



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.123/.123.8/9:546.56'81'86/23

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10973>Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$ Э. Н. Исмаилова[✉], Л. Ф. Машадиева, И. Б. Бахтиярлы, М. Б. Бабанлы*Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева**Национальной академии наук Азербайджана,**пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан*

Аннотация

Сложные халькогениды меди-олова и меди-сурьмы представляют большой интерес для разработки новых экологически безопасных и недорогих термоэлектрических материалов. В последние годы интерес к этим соединениям возрос из-за возможности увеличения их термоэлектрической добротности путем разнообразных катионных и анионных замещений. В данной работе продолжено исследование многокомпонентных систем на основе халькогенидов меди и представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$. Исследование проводили методами дифференциального термического анализа и порошковой рентгенографии.

На основании экспериментальных данных построены проекция поверхности ликвидуса и три политермических сечения фазовой диаграммы. Определены области первичной кристаллизации фаз, характер и температуры нон- и моновариантных равновесий.

Установлено, что поверхность ликвидуса состоит из двух полей первичной кристаллизации фаз на основе Cu_2SnSe_3 и Sb_2Se_3 . Область первичной кристаллизации элементарного селена вырождена. В системе выявлена широкая область расслаивания двух жидких фаз.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, селениды меди-сурьмы-олова

Источник финансирования: работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории «Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений», созданной на базе института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доноста (Испания).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – в рамках гранта № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

Для цитирования: Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 47–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10973>

For citation: Ismayilova E. N., Mashadiyeva L. F., Bakhtiyarly I. B., Babanly M. B. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$ system. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25 (1): 47–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10973>

✉ Исмаилова Эльнара Надир кызы, e-mail: ismayilova818@mail.ru

© Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б., 2023



1. Введение

Халькогениды меди-олова и меди-сурьмы являются хорошими базовыми фазами для разработки материалов с различными функциональными свойствами [1–5]. Многие из этих фаз являются синтетическими аналогами природных халькогенидных минералов меди: тетраэдрита, колюзита, фаматинита и др. и представляют большой интерес для разработки новых экологически безопасных и недорогих термоэлектрических материалов. Исследования показали, что у некоторых из них были обнаружены высокоэффективные термоэлектрические свойства в среднетемпературном диапазоне (600–800 К), наличие которых главным образом обусловлено особенностями кристаллической структуры [6–10]. В последние годы интерес к этим соединениям возрос из-за возможности увеличения их термоэлектрической добротности путем разнообразных катионных и анионных замещений [11–22]. Более того, эти замещения могут быть как гомовалентные, так и гетеровалентные. Например, в работах [16–22] показана возможность получения Sn-содержащих фаматинитов $\text{Cu}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_4$ и тетраэдритов $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{15}$, в которых гетеровалентное замещение Sb^{5+} на Sn^{4+} приводит к увеличению термоэлектрической добротности.

Как известно, для определения условий направленного синтеза соединений и нестехиометрических фаз на их основе, а также выращивания монокристаллов необходимы надежные данные по фазовым равновесиям соответствующих систем [23, 24]. Ранее нами в ряде работ [25–28] были проведены подобные комплексные исследования сложных систем на основе халькогенидов меди и серебра, в которых были выявлены новые фазы переменного состава.

В работах [29, 30] с целью поиска новых фаз переменного состава на основе селенидного аналога минерала фаматинита нами исследованы системы $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{–SnSe}_2(\text{GeSe}_2)$. Выявлено, что растворимость на основе Cu_3SbSe_4 составляет до 20 мол. %. В областях с меньшим содержанием Cu_3SbSe_4 фазовые равновесия имеют сложный характер. Согласно [29], это связано со стабильностью концентрационного треугольника $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$, что приводит к формированию в тетраэдре $\text{Cu}_2\text{Se–GeSe}_2\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$ четырехфазных областей: $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4+\text{Cu}_2\text{GeSe}_3+\text{Sb}_2\text{Se}_3+\text{Se}$ и $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3+\text{Sb}_2\text{Se}_3+\text{GeSe}_2+\text{Se}$. Аналогичная картина наблюдается в системе $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{–SnSe}_2$ [30].

Целью настоящей работы является определение характера фазовых равновесий в кон-

центрационном треугольнике $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$, которые играют определяющую роль в формировании общей картины фазовых равновесий в подсистеме $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe}_2\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$. Ранее в работах [31–35] были изучены другие самостоятельные подсистемы $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe–Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe}_2\text{–Sb}_2\text{Se}_3$ четверной системы Cu–Sn–Sb–Se , построен ряд поли- и изотермических сечений, построена проекция поверхности ликвидуса.

1.1. Исходные соединения

Исходное соединение Sb_2Se_3 исследуемой системы плавится конгруэнтно при 863 К и образует с селеном вырожденную эвтектику при 493 К [36]. Селенид сурьмы Sb_2Se_3 кристаллизуется в орторомбической решетке (Пр.гр. $Pnma$): $a = 11.7938(9)$ Å, $b = 3.9858(6)$ Å и $c = 11.6478(7)$ Å, $z = 4$ [37].

Соединение Cu_2SnSe_3 плавится конгруэнтно при 968 К, имеет полиморфный переход при 948 К [38, 39]. Высокотемпературная модификация кристаллизуется в кубической структуре с параметром решетки $a = 5.6877$ Å [38, 40], а низкотемпературная – в моноклинной (пр. гр. Cc) с параметрами элементарной ячейки $a = 6.9670 \pm 3$ Å, $b = 12.0493 \pm 7$ Å, $c = 6.9453 \pm 3$ Å, $\beta = 109.19(1)^\circ$; $z = 4$ [41, 42]. Это соединение образует с соединением Sb_2Se_3 диаграмму состояния эвтектического типа с незначительной взаимной растворимостью (не более 2 %) исходных компонентов. Координаты эвтектической точки – 72 мол. % Sb_2Se_3 и 769 К [31]. Граничная система $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–6Se}$ образует T -х диаграмму с вырожденным эвтектическим равновесием при 493 К и широкой областью расслаивания (37–95 мол. % Se) при 910 К [39].

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез

Для экспериментов были использованы простые вещества от фирмы Evochem Advanced Materials GmbH (Германия) высокой степени чистоты: медь в гранулах (Cu-00029; 99.9999%), сурьма в гранулах (Sb-00002; 99.999 %), олово в гранулах (Sn-00005; 99.999 %), селен в гранулах (Se-00002; 99.999 %). Стартовые соединения Cu_2SnSe_3 и Sb_2Se_3 синтезировали сплавлением простых веществ в стехиометрических соотношениях в вакуумированных до $\sim 10^{-2}$ Па и запаянных кварцевых ампулах при температурах на 50° выше температур плавления синтезируемых соединений. Синтез соединения Cu_2SnSe_3

был проведен в двухзонной наклонной печи. Температура нижней «горячей» зоны составляла 1050 К, а верхней «холодной» – 900 К, что несколько ниже точки кипения селена (958 К [43]). После полного реагирования селена ампулу с навеской полностью вводили в горячую зону печи и выдерживали при этой температур в течение 3–4 ч. После синтеза ампула с Cu_2SnSe_3 охлаждалась в режиме выключенной печи до комнатной температуры.

Индивидуальность синтезированных соединений Cu_2SnSe_3 и Sb_2Se_3 контролировалась методами дифференциального термического анализа (ДТА) и порошковой рентгенографии (РФА). Полученные значения температур плавления и параметры кристаллических решеток всех синтезированных соединений в пределах погрешности (± 3 К и ± 0.0003 Å) были близки к вышеуказанным литературным данным.

Для проведения экспериментов сплавлением исходных соединений в условиях вакуума были приготовлены около 30 сплавов по изученным разрезам, а также ряд дополнительных сплавов вне их. Данные ДТА литых негомогенизированных сплавов показали, что их кристаллизация из расплавов завершается при ~490 К. С учетом этого литые сплавы, полученные быстрым охлаждением расплавов, сначала были отожжены при 650 К в течение 200 ч, а затем при 450 К в течение 300 ч. Это было сделано с целью достижения состояния, максимально близкого к равновесному.

2.2. Методы исследования

ДТА проводили в интервале температур от комнатной до 1100 К со скоростью нагрева 10 К·мин⁻¹ на дифференциально-сканирующем калориметре 404 F1 PEGASUS SYSTEM фирмы NETZSCH. Результаты измерений обрабатывались с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus Software. Точность измерения температуры находилась в пределах ± 2 К.

Рентгенофазовый анализ был проведен при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы BRUKER с $\text{CuK}\alpha_1$ излучением. Рентгенограммы индексировались с помощью программы Topas V3.0 Software Bruker.

3. Результаты и обсуждение

РФА выборочных сплавов показал, что они состоят из трехфазной смеси Cu_2SnSe_3 + Sb_2Se_3 +Se. На рис. 1 в качестве примера представлена порошковая дифрактограмма сплава системы $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ – $1/5\text{Sb}_2\text{Se}_3$ –Se с содержанием исходных компонентов 4:4:2 соответственно. Как видно, дифракционная картина сплава состоит из совокупности линий отражения Cu_2SnSe_3 , Sb_2Se_3 и серого кристаллического селена.

3.1. Поверхность ликвидуса

Поверхность ликвидуса системы Cu_2SnSe_3 – Sb_2Se_3 –Se (рис. 2) состоит из двух основных и одного вырожденного участков. Область 1 соответствует первичной кристаллизации α_1 и α_2 фаз на основе двух кристаллических модификаций

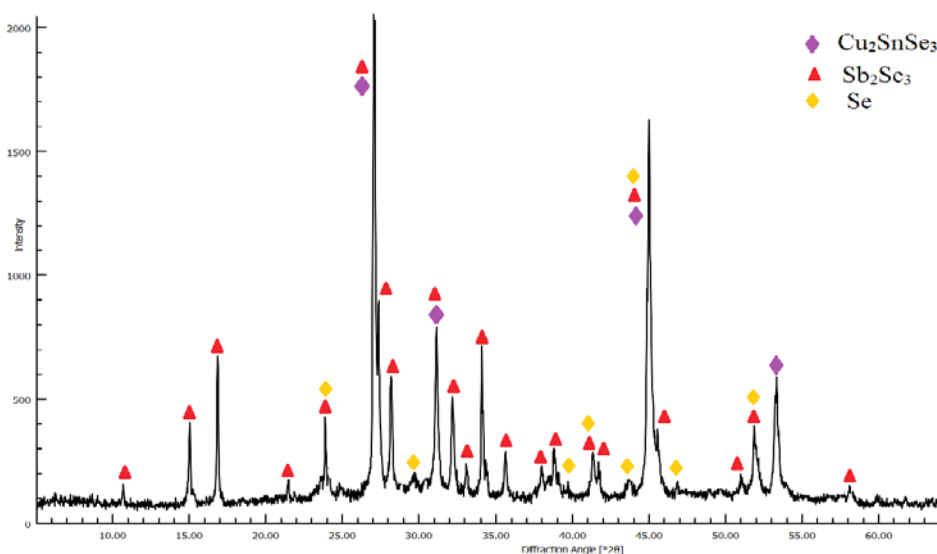


Рис. 1. Порошковая дифрактограмма сплава системы $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ – $1/5\text{Sb}_2\text{Se}_3$ –Se с соотношением исходных компонентов 4:4:2 соответственно

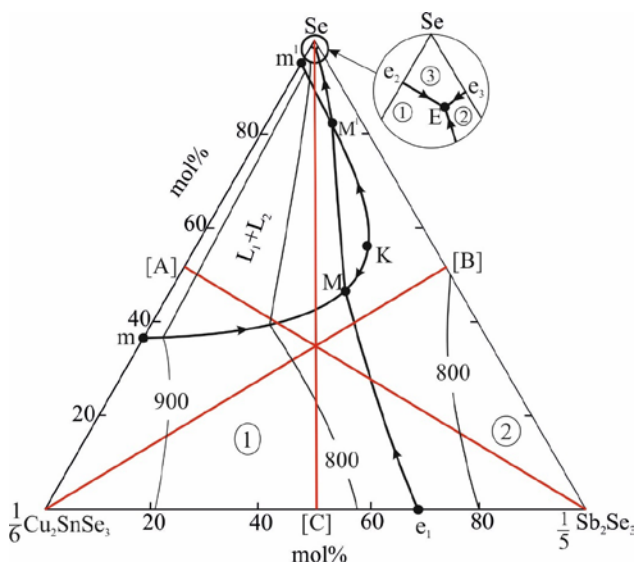


Рис. 2. Поверхность ликвидуса системы $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$. Поля первичной кристаллизации: 1 – α (твёрдый раствор на основе Cu_2SnSe_3); 2 – β (твёрдый раствор на основе Sb_2Se_3); 3 – Se. Красные линии – изученные политермические разрезы

Cu_2SnSe_3 , а область 2 – первичной кристаллизации β -твёрдых растворов на основе Sb_2Se_3 . Третья область относится к элементарному селену и вырождена в соответствующем углу концентрационного треугольника.

Характерной особенностью системы является то, что существующая на боковом квазибинарном сечении $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$ область расщепления (горизонталь $m m^1$ при 910 К), резко проникает внутрь треугольника, образуя широкую область ($m M K M^1 m^1$) расщепления двух жидких фаз ($L_1 + L_2$). Как видно из рис. 2, эта область пересекает кривую, выходящую из точки эвтектики (e_1) системы $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$, и занимает часть по-

верхности ликвидуса β -фазы ($M K M^1$). В интервале $M M^1$ эвтектическая кривая пересекается с областью расщепления и эвтектическое равновесие $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ переходит в инвариантное монотектическое равновесие $L \leftrightarrow L_2 + \alpha + \beta$.

Все нон- и моновариантные равновесия, наблюдаемые в системе, включая боковые системы приведены в табл. 1. Из рис. 2 и табл. 1 видно, что сопряженные кривые $m M$ и $m M^1$, ограничивающие область расщепления, отражают процесс кристаллизации α -фазы, а сопряженные кривые $M K$ и $K M^1$ – моновариантную кристаллизацию β -фазы по монотектическим реакциям.

Процесс кристаллизации в системе завершается образованием тройной эвтектической смеси $\alpha_2 + \beta + \text{Se}$ (E ; 490 К). Эвтектические точки e_2 и e_3 на граничных квазибинарных системах, а также точка E и эвтектические кривые $e_2 E$ и $e_3 E$ вырождены. Эта часть фазовой диаграммы представлена на рис. 2 в увеличенном виде (масштаб условный).

3.2. Политермические разрезы

Для более наглядного описания процессов кристаллизации в системе, особенно ниже поверхности ликвидуса и области расщепления, рассмотрим в контексте с рис. 2 и табл. 1 три политермических разреза фазовой диаграммы, перпендикулярных боковым системам.

Разрез [A]-0.2 Sb_2Se_3 (где [A] – сплав боковой системы $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-6Se}$, соответствующий соотношению 1:1). Это сечение пересекает область расщепления и поверхности ликвидуса α - и β -фаз (рис. 3). Двухфазная область $L_1 + L_2$ ограничена областью L -жидкого раствора пунктирами. Кривые ниже областей $L_1 + L_2$, $L + \alpha$ и $L + \beta$ отражают моновариантные $m M$ ($m^1 M^1$) монотектиче-

Таблица 1. Нон- и моновариантные равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$

| Точка или кривая на рис. 2 | Равновесие | Состав, мол % | | T, К |
|----------------------------|--|------------------------------|--------|---------|
| | | 0.2 Sb_2Se_3 | Se | |
| $m(m^1)$ | $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$ | - | 36(95) | 910 |
| e_1 | $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ | 68 | - | 769 |
| e_2 | $L \leftrightarrow \alpha + \text{Se}$ | - | >99 | 493 |
| e_3 | $L \leftrightarrow \beta + \text{Se}$ | <1 | >99 | 491 |
| $M(M^1)$ | $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha + \beta$ | 35(13) | 45(82) | 730 |
| E | $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \text{Se}$ | <1 | >98 | 490 |
| $e_1 M$ | $L_1 \leftrightarrow \alpha + \beta$ | | | 769-730 |
| $M^1 E$ | $L_2 \leftrightarrow \alpha + \beta$ | | | 730-490 |
| $e_2 E$ | $L \leftrightarrow \alpha + \text{Se}$ | | | 493-490 |
| $e_3 E$ | $L \leftrightarrow \alpha + \text{Se}$ | | | 491-490 |
| $m M(m^1 M^1)$ | $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$ | | | 910-730 |
| $K M(K M^1)$ | $L_1 \leftrightarrow L_2 + \beta$ | | | 750-730 |

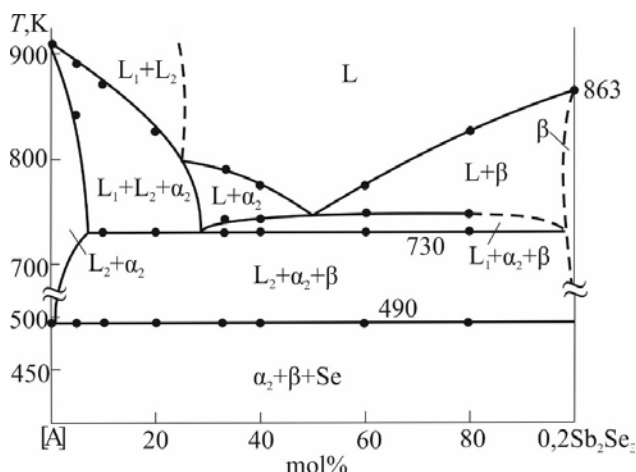


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы [A]– $0.2\text{Sb}_2\text{Se}_3$. [A] – сплав системы $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--}6\text{Se}$ с составом 1:1

ское (0–28 мол. % $0.2\text{Sb}_2\text{Se}_3$) и эвтектическое e_1M (28–99 мол. % $0.2\text{Sb}_2\text{Se}_3$) равновесия. В результате этих процессов образуются трехфазные области $L_1 + L_2 + \alpha$ и $L_1 + \alpha + \beta$ на рис. 3.

При 730 К в системе реализуется невариантное монотектическое равновесие М, и эта реакция завершается образованием трехфазной области $L_2 + \alpha + \beta$. Наконец, горизонтальная линия, соответствующая 490 К, представляет собой кристаллизацию тройной эвтектики (Е).

Разрез $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--}[B]$ (рис. 4) (где [B] – сплав боковой системы $1/5\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{--Se}$, соответствующий составу 1:1). Этот разрез не проходит через область расщавления. Ликвидус состоит из 3-х кривых первичной кристаллизации двух модификаций Cu_2SnSe_3 (α_1 и α_2 фазы) и β -фазы на основе Sb_2Se_3 . Образование твердых растворов на основе двух модификаций Cu_2SnSe_3 сопровождается понижением температуры полиморфного перехода этого соединения и установлением монотектической реакции $\alpha_1 \leftrightarrow L + \alpha_2$. Соответствующая трехфазная область расположена в очень узком интервале температур и разграничена пунктирной линией. Эта часть фазовой диаграммы представлена на рис. 2 в увеличенном виде (масштаб условный). Сравнение этой диаграммы с рис. 3 показывает, что кривые ниже ликвидуса отражают также монотектические равновесия. В интервале составов 0–30; 30–80 и 80–95 мол. % [B] протекают монотектические реакции соответственно mM , e_1M и KM , что приводит к образованию областей $(L_1 + L_2 + \alpha)$, $(L_1 + \alpha + \beta)$ и $(L_1 + L_2 + \beta)$ на рис. 4. При более низких температурах кристаллизация продолжается по невариантной монотектической реакции М (730 К) и завершается невариантным эвтектическим процессом Е (490 К).

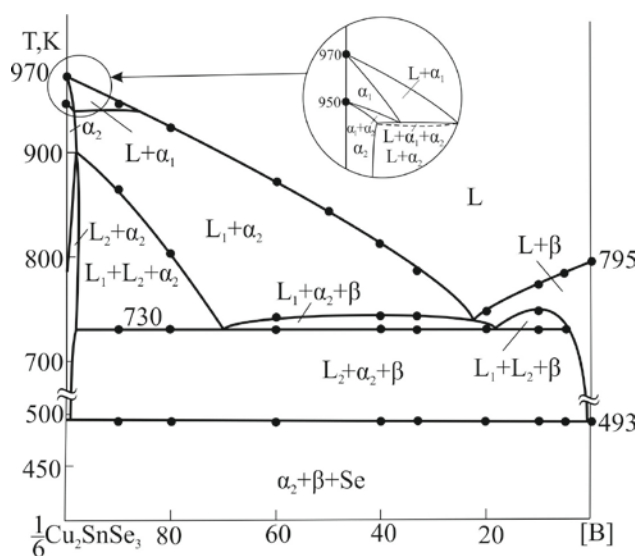


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--}[B]$. [B] – сплав боковой системы $1/5\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{--Se}$ с составом 1:1

Разрез [C]–Se (рис. 5) (где [C] – сплав боковой системы $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--}1/5\text{Sb}_2\text{Se}_3$, соответствующий составу 1:1). Этот разрез практически полностью располагается в области первичной кристаллизации α -фазы, а в интервале концентраций 40–90 ат. % Se (эл.) проходит через область расщавления двух жидкостей. В интервале составов 0–40 ат. % Se (эл.) α -фаза кристаллизуется из жидкой фазы L_1 на основе селенидов, а в диапазоне >90 ат. % Se (эл.) кристаллизуется из жидкой фазы L_2 на основе селена. Моно- и не-

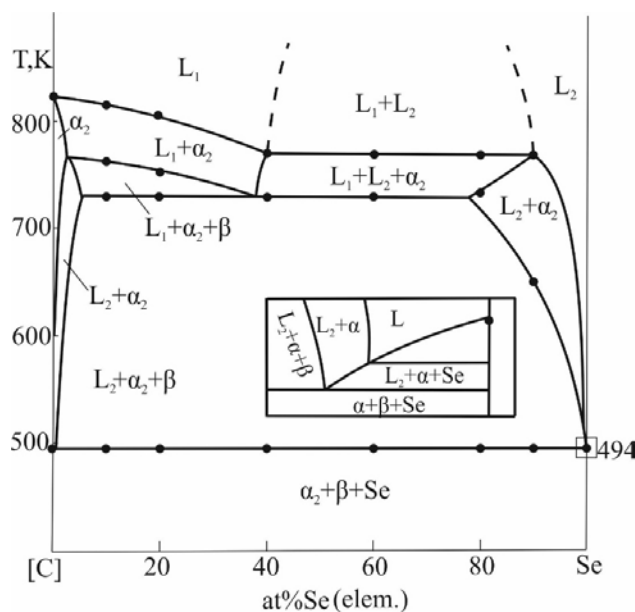


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы [C]–Se. [C] – сплав боковой системы $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{--}1/5\text{Sb}_2\text{Se}_3$, соответствующий составу 1:1

вариантные процессы, протекающие ниже ликвидуса, легко определить в контексте с рис. 2.

4. Заключение

Таким образом, получена полная картина фазовых равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$. Установлено, что она является квазитройной плоскостью соответствующей четверной системы. Поверхность ликвидуса состоит из трех полей первичной кристаллизации α и β твердых растворов на основе Cu_2SnSe_3 и Sb_2Se_3 соответственно, а также элементарного селена. Область кристаллизации элементарного селена вырождена в соответствующем углу концентрационного треугольника. Характерной особенностью исследуемой системы является образование широкой области расслаивания, проникающей из боковой системы $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Se}$ вглубь концентрационного треугольника $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{–Sb}_2\text{Se}_3\text{–Se}$.

Заявленный вклад авторов

Исмаилова Э. Н. – концепция исследования, проведение исследований, синтез соединений, написание статьи, обсуждение результатов. Машадиева Л. Ф. – анализ литературы, обсуждение результатов. Бахтиярлы И. Б. – обсуждение результатов. Бабанлы М. Б. – концепция исследования, итоговые выводы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Alonso-Vante N. *Chalcogenide materials for energy conversion. Pathways to oxygen and hydrogen reactions*. Springer Cham; 2018. 226 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-89612-0>
2. *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Ahluwalia G. K. (ed.). Cham. Springer, 2016. 461 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41190-3>
3. *Chalcogenides: Advances in research and applications*. Nova P. W. (ed.). 2018. 111 p.
4. Peccerillo E., Durose K. Copper–antimony and copper–bismuth chalcogenides – Research opportunities and review for solar photovoltaics. *MRS Energy & Sustainability*. 2018;5(1): 1–59. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.10>
5. Sanghoon X. L., Tengfei L. J., Zhang L. Y-H. *Chalcogenide. From 3D to 2D and beyond*. Elsevier; 2019. 398 p.
6. Suekun K., Takabatake T. Research update: Cu–S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures. *APL Materials*. 2016;4: 104503. <https://doi.org/10.1063/1.4955398>
7. Chetty R., Bali A., Mallik R. C. Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015;3(48): 12364–12378. <https://doi.org/10.1039/c5tc02537k>
8. Kim F. S., Suekuni K., Nishiate H., Ohta M., Tanaka H. I., Takabatake T. Tuning the charge carrier density in the thermoelectric colusite. *Journal of Applied Physics*. 2016;119(17): 175105. <https://doi.org/10.1063/1.4948475>
9. Powell A. V. Recent developments in Earth-abundant copper-sulfide thermoelectric materials. *Journal of Applied Physics*, 2019;126(10): 100901. <https://doi.org/10.1063/1.5119345>
10. Mikuła A., Mars K., Nieroda P., Rutkowski P. Copper chalcogenide-copper tetrahedrite composites – a new concept for stable thermoelectric materials based on the chalcogenide system. *Materials*. 2021;14(10): 2635. <https://doi.org/10.3390/ma14102635>
11. Sobolev A. V., Presniakov I. A., Nasonova D. I., Verchenko V. Yu., Shevelkov, A. V. Thermally-activated electron exchange in $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 1.3, 1.5$) tetrahedrites: a Mössbauer study. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017;121(8): 4548–4557. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12779>
12. Sun F.-H., Dong J., Dey S., ... Li J.-F. Enhanced thermoelectric performance of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}\text{–}\delta$ tetrahedrite via nickel doping. *Science China Materials*. 2018;61(9): 1209–1217. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9241-x>
13. Deng S., Jiang X., ... Tang X. The reduction of thermal conductivity in Cd and Sn co-doped Cu_3SbSe_4 -based composites with a secondary-phase CdSe. *Journal of Materials Science*, 2020;56(7): 4727–4740. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05586-3>
14. Zhao D., Wu D., Bo L. Enhanced thermoelectric properties of Cu_3SbSe_4 compounds via gallium doping. *Energies*. 2017;10(10): 1524. <https://doi.org/10.3390/en10101524>
15. Liu G., Li J., Chen K., ... Li, L. Direct fabrication of highly-dense $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bulk materials by combustion synthesis for enhanced thermoelectric properties. *Materials & Design*. 2016;93: 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.12.172>
16. Liu M., Qin X., Liu C. Substitution site selection and thermoelectric performance-enhancing mechanism of $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ doped with Pb/Ge/Sn. *Physica Status Solidi B*. 2022;259: 2100275–2100278. <https://doi.org/10.1002/pssb.202100275>
17. Chen K., Di Paola C., Laricchia S., ... Bonini N. Structural and electronic evolution in the $\text{Cu}_3\text{SbS}_4\text{–Cu}_3\text{SnS}_4$ solid solution. *Journal of Materials Chemistry*

C. 2020;8(33): 11508–11516. <https://doi.org/10.1039/d0tc01804j>

18. Nasonova D. I., Sobolev A. V., Presniakov I. A., Andreeva K. D., Shevelkov A. V. Position and oxidation state of tin in Sn-bearing tetrahedrites $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{15}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019;778: 774–778. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.168>

19. Wei T.-R., Wang H., Gibbs Z. M., ... Li J.-F. Thermoelectric properties of Sn-doped *p*-type Cu_3SbSe_4 : a compound with large effective mass and small band gap. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(33): 13527–13533. <https://doi.org/10.1039/c4ta01957a>

20. Tippireddy S., Prem Kumar D. S., Karati A., ... Mallik R. C. Effect of Sn substitution on the thermoelectric properties of synthetic tetrahedrite. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2019;116(24): 21686–21696. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b02956>

21. Chen K., Di Paola C., Du B., ... Reece, M. Enhanced thermoelectric performance of Sn-doped Cu_3SbSe_4 . *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6(31): 8546–8552. <https://doi.org/10.1039/c8tc02481b>

22. Pi J.-H., Lee G.-E., Kim I.-H. Effects of Sn-doping on the thermoelectric properties of famatinite. *Journal of Electronic Materials*. 2019;49(5): 2755 – 2761. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07710-9>

23. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevel'kov A. V., Amiraslanov I. R. Phase diagrams in materials science of topological insulators based on metal chalcogenides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2017;62(13): 1703–1729. <https://doi.org/10.1134/s0036023617130034>

24. Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Tagiev D. B., Babanly M. B. Physicochemical aspects of development of multicomponent chalcogenide phases having the Tl_5Te_3 structure: A Review. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018;13: 1703–1027. <https://doi.org/10.1134/s0036023618130041>

25. Alverdiyev I. J., Aliev Z. S., Bagheri S. M., Mashadiyeva L. F., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Study of the $2\text{Cu}_2\text{S}+\text{GeSe}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se}+\text{GeS}_2$ reciprocal system and thermodynamic properties of the $\text{Cu}_8\text{GeS}_{6-x}\text{Se}_x$ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;691: 255–262. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>

26. Mashadiyeva L. F., Kevser J. O., Aliev I. I., Yusibov Y. A., Taghiyev D. B., Aliev Z. S., Babanlı M. B. The $\text{Ag}_2\text{Te–SnTe–Bi}_2\text{Te}_3$ system and thermodynamic properties of the $(2\text{SnTe})_{1-x}(\text{AgBiTe}_2)_x$ solid solutions series. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;724: 641–648. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.338>

27. Mashadiyeva L. F., Kevser J. O., Aliev I. I., Yusibov Y. A., Taghiyev D. B., Aliev Z. S., Babanlı M. B. Phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{Te–SnTe–Sb}_2\text{Te}_3$ system and thermodynamic properties of the $(2\text{SnTe})_{12x}(\text{AgSbTe}_2)_x$ solid solution. *Phase Equilibria and Diffusion*. 2017;38(5): 603–614. <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0583-2>

28. Bagheri S. M., Alverdiyev I. J., Aliev Z. S., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Phase relationships in the $1.5\text{GeS}_2+\text{Cu}_2\text{GeSe}_3 \leftrightarrow 1.5\text{GeSe}_2+\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ reciprocal system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015;625: 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.118>

29. Ismayilova E. N., Baladzhayeva A. N., Mashadiyeva L. F. Phase equilibria along the $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{–GeSe}_2$ section of The Cu–Ge–Sb–Se. *New Materials, Compounds and Applications*. 2021;5(1): 52–58. Режим доступа: http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V5N1/Ismayilova_et_al.pdf

30. Ismayilova E. N. X-ray study of phase equilibria of the $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{–SnSe}_2$. *News of Azerbaijan Higher Technical Educational Institutions*. 2021;23(5): 21–25. Режим доступа: <https://zenodo.org/record/7621101>

31. Ostapyuk T. A., Yermiyuchuk I. M., Zmiy O. F., Olekseyuk I. D. Phase equilibria in the quasiternary system $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe}_2\text{–Sb}_2\text{Se}_3$. *Chemistry of Metals and Alloys*. 2009;2: 164–169. <https://doi.org/10.30970/cma2.0100>

32. Ismayilova E. N., Mashadiyeva L. F. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe–Sb}_2\text{Se}_3$ по разрезу $\text{SnSe–Cu}_3\text{SbSe}_3$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018;20(2): 218–221. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/553>

33. Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe–CuSbSe}_2$. *Журнал неорганической химии*. 2019;64(6): 646–654. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19060096>

34. Ismailova E. N., Bakhtiyarly I. B., Babanly M. B. Refinement of the phase diagram of the $\text{SnSe–Sb}_2\text{Se}_3$ system. *Chemical Problems*. 2020;18(2): 250–256. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2020-2-250-256>

35. Ismayilova E. N., Mashadiyeva L. F., Bakhtiyarly I. B., Babanly M. B. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{Se–SnSe–Sb}_2\text{Se}_3$ system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2022;1: 73–82. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-1-73-82>

36. *Binary alloy phase diagrams - second edition*. T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak (eds.). Ohio, USA: ASM International, Materials Park; 1990. 3589 p.

37. Voutsas G. P., Papazoglou A. G., Rentzeperis P. J., Siapkias D. The crystal structure of antimony selenide, Sb_2Se_3 . *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1985;171: 261–268. <https://doi.org/10.1524/zkri.1985.171.14.261>

38. Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Marchuk O. V. The $\text{Cu}_2\text{Se–HgSe–SnSe}_2$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999; 287(1-2): 197–205. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00047-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00047-X)

39. Бабанлы М. Б., Юсубов Ю. А., Абишов В. Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*. Баку: Изд. БГУ; 1993. 342 с.

40. Sharma B.B., Ayyar R., Singh H. Stability of the Tetrahedral Phase in the $\text{A}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{C}^{\text{VI}}_3$ Group of Compounds. *Physica Status Solidi (a)*. 1977;A40(2): 691–697. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210400237>

41. Marcano G., Chalbaud L., Rincón C., Sánchez P. G. Crystal growth and structure of the semiconductor Cu_2SnSe_3 . *Materials Letters*. 2002;53(3): 151–154. [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(01\)00466-9](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(01)00466-9)

42. Delgado G. E., Mora A. J., Marcano G., Rincon C. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data. *Materials Research Bulletin*. 2003;38: 1949–1955. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017>

43. Эмсли Дж. Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.

Информация об авторах

Исмаилова Эльнара Надир кызы, аспирант, н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-1327-1753>

ismayilova818@mail.ru

Машадиева Лейла Фархад кызы; к. х. н., с. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-2357-6195>

leylafm76@gmail.com

Ихтияр Бахрам Бахтиярлы, д. х. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт катализа и неорганической химии, НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан). <https://orcid.org/0000-0002-7765-0672>

ibbakhtiarli@mail.ru

Магомед Баба Бабанлы, д. х. н., профессор, член-корр., исполняющий директор, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>

babanlymb@gmail.com

Поступила в редакцию 28.06.2022; одобрена после рецензирования 05.10.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.