

Синтез кристаллов сульфидных минералов инконгруэнтными методами на примере систем Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se

И. Г. Пузанова^{1,2}, Е. А. Панкрушина^{3,5}, М. С. Печурин³, Д. А. Чареев^{2,4,5,6}

¹Университет науки и технологий МИСИС, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4/1, e-mail: air4a@yandex.ru

²Институт экспериментальной минералогии им. академика А.Н. Заварицкого РАН, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4

³Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, 620110, ул. Академика Вонсовского, 15

⁴Государственный университет “Дубна”, 141982, г. Дубна, ул. Университетская, 19

⁵Физико-технологический институт Уральского федерального университета, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

⁶Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

Поступила в редакцию 15.12.2023 г., принята к печати 20.02.2024 г.

Объект исследования. Понимание структуры и термодинамических свойств сульфидных минералов важно для изучения парагенезиса образования сульфидов на Земле и в космосе, а также для анализа технологических вопросов переработки руд и концентратов полисульфидного продукта. Для многих представителей систем Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se отсутствуют литературные экспериментальные и теоретические данные. **Цель.** Синтез кристаллов в системах Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se при минимально возможных температурах для последующего изучения их физических свойств, одновременно с этим решение главной задачи материаловедения в связке состав–структура–свойства. **Материалы и методы.** Синтез кристаллов проводили раствор–расплавным методом в стационарном температурном градиенте, в вакуумированных запаянных ампулах из кварцевого стекла. В эксперименте использовали два вида ампул, стандартные и длинные. Ампулы заполняли шихтой и солевой смесью RbCl–LiCl эвтектического состава, вакуумировали и запаивали, затем помещали в кварцевые или керамические стаканы по несколько штук, а стаканы – в трубчатые печи так, чтобы концы ампул с шихтой располагались ближе к центру печи, а противоположные концы ближе к краю для создания температурного градиента. Для стандартных ампул температура горячего конца составляла 520–469°C, холодного конца – 456–415°C. Для длинных: горячий конец – 470°C, холодный – 340°C. Продолжительность синтеза составляла от трех до четырех месяцев. **Результаты.** В зависимости от состава шихты получены кристаллы халькозина Cu₂S, борнита Cu₅FeS₄, халькопирита CuFeS₂, изокубанита CuFe₂S₃, железосодержащего сульфида димеди с содержанием железа до 8 ат. % и различные равновесные ассоциации с их участием, а также пирита FeS₂ и пирротин Fe_{1–x}S. В некоторых образцах найдены дендриты меди. Кроме того, получены кристаллы фазы примерного состава CuFeSe₂. Показано, что благодаря разным комбинациям степеней окисления всех трех элементов, растворенных в солевом электролите, возможно получение фаз с практически любым стехиометрическим соотношением. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния уверенно регистрируются халькопирит и изокубанит. При этом часть проб локально характеризуется “отсутствием” спектра, что свидетельствует, вероятно, о металлических (полуметаллических) свойствах образцов. **Выводы.** На примере систем Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se показана возможность получения кристаллов сульфидов в солевом расплаве RbCl–LiCl вплоть до температуры эвтектики 313°C. Из-за низкой температуры синтеза необходимо проводить его в течение нескольких месяцев, и в результате получают кристаллы размером в доли миллиметра.

Ключевые слова: сульфиды, медь, железо, рост кристаллов, спектроскопия комбинационного рассеяния, солевые расплавы

Источники финансирования

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2394.2022.1.5, за счет средств Программ стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета и Уральского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030). КР-спектроскопия выполнена в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН № 123011800012-9

Для цитирования: Пузанова И.Г., Панкрушина Е.А., Печурин М.С., Чареев Д.А. (2024) Синтез кристаллов сульфидных минералов инконгруэнтными методами на примере систем Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se. *Литосфера*, 24(2), 406–415. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-406-415>

For citation: Puzanova I.G., Pankrushina E.A., Pechurin M.S., Chareev D.A. (2024) Synthesis of sulfide mineral crystals by incongruent methods using the example of Cu–Fe–S and Cu–Fe–Se systems. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 406–415. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-406-415>

© И.Г. Пузанова, Е.А. Панкрушина, М.С. Печурин, Д.А. Чареев, 2024

Synthesis of sulfide mineral crystals by incongruent methods using the example of Cu-Fe-S and Cu-Fe-Se systems

Irina G. Puzanova^{1,2}, Elizaveta A. Pankrushina^{3,5}, Mikhail S. Pechurin³, Dmitriy A. Chareev^{2,4,5,6}

¹National University of Science and Technology "MISIS", 4/1 Leninsky av., Moscow 119049, Russia, e-mail: air4a@yandex.ru

²D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy, RAS, 4 Academician Osipyan st., Chernogolovka 142432, Russia

³A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia

⁴State University "Dubna", 19 Universitetskaya st., Dubna 141982, Russia

⁵Institute of Physics and Technology of the Ural Federal University, 19 Mira st., Ekaterinburg 620002, Russia

⁶Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya st., Kazan 420008, Russia

Received 15.12.2023, accepted 20.02.2024

Research subject. Understanding the structure and thermodynamic properties of sulfide minerals is important for studying the paragenesis of sulfide formation on Earth and in space, as well as for analyzing technological issues in the processing of ores and polysulfide product concentrates. There is a lack of experimental and theoretical information on many representatives of the Cu-Fe-S and Cu-Fe-Se systems. **Aim.** To synthesize crystals in the Cu-Fe-S and Cu-Fe-Se systems at the lowest possible temperatures for the subsequent study of their physical properties, while solving the main problem of materials science related to interrelations between composition, structure, and properties. **Materials and methods.** Crystal synthesis was carried out by the solution-melt method in a stationary temperature gradient, in evacuated sealed quartz glass ampoules. Two types of ampoules were used in the experiment, standard and long. The ampoules were filled with a charge and a salt mixture of RbCl-LiCl of eutectic composition, evacuated and sealed, then placed in several quartz or ceramic glasses. The glasses were placed in tubular furnaces such that the ends of the ampoules with the charge were located closer to the center of the furnace, and the opposite ends were closer to the edge to create a temperature gradient. For standard ampoules, the hot end temperature was 520–469°C, and the cold end was 456–415°C. For long ones: 470°C – hot end and 340°C – cold. The synthesis duration ranged from three to four months. **Results.** Depending on the composition of the charge, crystals of chalcocite Cu₂S, bornite Cu₅FeS₄, chalcopyrite CuFeS₂, isocubanite CuFe₂S₃, and iron-containing dicopper sulfide with an iron content of up to 8 at % and various equilibrium associations with their participation and with the participation of pyrite FeS₂ and pyrrhotites Fe_{1-x}S were obtained. Copper dendrites were also found in some samples. In addition, crystals of a phase with the approximate composition of CuFeSe₂ were obtained. It is shown that due to different combinations of oxidation states of all three elements dissolved in a salt electrolyte, it is possible to obtain phases with almost any stoichiometric ratio. Chalcopyrite and isocubanite are reliably detected using Raman spectroscopy. In this case, some samples are locally characterized by the "absence" of a spectrum, which probably indicates the metallic (semi-metallic) properties of the samples. **Conclusion.** Using the Cu-Fe-S and Cu-Fe-Se systems as an example, the possibility of obtaining sulfide crystals in a RbCl-LiCl salt melt up to a eutectic temperature of 313°C is shown. Due to the low synthesis temperature, the synthesis should be carried out over several months, resulting in crystals a fraction of a millimeter in size.

Keywords: sulfides, copper, iron, crystal growth, Raman spectroscopy, molten salts

Funding information

The work was supported by the Grant of the President of the Russian Federation for state support of leading scientific schools of the Russian Federation No. NSh-2394.2022.1.5, with funds from the Strategic Academic Leadership Programs of the Kazan (Volga Region) Federal University and the Ural Federal University (PRIORITY-2030). Raman spectroscopy was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences No. 123011800012-9

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физических свойств отдельных минералов и выяснение фазовых отношений в минеральных системах возможны с помощью природных и синтетических объектов. Природные образцы необходимы, если в лабораторных условиях из-за кинетических затруднений невозможно получить низкотемпературные фазы и ассоциации. Природные объекты часто содержат примесные элементы, что мешает многим экспериментам. Напротив, синтетические объекты обладают нужной химической чистотой. Кроме того, они получены в известных физико-химических условиях.

Понимание структуры и термодинамических свойств сульфидных минералов важно для изучения парагенезиса образования сульфидов на Земле и в космосе, а также для анализа технологических вопросов переработки руд и концентратов полисульфидного продукта, основанных, в частности, на применении атмосферного окисления при обжиге.

Исследование таких систем, как Cu-Fe-S и Cu-Fe-Se, экспериментальными методами – непростая задача. Часто результаты неоднозначны (как пример можно рассмотреть суперпозиционный комбинационного рассеяния (КР) спектр кубанита CuFe₂S₃ (RRUFF ID: R061068) в базе дан-

ных RRUFF, характеризующийся наличием артефактных линий ковеллина CuS). Для многих представителей систем Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se отсутствуют литературные экспериментальные и теоретические данные, несмотря на то что изучение фазовых отношений в системе Cu–Fe–S было начато уже в начале прошлого столетия (Merwin, Lombard, 1937). В последние же годы растет интерес к исследованию свойств основного состояния соединений переходных металлов и, соответственно, представителей Cu–Fe–S системы, в которых орбитальные степени свободы играют доминирующую роль (Jackeli, Khaliullin, 2009; Liu, Khaliullin, 2018; Feiguin et al., 2019; Khomskii, Streltsov, 2020). Особенно интересен направленный характер орбиталей, который может приводить к образованию различных электронных и магнитных основных состояний (Khomskii, Streltsov, 2020).

В ряде работ показано, что железо в кубаните проявляет дробную степень окисления +2.5 из-за так называемого эффекта “быстрого обмена электронами” между Fe^{2+} и Fe^{3+} в димерах Fe-Fe (Imbert, Wintenberger, 1967; Greenwood, Whitfield, 1968). Такая быстрая электронная флуктуация характеризует кубанит как минерал с металлическими свойствами. Напротив, исследование удельного сопротивления природного монокристалла $CuFe_2S_3$ свидетельствует о нем как полупроводнике n-типа (Sleight, Gillson, 1973). Отсутствовала информация и о колебательных свойствах кубанита, лишь в ряде работ говорилось о спектрах КР, “напоминающих” спектр кубанита, без ссылки на первоисточник (Chandra et al., 2011; Iordanidis et al., 2013). О физических свойствах ряда селенидов, как например, эскеборнит $CuFeSe_2$, до сих пор ведутся споры. Например, в монокристаллическом состоянии эскеборнит имеет металлический характер и при 70 К происходит магнитное упорядочение (Jaimes et al., 1994; Polubotko, 2011), тогда как ряд пленок и нанокристаллов эскеборнита демонстрирует полупроводниковое поведение (Hamdadou et al., 2006).

В работах последних лет такие пробелы восполнены для природного кубанита (Pankrushina et al., 2022, 2023), в этой связи, полагаясь на предыдущий опыт, актуально продолжить подобного рода работы, расширяя представление о системах Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se, об их физических свойствах, решая при этом главную задачу материаловедения в связке состав–структура–свойства. Важным вопросом является выбор метода синтеза образцов. Исследование продуктов синтеза халькогенидов, проводимого при контролируемых РТХ-условиях, применимо к анализу процессов природного минерало- и рудообразования, обогащает наши знания в таких областях геологии, как минералогия, геохимия, сульфидная петрология.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Получение большого количества низкотемпературных фаз и минералов в различных системах при помощи конгруэнтной кристаллизации ($L = S$) оказывается невозможным, поскольку они не находятся в равновесии с расплавом аналогичного состава. По этой причине для получения подобных кристаллов необходимо использовать исключительно инконгруэнтные методы. К основным инконгруэнтным методам относятся методы газового транспорта, гидротермальный и раствор-расплавный. Основное преимущество использования инконгруэнтных методов кроется в возможности получения кристаллов, которые не находятся в равновесии с собственным расплавом.

Суть метода газового транспорта (Schafer, 1962) заключается в том, что в процессе обратимой химической реакции исходного твердого вещества в порошкообразном состоянии (шихта) с транспортным реагентом образуются газообразные продукты, которые переносятся в другую часть реакционной системы с другими физико-химическими условиями, где образуется кристалл исходного вещества. Главными условиями осуществления транспорта являются наличие градиента концентраций и обратимость реакции перехода в газообразное состояние. Движение газа может происходить посредством диффузии в горизонтальном замкнутом цилиндрическом сосуде, конвекции в вертикальном замкнутом сосуде или с помощью организации газового потока. Метод газового транспорта с использованием некоторых транспортных реагентов позволяет выращивать кристаллы халькогенидов переходных металлов при температуре 300–350°C. Например, при использовании в качестве транспортного реагента безводных $AlCl_3$ или $AlBr_3$ можно вырастить кристаллы халькогенидов железа размером до миллиметра (Böhmer et al., 2016).

Вторым основным методом получения кристаллов халькогенидов в водных растворах при комнатной и повышенных температурах является гидротермальный метод. Продемонстрировано, что рост кристаллов при повышенных температурах обычно происходит в пределах постоянного температурного градиента. Преимущества гидротермального метода очевидны. Прежде всего, он позволяет производить кристаллы при самых низких температурах, даже при комнатной температуре. Существенным преимуществом для геохимических экспериментов является то, что условия гидротермального синтеза можно максимально приблизить к природным. Однако способ имеет свои сложности, в том числе громоздкость и высокую стоимость оборудования: автоклавов, экзоклавов и др. Особенно это актуально для кристаллов халькогенидов, вырастить которые часто можно только внутри герметичных,

а значит, одноразовых ампул из благородных металлов. Другим недостатком гидротермального метода является сложный химизм гидротермальных систем, не позволяющий одновременно задавать и рассчитывать активности компонентов, например серы, меди и железа.

Метод получения кристаллов из растворов в расплавах (Вильке, 1977; Тимофеева, 1978) осуществляется в сложных многокомпонентных расплавах, из которых при изменении внешних условий происходит образование кристаллов определенных веществ. Ввиду сложности многокомпонентной системы состав образующихся кристаллов не совпадает с составом расплава.

Основными преимуществами метода кристаллизации из раствора в расплаве, по сравнению с гидротермальным, являются широкий диапазон температур и разнообразие возможных растворителей: различные комбинации оксидов, солей, гидроксидов и других гетерополярных соединений. Кроме того, существует несколько вариантов создания пересыщения.

Обычно метод предполагает постепенное охлаждение многокомпонентного расплава. При понижении температуры растворимость компонентов в расплаве снижается, что приводит к образованию кристаллов определенных веществ. Второй путь создания пересыщения предполагает постепенное испарение растворителя, что увеличивает концентрацию нелетучих компонентов расплава и приводит к их кристаллизации. Третий вариант – перенос вещества из более горячей зоны в более холодную при градиенте температур (Chareev, 2016; Chareev et al., 2016).

Существуют и другие варианты создания пересыщения, например комбинации этих трех методов. Метод испарения растворителя и метод переноса в градиенте имеют важное преимущество: рост кристаллов происходит при постоянной температуре и других физико-химических параметрах, что снижает вероятность образования зональных структур (кристаллов с плавным или периодическим изменением состава).

Из-за низкой температуры устойчивости многих фаз системы Cu–Fe–S синтез их монокристаллов достаточно сложен. В литературе представлены данные, например, синтеза изокубанита при 973 К при взаимодействии сульфидных компонентов и серы в вакуумированных кварцевых трубках (Kamal et al., 1999). Опыты по отжигу изокубанита проводили при 458 К в течение 4, 8, 12, 24 и 32 сут, следствием которого было образование пластинок халькопирита, распределенных параллельно плоскостям (111) и (110) в изокубанитовой матрице. Образование пирротина свидетельствует о том, что халькопирит образуется не за счет простого распада, а за счет реакции распада: $\text{CuFe}_2\text{S}_3 = \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}$ (пирротин). Повторная гомогенизация и от-

жиг привели к утолщению ламелей халькопирита. В статье (Pruseth et al., 1999) предложен механизм образования сростания ромбического кубанита с халькопиритом, характерного для древних гидротермальных месторождений.

В литературе описано несколько способов синтеза для системы Cu–Fe–Se. Фазовые равновесия в системе Cu–Fe–Se (твердофазный синтез в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла) и поле устойчивости промежуточного твердого раствора в системе исследованы при 573 К. В богатой Se области системы твердый раствор $(\text{Cu,Fe})\text{Se}_{2-x}$ стабильно сосуществует с Cu_{2-x}Se , CuSe , CuSe_2 , FeSe_2 и Se-iss, а в центральной части последняя фаза сосуществует с $(\text{Cu,Fe})\text{Se}_{2-x}$, FeSe_2 , $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$, $\delta\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$ и Cu_{2-x}Se . Установлено также, что $\beta\text{-FeSe}$ растворяется при 573 К до 11.5 ат. % Cu (Bernardini et al., 1982). Сухой синтез системы Cu–Fe–Se ранее уже выполнен в вакуумированных трубках из кварцевого стекла при 1173, 1023, 873., 773, 623, 350 и 573 К с различным отношением Cu, Fe и Se (Makovicky, Karup-Møller, 2020). Также ранее применялся раствор-расплавный метод в горизонтальной конфигурации в стационарном температурном градиенте с использованием эвтектической смеси AlCl_3/KCl для выращивания однородных по составу монокристаллов эскеборнита CuFeSe_2 миллиметрового размера (Ma et al., 2023).

Система Cu–Fe–Se, кроме того, изучена в работе (Makovicky, Karup-Møller, 2020) “сухим” методом в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла при 1173, 1023, 873, 773, 623, 350 и 573 К при различных соотношениях Cu, Fe и Se. В работе М. Ма с соавторами (2023) раствор-расплавным методом (горизонтальная конфигурация, стационарный температурный градиент, эвтектическая смесь AlCl_3/KCl) удалось получить однородные по составу монокристаллы эскеборнита CuFeSe_2 миллиметрового размера.

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ

Синтез кристаллов проводили раствор-расплавным методом в стационарном температурном градиенте, в вакуумированных запаянных ампулах из кварцевого стекла (Chareev, 2016; Chareev et al., 2016). В эксперименте использовали два вида ампул, стандартные и длинные. Все ампулы имели внутренний диаметр 8 мм и толщину стенки 2 мм, стандартные имели длину 110 мм (рис. 1а, б), длинные ампулы – 200 мм (рис. 1в).

Ампулы заполняли шихтой и солевой смесью RbCl-LiCl эвтектического состава, вакуумировали, запечатывали на кислородной горелке, затем помещали в кварцевые или керамические стаканы по несколько штук, а стаканы – в трубчатые печи так, чтобы концы ампул с шихтой располагались ближе к центру печи, а противоположные концы

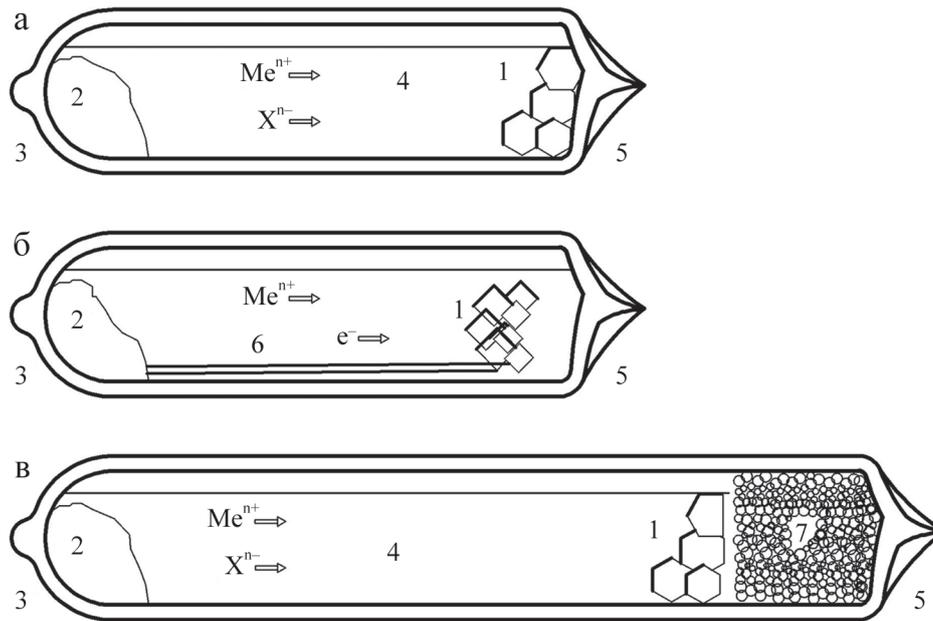


Рис. 1. Ампулы из кварцевого стекла для синтеза в условиях температурного градиента.

а – стандартная; б – стандартная, содержащая железную проволоку для увеличения активности железа и передачи заряда; в – удлиненная для роста кристаллов при минимальной температуре. 1 – кристаллы, 2 – порошкообразная шихта, 3 – горячий конец ампулы, 4 – солевой расплав, 5 – холодный конец ампулы, 6 – железная проволока, 7 – твердая солевая смесь.

Fig. 1. Quartz ampoules for synthesis under temperature gradient conditions:

а – standard; б – containing iron wire to increase the activity of iron and charge transfer; в – elongated for crystal growth at minimum temperature. 1 – crystals, 2 – powdery mixture, 3 – hot end of the ampoule, 4 – salt melt, 5 – cold end of the ampoule, 6 – iron wire, 7 – solid salt mixture.

ближе к краю для создания температурного градиента. Для стандартных ампул температура горячего конца составляла 520–469°C, холодного конца –456–415°C. Для длинных: горячий конец – 470°C, холодный – 340°C. Продолжительность синтеза от трех до четырех месяцев. Составы шихт и условия синтезов приведены в табл. 1. В некоторые ампулы помещалась железная проволока диаметром 1 мм для переноса электронов к месту кристаллизации и увеличения активности железа (Chareev, 2016).

После температурного отжига ампулы извлекали из печи и охлаждали водой. Затем ампулы вскрывали, солевой расплав растворяли в дистиллированной воде, кристаллы промывали несколько раз в спирте и ацетоне. Остатки ацетона испарялись в процессе кратковременного нагрева в сушильном шкафу при температуре $\approx 70^\circ\text{C}$. Полученные кристаллы хранились в вакуумированных запаянных ампулах.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав полученных кристаллов определяли методом РСМА (рентгеноспектрального микроанализа) при помощи сканирующего

электронного микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Исследовались как наклеенные на проводящую подложку кристаллы, так кристаллы в виде полированных шашек.

Кристаллическая структура полученных образцов проверялась методом спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием спектрометра Horiba Lab Ram HR800 Evolution (дифракционная решетка 600 шт/мм), оборудованного микроскопом Olympus VX-FM и Ar-лазером (длина волны излучения 633 нм, мощность лазера от 0.06 до 4 мВт) в режиме конфокальной съемки при пространственном разрешении порядка 1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от состава шихты получены кристаллы халькозина Cu_2S (рис. 2а), борнита Cu_5FeS_4 (рис. 2б, в), халькопирита CuFeS_2 (рис. 3а, б), изокубанита CuFe_2S_3 (рис. 3в), железосодержащего сульфида димеди с содержанием железа до 8 ат. % (рис. 4а) и различные равновесные ассоциации с их участием, а также пирита FeS_2 и пирротинов Fe_{1-x}S .

Таблица 1. Состав образцов и параметры синтеза

Table 1. Sample composition and synthesis parameters

Состав шихты	Добавки	Время синтеза, недели	Длина ампулы, мм	Т горячего и холодного концов ампул, °С	Состав кристаллов, РСМА
Cu ₂ S	–	12	110	520–456	Cu ₂ S
CuFe ₂ S ₃	–	12	200	470–329	Cu ₁₇ Fe ₃₂ S ₅₁
CuFe ₂ S ₃	+Fe проволока (100 мм)	12	200	470–329	Кристаллов нет
CuFe ₂ S ₃	+Fe проволока (200 мм)	12	200	470–329	То же
CuFe ₂ Se ₃	–	16	110	508–415	Cu ₃₀ Fe ₂₄ Se ₄₆
CuFe ₂ Se ₃	–	12	200	470–329	Кристаллов нет
Cu _{53.03} Fe ₁₀ S _{6.97}	–	16	110	469–420	Cu ₅₇ Fe ₆ S ₃₇
Cu _{53.03} Fe ₁₀ S _{6.97}	–	16	200	469–340	Cu ₆₀ Fe ₄ S ₃₆
Cu _{13.25} Fe _{39.1} S _{47.65}	–	16	110	469–420	Cu ₄₄ Fe ₁₃ S ₄₁
Cu _{13.25} Fe _{39.1} S _{47.65}	–	16	200	469–340	Cu ₅ FeS ₄
Смесь Cu _{53.03} Fe ₁₀ S _{6.97} и Cu _{13.25} Fe _{39.1} S _{47.65}	+Au порошок и +Au проволока	16	110	469–420	Cu ₇₃ Fe ₁₁ S ₁₆
CuFeS ₂	–	16	110	469–420	Cu ₅ FeS ₄ + FeS ₂ + CuFeS ₂
CuFeS ₂	+Au порошок и +Au проволока	16	110	469–420	CuFeS ₂ + Au
Cu _{32.7} Fe _{25.3} S ₄₂	–	16	200	469–340	Cu ₆₀ Fe ₅ S ₃₅ + Cu
Cu _{32.7} Fe _{25.3} S ₄₂	–	16	110	469–420	Cu ₆₃ Fe ₇ S ₃₀
Смесь CuFeS ₂ и Cu _{32.7} Fe _{25.3} S ₄₂	–	16	110	469–420	Cu ₅₆ Fe ₈ S ₃₆

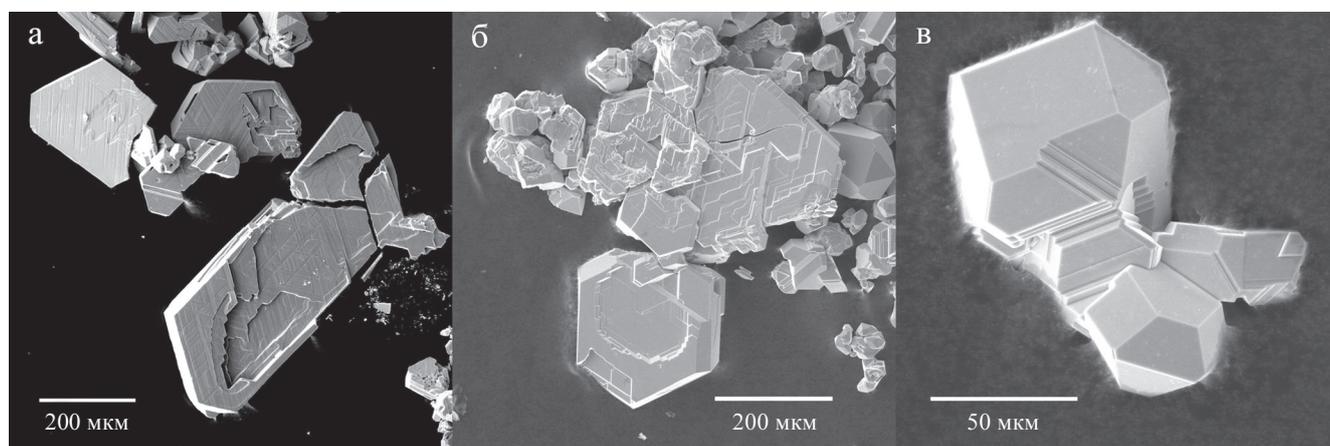


Рис. 2. Изображения во вторичных электронах кристаллов халькозина Cu₂S (а) и борнита Cu₅FeS₄ (б, в).

Fig. 2. Images in secondary electrons of crystals of chalcocite Cu₂S (a), and bornite Cu₅FeS₄ (б, в).

В некоторых образцах найдены дендриты меди (рис. 4б).

Кроме того, получены кристаллы фазы примерного состава Cu₃₀Fe₂₄Se₄₆ (рис. 4в) в длинной ампуле без железной проволоки. Известно, что в систе-

ме Cu–Fe–Se при температуре синтеза существуют только две тройные фазы – CuFeSe₂ с заметной областью гомогенности и Cu_{0.5}Fe_{0.5}Se₂ с небольшой областью гомогенности по соотношению железа и меди (База данных Springer Materials: <https://mate->

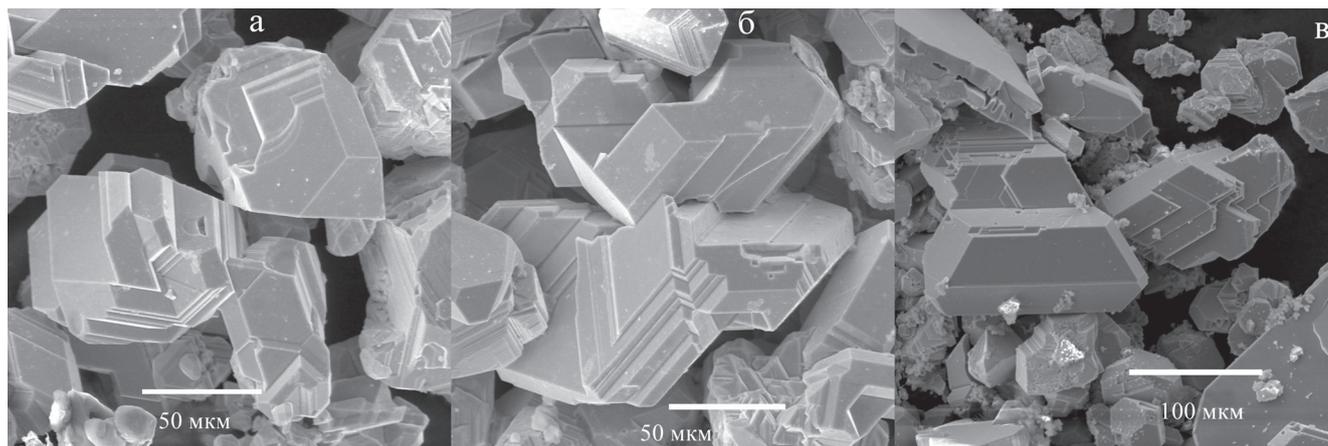


Рис. 3. Изображения во вторичных электронах кристаллов халькопирита CuFeS_2 (а, б) и изокубанита CuFe_2S_3 (в).

Fig. 3. Images in secondary electrons of crystals of chalcopyrite CuFeS_2 (a, б), and isocubanite CuFe_2S_3 (в).

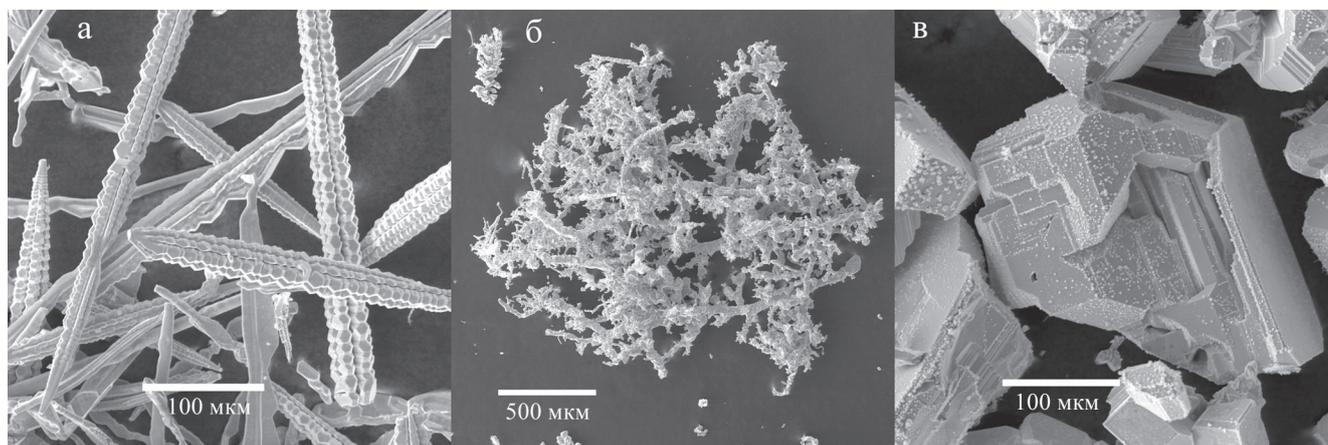


Рис. 4. Изображения во вторичных электронах кристаллов сульфида димеди с 8 ат. % Fe (а), дендритов меди (б), CuFeSe_2 (в).

Fig. 4. Secondary electron images of dicopper sulfide crystals with 8 at. % Fe (a), copper dendrites (б), CuFeSe_2 (в).

rials.springer.com). Таким образом, нами получены кристаллы фазы CuFeSe_2 с небольшим отклонением от стехиометрии.

В ампулах, содержащих железную проволоку, в основном обнаружены кристаллы железа, быстро ржавеющие на воздухе. Наличие ржавчины и железа препятствовало механическому отделению других продуктов. В целом использование проводящего контура для синтеза кристаллов фаз в системах Cu-Fe-S и Cu-Fe-Se себя не оправдало. Во-первых, в расплаве RbCl-LiCl и медь, и железо в одинаковой степени растворялись и переносились, поэтому нет нужды в искусственном увеличении активности одного из этих двух металлов. Во-вторых, вероятно, любую из фаз данных систем можно растворить и, соответственно, кристаллизовать

с использованием определенного отношения устойчивых ионов без необходимости отдельного переноса электронов. Например, халькозин Cu_2S должен переноситься с помощью ионов $2\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-}$, а борнит Cu_5FeS_4 может переноситься и с помощью ионов $5\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} + 4\text{S}^{2-}$, и с помощью $4\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{S}^{2-}$. Наличие нескольких вариантов повышает вероятность переноса элементов в нужных соотношениях (Chareev et al. 2019).

По данным КР спектроскопии ряд образцов локально деградирует или окисляется под лазерным пучком по причине локального перегрева, в этой связи необходимо было уменьшить мощность лазера вплоть до ≈ 60 мкВт, что повлекло за собой малое отношение сигнала к шуму. На рис. 5 приведены КР-спектры, взятые в точках с составом

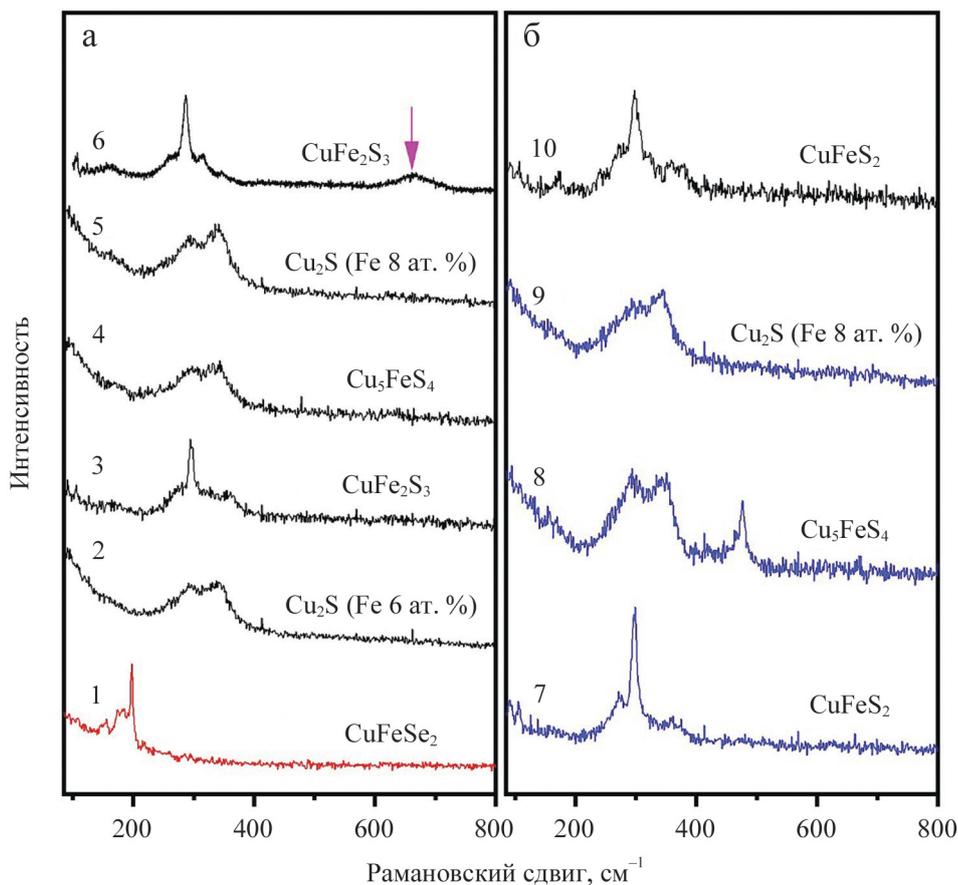


Рис. 5. КР спектры фаз составов CuFeSe_2 (1), Cu_2S (Fe 6 ат. %) (2), CuFe_2S_3 (3), Cu_5FeS_4 (4), Cu_2S (Fe 8 ат. %) (5), CuFe_2S_3 (6), $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$ (7–9), CuFeS_2 (10).

Розовой стрелкой показаны спектральные признаки окисления (вероятно, присутствие $\text{Cu}_2\text{O} \approx 665 \text{ cm}^{-1}$) (Solache-Carranco et al., 2009), возникшие из-за локального перегрева.

Fig. 5. Raman spectra of phases of the compositions CuFeSe_2 (1), Cu_2S (Fe 6 at. %) (2), CuFe_2S_3 (3), Cu_5FeS_4 (4), Cu_2S (Fe 8 at. %) (5), CuFe_2S_3 (6), $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$ (7–9), CuFeS_2 (10).

The pink arrow shows spectral signatures of oxidation (probably the presence of $\text{Cu}_2\text{O} \approx 665 \text{ cm}^{-1}$) (Solache-Carranco et al., 2009), resulting from local overheating.

$\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{24}\text{Se}_{46}$ (CuFeSe_2), $\text{Cu}_{61}\text{Fe}_6\text{S}_{33}$ и $\text{Cu}_{56}\text{Fe}_8\text{S}_{36}$ (сульфид димеди с железом), Cu_3FeS_4 , CuFe_2S_3 , $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$, CuFeS_2 . По данным PCMA, в целом кристаллы являются однородными по химическому составу, кроме $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$ (на рис. 5 представлены КР-спектры в разных аналитических точках с разным химическим составом). Стоит отметить, что КР-спектр $\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{24}\text{Se}_{46}$ получен впервые. Интересно, что для чистого Cu_2S качественный КР-спектр не зарегистрирован, вероятно, из-за его металлических свойств, однако внедрение в его структуру даже небольшого количества атомов Fe, по всей видимости, так или иначе оказывает влияние на электронную структуру Cu_2S . Согласно (Mikuła, Koleżyński, 2019), допирование структуры сульфида меди примесью железа приведет к образованию композита $\text{Cu}_2\text{S} +$

$+\text{Cu}_5\text{FeS}_4$. Согласно DFT-расчетам, наиболее энергоэффективной системой, легированной Fe, является та, в которой атомы железа стремятся образовывать отдельную катионную подрешетку с одновременным созданием вакансий в исходных узлах Cu. Этим объясняется сходство КР-спектров Cu_5FeS_4 и Cu_2S допированного Fe. Детально рассмотрев КР-спектры состава $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$ (см. рис. 5б), остаются вопросы о природе самого высокочастотного спектрального пика ($\approx 500 \text{ cm}^{-1}$) для аналитической точки с составом Cu_3FeS_4 . Возможно, это также связано с образованием композита $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_5\text{FeS}_4$ и в целом требует детального исследования таких структур.

Уверенно можно идентифицировать КР спектры халькопирита (Parker et al., 2008) (в образцах состава CuFeS_2 , $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$) и изокубанит

(фаза состава CuFe_2S_3) (Pankrushina et al., 2023). Для подробного отождествления КР спектров остальных кристаллов представленных фаз необходимо четкое понимание их структурных особенностей, расчет электронной структуры и фононных спектров. Тем не менее полученные данные можно использовать в качестве эталонных при исследовании фаз в системе Cu-Fe-S(Se) с разным соотношением химических элементов.

Таким образом, на примере систем Cu-Fe-S и Cu-Fe-Se показана возможность получения кристаллов сульфидных минералов в солевом расплаве RbCl-LiCl начиная с температуры эвтектики 313°C . Из-за низкой температуры синтеза его необходимо проводить в течение нескольких месяцев, в результате чего образуются кристаллы размером в доли миллиметра. Кроме того, получены спектры комбинационного рассеяния для синтезированных кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

База данных Springer Materials: <https://materials.springer.com>

Вильке К.-Т. (1977) Выращивание кристаллов (Ред. Т.Г. Петров, О.Ю. Пунин). Л.: Недра, 600 с.

Тимофеева В.А. (1978) Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 266 с.

Bernardini G.P., Corsini F., Mazzetti G., Trosti-Ferroni R. (1982) Phase relations in the CuFeSe system at 300°C . *Mat. Res. Bull.*, **17**(8), 981-991.

Böhmer A.E., Taufour V., Straszheim W.E., Wolf T., Canfield P.C. (2016) Variation of transition temperatures and residual resistivity ratio in vapor-grown FeSe . *Phys. Rev. B*, **94**(2), 024526.

Chandra U., Singh N., Sharma P., Parthasarathy G. (2011) High-Pressure Studies on Synthetic Orthorhombic Cubanite (CuFe_2S_3). *AIP Conf. Proceed. Amer. Inst. Phys.*, **1349**(1), 143-144.

Chareev D.A., Volkova O.S., Geringer N.V., Evstigneeva P.V., Zgurskiy N.A., Koshelev A.V., Nekrasov A.N., Osadchii V.O., Filimonova O.N. (2019) The Synthesis of Crystals of Chalcogenides of K, Zr, Hf, Hg, and Some Other Elements in Halide Melts under Conditions of Stationary Temperature Gradient. *Cryst. Rep.*, **64**, 996-1002.

Chareev D.A. (2016) General principles of the synthesis of chalcogenides and pnictides in salt melts using a steady-state temperature gradient. *Cryst. Rep.*, **61**(3), 506-511.

Chareev D.A., Volkova O.S., Geringer N.V., Koshelev A.V., Nekrasov A.N., Osadchii V.O., Osadchii E.G., Filimonova O.N. (2016) Synthesis of chalcogenides and pnictides in salt melts using a steady-state temperature gradient. *Cryst. Rep.*, **61**(4), 682-691.

Feiguin A.E. et al. (2019) Quantum liquid with strong orbital fluctuations: the case of a pyroxene family. *Phys. Rev. Lett.*, **123**(23), 237204.

Greenwood N.N., Whitfield H.J. (1968) Mössbauer effect studies on cubanite (CuFe_2S_3) and related iron sulphides. *J. Chem. Soc. A: Inorgan., Phys., Theor.*, 1697-1699.

Hamdadou N. et al. (2006) Fabrication of n- and p-type doped CuFeSe_2 thin films achieved by selenization of metal pre-

cursors. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**(6), 1042.

Imbert P., Wintenberger M. (1967) Étude des propriétés magnétiques et des spectres d'absorption par effet Mössbauer de la cubanite et de la sternbergite. *Bulletin de Minéralogie*, **90**(3), 299-303.

Iordanidis A., Garcia-Guinea J., Strati A., Gkimourtzina A. (2013) Gold gilding and pigment identification on a post-byzantine icon from Kastoria, Northern Greece. *Analyt. Lett.*, **46**(6), 936-945.

Jackeli G., Khaliullin G. (2009) Magnetically Hidden Order of Kramers Doublets in d 1 Systems: Sr_2VO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, **103**(6), 067205.

Jaimes E., Gonzalez-Jimenez F., D'Onofrio L., Iraldi R., Quintero M., Gonzalez J. et al. (1994) Evidence for the existence of two electronic states in the chalcopyrite-type alloys $\text{CuFe}(\text{S}_{1-z}\text{Se}_z)_2$. *Hyperfine Interact.*, **91**, 607-612.

Khomskii D.I., Streltsov S.V. (2020) Orbital effects in solids: Basics, recent progress, and opportunities. *Chem. Rev.*, **121**(5), 2992-3030.

Liu H., Khaliullin G. (2018) Pseudospin exchange interactions in d 7 cobalt compounds: Possible realization of the Kitaev model. *Phys. Rev. B*, **97**(1), 014407.

Ma M., Ruan B., Zhou M., Gu Y., Dong Q., Yang Q., Wang Q., Chen L, Shi Y., Yi J., Chen J., Ren Z. (2023) Growth of millimeter-sized high-quality CuFeSe_2 single crystals by the molten salt method and study of their semiconducting behavior. *J. Cryst. Growth*, **622**, 127398.

Makovicky E., Karup-Møller S. (2020) The central portions of the Cu-Fe-Se phase system at temperatures from 900 to 300°C . *Canad. Miner.*, **58**(2), 203-221.

Merwin H.E., Lombard R.H. (1937) The system Cu-Fe-S . *Econ. Geol.*, **32**(2 Suppl), 203-284.

Mikuła A., Koleżyński A. (2019) First principles studies of Fe-doped Cu_2S —Theoretical investigation. *Solid State Ionics*, **334**, 36-42.

Pankrushina E.A., Votyakov S.L., Aksenov S.M., Komleva E.V., Uporova N.S., Vaitieva Y.A. (2023) In situ thermo-Raman spectroscopy and ab initio vibrational assignment calculations of cubanite CuFe_2S_3 . *Raman Spectrosc.*, **54**(7), 769.

Pankrushina E.A., Ushakov A.V., Abd-Elmeguid M.M., Streltsov S.V. (2022) Orbital-selective behavior in cubanite CuFe_2S_3 . *Phys. Rev. B*, **105**(2), 024406.

Parker G.K., Woods R., Hope G.A. (2008) Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Coll. Surf. A: Physicochem., Eng. Aspects*, **318**(1-3), 160-168.

Polubotko A.M. (2011) Ferron-type conductivity in metallic CuFeSe_2 . *The Phys. Metals Metallogr.*, **112**, 589-590.

Prusek K.L., Mishra B., Bernhardt H.-J. (1999) An experimental study on cubanite irreversibility: implications for natural chalcopyrite-cubanite intergrowths. *Eur. J. Mineral.*, **11**(47), 471-476.

Schafer H. (1962) Chemische Transportreaktionen. Weinheim; Bergstr: Verlag Chemie, MnbH, 190 p.

Sleight A.W., Gillson J.L. (1973) Electrical resistivity of cubanite: CuFe_2S_3 . *J. Solid State Chem.*, **8**(1), 29-30.

Solache-Carranco H. et al. (2009) Photoluminescence and X-ray diffraction studies on Cu_2O . *J. Luminesc.*, **129**(12), 1483-1487.

REFERENCES

Bernardini G.P., Corsini F., Mazzetti G., Trosti-Ferroni R. (1982) Phase relations in the CuFeSe system at 300°C .

- Mat. Res. Bull.*, **17**(8), 981-991.
- Böhmer A.E., Taufour V., Straszheim W.E., Wolf T., Canfield P.C. (2016) Variation of transition temperatures and residual resistivity ratio in vapor-grown FeSe. *Phys. Rev. B*, **94**(2), 024526.
- Chandra U., Singh N., Sharma P., Parthasarathy G. (2011) High-Pressure Studies on Synthetic Orthorhombic Cubanite (CuFe₂S₃). *AIP Conf. Proceed. Amer. Inst. Phys.*, **1349**(1), 143-144.
- Chareev D.A., Volkova O.S., Geringer N.V., Evstigneeva P.V., Zgurskiy N.A., Koshelev A.V., Nekrasov A.N., Osadchii V.O., Filimonova O.N. (2019) The Synthesis of Crystals of Chalcogenides of K, Zr, Hf, Hg, and Some Other Elements in Halide Melts under Conditions of Stationary Temperature Gradient. *Cryst. Rep.*, **64**, 996-1002.
- Chareev D.A. (2016) General principles of the synthesis of chalcogenides and pnictides in salt melts using a steady-state temperature gradient. *Cryst. Rep.*, **61**(3), 506-511.
- Chareev D.A., Volkova O.S., Geringer N.V., Koshelev A.V., Nekrasov A.N., Osadchii V.O., Osadchii E.G., Filimonova O.N. (2016) Synthesis of chalcogenides and pnictides in salt melts using a steady-state temperature gradient. *Cryst. Rep.*, **61**(4), 682-691.
- Feiguin A.E. et al. (2019) Quantum liquid with strong orbital fluctuations: the case of a pyroxene family. *Phys. Rev. Lett.*, **123**(23), 237204.
- Greenwood N.N., Whitfield H.J. (1968) Mössbauer effect studies on cubanite (CuFe₂S₃) and related iron sulphides. *J. Chem. Soc. A: Inorgan., Phys., Theor.*, 1697-1699.
- Hamdadou N. et al. (2006) Fabrication of n-and p-type doped CuFeSe₂ thin films achieved by selenization of metal precursors. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**(6), 1042.
- Imbert P., Wintenberger M. (1967) Étude des propriétés magnétiques et des spectres d'absorption par effet Mössbauer de la cubanite et de la sternbergite. *Bulletin de Minéralogie*, **90**(3), 299-303.
- Iordanidis A., Garcia-Guinea J., Strati A., Gkimourtzina A. (2013) Gold gilding and pigment identification on a post-byzantine icon from Kastoria, Northern Greece. *Analyt. Lett.*, **46**(6), 936-945.
- Jackeli G., Khaliullin G. (2009) Magnetically Hidden Order of Kramers Doublets in d 1 Systems: Sr₂VO₄. *Phys. Rev. Lett.*, **103**(6), 067205.
- Jaimes E., Gonzalez-Jimenez F., D'Onofrio L., Iraldi R., Quintero M., Gonzalez J. et al. (1994) Evidence for the existence of two electronic states in the chalcopyrite-type alloys CuFe(S_{1-z}Se_z)₂. *Hyperfine Interact.*, **91**, 607-612.
- Khomsikii D.I., Streltsov S.V. (2020) Orbital effects in solids: Basics, recent progress, and opportunities. *Chem. Rev.*, **121**(5), 2992-3030.
- Liu H., Khaliullin G. (2018) Pseudospin exchange interactions in d 7 cobalt compounds: Possible realization of the Kitaev model. *Phys. Rev. B*, **97**(1), 014407.
- Ma M., Ruan B., Zhou M., Gu Y., Dong Q., Yang Q., Wang Q., Chen L., Shi Y., Yi J., Chen J., Ren Z. (2023) Growth of millimeter-sized high-quality CuFeSe₂ single crystals by the molten salt method and study of their semiconducting behavior. *J. Cryst. Growth*, **622**, 127398.
- Makovicky E., Karup-Møller S. (2020) The central portions of the Cu-Fe-Se phase system at temperatures from 900 to 300°C. *Canad. Miner.*, **58**(2), 203-221.
- Merwin H.E., Lombard R.H. (1937) The system Cu-Fe-S. *Econ. Geol.*, **32**(2 Suppl), 203-284.
- Mikuła A., Koleżyński A. (2019) First principles studies of Fe-doped Cu₂S—Theoretical investigation. *Solid State Ionics*, **334**, 36-42.
- Pankrushina E.A., Votyakov S.L., Aksenov S.M., Komleva E.V., Uporova N.S., Vaitieva Y.A. (2023) In situ thermo-Raman spectroscopy and ab initio vibrational assignment calculations of cubanite CuFe₂S₃. *Raman Spectrosc.*, **54**(7), 769.
- Pankrushina E.A., Ushakov A.V., Abd-Elmeguid M.M., Streltsov S.V. (2022) Orbital-selective behavior in cubanite CuFe₂S₃. *Phys. Rev. B*, **105**(2), 024406.
- Parker G.K., Woods R., Hope G.A. (2008) Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Coll. Surf. A: Physicochem., Eng. Aspects*, **318**(1-3), 160-168.
- Polubotko A.M. (2011) Ferron-type conductivity in metallic CuFeSe₂. *The Phys. Metals Metallogr.*, **112**, 589-590.
- Pruseth K.L., Mishra B., Bernhardt H.-J. (1999) An experimental study on cubanite irreversibility: implications for natural chalcopyrite-cubanite intergrowths. *Eur. J. Mineral.*, **11**(47), 471-476.
- Schafer H. (1962) Chemische Transportreaktionen. Weinheim; Bergstr: Verlag Chemie, MnbH, 190 p.
- Sleight A.W., Gillson J.L. (1973) Electrical resistivity of cubanite: CuFe₂S₃. *J. Solid State Chem.*, **8**(1), 29-30.
- Solache-Carranco H. et al. (2009) Photoluminescence and X-ray diffraction studies on Cu₂O. *J. Luminesc.*, **129**(12), 1483-1487.
- Springer Materials Database: <https://materials.springer.com>
- Timofeeva V.A. (1978) Crystal Growth from Flux. Moscow, Nauka Publ., 266 p. (In Russ.)
- Vilke K.-T. (1977) Crystal Growth. (Eds T.G. Petrov and O.Yu. Punin). Leningrad, Nedra Publ., 600 p. (In Russ.)