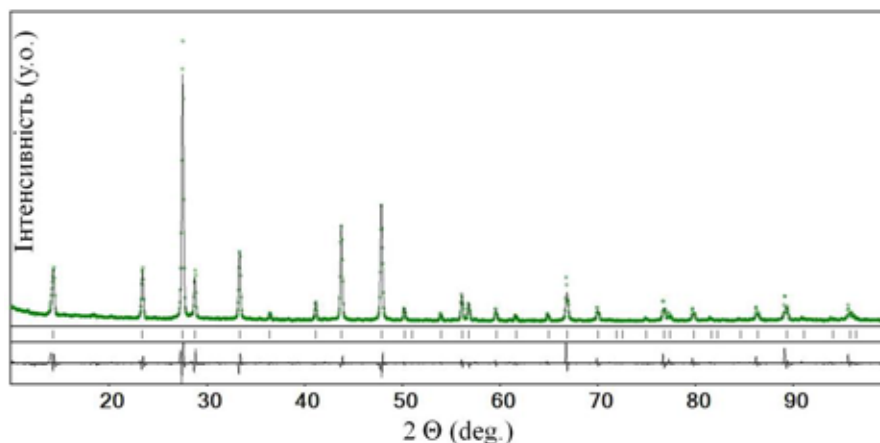


Рис. 1. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми сульфїду $\text{Ag}_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$

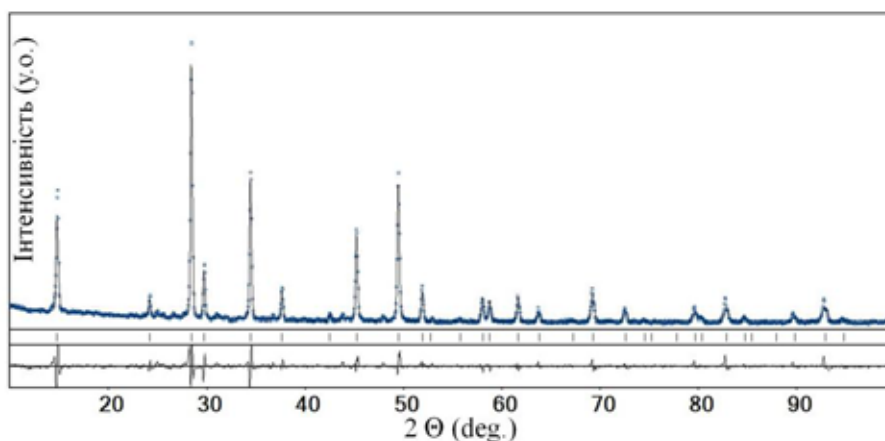


Рис. 2. Теоретичний (-), експериментальний (○) та різницевий профілі порошкограми сульфїду $\text{Cu}_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$

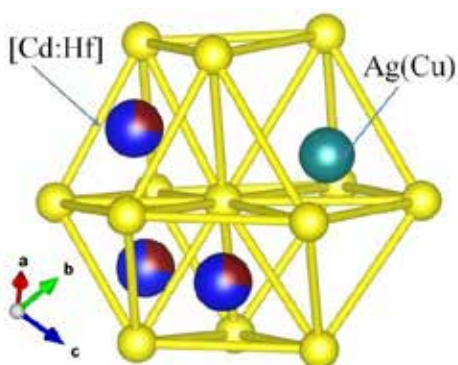


Рис. 3. Друге координаційне оточення (ДКО) у структурі $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$

є тетраedr. Для всіх октаедричних позицій відстані $\delta([\text{Cd} : \text{Hf}]-\text{S})$ є адитивними величинами. У випадку $\delta(\text{Ag}(\text{Cu})-\text{S})$, відстані рівні сумі тетраедричних радіусів. Проекцію елементарної комірки та координаційне оточення атомів

у структурі $\text{Ag}(\text{Cu})_2\text{CdHf}_3\text{S}_8$ представлено на рисунку 4.

Заміна атомів Ag на атоми Cu у структурі призводить до зменшення параметрів елементарної комірки, а це в свою чергу призводить до

певних структурних змін. В таблиці 4 наведено деякі параметри, що змінюються.

Виходячи з даних наведених у таблиці 4, констатуємо, що при переході $Ag \rightarrow Cu$ суттєво зменшується об'єм тетраедра. При цьому збільшується дисторційний параметр в октаедричній позиції.

У таблиці 5 приведені міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурах $Ag(Cu)_2CdHf_3S_8$.

Висновки

У роботі представлено результати вивчення кристалічної структури двох складних халькогенідів $Ag(Cu)_2CdHf_3S_8$, що кристалізуються у структурному типі $MgAl_2O_4$. Досить щільна гранецентрована комірка, а також те, що до їх складу входить перехідний метал Cd і f-елемент Hf, тому матеріали є перспективними з точки зору їх функціональності.

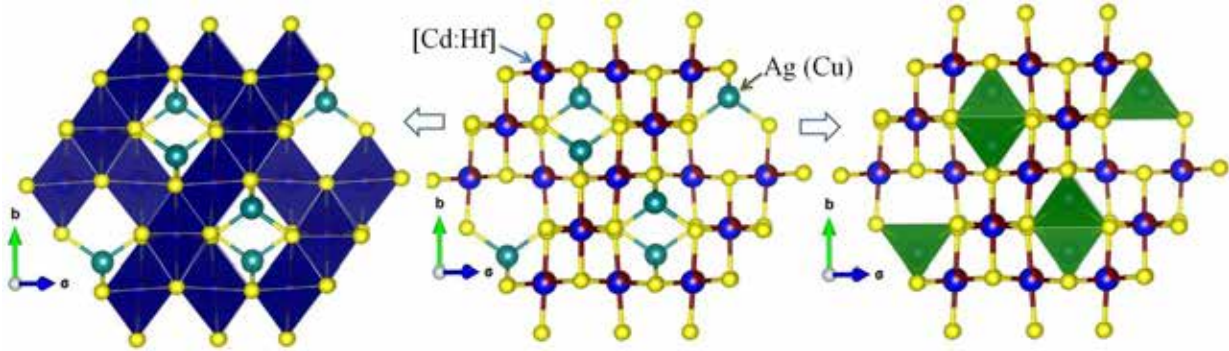


Рис. 4. Фрагмент кристалічної структури тетраєричних сульфідів $Ag_2CdHf_3S_8$ і $Cu_2CdHf_3S_8$ та координаційне оточення атомів Ag, Cu і статистичної суміші [Cd : Hf]

Таблиця 3

Координати та ізотропні параметри теплового коливання атомів у структурі $Cu_2CdHf_3S_8$

Атоми	ПСТ	КЗП	x	y	z	$B_{iso} \times 10^2 (\text{Å}^3)$
Cu	8a	1	1/8	1/8	1/8	1.4(3)
Cd	16d	0.20(0)	1/2	1/2	1/2	1.7(14)
Hf	16d	0.75(2)	1/2	1/2	1/2	0.98(14)
S	32e	1	0.7480(3)	x	x	0.9(3)

Таблиця 4

Параметри багатогранників у структурах $Ag(Cu)_2CdHf_3S_8$

	$Ag_2CdHf_3S_8$	$Cu_2CdHf_3S_8$
тетраєдр		
Середня довжина зв'язку, Å	2.5235	2.2995
Об'єм поліедра, Å ³	8.2467	6.2403
Коефіцієнт дисторсії	0	0
Ефективне КЧ	4	4
октаєдр		
Середня довжина зв'язку, Å	2.5759	2.5783
Об'єм поліедра, Å ³	22.5234 Å ³	22.8377
Коефіцієнт дисторсії	0.00015	0.00143
Ефективне КЧ	6	5.9995

Таблиця 5

Міжатомні віддалі та координаційні числа атомів у структурах $Ag_2CdHf_3S_8$ і $Cu_2CdHf_3S_8$

$Ag_2CdHf_3S_8$			$Cu_2CdHf_3S_8$		
Атоми	δ, нм	КЧ	Атоми	δ, нм	КЧ
Ag – 4S	2.523(7)	4	Cu – 4S	2.29(3)	4
[Cd:Hf] – 6S	2.576(7)	6	[Cd:Hf] – 6S	2.58(3)	6

ЛІТЕРАТУРА:

1. He, Y., Day, T., Zhang, T., Liu, H., Shi, X., Chen, L. Snyder, G. High thermoelectric performance in non-toxic earth-abundant copper sulfide. *Adv. Mater.* 2014. 26. P. 3974-3978. doi:10.1002/adma.201400515
2. Ang, R., Khan, A., Tsujii, N., Takai, K., Nakamura, R., Mori, T. Thermoelectricity Generation and Electron-Magnon Scattering in a Natural Chalcopyrite Mineral from a Deep-Sea Hydrothermal Vent. *Angew. Chemie – Int. Ed.* 2015. 54. P. 12909-12913. doi:10.1002/anie.201505517
3. Barbier T., Berthebaud D., Frésard, R., Lebedev, O., Guilmeau, E., Eyert, V., Maignan, A. Structural and thermoelectric properties of n-type isocubanite CuFe_2S_3 . *Inorg. Chem. Front.* 2017. 4. P. 424-432. doi:10.1039/c6qi00510a
4. Bourgès, C., Bouyrie, Y., Supka, A., Al Rahal Al Orabi, R., Lemoine, P., Lebedev, O., Ohta, M., Suekuni, K., Nassif, V., Hardy, V., Daou, R., Miyazaki, Y., Fornari, M., Guilmeau, E. High-Performance Thermoelectric Bulk Colusite by Process Controlled Structural Disordering. *J. Am. Chem. Soc.* 2018. 140. P. 2186-2195. doi:10.1021/jacs.7b11224
5. Pavan Kumar, V., Barbier, T., Caignaert, V., Raveau, B., Daou, R., Malaman, B., Le Caër, G., Lemoine, P., Guilmeau, E. Copper Hyper-Stoichiometry: The Key for the Optimization of Thermoelectric Properties in Stannoidite $\text{Cu}_{8+x}\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_2\text{S}_{12}$. *J. Phys. Chem. C.* 2017. 121. P. 16454-16461. doi:10.1021/acs.jpcc.7b02068
6. Chetty, R., Bali, A., Mallik R. Tetrahedrites as thermoelectric materials: An overview. *J. Mater. Chem. C.* 2015. 3. P. 12364-12378. doi:10.1039/c5tc02537k
7. Fan, Y., Wang, G., Wang, R., Zhang, B., Shen, X., Jiang, P., Zhang, X., Shuang Gu, H., Lu, X., Yuan Zhou, X. Enhanced thermoelectric properties of p-type argyrodites Cu_8GeSe_6 through Cu vacancy. *J. Alloys Compd.* 2020. 822. P. 153665. doi:10.1016/j.jallcom.2020.153665
8. Zhang, R., Gucci, F. Zhu, H., Chen, K., Reece, M. Data-Driven Design of Ecofriendly Thermoelectric High-Entropy Sulfides. *Inorg. Chem.* 2018. 57. P. 13027-13033. doi:org/10.1021/acs.inorgchem.8b02379
9. Pavan Kumar, V., Paradis-Fortin, L., Lemoine, P., Caignaert, V., Raveau, B. Malaman, B., Le Caër, G., Cordier, S. Guilmeau, E. Designing a Thermoelectric Copper-Rich Sulfide from a Natural Mineral: Synthetic Germanite $\text{Cu}_{22}\text{Fe}_8\text{Ge}_4\text{S}_{32}$. *Inorg. Chem.* 2010. 56. P. 13376-13381. doi:org/10.1021/acs.inorgchem.7b02128
10. Bourgès, C., Pavan Kumar, V., Nagai, H., Miyazaki, Y., Raveau, B., Guilmeau, E. Role of cobalt for titanium substitution on the thermoelectric properties of the thiospinel CuTi_2S_4 . *J. Alloys Compd.* 2019. 781. P. 1169-1174. doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.102
11. Strick, G., Eulenberger, G., Hahn, H. Über einige quaternäre Chalkogenide mit Spinellstruktur, ZAAC. *J. Inorg. Gen. Chem.* 1968. 357. P. 338-344. doi:10.1002/zaac.19683570421
12. Snyder, J., Caillat, T., Fleurial, J. Thermoelectric properties of chalcogenides with the spinel structure. *Mater. Res. Innov.* 2001. 5. P. 67-73. doi:10.1007/s100190100133
13. Cherniushok, O., Smitiukh, O., Tobola, J., Knura, R., Marchuk, O., Parashchuk, T., Wojciechowski, K. Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Novel Quaternary $\text{Cu}_2\text{MHf}_3\text{S}_8$ (M – Mn, Fe, Co, and Ni) Thiospinels with Low Thermal Conductivity, *Chemistry of Materials.* 2022. 34(5). P. 2146-2160. doi:10.1021/acs.chemmater.1c03593
14. Kariya, F., Ebina, K., Hasegawa, K., Koshimizu, K., Wuritunasitu, B. Hondou, K., Ebisu, S., Nagata, S. Magnetic properties of the spinel-type $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{S}_4$. *J. Solid State Chem.* 2009. 182. P. 2018-2023. doi:10.1016/j.jssc.2009.05.012
15. Chauhan, M., Reddy, K., Gopinath, C., Deka, S. Copper Cobalt Sulfide Nanosheets Realizing a Promising Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catal.* 2017. 7. P. 5871-5879. doi:10.1021/acscatal.7b01831
16. Matsumoto, N., Hagino, T., Taniguchi, K., Chikazawa, S., Nagata S. Electrical and magnetic properties of CuTi_2S_4 and CuZr_2S_4 . *Phys. B Condens. Matter.* 2000. 284, P. 1978-1979. doi:10.1016/S0921-4526(99)02946-4
17. Lang, Y., Pan L., Chen, C. Wang, Y. Thermoelectric Properties of Thiospinel-Type CuCo_2S_4 . *J. Electron. Mater.* 2019. 48. P. 4179-4187. doi:10.1007/s11664-019-07182-x
18. Hashikuni, K., Suekuni, K., Usui, H., Chetty, R., Ohta, M., Kuroki, K., Takabatake, T., Watanabe, K., Ohtaki, M. Thermoelectric Properties and Electronic Structures of CuTi_2S_4 Thiospinel and Its Derivatives: Structural Design for Spinel-Related Thermoelectric Materials. *Inorg. Chem.* 2019. 58. P. 1425-1432. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b02955
19. Grin, Y., Akselrud, L. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.* 2014. 47(2). P. 803-805. doi:10.1107/s1600576714001058
20. Momma, K., Izumi, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011. 44(6). P. 1272-1276. doi:10.1107/S0021889811038970
21. Hill, R., Craig, R., Gibbs, G. Systematics of the spinel structure type. *Phys. Chem. Miner.* 1979. 4. P. 317-339. doi:10.1007/BF00307535

REFERENCES:

1. He, Y., Day, T., Zhang, T., Liu, H., Shi, X., Chen, L. Snyder, G. (2014). High thermoelectric performance in non-toxic earth-abundant copper sulfide. *Adv. Mater.*, 26, 3974-3978. doi:10.1002/adma.201400515

2. Ang, R., Khan, A., Tsujii, N., Takai, K., Nakamura, R., Mori, T. (2015). Thermoelectricity Generation and Electron-Magnon Scattering in a Natural Chalcopyrite Mineral from a Deep-Sea Hydrothermal Vent. *Angew. Chemie – Int. Ed.*, 54, 12909-12913. doi:10.1002/anie.201505517
3. Barbier T., Berthebaud D., Frésard, R., Lebedev, O., Guilmeau, E., Eyert, V., Maignan, A. (2017). Structural and thermoelectric properties of n-type isocubanite CuFe_2S_3 . *Inorg. Chem. Front.*, 4, 424-432. doi:10.1039/c6qi00510a
4. Bourgès, C., Bouyrie, Y., Supka, A., Al Rahal Al Orabi, R., Lemoine, P., Lebedev, O., Ohta, M., Suekuni, K., Nassif, V., Hardy, V., Daou, R., Miyazaki, Y., Fornari, M., Guilmeau, E. (2018). High-Performance Thermoelectric Bulk Colusite by Process Controlled Structural Disorder. *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 2186-2195. doi:10.1021/jacs.7b11224
5. Pavan Kumar, V., Barbier, T., Caignaert, V., Raveau, B., Daou, R., Malaman, B., Le Caër, G., Lemoine, P., Guilmeau, E. (2017). Copper Hyper-Stoichiometry: The Key for the Optimization of Thermoelectric Properties in Stannoidite $\text{Cu}_{8+x}\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_2\text{S}_{12}$. *J. Phys. Chem. C.*, 121, 16454-16461. doi:10.1021/acs.jpcc.7b02068
6. Chetty, R., Bali, A., Mallik R. (2015). Tetrahedrites as thermoelectric materials: An overview. *J. Mater. Chem. C.*, 3, 12364-12378. doi:10.1039/c5tc02537k
7. Fan, Y., Wang, G., Wang, R., Zhang, B., Shen, X., Jiang, P., Zhang, X., Shuang Gu, H., Lu, X., Yuan Zhou, X. (2020). Enhanced thermoelectric properties of p-type argyrodites Cu_8GeS_6 through Cu vacancy. *J. Alloys Compd.*, 822, 153665. doi:10.1016/j.jallcom.2020.153665
8. Zhang, R., Gucci, F. Zhu, H., Chen, K., Reece, M. (2018). Data-Driven Design of Ecofriendly Thermoelectric High-Entropy Sulfides. *Inorg. Chem.*, 57, 13027-13033. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b02379
9. Pavan Kumar, V., Paradis-Fortin, L., Lemoine, P., Caignaert, V., Raveau, B., Malaman, B., Le Caër, G., Cordier, S., Guilmeau, E. (2010). Designing a Thermoelectric Copper-Rich Sulfide from a Natural Mineral: Synthetic Germanite $\text{Cu}_{22}\text{Fe}_8\text{Ge}_4\text{S}_{32}$. *Inorg. Chem.*, 49, 13376-13381. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b02128
10. Bourgès, C., Pavan Kumar, V., Nagai, H., Miyazaki, Y., Raveau, B., Guilmeau, E. (2019). Role of cobalt for titanium substitution on the thermoelectric properties of the thiospinel CuTi_2S_4 . *J. Alloys Compd.*, 781, 1169-1174. doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.102
11. Strick, G., Eulenberger, G., Hahn, H. (1968). Über einige quaternäre Chalkogenide mit Spinellstruktur, ZAAC. *J. Inorg. Gen. Chem.*, 357, 338-344. doi:10.1002/zaac.19683570421
12. Snyder, J., Caillat, T., Fleurial, J. (2001). Thermoelectric properties of chalcogenides with the spinel structure. *Mater. Res. Innov.*, 5, 67-73. doi:10.1007/s100190100133
13. Cherniushok, O., Smitiukh, O., Tobola, J., Knura, R., Marchuk, O., Parashchuk, T., Wojciechowski, K. (2022). Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Novel Quaternary $\text{Cu}_2\text{MHf}_3\text{S}_8$ (M – Mn, Fe, Co, and Ni) Thiospinels with Low Thermal Conductivity, *Chemistry of Materials.*, 34(5), 2146-2160. doi:10.1021/acs.chemmater.1c03593
14. Kariya, F., Ebina, K., Hasegawa, K., Koshimizu, K., Wuritunasitu, B., Hondou, K., Ebisu, S., Nagata, S. (2009). Magnetic properties of the spinel-type $\text{Cu}(\text{Cr}_{1-x}\text{Hf}_x)_2\text{S}_4$. *J. Solid State Chem.*, 182, 2018-2023. doi:10.1016/j.jssc.2009.05.012
15. Chauhan, M., Reddy, K., Gopinath, C., Deka, S. (2017). Copper Cobalt Sulfide Nanosheets Realizing a Promising Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catal.*, 7, 5871-5879. doi:10.1021/acscatal.7b01831
16. Matsumoto, N., Hagino, T., Taniguchi, K., Chikazawa, S., Nagata S. (2000). Electrical and magnetic properties of CuTi_2S_4 and CuZr_2S_4 . *Phys. B Condens. Matter.*, 284, 1978-1979. doi:10.1016/S0921-4526(99)02946-4
17. Lang, Y., Pan L., Chen, C. Wang, Y. (2019). Thermoelectric Properties of Thiospinel-Type CuCo_2S_4 . *J. Electron. Mater.*, 48, 4179-4187. doi:10.1007/s11664-019-07182-x
18. Hashikuni, K., Suekuni, K., Usui, H., Chetty, R., Ohta, M., Kuroki, K., Takabatake, T., Watanabe, K., Ohtaki, M. (2019). Thermoelectric Properties and Electronic Structures of CuTi_2S_4 Thiospinel and Its Derivatives: Structural Design for Spinel-Related Thermoelectric Materials. *Inorg. Chem.*, 58, 1425-1432. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b02955
19. Grin, Y., Akselrud, L. (2014). WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.*, 47(2), 803-805. doi:10.1107/s1600576714001058
20. Momma, K., Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.*, 44(6), 1272-1276. doi:10.1107/S0021889811038970
21. Hill, R., Craig, R., Gibbs, G. (1979). Systematics of the spinel structure type. *Phys. Chem. Miner.*, 4, 317-339. doi:10.1007/BF00307535