



## Обзор

Обзорная статья

УДК 544.31:546.56'22/24

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12367>**Сложные халькогениды на основе меди: обзор по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам****М. Б. Бабанлы<sup>1,2✉</sup>, Л. Ф. Машадиева<sup>1</sup>, С. З. Имамалиева<sup>1</sup>, Д. М. Бабанлы<sup>1,3</sup>, Д. Б. Тагиев<sup>1</sup>, Ю. А. Юсиров<sup>4</sup>**<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии,  
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан<sup>2</sup>Бакинский государственный университет,  
ул. З. Халилова, 23, Баку AZ-1148, Азербайджан<sup>3</sup>Французско-Азербайджанский Университет (UFAZ),  
ул. Низами, 183, Баку AZ-1010, Азербайджан<sup>4</sup>Гянджинский государственный университет,  
пр. Г. Алиева, 187, Гянджа AZ-2000, Азербайджан**Аннотация**

Сложные халькогениды на основе меди, благодаря разнообразным физическим и физико-химическим свойствам, экологической безопасности и доступности, относятся к числу важнейших функциональных материалов современной техники и технологии. Разработка новых подобных материалов и улучшение прикладных характеристик известных соединений в значительной степени связана с применением подходов, основанных на принципах физико-химического анализа и, в частности, взаимосвязи «состав-структура-свойство».

В данном обзоре обобщены имеющиеся данные по фазовым равновесиям в тройных системах Cu-Tl( $B^{IV}$ ,  $B^V$ )-X ( $B^{IV}$ -Si, Ge, Sn;  $B^V$ -As, Sb, Bi; X-S, Se, Te) и термодинамическим свойствам их промежуточных фаз. Рассмотрены также подобные данные для более сложных систем, образующих твердые растворы различных типов замещения на основе известных тройных халькогенидов меди. Значительная часть представленных комплексов взаимосогласованных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам рассмотренных систем получена нашей группой в течение последних 10-15 лет. Несмотря на то, что эти данные охватывают лишь малую часть вышеуказанных систем, они открывают большие возможности для манипуляции состава и структуры, включая стратегию энтропийной инженерии. Авторы считают исключительно важным дальнейшее развитие фундаментальных исследований по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам сложных халькогенидов меди и широкое использование их результатов при выборе составов сплавов для физических измерений.

**Ключевые слова:** экологические безопасные материалы, сложные халькогениды меди, фазовая диаграмма, твердые растворы, термодинамические свойства

**Источник финансирования:** Работа выполнена при финансовой поддержке Азербайджанского научного Фонда – Грант № AEF-MCG-2022-1(42)-12/10/4-M-10.

**Для цитирования:** Бабанлы М. Б., Машадиева Л. Ф., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Тагиев Д. Б., Юсиров Ю. А. Сложные халькогениды на основе меди: обзор по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4), 579–619. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12367>

**For citation:** Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Tagiyev D. B., Yusibov Yu. A. Complex copper-based chalcogenides: a review of phase equilibria and thermodynamic properties. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 579–619. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12367>

✉ Бабанлы Магомед оглы, e-mail: babanlymb@gmail.com

© Бабанлы М. Б., Машадиева Л. Ф., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Тагиев Д. Б., Юсиров Ю. А., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Благодаря своим разнообразным физическим и физико-химическим свойствам халькогениды металлов применяются или считаются перспективными для применения в различных областях современных высоких технологий в качестве полупроводниковых, термоэлектрических, фотоэлектрических, оптических, магнитных и др. материалов [1–9]. Открытие в начале нашего столетия нового квантового состояния материи – топологического изолятора [10] дало новый импульс исследованиям в области физики, химии и материаловедения халькогенидов. Оказалось, что многие слоистые халькогениды обладают свойствами топологического изолятора [11–17], а некоторые из них сочетают в себе свойства топологического изолятора и магнетика [18–21] и чрезвычайно перспективны для разнообразных применений, включая спинтроннику, устройства квантовой памяти и обработки информации, а также системы безопасности и медицину [13, 14].

В последние десятилетия пристальное внимание исследователей привлекают также халькогениды на основе меди как экологически безопасные и доступные функциональные материалы [5–9, 22–30]. Многие из этих соединений наряду с уникальными электронными свойствами обладают высокой ионной проводимостью и считаются хорошими кандидатами для применения в качестве твердотельных электродов, селективных мембран, датчиков, сенсоров и т. д. Среди интенсивно изучаемых подобных материалов следует особо отметить синтетические аналоги природных халькогенидных минералов меди [31–37]. Эти соединения весьма привлекательны как смешанные ионно-электронные проводники, термоэлектрики, фотовольтаики, фотокатализаторы и оптические материалы.

Кроме того, по данным ряда работ последних лет некоторые халькогениды на основе меди являются перспективными для применения в медицине [22, 38–40]. Следует также отметить, что многие халькогениды меди существуют в природе в виде минералов и представляют большой интерес для геохимии Земли [41, 42].

Анализ данных ряда работ [22, 34–37] по сложным халькогенидам меди показывает возможность значительного улучшения их функциональных свойств манипуляцией структуры и состава, включая концепцию энтропийной инженерии. Последнее подразумевает термодинамическую стабилизацию фаз с благоприятными

прикладными характеристиками путем усложнения состава и структурного разупорядочения [35].

Решение важнейших проблем материаловедения особенно в так называемых сплавных системах, к которым относятся халькогениды, в значительной мере связано с применением метода физико-химического анализа [43, 44]. На начальном этапе разработки новых материалов применение этого метода заключается в получении надежных картин фазовых равновесий в соответствующих системах, которые позволяют не только выявить новые соединения или фазы переменного состава, но и установить их характер образования, термическую устойчивость, области первичной кристаллизации и гомогенности, наличие фазовых переходов т. д. [14, 37, 45–47]. Совокупность этих данных лежит в основе разработки методов синтеза и выращивания кристаллов с заданными составом и свойствами.

Применение физико-химического анализа весьма эффективно также для дизайна известных материалов и оптимизации их свойств. Оно основывается на известной взаимосвязи «состав-структура-свойство». Для оптимизации функциональных показателей тех или иных соединений стехиометрического состава важно установление характера физико-химического взаимодействия в сложных системах, включающих такие соединения – структурные или формульные аналоги, так как в них можно ожидать образование твердых растворов различных типов (катионных, анионных и обоих типов одновременно) замещения [14, 37, 48]. Это открывает возможность управления свойствами путем варьирования структуры и состава.

Оптимизация технологических параметров указанных и многих других процессов требует их более глубокого термодинамического анализа, проведения соответствующих термодинамических расчетов. Эффективность таких расчетов непосредственно связана с надежностью и точностью данных по термодинамическим свойствам веществ, участвующих в рассматриваемых процессах [47, 49].

Из вышеизложенного следует важность широкого применения физико-химического анализа для решения проблем материаловедения халькогенидов, в частности, проведения комплексных исследований фазовых равновесий и термодинамических свойств соответствующих систем. Некоторые аспекты подобных комплексных исследований рассмотрены нами в рабо-

тах [47, 50, 51]. Учитывая широкое использование указанного подхода при изучении сложных халькогенидных систем на основе меди, рассмотренных в данном обзоре, отметим лишь, что его суть состоит в использовании метода ЭДС в комплексе экспериментальных методов исследования фазовых равновесий. Метод ЭДС, являясь одним из наиболее точных равновесных методов химической термодинамики, позволяет органически сочетать исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств. Указанный подход использован нами с начала 80-х годов прошлого столетия для исследования тройных таллий содержащих халькогенидных систем [51–55], а в последующие годы – также для других систем [50, 56–59].

Целью данного обзора является демонстрация важности применения метода физико-химического анализа и, в частности, развития исследований по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам многокомпонентных халькогенидных систем на основе меди для разработки научных основ получения новых сложных фаз с регулируемым составом, структурой и свойствами.

В трех разделах статьи приводятся результаты исследования фазовых равновесий в тройных и четверных системах, составленных из халькогенидов меди и  $p^1$ - $p^3$ -элементов. В начале каждого раздела дана общая характеристика, представлены кристаллографические данные наиболее характерных соединений соответствующего класса и приведен краткий обзор их функцио-

нальных свойств. Далее приведены и обсуждены данные по фазовым равновесиям в рассматриваемых тройных и четверных системах, а также фундаментальным термодинамическим характеристикам промежуточных фаз.

## 2. Халькогениды меди-таллия и фазы на их основе

Наиболее характерными халькогенидами меди с  $p^1$ -элементами являются соединения типа халькопирита с общей формулой  $CuV^{III}X_2$  ( $V^{III}$ -Al, Ga, In, Tl; X-S, Se, Te) [1, 22]. В то же время таллий с медью образует ряд халькогенидов (см. подраздел 2.1), в которых он находится в более характерной для него степени окисления ( $1+$ ):  $CuTlX$ ,  $Cu_3TlX_2$ ,  $Cu_9TlX_5$  и др. На рис. 2.1 представлены кристаллические структуры соединений  $CuTlS_2$  и  $CuTlS$ , а в табл. 2.1 – кристаллографические данные халькогенидов меди-таллия.

Кристаллическая структура соединения  $CuTlS$  установлена в [60] методами порошковой и монокристаллической рентгеновской дифракции. Показано, что оно кристаллизуется в тетрагональной сингонии в структурном типе  $PbFCl$ . Слои  $Cu_2S_2$ , образованные тетраэдрами  $CuS_4$  с общими ребрами, зажаты между двойными фольгами атомов Tl. Атомы Cu располагаются внутри слоев в центрах тетраэдров, а атомы Tl – в квадратных двумерных сетках и определяют параметр  $a$ . Каждый атом Tl лежит в чаше пирамиды и связан с четырьмя атомами серы в основании.

Халькогениды меди с элементами подгруппы галлия, а также твердые растворы и допиро-

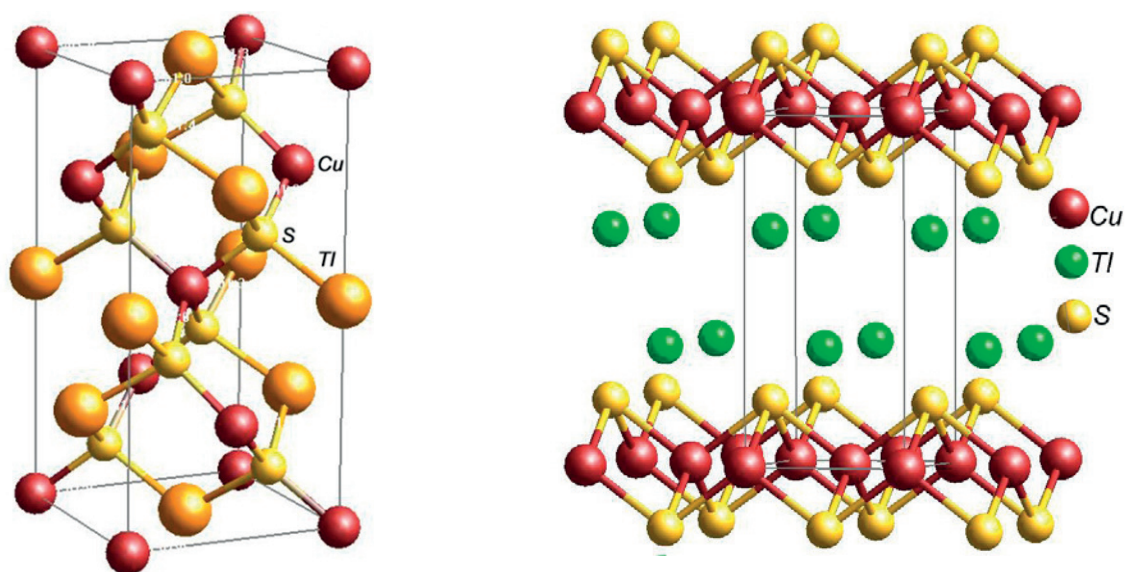


Рис. 2.1. Кристаллические структуры  $CuTlS_2$  и  $CuTlS$



**Таблица 2.1.** Кристаллографические параметры халькогенидов меди-таллия

Соединение	Сингония, Пр.гр и параметры решетки, нм	Источник
CuTlS <sub>2</sub>	Тетрагональная, $I\bar{4}2d$ , $a = 0.5576$ , $c = 1.1256$	[94]
CuTlS	Тетрагональная, $P4/nmm$ , $a = 0.3922(2)$ , $c = 0.8123(6)$	[60]
	Тетрагональная, $P4/mmm$ , $a = 0.3912$ , $c = 0.8164$	[94]
Cu <sub>3</sub> TlS <sub>2</sub>	Моноклинная, $C2/m$ , $a = 1.463$ , $b = 0.3863$ , $c = 0.8298$ , $\beta = 111.72^\circ$	[89]
Cu <sub>7</sub> TlS <sub>4</sub>	Тетрагональная, $I4/m$ , $a = 1.01792(18)$ , $c = 0.38567(9)$	[90]
CuTlSe <sub>2</sub>	Тетрагональная, $I\bar{4}2d$ , $a = 0.583$ , $c = 1.162$	[100]
CuTlSe	Тетрагональная, $P4/nmm$ , $a = 0.4087(6)$ , $c = 0.8195(19)$	[100]
Cu <sub>3</sub> TlSe <sub>2</sub>	Моноклинная, $C2/m$ , $a = 1.52128$ , $b = 0.40115$ , $c = 0.83944$ , $\beta = 111.7^\circ$	[88]
Cu <sub>2</sub> TlSe <sub>2</sub>	Тетрагональная, $I4/mmm$ , $a = 0.380$ , $c = 1.377$	[100]
Cu <sub>7</sub> TlSe <sub>4</sub>	Тетрагональная, $I4/m$ , $a = 1.04453(18)$ , $c = 0.39735(8)$	[90]
CuTl <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>	Тетрагональная, $I4/mcm$ , $a = 0.8929(1)$ , $c = 1.2603(1)$	[106]
Cu <sub>2</sub> TlTe <sub>2</sub>	Тетрагональная, $I4/mmm$ , $a = 0.4001$ , $c = 1.4208$	[100]
Cu <sub>3</sub> TlTe <sub>2</sub>	Тетрагональная, $P4_7/nmm$ , $a = 0.8427(4)$ , $c = 1.4492(6)$	[105]

ванные фазы на их основе, являются превосходными материалами [22] для применения в фотоэлектрических [62–70], оптоэлектронных [71–73] и термоэлектрических [70, 75–80] устройствах, а также в качестве люминесцентных материалов [81–83].

Использование этих материалов в качестве поглотителей солнечной энергии связано с тем, что ширина их запрещенной зоны хорошо коррелирует с максимальной плотностью мощности фотонов в спектре солнечного света и при этом демонстрирует долговременную стабильность и устойчивость к радиации [22, 84]. В ряде работ для повышения их эффективности предлагается изменение объемного или поверхностного состава путем сульфидизации [65, 67, 68], регулирования соотношений составляющих атомов, добавление легирующих компонентов [61, 63, 66] и другие стратегии [22]. Отметим, что именно сульфидированием слоев Cu(Ga,In)Se<sub>2</sub> достигнута рекордная эффективность (23.35 %) солнечного элемента [85]. Тонкопленочные солнечные элементы на основе Cu(Ga,In)Se<sub>2</sub> считаются перспективными также для получения электроэнергии на космических станциях [86].

Халькогениды меди с  $p^1$ -элементами, имеющие широкий диапазон энергии запрещенной зоны и своеобразные оптические свойства, весьма привлекательны для применения в оптоэлектронных и светоизлучающих устройствах [22, 72, 73]. Авторы [81] сообщают о разработке квантовых точек – светодиодов, демонстрирующих красный цвет с узким пиком излучения путем контроля содержания меди в фазах Cu(GaIn)S<sub>2</sub>.

Селениды и теллуриды меди-таллия представляют интерес как термоэлектрические материалы с аномально низкой теплопроводностью [22, 75, 76, 80, 87].

В обзорных работах [22, 66] обсуждены основные причины относительно низкой эффективности фотоэлектрических и термоэлектрических систем на основе халькогенидов меди-галлия (индия, таллия) и пути оптимизации методов получения их нанокристаллов с заданными характеристиками.

### 2.1. Фазовые равновесия в системах Cu-Tl-X

Результаты работ по фазовым равновесиям в указанных системах, выполненных до начала 90-х годов прошлого столетия, обобщены в [91]. Ниже приведены и обсуждены результаты наиболее важных работ указанного периода, а также исследований, выполненных в последующие годы нашей группой.

**Система Cu-Tl-S.** Квазибинарный разрез Cu<sub>2</sub>S-Tl<sub>2</sub>S этой системы почти одновременно изучен двумя авторскими коллективами [92, 93]. Согласно [92] (рис. 2.2), в системе образуются три тройных соединения: Cu<sub>9</sub>TlS<sub>5</sub>, Cu<sub>3</sub>TlS<sub>2</sub> и CuTlS. Первые два плавятся с разложением по перитектическим реакциям при 706 и 693 К, соответственно, а последнее – конгруэнтно при 689 К. На фазовой диаграмме, построенной в [93], нашли отражение два конгруэнтно плавящихся соединения CuTlS и Cu<sub>8</sub>Tl<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Несколько позже в работе [94] приведены кристаллографические данные для соединений CuTlS<sub>2</sub> и CuTlS (табл. 2.1). Фазовая диаграмма, представленная в [92], подтвер-

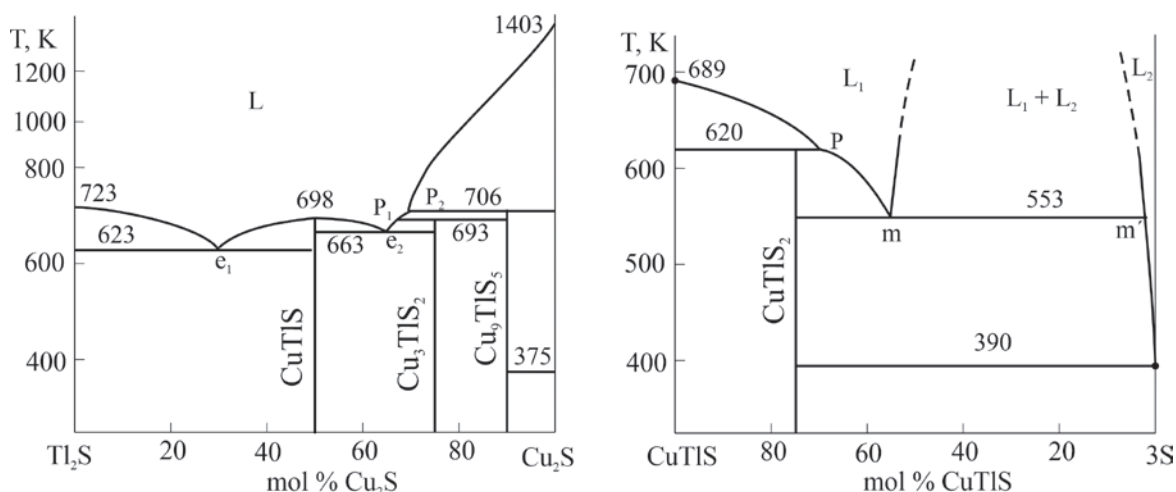


Рис. 2.2. Фазовые диаграммы квазибинарных систем  $\text{Cu}_2\text{S-Tl}_2\text{S}$  и  $\text{CuTlS-S}$

ждена авторами [95]. Квазибинарными являются также разрезы  $\text{CuTlS-S}$  и  $\text{CuTlS-Tl}$ . Первый характеризуется образованием соединения  $\text{CuTlS}_2$  с инконгруэнтным плавлением при 620 К [96] (рис. 2.2), а второй – наличием широкой области расслаивания и вырожденной эвтектики [97].

В работе [98] представлена полная  $T-x$ -у диаграмма системы  $\text{Cu-Tl-S}$ , включающая диаграмму твердофазных равновесий при 300 К и проекцию поверхности ликвидуса (рис. 2.3). Как видно, система характеризуется наличием четырех тройных соединений практически постоянного состава. Поверхность ликвидуса состоит из 10 полей первичной кристаллизации, включая четыре тройных соединения. Характерной особенностью системы является наличие трех широких областей расслаивания двух жидких фаз и области расслаивания трех жидких фаз.

**Система  $\text{Cu-Tl-Se}$ .** Квазибинарный разрез  $\text{Cu}_2\text{Se-Tl}_2\text{Se}$  (рис. 2.4) этой системы характеризуется образованием тройных соединений  $\text{CuTlSe}$ ,  $\text{Cu}_7\text{Tl}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{Cu}_3\text{TlSe}_2$ ,  $\text{Cu}_8\text{Tl}_2\text{Se}_5$  и  $\text{Cu}_9\text{TlSe}_5$  [99]. По данным [91] квазибинарными являются также разрезы  $\text{CuTlSe-TlSe}$ ,  $\text{CuTlSe-Tl}$  и  $\text{CuTlSe-Se}$ . Первый образует диаграмму состояния простого эвтектического, второй – монотектического типа, а третий характеризуется образованием инконгруэнтно плавящегося при 550 К тройного соединения  $\text{CuTlSe}_2$  (рис. 2.4)

В литературе имеются сведения о синтезе и кристаллической структуре около десяти селенидов меди с таллием [91, 100]. Однако до настоящего времени полная картина фазовых равновесий в системе  $\text{Cu-Tl-Se}$  не получена. На рис. 2.5 представлен фрагмент диаграммы твердофазных равновесий, построенный нами по данным работ [91,

102], а на рис. 2.6 – проекция поверхности ликвидуса подсистемы  $\text{Cu-Cu}_2\text{Se-Tl}_2\text{Se-Tl}$ . Она, также как и соответствующая сульфидная, характеризуется наличием широких областей двойного и тройного расслаивания и конгруэнтно триангулируется на три элементарных треугольника.

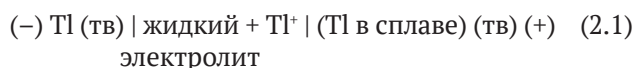
**Система  $\text{Cu-Tl-Te}$ .** Фазовые равновесия в этой системе изучены по разрезу  $\text{Cu}_2\text{Te-Tl}_2\text{Te}_3$  [103, 104]. Показано, что он не квазибинарен в силу инконгруэнтного плавления  $\text{Tl}_2\text{Te}_3$ , но стабилен ниже солидуса и характеризуется образованием тройных соединений  $\text{CuTlTe}_2$  и  $\text{Cu}_3\text{TlTe}_3$  с инконгруэнтным плавлением при 573 и 673 К соответственно. По данным [95, 101] разрез  $\text{Cu}_2\text{Te-Tl}_2\text{Te}$ , в отличие от аналогичных сульфидной и селенидной систем, является неквазибинарным и нестабильным в субсолидусе. Он характеризуется образованием тройных соединений  $\text{Cu}_9\text{TlTe}_5$  и  $\text{Cu}_5\text{TlTe}_2$  с инконгруэнтным плавлением.

Имеются сведения также о теллуридах меди-таллия с составами  $\text{Cu}_2\text{TlTe}_2$  и  $\text{CuTl}_4\text{Te}_3$  [91, 100, 105, 106] (табл. 2.1).

В работах [104, 107] представлен фрагмент диаграммы твердофазных равновесий  $\text{Cu-Tl-Te}$  при 300 К (рис. 2.5), на котором нашли отражение все вышеуказанные тройные соединения.

## 2.2. Термодинамические свойства халькогенидов меди-таллия

Термодинамические свойства халькогенидов меди-таллия изучены в ряде работ [91, 98, 101, 104, 107-109] методом электродвижущих сил (ЭДС). В них измерены ЭДС концентрационных цепей двух типов:





(–) Cu (тв) | Cu<sub>4</sub>RbCl<sub>3</sub>I<sub>2</sub> (тв) | (Cu в сплаве) (тв) (+) (2.2)

в широком интервале температур, начиная от комнатной. Методики составления цепей типов (2.1) и (2.2), проведения экспериментов и обработки их результатов подробно описаны в [51, 109, 110]. Следует отметить, что различные модификации метода ЭДС с жидким [61–59, 109–115] и твердым электролитом [50, 51, 113, 116–120] успешно применяются для исследования термодинамических свойств и фазовых равновесий разнообразных неорганических систем.

В работах [98, 107, 109] представлены результаты термодинамического исследования халькогенидов меди-таллия измерением ЭДС концентрационных цепей типа (2.1). Позже, в [101, 104, 108] термодинамическое исследование указанных систем проведено измерением ЭДС концентрационных цепей типа (2.2) относительно медного электрода. Следует отметить, что термодинамические данные, полученные в вышеуказан-

ных двух сериях работ, являются независимыми: в них использованы результаты измерений ЭДС концентрационных цепей различных типов, на основании их данных вычислены парциальные термодинамические функции разных компонентов (таллия или меди) исследуемых систем, которые характеризуют совершенно различные потенциалобразующие реакции.

Полученные две серии значений стандартных интегральных термодинамических функций халькогенидов меди-таллия приведены в табл. 2.2.

Из табл. 2.2 видно, что значения стандартных термодинамических функций образования тройных соединений, полученные двумя модификациями метода ЭДС, в основном, удовлетворительно согласуются между собой. Это подтверждает как обратимость концентрационных цепей типов (2.1) и (2.2), так и надежность использованных при расчетах термодинамических данных для бинарных халькогенидов меди и таллия.

**Таблица 2.2.** Стандартные интегральные термодинамические функции халькогенидов меди - таллия

Соединение	$-\Delta_f G^0$ (298 К)	$-\Delta_f H^0$ (298 К)	$S_{298}^0$ Дж/(моль·К)	Источник
	кДж/моль			
CuTlS <sub>2</sub>	91.5±0.5	98.6±4.0	172.7±2.8	[51, 98]
	94.3±0.7	93.6±1.4		[108]
CuTlS	84.1±1.5	82.1±4.9	132.4±6.2	[51, 98]
	90.3±0.7	88.3±2.1		[108]
Cu <sub>3</sub> TlS <sub>2</sub>	152.7±1.8	145.8±12.3	251.8±5.8	[51, 98]
	163.8±2.6	159.2±9.8		[108]
Cu <sub>9</sub> TlS <sub>5</sub>	354.6±4.5	339.7±30.8	529.0±19.0	[51, 98]
	373.8±3.9	371.8±21.4		[108]
CuTlSe <sub>2</sub>	96.3±0.2	97.9±1.0	176.1±5.1	[101]
	96.5±0.6	97.2±1.3		[51]
CuTlSe	84.5±0.2	81.4±0.9	149.9±2.8	[101]
	84.2±1.3	80.5±3.9		[51]
Cu <sub>2</sub> TlSe <sub>2</sub>	119.1±0.3	118.6±1.5	216.2±6.8	[101]
Cu <sub>3</sub> TlSe <sub>2</sub>	150.8±3.7	150.7±9.8		[51]
Cu <sub>9</sub> TlSe <sub>5</sub>	333.6±10.1	350.5±28.6		[51]
CuTlTe <sub>2</sub>	75.1±0.4	72.6±1.3	208±4	[104]
Cu <sub>2</sub> TlTe <sub>2</sub>	99.2±0.5	94.3±2.1	249±6	[104]
	94.8±0.9	92±7	237±3	[107]
Cu <sub>3</sub> TlTe <sub>2</sub>	122.0±0.6	115.2±2.7	288±8	[104]
	117.1±1.2	117±5	263±4	[107]
Cu <sub>9</sub> TlTe <sub>5</sub>	264.3±2.6	253.8±9.8	637±15	[104]
	244.0±2.4	2431±14	621±7	[107]
CuTl <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>	201.4±1.4	203.8±2.6	433±9	[104]



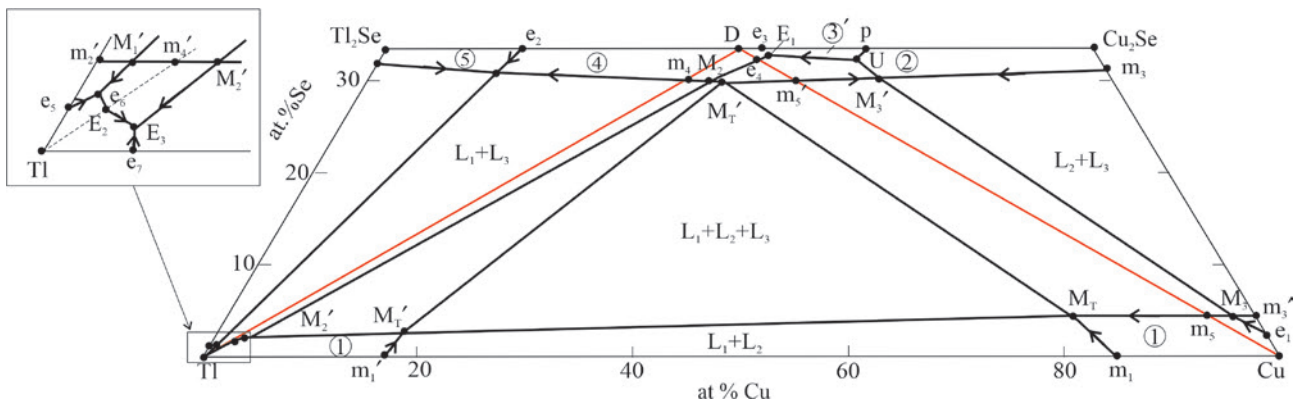


Рис. 2.6. Проекция поверхности ликвидуса подсистемы Cu-Cu<sub>2</sub>Se-Tl<sub>2</sub>Se-Tl. Красные линии – квазибинарные разрезы

**2.3. Сложные системы на основе соединений CuTlX**

В работах [121–124] приведены результаты исследования фазовых равновесий в квазибинарных системах, составленных из соединений CuTlX и их серебродержащих аналогов, а также во взаимной AgTlS+CuTlSe ↔ AgTlSe+CuTlS и квазитройной CuTlS-CuTlSe-AgTlTe системах. Показано, что система CuTlS-CuTlSe характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов [121],

а системы типа CuTlX-AgTlX [122–124] – ограниченной взаимной растворимостью компонентов и эвтектическим равновесием (рис. 2.7).

В системе CuTlS-AgTlS выявлена новая фаза переменного состава с широкой областью гомогенности [122]. По данным [123, 124] в вышеуказанных взаимной и квазитройной системах существуют широкие поля гомогенности твердых растворов с одновременными Cu ↔ Ag и халькоген замещениями.

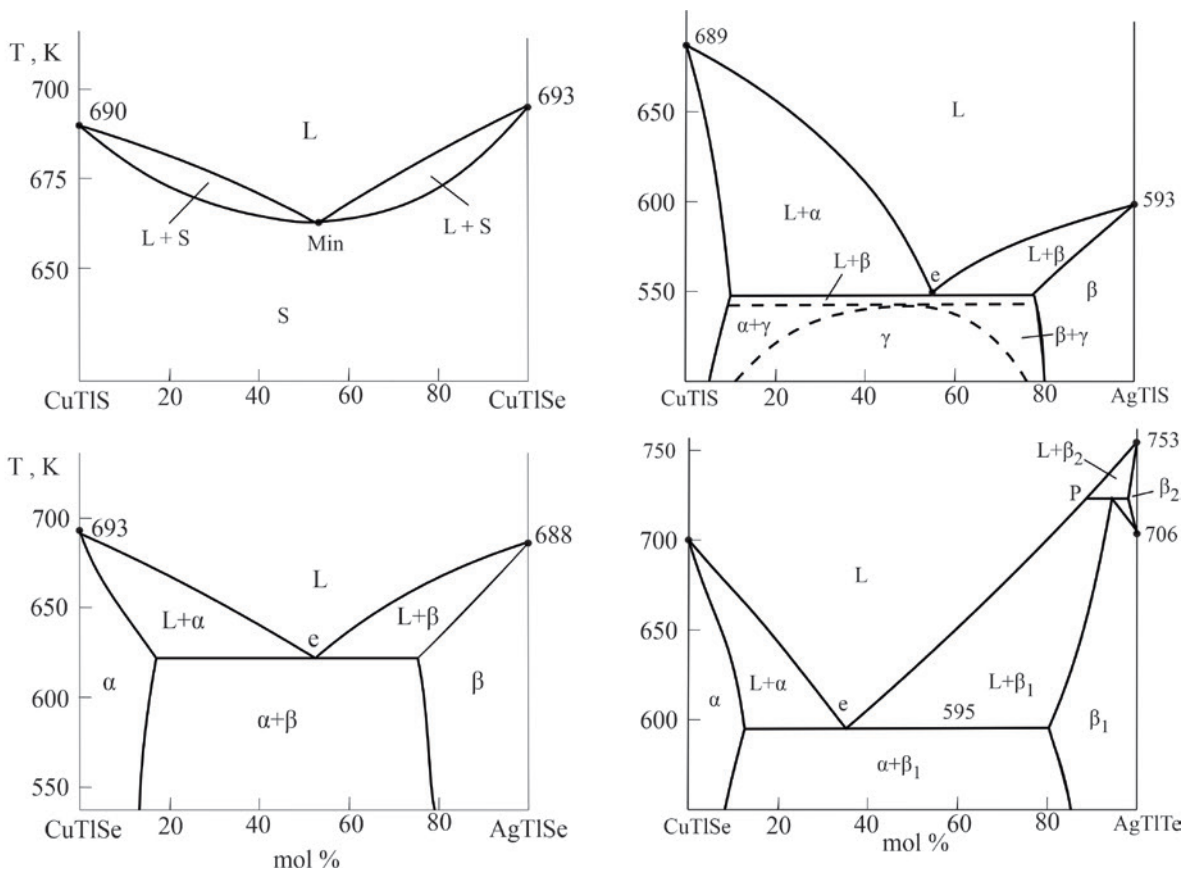


Рис. 2.7. Некоторые квазибинарные системы на основе соединений CuTlX



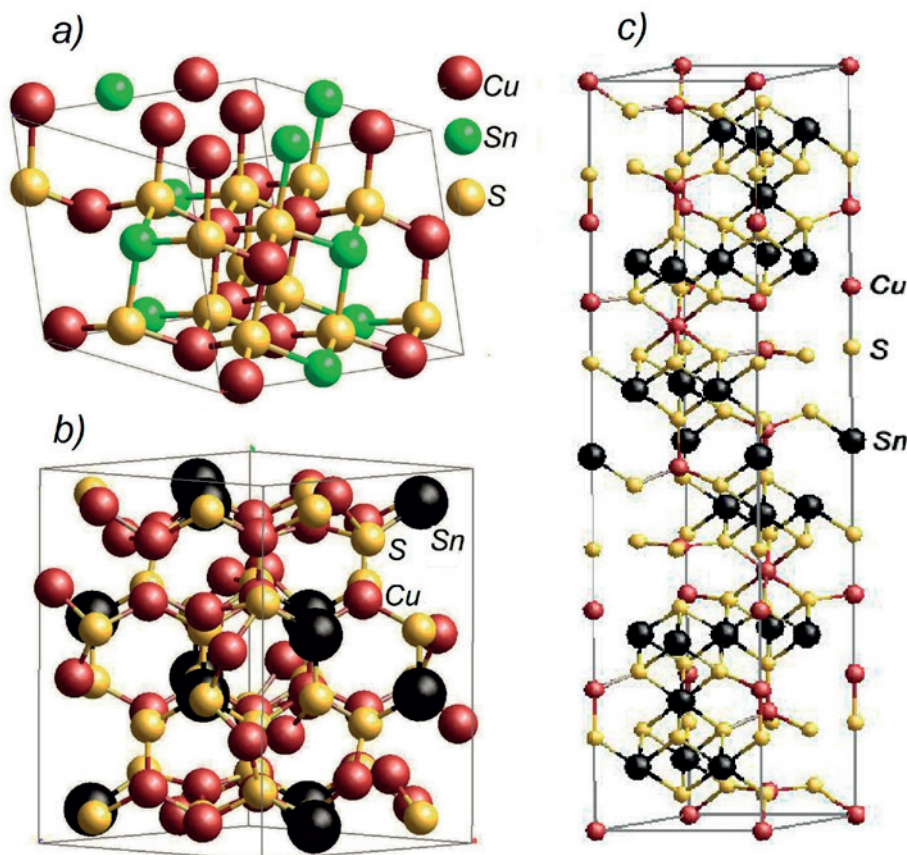
### 3. Халькогениды меди с Si, Ge, Sn

Тройные соединения систем Cu-B<sup>IV</sup>-X (B<sup>IV</sup>-Si, Ge, Sn; X- S, Se, Te) имеют тенденцию к кристаллизации в большом количестве фаз и структурных форм, что приводит к различным функциональным свойствам и возможностям применения [22]. В кремний- и германийсодержащих системах (подразделы 3.1 и 3.2) наиболее характерными и изученными являются соединения типов Cu<sub>2</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>3</sub> и Cu<sub>3</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>6</sub>. Первую группу соединений можно считать синтетическими аналогами минерала мохит (Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub>), а вторую – минерала аргиродит (Ag<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub>). Система Cu-Sn-S (подраздел 3.3) характеризуется образованием ряда тройных соединений с разнообразными составами и структурами. На рис. 3.1 представлены кристаллические структуры некоторых сульфидов меди-олова, а в табл. 3.1 – кристаллографические данные халькогенидов меди с p<sup>2</sup>-элементами.

Соединения типа Cu<sub>2</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>3</sub> имеют различные структурные формы, такие как кубическая сфалеритоподобная (пр. гр. F4̄3m), моноклинная сфалеритовая сверхструктура; орторомбическая структура (пр. гр. Imm2) и гексагональная струк-

тура типа вюрцита (пр. гр. P63/mc) (рис. 3.1). В орторомбической фазе катионы упорядочены так, что все позиции катионов в каждой плоскости заняты одним и тем же элементом и следуют упорядоченной последовательности из двух плоскостей с катионами Cu и одной плоскости с катионами Ge. Напротив, в кубической структуре цинковой обманки катионы Cu и Ge распределены по катионным позициям случайным образом с факторами заполнения 2/3 и 1/3 для Cu и Ge соответственно [22, 115].

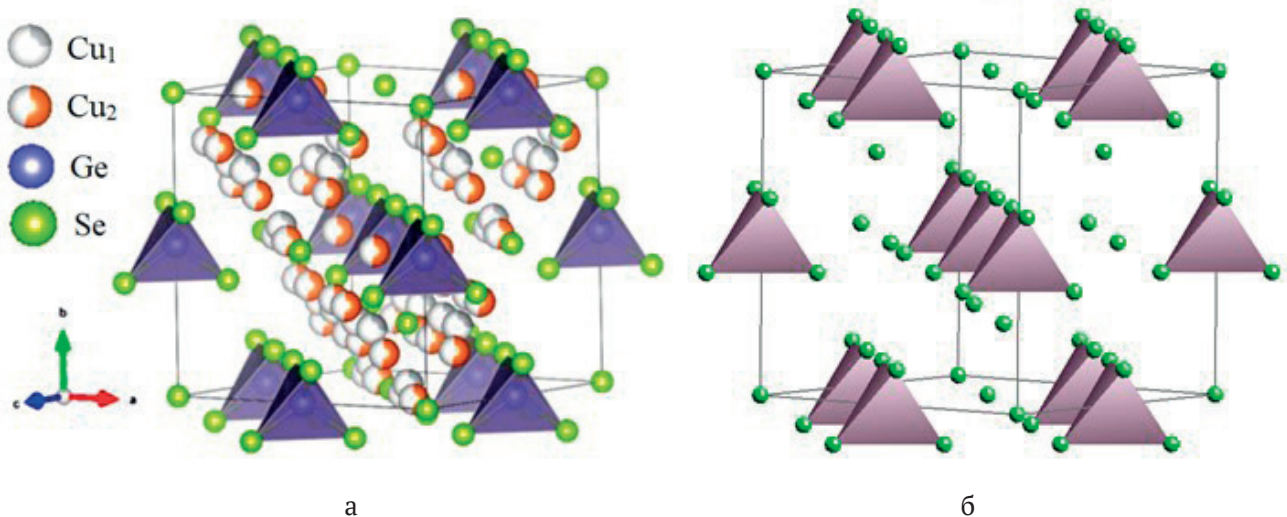
Все соединения семейства аргиродитов имеют тетраэдрическую плотноупакованную структуру, содержащую слабосвязанные катионы A<sup>+</sup> [35, 36]. Катионы же B<sup>4+</sup> тетраэдрически координированы 4-мя анионами и образуют полианионы [BX<sub>4</sub>]<sup>8-x</sup>. Эти полианионы, наряду с анионами X<sup>2-</sup>, образуют жесткий каркас с вакансиями для катионов A<sup>+</sup> (рис. 3.2). Характерной особенностью соединений семейства аргиродита является наличие полиморфных фазовых переходов при относительно низких температурах (≤ 530 K) [37]. Низкотемпературные модификации имеют различные упорядоченные низкосимметричные



**Рис. 3.1.** Кристаллические структуры сульфидов меди-олова: моноклинная Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> (a), орторомбическая Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> (b) и гексагональная Cu<sub>4</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> (c)

**Таблица 3.1.** Кристаллографические параметры тройных соединений систем Cu-IV-X

Соединение	Сингония, Пр.гр, параметры решетки, нм	Источник
Cu <sub>2</sub> SiS <sub>3</sub>	Моноклинная, C1c1, $a = 0.6332, b = 1.123, c = 0.6273, \beta = 107.49^\circ$	[159]
HT-Cu <sub>8</sub> SiS <sub>6</sub>	Кубическая, F-43m, $a = 0.976$	[37]
RT-Cu <sub>8</sub> SiS <sub>6</sub>	Орторомбическая, Pmn2 <sub>1</sub> , $a = 0.70445 (3), b = 0.69661(3), c = 0.98699 (5)$	[37]
Cu <sub>2</sub> SiSe <sub>3</sub>	Моноклинная, C1c1, $a = 0.6669(1), b = 1.1797(1), c = 0.6633(1), \beta = 107.67^\circ$	[159]
HT-Cu <sub>8</sub> SiSe <sub>6</sub>	Кубическая, F-43m, $a = 0.1017$	[37]
Cu <sub>2</sub> SiTe <sub>3</sub>	Кубическая, F-43m, $a = 0.593$	[160]
Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	Моноклинная, C1c1, $a = 0.6449, b = 1.1319, c = 0.6428, \beta = 108.37$	[125]
Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub> HT	Кубическая, F-43m, $a = 0.99567$	[37]
RT-Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>	Орторомбическая, Pmn2 <sub>1</sub> , $a = 0.70445, b = 0.69661, c = 0.98699$	[37]
HT-Cu <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub>	Орторомбическая, Imm2, $a = 1.1878, b = 0.3941, c = 0.5485$	[168]
RT-Cu <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub>	Моноклинная, Cm, $a = 0/6772, b = 0/3956, c = 0/3958, \beta = 125/83^\circ$	[164]
HT-Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	Кубическая, F-43m, $a = 1.1020$	[168]
IT-Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	Гексагональная, P6 <sub>3</sub> mc, $a = 0.7280, c = 1.167$	[165]
RT-Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	Гексагональная, P6 <sub>3</sub> mcm, $a = 1.26438, c = 1.17570$	[168]
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>	Моноклинная, Cc, $a = 0.6653, b = 1.1537, c = 0.6665, \beta = 109.39^\circ$	[179]
Cu <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub>	Орторомбическая, Pnma, $a = 1.3558, b = 0.7681, c = 0.6412$	[178]
Cu <sub>4</sub> Sn <sub>7</sub> S <sub>16</sub>	Гексагональная, R-3m, $a = 0.7372, c = 3.601$	[180]
Cu <sub>4</sub> Sn <sub>15</sub> S <sub>32</sub>	Кубическая, F-43m, $a = 1.0393$	[182]
HT-Cu <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub>	Кубическая, K(F), $a = 0.56878$	[183]
RT-Cu <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub>	Моноклинная, Cc, $a = 0.65936, b = 1.21593, c = 0.66084, \beta = 108.56^\circ$	[183]
Cu <sub>2</sub> SnTe <sub>3</sub>	Кубическая, F-43m, $a = 0.60490$	[189]


**Рис. 3.2.** Кристаллическая решетка HT-Cu<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> (а) и анионный каркас без ионов Cu<sup>+</sup> (б)

структуры, которые подробно описаны в литературе [35–37]. В них катионы A<sup>+</sup> упорядоченно расположены в определенных позициях. В результате искажения жесткого анионного каркаса кристаллической решетки происходит переход низкотемпературных модификаций в высокотемпе-

ратурные неупорядоченные модификации. Несмотря на относительное разнообразие кристаллических структур низкотемпературных фаз, все высокотемпературные аргиродиты имеют высокосимметричную кубическую структуру с пр.гр. F-43m (табл. 3.1). Неупорядоченные высокотем-

пературные кубические фазы считаются аристократическим типом данного структурного семейства, а разнообразные низкотемпературные частично или полностью упорядоченные фазы – гетто типом [37].

На рис. 3.2 представлены схематическая кристаллическая структура НТ-  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  и ее анионная подрешетка. В элементарной ячейке, содержащей 4 формульные единицы, 32 катиона  $\text{Cu}^+$  статистически распределены в 2 кристаллографических позициях с кратностью 24 ( $\text{Cu}1$ ) и 48 ( $\text{Cu}2$ ). Число катионов  $\text{Cu}^+$  более чем в 2 раза меньше этих катионных позиций, поэтому в НТ-  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  и других изоструктурных с ним высокотемпературных фазах они разупорядочены и подвижны как в жидкости.

Соединения семейства мохита, особенно  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  и сплавы на их основе, привлекли значительный исследовательский интерес как экологически безопасные и доступные термоэлектрические материалы [126–136]. Показано, что допированный различными элементами  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  [126–134], а также композиты на его основе [130–132] демонстрируют хорошие термоэлектрические показатели. Улучшаются термоэлектрические характеристики также  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ , допированного различными элементами [133–135], а также твердые растворы на его основе [136].

Исследования показали, что соединения типа  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_3$  весьма перспективны также для применения в качестве фотовольтаических и оптоэлектронных материалов [22, 34, 137–144]. Более подробно изучены фотоэлектрические и оптические свойства соединения  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  и сплавов на его основе [139–142]. Обзоры [22, 137] охватывают многочисленные работы по синтезу, структурной трансформации, морфологической инженерии и перестройки энергии запрещенной зоны наночастиц систем  $\text{Cu-Sn-S}$  ( $\text{Se}$ ) и обсуждены перспективы разработки солнечных элементов на их основе. В них отмечены также другие фотоэлектрические применения, такие как фотоэлектрокаталитическое производство водорода и деградация красителей наночастиц  $\text{Cu-Sn-S}$  ( $\text{Se}$ ) и т. д.

По мнению авторов другого обзора [138] тройное соединение  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , состоящее из нетоксичных и доступных элементов, является наиболее предпочтительным фотоэлектрическим материалом для применения в солнечных элементах благодаря его оптимальным структурным и оптическим свойствам.

Медьсодержащие аргиродиты также представляют большой интерес как эффективные ионные проводники, термоэлектрические, фотоэлектри-

ческие и нелинейно-оптические материалы [35–37]. Эти соединения, являясь типичными суперионными полупроводниками с двумя независимыми структурными единицами (жесткий анионный каркас и слабосвязанные катионы  $\text{Cu}^+$ ), могут служить очень хорошими базовыми соединениями для разработки высокоэффективных термоэлектрических материалов путем отдельной настройки электрических и термических свойств [35]. Следует отметить, что лишь малая часть исследований в области термоэлектрических аргиродитов посвящена изучению соединений стехиометрического состава [35, 145, 146]. Большинство же работ сосредоточены на получении нано- и монокристаллов, тонких пленок, поликристаллов с высокой плотностью сложных фаз и композиционных материалов на их основе [35, 147–149]. Для повышения термоэлектрических показателей исследователи чаще усложняют состав замещением атомами - аналогами, добавлением легирующих примесей или создают дефицит отдельных элементов в стехиометрическом составе [37].

В работе [150] сообщается о получении тонкопленочных слоев  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  и  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  для оптоэлектронных приложений. Авторы [151] отмечают, что замена  $\text{Ag}$  на  $\text{Cu}$  в изоструктурных соединениях семейства аргиродита вызывает явное усиление генерации вторичной гармоник. Этот результат открывает возможность синтеза высококачественных инфракрасных нелинейно-оптических материалов на их основе.

### 3.1. Фазовые равновесия в системах $\text{Cu-Si-X}$

**Система  $\text{Cu-Si-S}$**  изучена по квазибинарному разрезу  $\text{Cu}_2\text{S-SiS}_2$  [152–154]. В [152] построена  $T$ - $x$  диаграмма этого разреза в области составов 0–50 мол. %  $\text{SiS}_2$ . Показано образование конгруэнтно плавящегося при 1468 К соединения  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$ . В работе [153] данный разрез изучен во всей области составов и выявлены 2 тройных соединения –  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$ . Установлено, что первое плавится конгруэнтно при 1473 К, а второе – с разложением по перитектической реакции при 1173 К. Последний вариант фазовой диаграммы этой системы представлен авторами [154]. По их данным соединения  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3$  плавятся конгруэнтно при 1459 и 925 К. На рис. 3.3 представлена  $T$ - $x$  диаграмма, построенная нами на основе данных [153, 154] с учетом уточненных в [155] температур плавления и полиморфных переходов соединений.

**Система  $\text{Cu-Si-Se}$**  также изучена только по квазибинарному разрезу  $\text{Cu}_2\text{Se-SiSe}_2$ . В работе [156] выявлены тройные соединения  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$



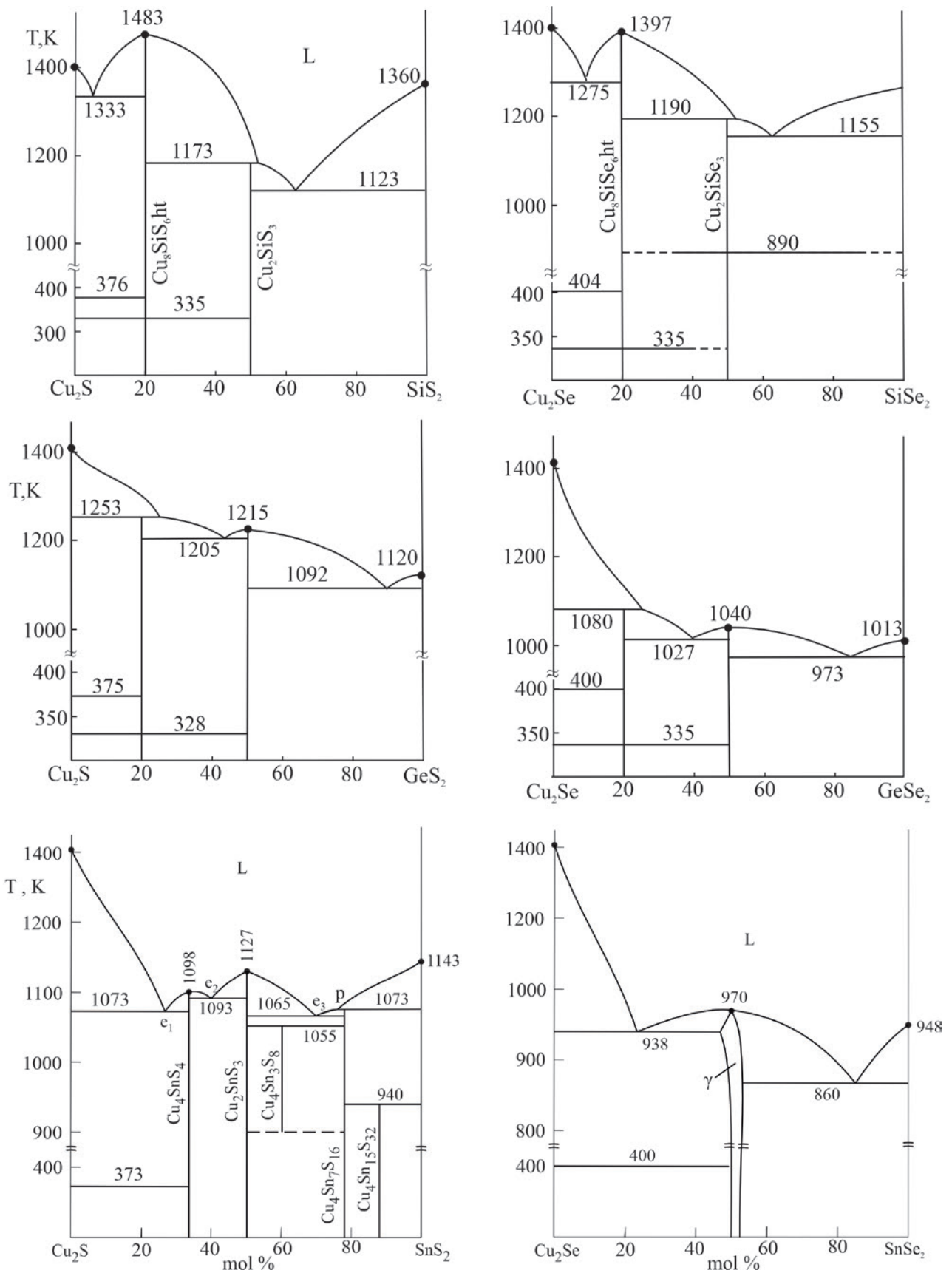


Рис. 3.3. Фазовые диаграммы квазибинарных систем Cu<sub>2</sub>X-BIVX<sub>2</sub>



и  $\text{Cu}_2\text{SiSe}_3$ , которые плавятся конгруэнтно при 1380 К и инконгруэнтно при 1190 К и претерпевают полиморфные превращения при 335 и 890 К соответственно. Данные [156] для подсистемы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  подтверждены в [157] (рис. 3.3).

**Система Cu-Si-Te.** Полная  $T$ - $x$ - $y$  диаграмма этой системы построена авторами [158]. Показано, что она характеризуется образованием одного тройного соединения –  $\text{Cu}_2\text{SiTe}_3$ , плавящегося с разложением по перитектической реакции.

Кристаллографические данные халькогенидов меди-кремния [37, 159, 160] приведены в табл. 3.1.

### 3.2. Фазовые равновесия в системах Cu-Ge-X

**Система Cu-Ge-S.** Квазибинарный разрез  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeS}_2$  этой системы изучен в ряде работ [91, 161–164]. Согласно [161] в нем образуются тройные соединения  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  с инконгруэнтным плавлением при 1253 и 1213 К.  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  претерпевает полиморфное превращение при 328 К. Автором [162] представлен новый уточненный вариант  $T$ - $x$  диаграммы этой системы (рис. 3.3), который отличается от данных [161] только тем, что соединение  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  плавится конгруэнтно при 1215 К и образует эвтектики с  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  и  $\text{GeS}_2$ .

В работе [164] построено изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Cu-Ge-S при 800 К, на котором нашли отражение оба вышеуказанные тройные соединения. В [91] представлены диаграмма твердофазных равновесий при 300 К (рис. 3.4) и схематическая проекция поверхности ликвидуса. Последняя отражает поля первичной кристаллизации 11 фаз, в том числе тройных соединений  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ .

**Система Cu-Ge-Se.** По данным [165] характер фазовых равновесий по разрезу  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$  аналогичен с соответствующей сульфидной системой: тройные соединения  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  плавятся инконгруэнтно при 1080 К и 1037 К. На фазовой диаграмме, представленной в [166], подтверждено существование соединения  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  с конгруэнтным плавлением при 1033 К, а соединение  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  представлено как  $\text{Cu}_6\text{GeSe}_5$ . Позже система была повторно изучена в области составов 15–60 мол. %  $\text{GeSe}_2$  [167]. Показано, что температура конгруэнтного плавления  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  равна 1053 К, а  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  плавится инконгруэнтно при 1083 К. В обзорной статье [168] предпочтение отдано данным работы [167]. Позже эти данные подтверждены в [169] (рис. 3.4).

**Система Cu-Ge-Te** изучена в ряде работ [91, 170–172]. Показано, что разрезы  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{GeTe}$  [170, 171] и  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Cu}_3\text{Ge}$  [172] практически квазибинарны. Первый относится к эвтектическому типу, а второй характеризуется наличием монотектического и вырожденного эвтектического равновесий. Первый вариант полной  $T$ - $x$ - $y$  диаграммы системы Cu-Ge-Te построен в [170]. На ней не нашло отражение ранее указанное в ряде работ [91] соединение  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$ . В представленной в [171] второй версии фазовой диаграммы эта ошибка устранена. Показано, что это соединение образуется по перитектической реакции при 773 К. Также показано, что в отличие от данных [170], в системе имеются 2 области расслаивания, причем одна из них возникает в центре концентрационного треугольника. Наконец, третья версия фазовой диаграммы системы представлена в [91, 172]. Она, в основном, подтверждает данные [171], но сильно отличается от нее по протяженности полей первичной кристаллизации фаз и наличием одной широкой области расслаивания.

### 3.3. Фазовые равновесия в системах Cu-Sn-X

**Система Cu-Sn-S.** Некоторые политермические разрезы этой системы были изучены в 1974 году [174]. Показано, что разрезы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  квазибинарны. Первый относится к эвтектическому типу, а во втором образуются 4 промежуточные фазы:  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ . В несколько позже опубликованной работе [175] в системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  выявлены тройные соединения  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . Такие же результаты получены авторами [176]. Позже разрез  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  повторно изучен в [177], представлена фазовая диаграмма, отражающая сульфиды меди-олова  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ . Структурные исследования [175–181] подтвердили существование соединений  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  и  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . Нами не обнаружены кристаллографические данные для остальных двух вышеупомянутых соединений. В то же время авторы [182] сообщили о синтезе соединения  $\text{Cu}_4\text{Sn}_{15}\text{S}_{32}$  с кубической структурой, которое по составу близко указанному в [174]  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ , также с кубической структурой. С учетом совокупности вышеуказанных данных нами построена фазовая диаграмма системы  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  (рис. 3.3), отражающая пять тройных соединений. По видимому, эта система нуждается в дальнейшем исследовании. На рис. 3.4 представлена

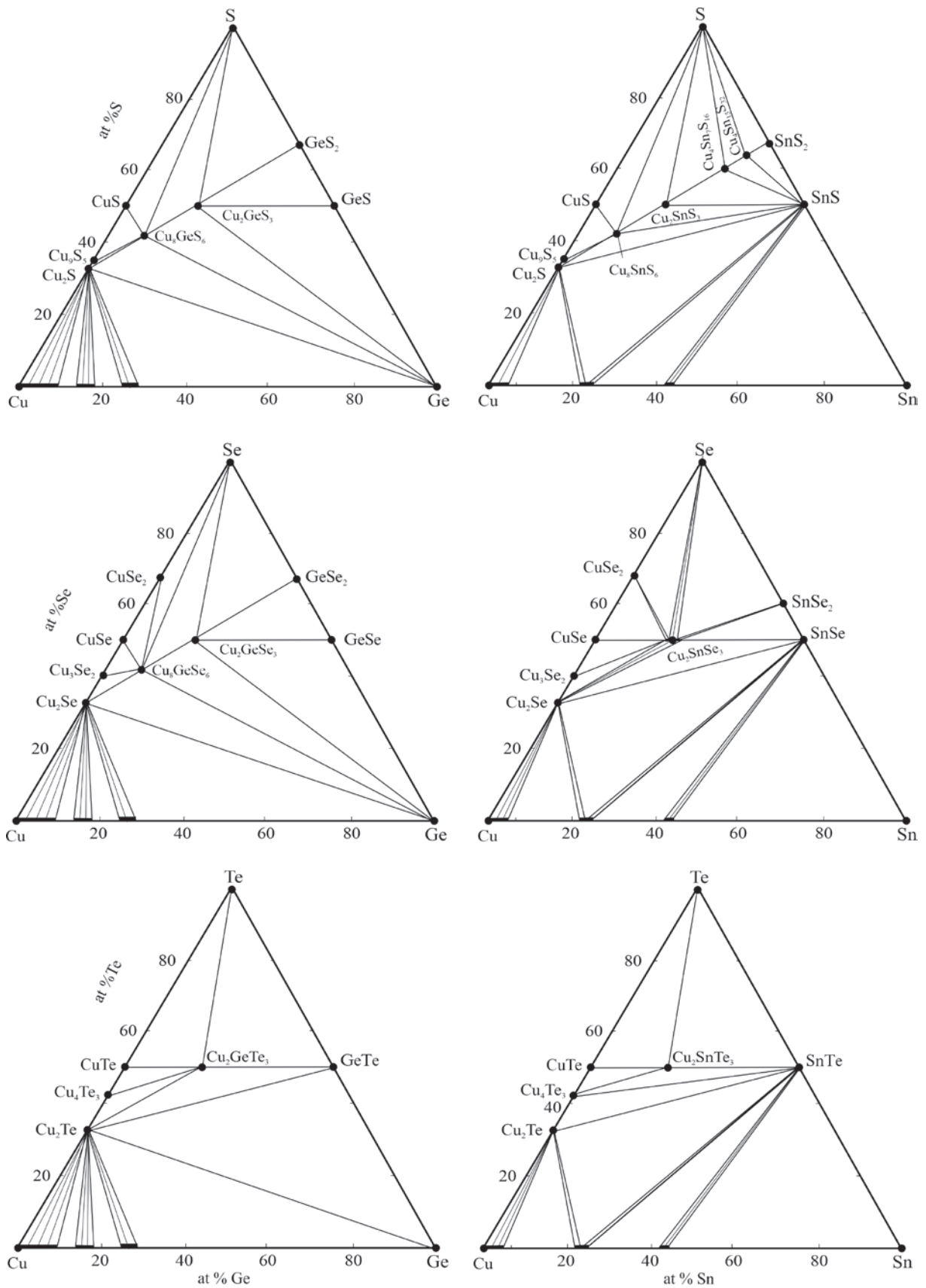


Рис. 3.4. Диаграммы твердофазных равновесий систем Cu-Ge-X и Cu-Sn-X при 300 К-

диаграмма твердофазных равновесий системы Cu-Sn-S, построенная нами с учетом данных работ [175–178].

**Система Cu-Sn-Se.** Результаты работ по этой системе обобщены в [91, 183]. Единственное тройное соединение этой системы –  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  образуется на квазибинарном разрезе  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$ , плавится конгруэнтно при 963 К и кристаллизуется в кубической структуре [184] (рис. 3.3). Другой квазибинарный разрез  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}$  этой системы относится к эвтектическому типу [184]. Повторное исследование указанных разрезов [185] привело к близким с данными [184] результатам. В [185] показана квазибинарность разрезов  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$  и  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-SnSe}$ , которые также относятся к эвтектическому типу. В работе [186] представлена проекция поверхности ликвидуса и некоторые политермические сечения системы Cu-Sn-Se. Авторы [91] указали на некоторые недостатки работы [186] и представили второй вариант проекции поверхности ликвидуса. По данным [91] в системе имеются 2 широкие области расслаивания и связанные с ними неинвариантные синтетические и три монотектических равновесия. Диаграмма твердофазных равновесий системы Cu-Sn-Se, построенная в [91], представлена на рис. 3.4. Как видно, соединение  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  имеет заметную область гомогенности по стабильному сечению  $\text{CuSe-SnSe}$  (g-фаза) и образует конноды со всеми фазами в области составов  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Se}$ .

**Система Cu-Sn-Te.** В работах [187, 188] представлена полная  $T$ - $x$ - $y$  диаграмма этой системы, характеризующаяся наличием одного тройного соединения состава  $\text{Cu}_2\text{SnTe}_3$ . Оно имеет кубическую структуру и плавится инконгруэнтно при 680 К. Позже в [91] приведена несколько отличная от данных [187, 188] версия проекции поверхности ликвидуса. Изотермическое сечение фазовой диаграммы при 300 К по данным [91, 187, 188] представлено на рис. 3.4. Подробный обзор по системе приведен в [189].

### 3.4. Термодинамические свойства тройных соединений систем Cu- $\text{B}^{\text{IV}}$ -X

Термодинамические свойства меди-кремния практически не изучены. Известны работы [155, 190], в которых методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены термодинамические функции фазовых переходов соединений  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  и  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$ .

Стандартные термодинамические функции халькогенидов меди-германия определены измерением ЭДС концентрационных цепей типа (2.2) [50, 51, 191–194].

При планировании экспериментов по системам Cu-Ge-S и Cu-Ge-Se авторы [191] исходили из того, что соединения  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  и  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  имеют полиморфные переходы в температурном интервале измерений ЭДС. Эксперименты показали, что температурные зависимости ЭДС для электрод-сплавов, содержащих соединения  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  и  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  имеют вид двух прямых с точкой излома при температуре их полиморфного превращения. Из данных измерений ЭДС были вычислены парциальные молярные функции меди для двух модификаций указанных соединений, которые были использованы для расчета термодинамических функций образования (табл. 3.2) и полиморфных переходов (табл. 3.3).

Термодинамические свойства халькогенидов меди-олова изучены методом ЭДС с твердым электролитом [50, 51, 196], а соединения  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  – также классическим вариантом метода ЭДС с жидким электролитом [51] (табл. 3.3). Как видно, термодинамические функции  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ , полученные двумя модификациями метода ЭДС, хорошо согласуются между собой. Также видно, что численные значения термодинамических функций сульфидов меди-олова по [196] значительно ниже данных [50, 51]. Для соединений  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$  и  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  данные [196] ниже даже суммы соответствующих величин для  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{SnS}_2$ , что термодинамически невозможно. Аналогичная ситуация наблюдается также для соединений  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  и  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  [193]. По нашему мнению, это связано с неверным составлением авторами [193, 196] потенциалобразующих реакций. Результаты нового калориметрического исследования  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  [197] также находятся в хорошем соответствии с данными, полученными методом ЭДС [193] (табл. 3.2).

Из табл. 3.3 видно, что значения теплот и энтропий полиморфных переходов соединений  $\text{Cu}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$ , полученные обоими методами, за исключением  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ , находятся в хорошем соответствии. Относительно высокие погрешности данных, полученных методом ЭДС, связаны с тем, что в этом методе парциальные энтальпия и энтропия рассчитываются косвенно из коэффициента температурной зависимости ЭДС [51, 110].

**Таблица 3.2.** Стандартные интегральные термодинамические функции тройных соединений систем Cu-B<sup>IV</sup>-X

Фаза	$-\Delta_f G^0$	$-\Delta_f H^0$	$S^0$ Дж/(моль·К)	Источник
	кДж/моль			
Cu <sub>2</sub> GeS <sub>3</sub>	211.3±2.4	213.7±2,3	190.3±5.5	[194]
RT-Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>	438.9±2.5	425.9±4.2	536.3±13.1	[191]
HT-Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>	*445.3±3.1	420.8±5.6	552.1±15.8	[191]
Cu <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub>	176.8±3.1	173.9±3.1	233.3±5.1	[192]
	80.7±1.5	86.7±6.9	-	[193]
RT- Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	341.1±3.3	327.4±4,5	596.7±11.6	[191]
	105.1±1.9	114.5±9.2	143±2	[193]
HT- Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	*348.1±3.7	315.6±5.0	632.3±12.5	[191]
Cu <sub>2</sub> Sn <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	659.9±4.3	650.9±29.7	560.3±74.7	[50, 51]
	165.4±1.5	141.6±6.3	639.8±18.3	[196]
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>	239.6±1.5	242.6±12.0	196.3±21.9	[50, 51]
	169.3±1.3	150.0±5.5	278.6±15.7	[196]
		263.79 ± 2.28		[197]
Cu <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub>	316.4±2.4	327.7±18.8	266.5±28.2	[50, 51]
	261.3±2.4	220.8±9.4	414.4±20	[196]
Cu <sub>2</sub> SnSe <sub>3</sub>	189.5±2.6	187.5±4.8	251.6±5.0	[50, 195]
	198.4±0.6	198.5±2.9	237±5	[51]
Cu <sub>2</sub> SnTe <sub>3</sub>	117.7±1.4	116.2±2.4	264±6	[50, 51]

**Примечание:** звездочкой отмечены данные, относящиеся к 400 К

**Таблица 3.3.** Температуры и термодинамические функции фазовых переходов некоторых тройных соединений систем Cu-B<sup>IV</sup>-X

Соединение	$T_{пл.}$	$\Delta H_{ф.п.}$ КДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S_{ф.п.}$ Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	Метод, источник
Cu <sub>8</sub> GeS <sub>6</sub>	328	5.1±2.4	15.5±7.5	ЭДС, [191]
	330	15.5±0.6	47.1±1.9	ДСК, [155]
Cu <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	335	11.9±2.8	35.5±8.4	ЭДС, [191]
	330	11.2±0.5	34.0±1.4	ДСК, [190]
Cu <sub>8</sub> SiS <sub>6</sub>	336	14.9±0.6	44.2±1.8	ДСК, [155]
Cu <sub>8</sub> SiSe <sub>6</sub>	325	14.7±0.6	45.3±1.8	ДСК, [190]

### 3.5. Фазовые равновесия в четверных системах, состоящих из халькогенидов меди и p<sup>2</sup>-элементов

Для поиска твердых растворов с различными типами замещения на основе тройных соединений систем Cu-B<sup>IV</sup>-X наибольший интерес представляют концентрационные плоскости  $2Cu_2X + B^{IV}X' \leftrightarrow 2Cu_2X' + (B^{IV})'X_2$  (I),  $Cu_2X-B^{IV}X_2-(B^{IV})'X_2$  (II) и  $Cu_2X-Ag_2X-B^{IV}X_2$  (III), (где B<sup>IV</sup> и (B<sup>IV</sup>)' – Si, Ge, Sn; X и X' – S, Se, Te) соответствующих четверных систем. В последнее десятилетие нами были изучены некоторые системы указанных типов (Cu<sub>2</sub>Se-GeSe<sub>2</sub>-SnSe<sub>2</sub> [198], Cu<sub>2</sub>S-Cu<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub>-Cu<sub>8</sub>GeS<sub>6</sub> [155], Cu<sub>2</sub>Se-Cu<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>-Cu<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> [157],  $2Cu_2S+GeSe_2 \leftrightarrow 2Cu_2Se+GeS_2$  [199, 200], Cu<sub>2</sub>S-Ag<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub> [37] и Cu<sub>2</sub>Se-Ag<sub>2</sub>Se-GeSe<sub>2</sub> [37]), а также

отдельные политермические разрезы [201–205], составленные из тройных соединений-аналогов типов A<sub>8</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>6</sub> и A<sub>2</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>3</sub>. На рис. 3.5 представлены изотермические сечения фазовых диаграмм этих систем при комнатной температуре, на рис. 3.6 – разрезы на основе соединений Cu<sub>8</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>6</sub>, а на рис. 3.7 – разрезы на основе Cu<sub>2</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>3</sub>. Эти диаграммы наглядно демонстрируют образование неограниченных или широких твердых растворов на основе тройных соединений обоих типов. В ряде работ [200–205] приведены результаты комплексного исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств вышеуказанных и некоторых подобных систем.

**Системы  $2Cu_2X + B^{IV}X' \leftrightarrow 2Cu_2X'$ .** Из систем данного типа в полном объеме изучена только



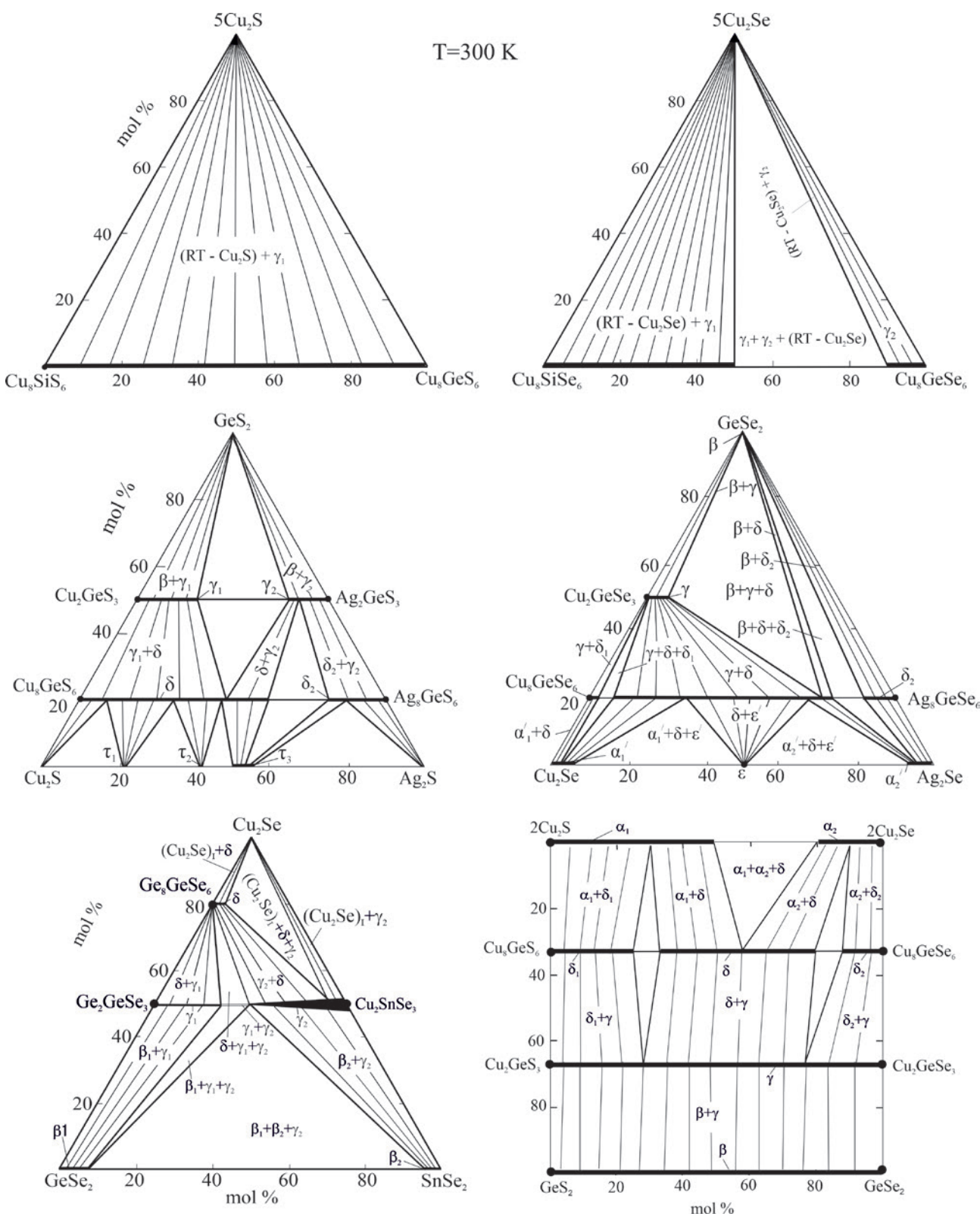


Рис. 3.5. Диаграммы твердофазных равновесий при 300 К некоторых четверных систем, образованных халькогенидами меди и  $p^2$ -элементов

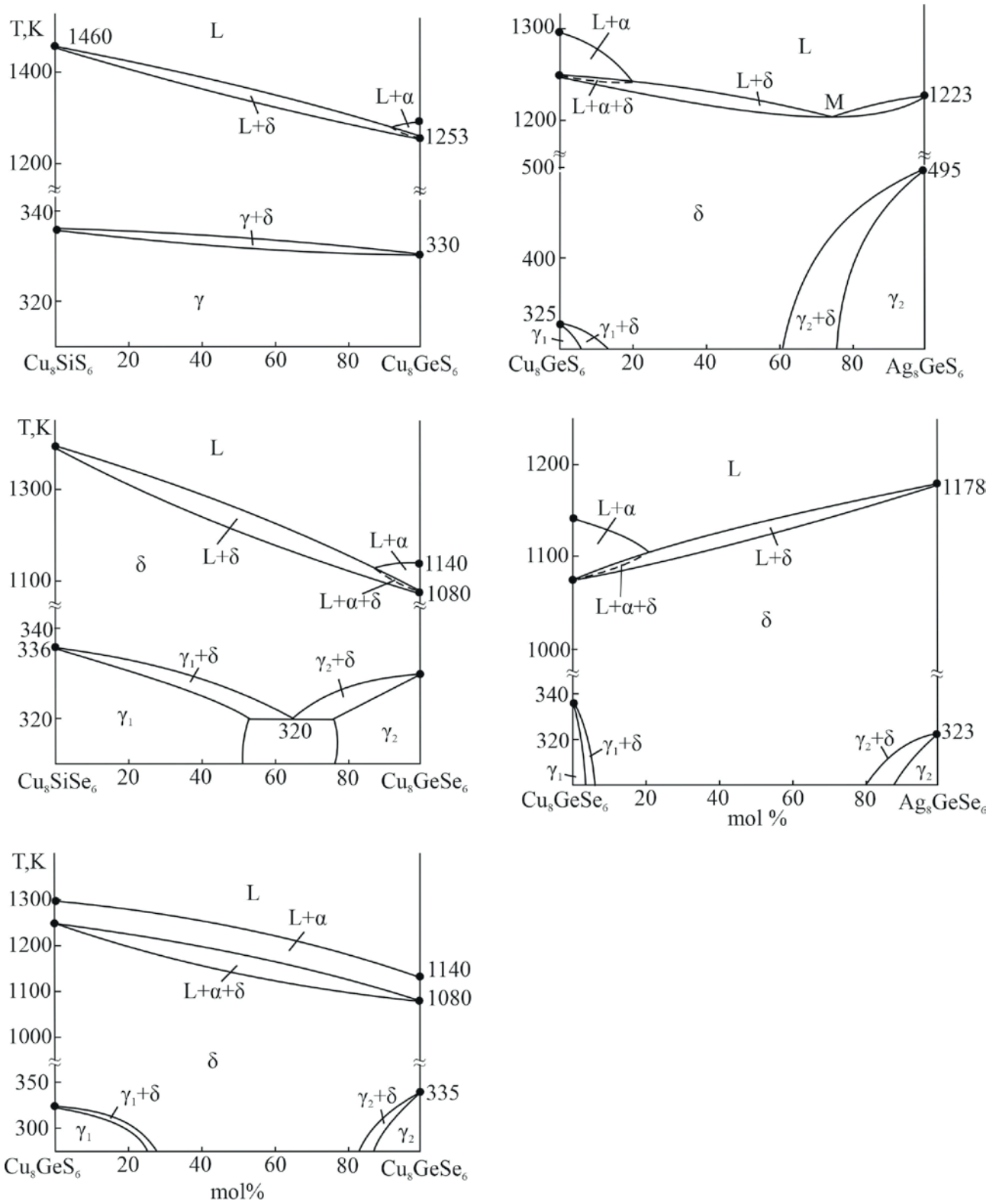


Рис. 3.6. T-x диаграммы некоторых систем, составленных из соединений типа  $\text{Cu}_8\text{GeX}_6$

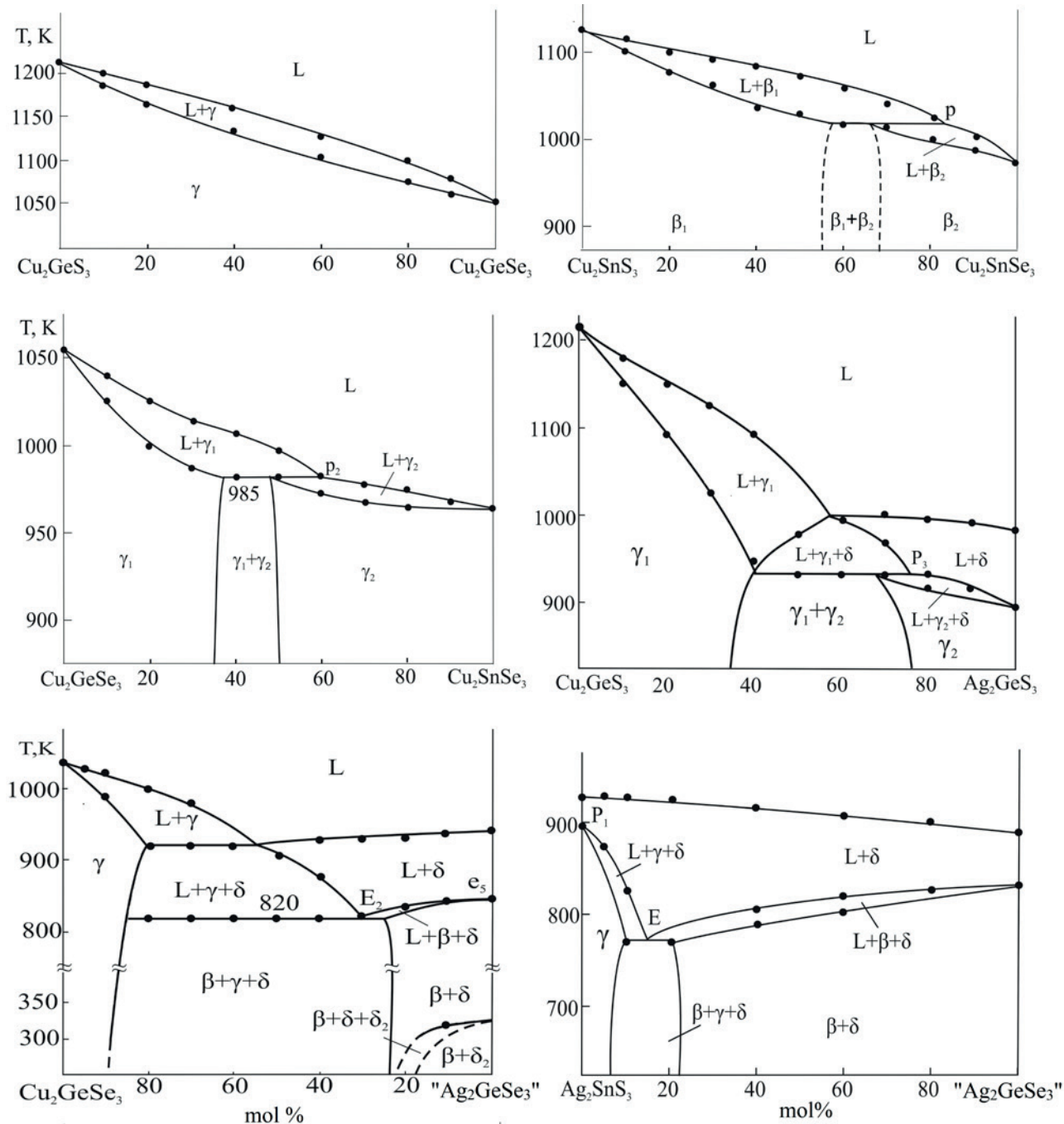
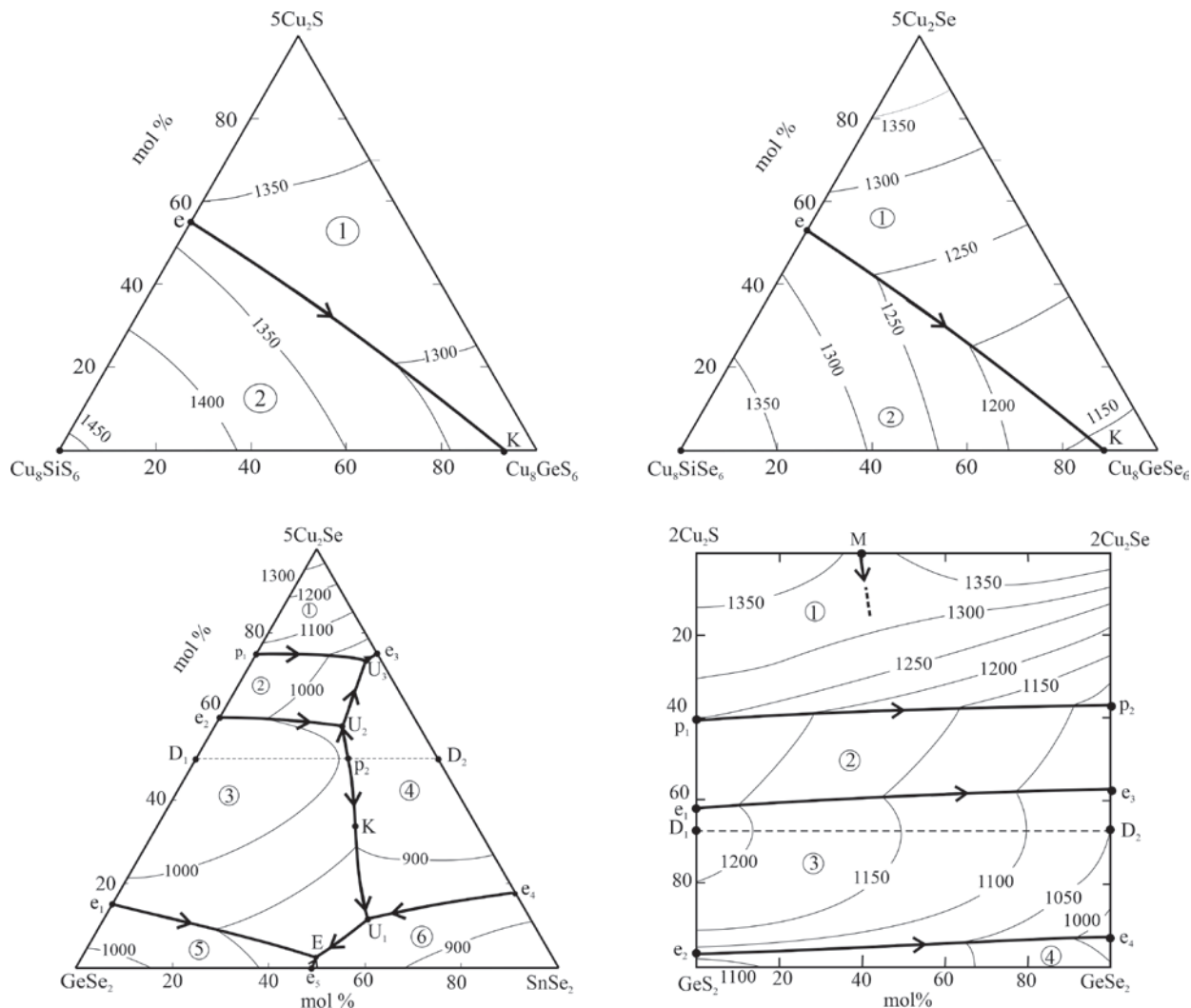


Рис. 3.7. T-x диаграммы некоторых систем, составленных из соединений типа  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_3$

взаимная система  $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Se} + \text{GeS}_2$  [199, 200]). Система характеризуется образованием непрерывных или широких областей халькогензамещенных твердых растворов на основе соединений  $\text{Cu}_8\text{GeX}_6$  и  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_3$  (рис. 3.6–3.8). В системе  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$  это сопровождается понижением температур полиморфных переходов исходных тройных соединений и стабилизацией их высокотемпературных кубических модификаций при комнатной температуре и ниже.

На рис. 3.8 представлена проекция поверхности ликвидуса системы  $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Se} + \text{GeS}_2$ . Она может быть использована для выращивания кристаллов твердых растворов на основе тройных соединений направленной кристаллизацией из раствор-расплавов в широком диапазоне составов.

**Системы  $\text{Cu}_2\text{X} - \text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2 - (\text{B}^{\text{IV}})\text{X}_2$ .** На рис. 3.6 представлены  $T-x$  диаграммы разрезов  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6 - \text{Cu}_8\text{GeS}_6$  [155] и  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  [157]. Как видно, обе системы частично квазибинарны и характеризуются образованием непрерывных рядов твердых растворов между высокотемпературными кубическими модификациями исходных тройных соединений. Однако они сильно отличаются по характеру фазовых равновесий в субсолидусной области. В сульфидной системе непрерывные ряды твердых растворов образуются также между RT-модификациями исходных изоструктурных соединений, кристаллизующихся в орторомбической решетке с пр.гр.  $Pna2_1$  или  $Pmn2_1$  (табл. 3.1). В системе  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  на основе RT-модификаций исходных соединений образуются ограниченные области твердых растворов ( $\gamma_1$ - и  $\gamma_2$ -фаза), и



**Рис. 3.8.** Проекция поверхностей ликвидуса некоторых четверных систем, составленных из халькогенидов меди и  $p^2$ -элементов



устанавливается эвтектоидное равновесие при температуре (320 К).

Для системы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$  [198] построена проекция поверхности ликвидуса, а для двух систем данного типа – их фрагменты  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_8\text{SiS}_6-\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  [155] и  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_8\text{SiSe}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  [157] (рис. 3.8). В указанных работах также построены различные изотермические и вертикальные сечения фазовых диаграмм рассмотренных систем.

**Системы  $\text{Cu}_2\text{X}-\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ .** Имеются данные по двум вертикальным разрезам фазовых диаграмм:  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  [204] и  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  [203] (рис. 3.6). Они характеризуются понижением температур фазовых переходов и существенным расширением областей гомогенности d-фаз с кубической структурой вплоть до комнатной температуры и ниже. Обе системы частично квазибинарны, вблизи инконгруэнтно плавящихся медных аргиродитов из расплавов первично кристаллизуются фазы HT- $\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{S}(\text{Se})$ , которые по составу находятся вне  $T$ - $x$  плоскостей данных разрезов.

Резюмируя вышерассмотренные материалы по данному разделу, отметим, что во всех системах  $\text{Cu}-\text{B}^{\text{IV}}-\text{X}$  подробно изучены квазибинарные разрезы  $\text{Cu}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ , на которых образуются соединения типов  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_3$  и  $\text{Cu}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$  (рис. 3.3). Из них только разрез  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2$  характеризуется более сложным взаимодействием. На нем образуются, по меньшей мере, пять тройных соединений. В то же время полные  $T$ - $x$ - $y$  диаграммы известны только для систем  $\text{Cu}-\text{Si}-\text{Te}$ ,  $\text{Cu}-\text{Ge}-\text{Te}$ ,  $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Se}$  и  $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Te}$  с относительно несложным взаимодействием компонентов. Следует также отметить, что термодинамические свойства большинства халькогенидов меди-германия и меди-олова изучены методом ЭДС и для них получены взаимосогласованные комплексы стандартных интегральных термодинамических функций. Важными с точки зрения оптимизации функциональных свойств соединений  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_3$  и  $\text{Cu}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$  являются работы, посвященные изучению ряда четверных систем, составленных из халькогенидов меди и  $p^2$ -элементов.

#### 4. Халькогениды меди с элементами подгруппы мышьяка

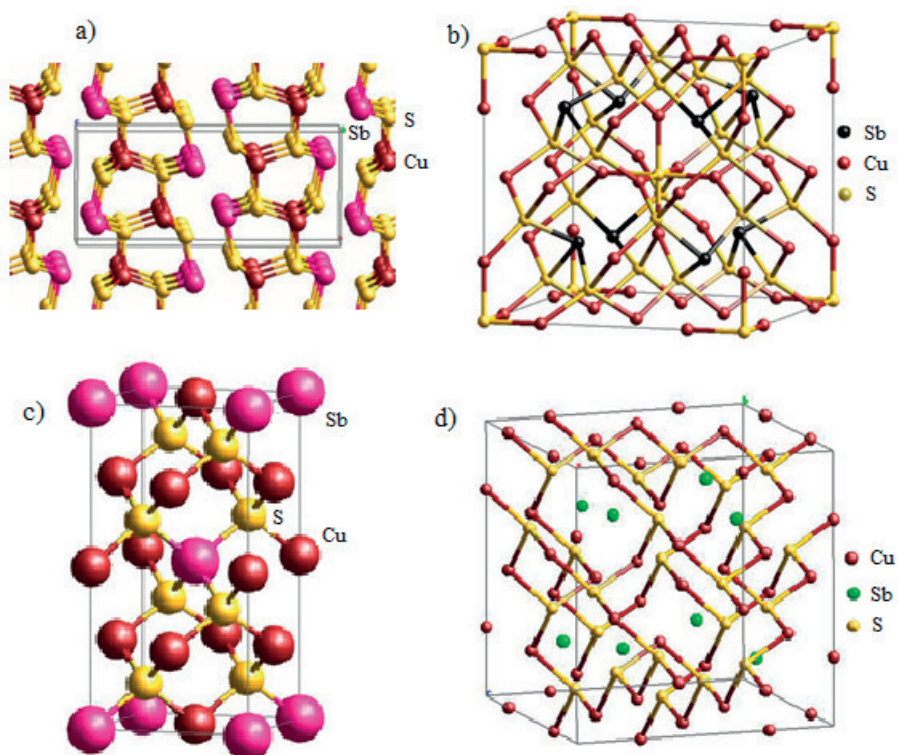
Тройные системы  $\text{Cu}-\text{As}(\text{Sb}, \text{Bi})$ -халькоген давно находятся в сфере пристального внимания исследователей по двум причинам. Во-первых, в указанных системах, особенно в сульфидных, образуются множество кристаллических

фаз с разнообразными структурными формами [22], что приводит к различным функциональным свойствам и потенциальным применениям. Согласно данным многочисленных работ [22, 206–236] тройные соединения этих систем являются ценными экологически безопасными функциональными материалами, обладающими фотоэлектрическими, оптическими и термоэлектрическими и др. свойствами. Во-вторых, многие тройные соединения этих систем встречаются в природе в виде минералов: энаргит и люционит  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ; теннантит  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ , тетраэдрит  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ; халькостибит  $\text{CuSbS}_2$ ; синнергит  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$ ; лаутит  $\text{CuAsS}$  и т. д. Они представляют большой интерес для минералогии и геохимии и дают ценную информацию о физических условиях на Земле в момент их возникновения [41, 42].

На рис. 4.1 представлены кристаллические структуры некоторых из вышеуказанных минералов. Соединение  $\text{CuSbS}_2$  кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр.  $Pnma$ ) и имеет слоистую структуру, состоящую из цепочек  $\text{SbS}_2$  и  $\text{CuS}_3$  вдоль оси  $b$ , образованных за счет сцепления квадратных пирамид  $\text{Sb}$  и тетраэдрических звеньев  $\text{CuS}_4$ . Эти две бесконечные цепочки связаны между собой и создают слои, перпендикулярные оси  $c$ . Расстояние между ними ( $2.051 \text{ \AA}$ ) позволяет интеркалировать небольшие атомы, ионы или молекулы [22]. Тетраэдрит  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  имеет кубическую сфалеритоподобную структуру (пр. гр.  $I\bar{4}3m$ ). Шесть из 12 атомов  $\text{Cu}$  занимают тригональные плоские позиции 12e, а остальные распределены по тетраэдрическим позициям 12d. При этом считается [22], что четыре из шести тетраэдрических позиций заняты  $\text{Cu}^+$ , а две другие позиции заняты ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . В то же время тригональные плоские позиции заняты исключительно ионами  $\text{Cu}^+$ . Атомы  $\text{Sb}$  также занимают тетраэдрическую позицию, но связаны только с тремя атомами  $\text{S}$ , что приводит к пустоте в структуре и неподеленной паре электронов, как в  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ . Сочетание таких факторов, как большое число атомов в элементарной ячейке, большой ангармонизм и низкоэнергетические колебания атома  $\text{Cu}$  вне тригональной планарной единицы [ $\text{CuS}_3$ ] приводят к аномально низкой теплопроводности этого материала, что важно для термоэлектриков.

В табл. 4.1 приведены кристаллографические данные наиболее характерных тройных соединений систем  $\text{Cu}-\text{B}^{\text{V}}-\text{X}$ .

Сульфиды меди-мышьяка и меди-сурьмы, а также сложные фазы на их основе [206–212] счи-



**Рис. 4.1.** Кристаллические структуры сульфидов меди-сурьмы: орторомбический  $\text{CuSbS}_2$  (a), кубический  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (b), тетрагональный  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  (c) и орторомбический  $\text{Cu}_3\text{SbS}_5$  (d)

таются многообещающими кандидатами для использования в качестве поглотителей *p*-типа в солнечных элементах из-за широкой доступности и экологической безопасности сырья, подходящей ширины запрещенной зоны и высокого коэффициента поглощения. Подходящая ширина запрещенной зоны этих фаз указывает на перспективу их применения также в качестве широкозонных полупроводников в фотоэлектрических устройствах третьего поколения. Наибольшее число работ [213–221] посвящено халькостибиту  $\text{CuSbS}_2$ , который рассматривается в качестве материала-заменителя  $\text{CuInS}_2$  из-за его аналогичных оптических свойств и дополнительным преимуществом – большим содержанием в Земле и более низкой стоимостью сурьмы по сравнению с индием.

В недавно опубликованном обзоре [222] соединение  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  охарактеризовано как устойчивый и экономический эффективный фотовольтаический материал.

Синтетические аналоги ряда халькогенидных минералов меди с мышьяком и сурьмой [223–228], а также растворы и композиционные материалы на их основе [228–231], обладая низкой теплопроводностью и анизотропной кристаллической структурой, проявляют

многообещающие термоэлектрические свойства. Так, в обзоре [228] отмечено, что к 2015 году для ряда природных и легированных тетраэдритных материалов были достигнуты значения  $zT$  порядка  $\sim 1.0$  при  $\sim 723$  К, что сравнимо с обычными термоэлектрическими материалами *p*-типа. В последние годы возрос интерес к халькогенидам меди-висмута как термоэлектрическим материалам с очень низкой теплопроводностью [232–235].

Авторами [236] предложена новая концепция для повышения стабильности и эффективности медных термоэлектриков, заключающаяся в получении композитов типа «халькогенид меди-тетраэдрит меди». По мнению авторов, предлагаемое решение позволяет успешно блокировать чрезмерную миграцию меди и стабилизировать состав и свойства материала в течение последующих термических циклов.

Следует также отметить, что по данным ряда работ халькогениды меди-висмута, в частности  $\text{CuBiS}_2$ , демонстрирует хорошие фототермические свойства и противораковый эффект [22, 38]. Благодаря высокому коэффициенту ослабления рентгеновских лучей, эти соединения обладают способностью визуализировать компьютерную томографию [39].

**Таблица 4.1.** Кристаллографические параметры тройных соединений систем Cu-B<sup>V</sup>-S(Se)

Соединение	Сингония. Пр.гр и параметры решетки, нм	Источ-ник
Cu <sub>5</sub> AsS <sub>4</sub>	Ромбическая, <i>Pmn2<sub>1</sub></i> , <i>a</i> = 7.399, <i>b</i> = 6.428, <i>c</i> = 6.145	[238]
Cu <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Кубическая, <i>I-43m</i> , <i>a</i> = 1.0168	[239]
Cu <sub>6</sub> As <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	Триклинная, <i>a</i> = 9.064, <i>b</i> = 9.830, <i>c</i> = 9.078, $\alpha = 90^\circ$ , $\beta = 109^\circ 30'$ , $\gamma = 107^\circ 48'$	[240]
CuAsS	Ромбическая, <i>Pnma</i> , <i>a</i> = 11.356, <i>b</i> = 3.754, <i>c</i> = 5.453	[237]
Cu <sub>4</sub> As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	Моноклинная, <i>C12/m1</i> , <i>a</i> = 10.35, <i>b</i> = 14.65, <i>c</i> = 33.34, $\beta = 96^\circ$	[238]
HT-Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>4</sub>	Кубическая, <i>Fm3m</i> , <i>a</i> = 0.5535	[251]
RT-Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>4</sub>	Тетрагональная, <i>I-42m</i> , <i>a</i> = 5.53, <i>c</i> = 10.83	[251]
CuAsSe <sub>2</sub>	Моноклинная, <i>a</i> = 5.117, <i>b</i> = 12.293, <i>c</i> = 9.464, $\beta = 98.546^\circ$	[248]
Cu <sub>4</sub> As <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	Ромбоэдрическая, <i>R3</i> , <i>a</i> = 14.0401, <i>c</i> = 9.6021	[248]
Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>3</sub>	Кубическая, <i>Pm-3m</i> , <i>a</i> = 5.758	[250]
Cu <sub>7</sub> As <sub>6</sub> Se <sub>13</sub>	Гексагональная, <i>R3</i> , <i>a</i> = 14.025, <i>c</i> = 9.61, $\gamma = 120^\circ$	[250]
CuSbS <sub>2</sub>	Орторомбическая, <i>Pnma</i> ; <i>a</i> = 6.018(1), <i>b</i> = 3.7958(6), <i>c</i> = 14.495(7)	[264]
RT-Cu <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	Моноклинная, <i>P21/c</i> ; <i>a</i> = 7.808(1), <i>b</i> = 10.233(2), <i>c</i> = 13.268(2), $\beta = 90.31(1)^\circ$	[266]
HT-Cu <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	Ромбическая, <i>Pnma</i> ; <i>a</i> =7.828(3), <i>b</i> = 10.276(4), <i>c</i> = 6.604(3)	[266]
Cu <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub>	Тетрагональная, <i>I42m</i> ; <i>a</i> = 5.391(1), <i>c</i> = 10.764(1)	[267]
Cu <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Кубическая, <i>I-43m</i> , <i>a</i> = 10.308(1)	[265]
Cu <sub>14</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	Кубическая, <i>I-43m</i> , <i>a</i> = 10.448(1)	[261]
HT-Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>4</sub>	Тетрагональная, <i>I42m</i> , <i>a</i> = 0.5631, <i>c</i> = 1.1230	[272]
RT-Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>4</sub>	Кубическая, <i>Fm3m</i> , <i>a</i> = 0.5637	[100]
HT-Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub>	Кубическая, <i>F43m</i> , <i>a</i> = 0.560	[100]
RT-Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub>	Орторомбическая, <i>Pnma</i> , <i>a</i> = 0.79668, <i>b</i> = 1.06587, <i>c</i> = 0.68207	[273]
CuSbSe <sub>2</sub>	Орторомбическая, <i>Pnma</i> , <i>a</i> = 0.640, <i>b</i> = 0.395, <i>c</i> = 1.533	[100]
CuSb <sub>3</sub> Se <sub>5</sub>	Моноклинная, <i>C2/m</i> ; <i>a</i> = 1.36499, <i>b</i> = 0.40711, <i>c</i> = 1.49215, $\beta = 90.31^\circ$	[274]
Cu <sub>3</sub> BiS <sub>3</sub>	Орторомбическая, <i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i> , <i>a</i> = 0.7723, <i>b</i> = 1.0395, <i>c</i> = 0.6715	[100]
CuBiS <sub>2</sub>	Орторомбическая, <i>Pnma</i> , <i>a</i> = 0.6134(1), <i>b</i> = 0.39111(8), <i>c</i> = 1.4548(8),	[264]
CuBi <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	Моноклинная, <i>c2m</i> , <i>a</i> = 13.221, <i>b</i> = 4.023, <i>c</i> = 14.077Å	[281]
CuBi <sub>3</sub> S <sub>8</sub>	Моноклинная, <i>C2/m</i> ; <i>a</i> = 1.3214, <i>b</i> = 0.4025, <i>c</i> = 1.4087, $\beta = 115.6^\circ$	[100]
HT-Cu <sub>3</sub> BiSe <sub>3</sub>	Кубическая, <i>F43m</i> , <i>a</i> = 0.5865	[277]
RT-Cu <sub>3</sub> BiSe <sub>3</sub>	Моноклинная, <i>a</i> = 1.366, <i>b</i> = 0.417, <i>c</i> = 1.486, $\alpha = 119.1^\circ$	[100]
CuBiSe <sub>2</sub>	Кубическая, <i>Fm3m</i> , <i>a</i> = 0.569	[100]
CuBi <sub>3</sub> Se <sub>5</sub>	Триклинная, <i>P1</i> , <i>a</i> = 0.4168, <i>b</i> = 0.7182, <i>c</i> = 1.3388, $\alpha = 85.4^\circ$ , $\beta = 81.3^\circ$ , $\gamma = 73^\circ$	[278]

**4.1. Фазовые равновесия в системах Cu-As-X**

**Система Cu-As-S.** Многочисленные работы о фазовых равновесиях и свойствах тройных фаз в системе Cu-As-S охватывающие период до начала 90-х годов прошлого века обобщены в [91, 237]. Показано, что имеющиеся данные по разрезу Cu<sub>2</sub>S-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> фазовой диаграммы противоречивы и отличаются друг от друга как по числу и составам тройных соединений, так и по температурам и характеру их плавления. В частности,

в [241] показано, что данная система квазибинарна и характеризуется образованием тройных соединений Cu<sub>5</sub>AsS<sub>4</sub>, Cu<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>, Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, Cu<sub>4</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и Cu<sub>6</sub>As<sub>4</sub>S<sub>9</sub>. Авторы [237] с учетом данных ряда работ представили несколько отличный от [238] вариант фазовой диаграммы, согласно которой в системе существуют 3 тройных соединения: Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, Cu<sub>4</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> и Cu<sub>6</sub>As<sub>4</sub>S<sub>9</sub>. Следует отметить, что фаза Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub> по составу находится вне плоскости данного разреза, что ставит под сомне-



ние данные [237] о его квазибинарности. В работе [242] представлен новый обзор литературы по системе Cu–As–S, проведена критическая оценка и термодинамическое моделирование фазовой диаграммы.

В работах [243–246], опубликованных нашей группой, представлены результаты комплексного исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств системы Cu–As–S. На диаграмме твердофазных равновесий (рис. 4.3) нашли отражение тройные соединения  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$  и  $\text{CuAsS}$  – синтетические аналоги известных минералов. По данным [246], в отличие от ранее предложенных вариантов фазовой диаграммы разрез  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$  лишь частично квазибинарный (рис. 4.2). Это связано с тем, что ниже солидуса в области составов 0–40 мол. %  $\text{As}_2\text{S}_3$  данный разрез проходит через трехфазные поля  $\text{Cu}_2\text{S}+\text{II}+\text{IV}$  и  $\text{II}+\text{III}+\text{IV}$  (рис. 4.3). В [246] проведен детальный сравнительный анализ результатов авторов по этому разрезу с литературными данными.

Ликвидус этой системы (рис. 4.4) состоит из 14 полей первичной кристаллизации фаз, из которых два (CuS и S) вырождены у серного угла концентрационного треугольника. Эта часть фазовой диаграммы схематически показана в увеличенном виде. Система характеризуется наличием двух широких областей расслаивания, образованных проникновением соответствующих областей граничной системы Cu–S вглубь концентрационного треугольника. На рис. 4.4 приведена еще одна область расслаивания, исходящая из бинарной системы As–S. Однако границы этой области точно не установлены и отмечены пунктирами.

**Система Cu–As–Se.** Фазовые равновесия в этой системе изучены по квазибинарному разрезу  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$  [247–250]. Данные этих работ значительно отличаются друг от друга. По данным [247] в системе по перитектической реакции при 773 К образуется соединение  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ , область гомогенности которого простирается от 66.7 до 82 мол. %  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . При перитектическом взаимодействии  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$  с расплавом образуется соединение  $\text{CuAsSe}_2$ , которое стабильно в интервале температур 550–720 К. В [247] не подтверждено соединение  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{Se}_9$ , ранее указанное в [249]. Второй вариант фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$  построен авторами [248]. Показано существование тройных соединений  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ . Первое существует в интервале температур 700–770 К, второе и

третье плавятся с разложением по перитектической реакции при 746 и 683 К. Еще один вариант  $T-x$  диаграммы этой системы представлен в [250]. На ней нашло отражение только одно тройное соединение  $\text{CuAsSe}_2$ , плавящееся инконгруэнтно при 725 К.

По данным [249] практически квазибинарными являются также разрезы  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4-\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_3\text{As}$  и  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4-\text{Se}$ . Первые два относятся к эвтектическому типу, а последующие характеризуются наличием монотектического и эвтектического равновесий.

В [250] представлена проекция поверхности ликвидуса системы Cu–As–Se, на которой нашли отражение 2 тройных соединения  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  и  $\text{CuAsSe}_2$ . Выявлены две области несмешиваемости, исходящие из бинарной системы Cu–Se. В работе также показано наличие в системе широкой области стеклообразования, примыкающей к бинарной системе As–Se.

Согласно [251] соединение  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  плавится инконгруэнтно при 773 К и претерпевает фазовый переход при 715 К. Низкотемпературная модификация имеет тетрагональную, а высокотемпературная – кубическую структуру.

В работах [252–254] представлены результаты исследования фазовых равновесий и термодинамических свойств системы Cu–As–Se. Установлено, что она характеризуется наличием пяти тройных соединений:  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{CuAsSe}_2$ ,  $\text{Cu}_7\text{As}_6\text{Se}_9$ ,  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  и  $\text{CuAsSe}$  (рис. 4.3). Из них только первые два находятся на квазибинарном разрезе  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$  (рис. 4.2). На рис. 4.4 представлена построенная нами с учетом данных [252–254] проекция поверхности ликвидуса. Она отражает поля первичной кристаллизации всех вышеуказанных селенидов меди–мышьяка. В подсистеме  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3-\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  наблюдается сложное взаимодействие компонентов, эта область диаграммы детально описана в [254].

**Система Cu–As–Te.** Согласно имеющимся данным [91], в этой системе тройные соединения не образуются.

#### 4.2. Фазовые равновесия в системах Cu–Sb–X

**Система Cu–Sb–S.** Исследования в области фазовых равновесий в системе Cu–Sb–S начались в начале прошлого века. Результаты многочисленных работ в разные годы были обобщены в монографии [91] и работах [256, 257].

Отметим некоторые работы, посвященные изучению разреза  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Авторы [258] показали, что этот разрез квазибинарный и образует



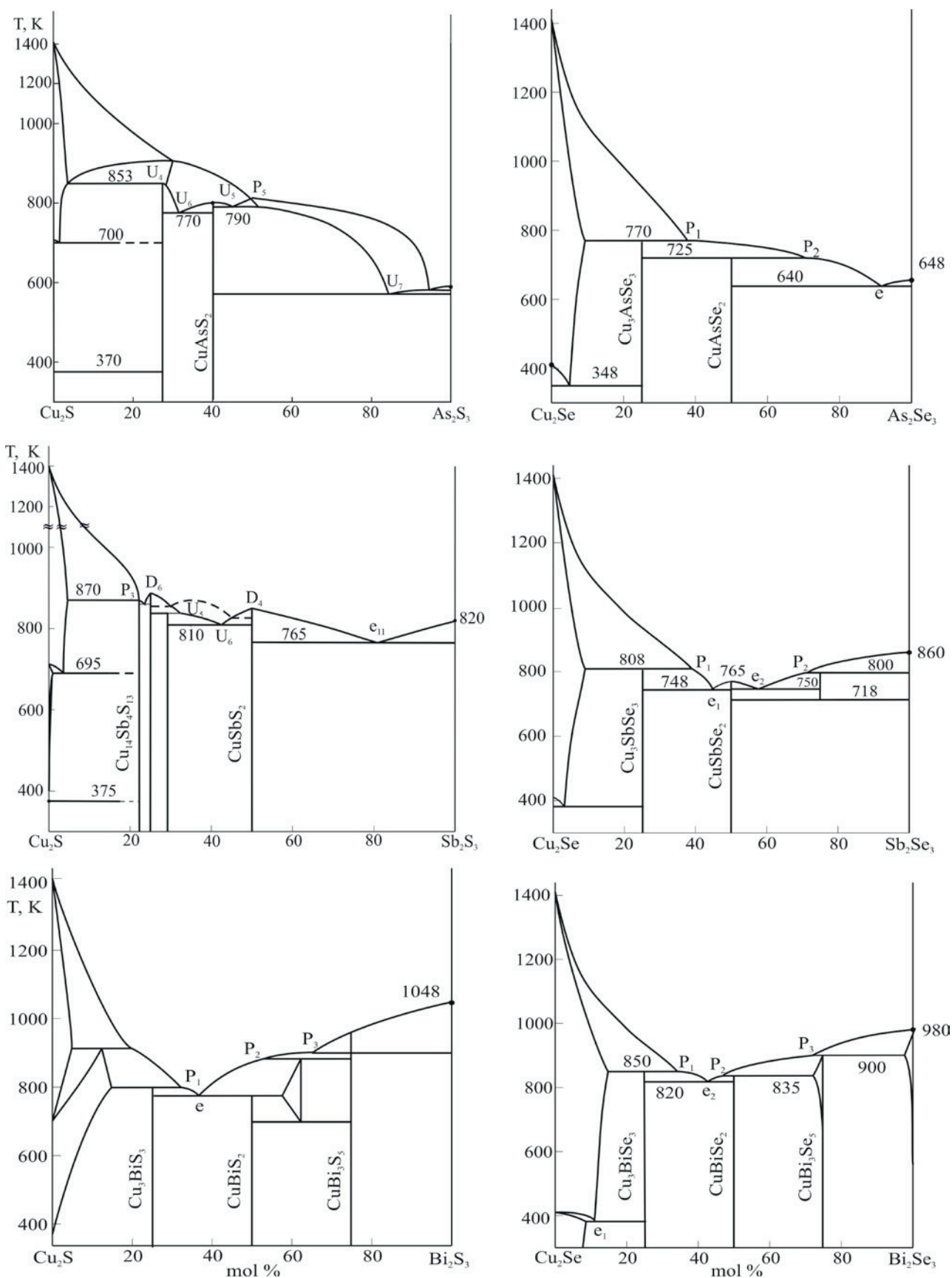


Рис. 4.2. Фазовые диаграммы систем Cu<sub>2</sub>X-BV<sub>2</sub>X<sub>3</sub>

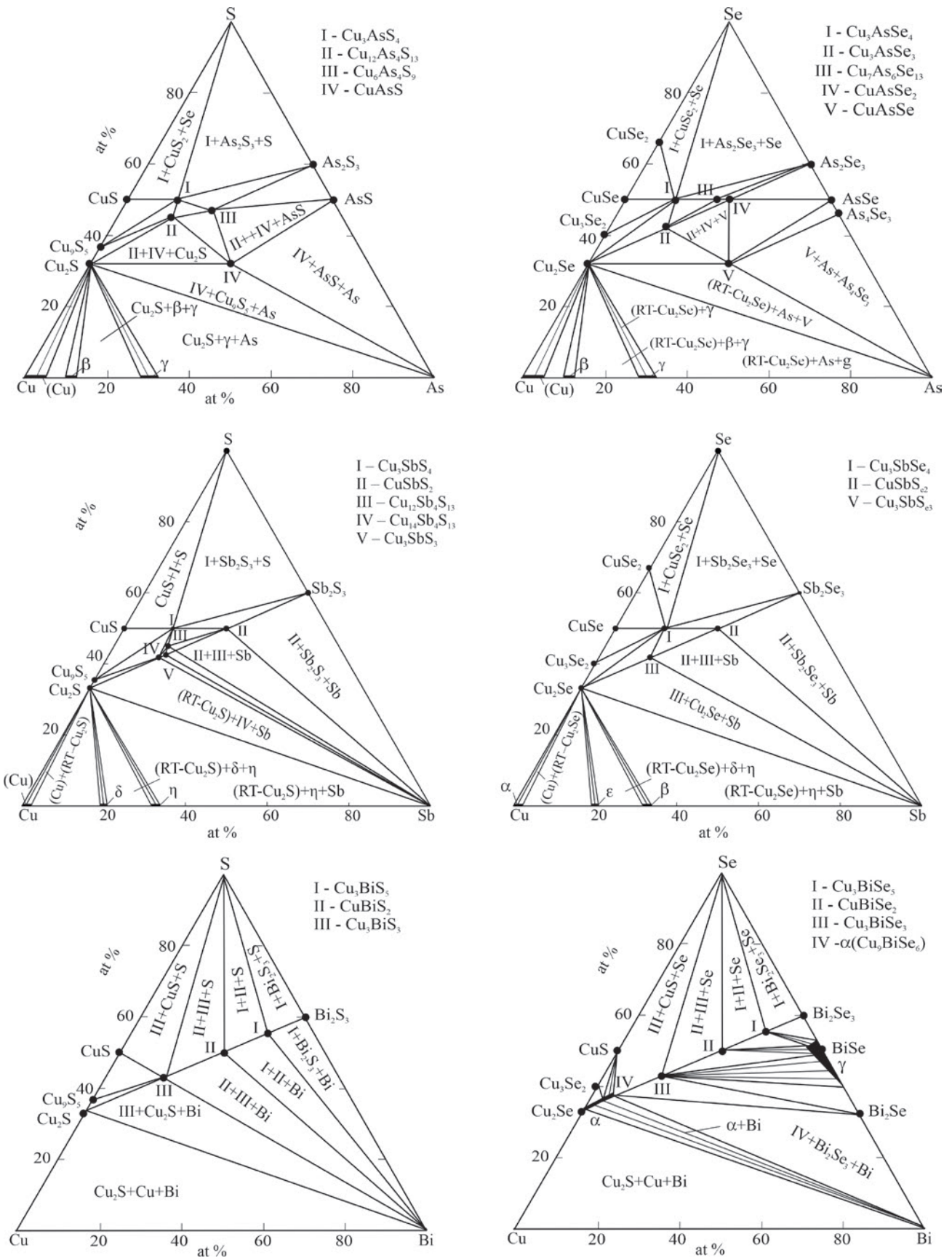


Рис. 4.3. Диаграммы твердофазных равновесий систем Cu-V<sup>V</sup>-X при 300 К

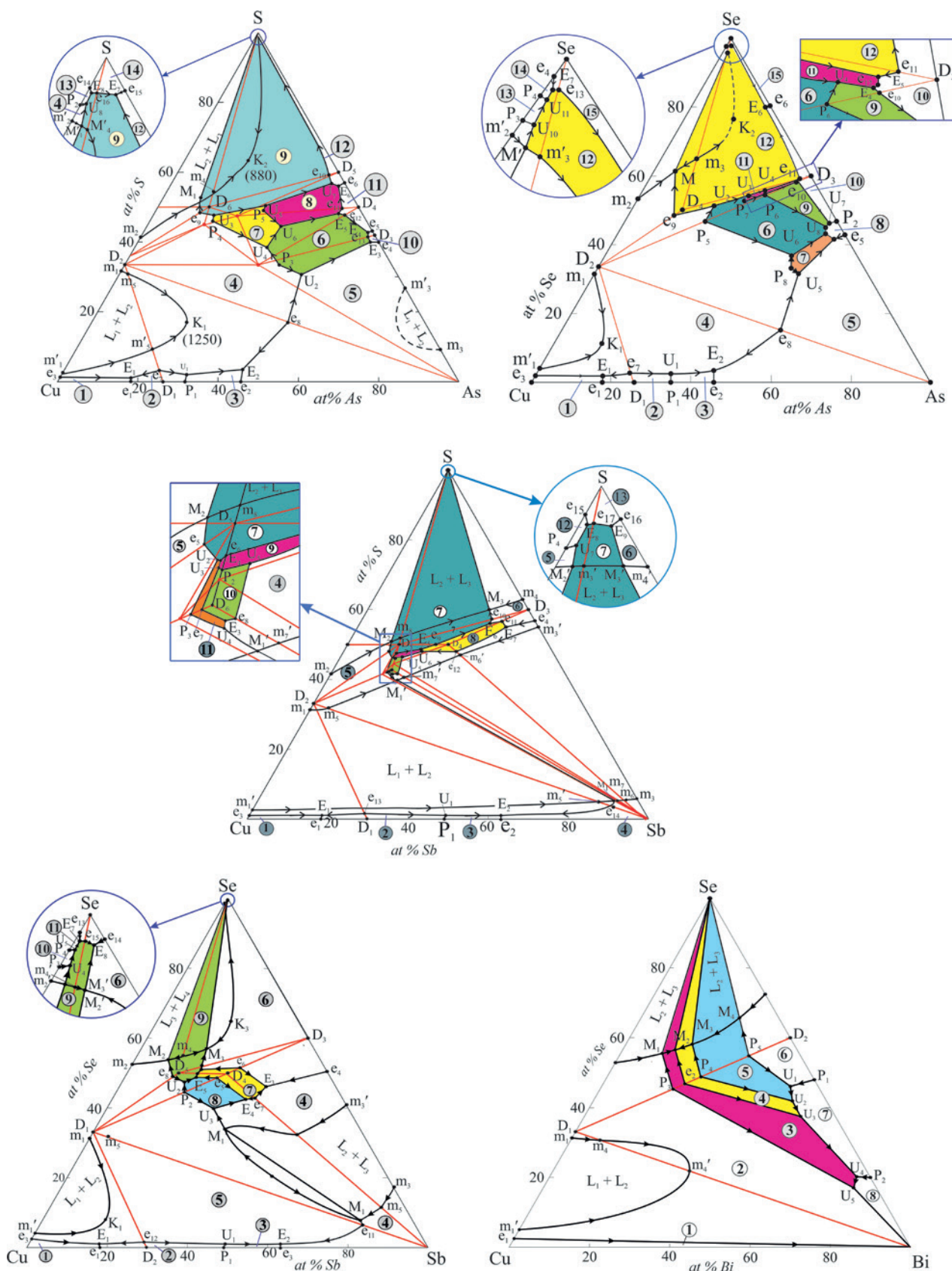


Рис. 4.4. Проекция поверхностей ликвидуса некоторых систем Cu-B<sup>v</sup>-X. Окрашенные поля – области первичной кристаллизации тройных соединений



тройные соединения  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  и  $\text{CuSbS}_2$ . По данным же [259] на нем существует только соединение  $\text{CuSbS}_2$  с конгруэнтным плавлением при 825 К. Детальное повторное исследование [260] показало, что вблизи  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  происходит сложное взаимодействие, связанное с распадом этого соединения ниже 400 К и образованием трех различных фаз.

В недавно опубликованной работе [257] система  $\text{Cu-S-Sb}$  изучена методом CALPHAD и представлена новая версия  $T$ - $x$  диаграммы разреза  $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ , значительно отличающаяся от предыдущих работ.

Полная  $T$ - $x$ - $u$  диаграмма, включающая различные политепические сечения и изотермическое сечение при 300 К (рис. 4.3), а также проекцию поверхности ликвидуса (рис. 4.4), представлена в работах [261, 262]. Согласно [261], при комнатной температуре в системе существуют тройные соединения  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  и  $\text{CuSbS}_2$  (рис. 4.3).

По данным [262] поверхность ликвидуса этой системы состоит из 13 полей первичной кристаллизации фаз. Поля кристаллизации  $\text{CuS}$  и  $\text{S}$  вырождены у серного угла концентрационного треугольника. Эта часть фазовой диаграммы схематически показана в увеличенном виде. Характерная особенность системы  $\text{Cu-Sb-S}$  состоит в том, что она имеет две широкие области раслаивания. Эти области имеют вид широких непрерывных полос между областями раслаивания граничных бинарных систем  $\text{Cu-S}$  и  $\text{Sb-S}$  и занимают ~ 90 % общей площади концентрационного треугольника. Некоторые кривые моновариантных равновесий пересекают области раслаивания и трансформируются в четырехфазные монотектические равновесия (сопряженные точки  $M_1 - M'_1$ ,  $M_2 - M'_2$  и  $M_3 - M'_3$  на рис. 4.4).

Следует отметить сложный характер фазовых равновесий в узкой области составов, выделенной прямоугольником и представленной в увеличенном виде. В [262] приведены данные по координатам невариантных равновесий на  $T$ - $x$ - $u$  диаграмме системы и проведен подробный сравнительный анализ с данными предыдущих работ. По данным этой работы, разрез  $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$  (рис. 4.2) частично квазибинарный. В области составов  $\geq 50$  мол. %  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  результаты совпадают с данными работ [258–260], согласно которым эта часть системы квазибинарна и относится к эвтектическому типу. Квазибинарным является также участок  $\leq 25$  мол. %  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Эта часть фазовой диаграммы характеризуется

образованием соединений  $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  и  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ . Однако в промежуточном интервале составов (25–50 мол. %  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) разрез  $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$  не является квазибинарным. Представленные в [262] данные рентгеновского анализа убедительно демонстрируют наличие коннодной связи между фазой тетраэдрита –  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , которая по составу находится вне этого разреза, с элементарной сурьмой. Это приводит к образованию в указанном интервале составов трехфазных областей  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 + \text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} + \text{Sb}$  и  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13} + \text{CuSbS}_2 + \text{Sb}$ .

**Система Cu-Sb-Se.** Квазибинарный разрез  $\text{Cu}_2\text{Se-Sb}_2\text{Se}_3$  изучен в работах [91, 259, 268–270]. По данным [259], в системе образуется одно соединение состава  $\text{CuSbSe}_2$ . В [256] фазовая диаграмма уточнена вблизи этого соединения. На фазовой диаграмме, представленной в [91], нашли отражение тройные соединения  $\text{CuSbSe}_2$  и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ . В недавно опубликованной работе [270] кроме этих соединений обнаружено соединение состава  $\text{CuSb}_3\text{Se}_5$ , которое существует в узком интервале температур 720–800 К (рис. 4.2).

На рис. 4.3 представлена диаграмма твердофазных равновесий при 300 К, а на рис. 4.4 – проекция поверхности ликвидуса, на которых отражены три тройных соединения:  $\text{CuSbSe}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$  и  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ . В недавно опубликованной работе [271] система  $\text{Cu-Sb-Se}$  смоделирована методом CALPHAD и представлена проекция поверхности ликвидуса.

**Система Cu-Sb-Te.** Согласно [91], в этой системе тройные соединения не образуются. Соединение состава  $\text{CuSbTe}_2$ , указанное в некоторых ранних работах, в дальнейшем не нашло подтверждения.

#### 4.3. Фазовые равновесия в системах Cu-Bi-X

**Система Cu-Bi-S.** Фазовые равновесия в этой системе изучены в многочисленных работах в течение свыше 100 лет. Результаты этих работ обобщены в [91, 256]. Показано, что их результаты сильно отличаются друг от друга. На рис. 4.2 представлена  $T$ - $x$  диаграмма, построенная нами по данным [275]. Согласно этой диаграмме в системе образуются сульфиды с составами:  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$ ,  $\text{CuBiS}_2$  и  $\text{CuBi}_3\text{S}_5$ . Все они плавятся с разложением по перитектической реакции. Квазибинарным является также разрез  $\text{Cu}_2\text{S-Bi}$ , характеризующийся наличием монотектического и вырожденного эвтектического равновесий [276]. Согласно диаграмме твердофазных равновесий [91], при комнатной температуре существуют три сульфиды меди-висмута:  $\text{CuBi}_3\text{S}_5$ ,  $\text{CuBiS}_2$  и  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  (рис. 4.3).



**Система Cu-Bi-Se.** По данным [276] разрез  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Bi}$  квазибинарный и образует диаграмму состояния с монотектическим и вырожденным у  $\text{Bi}$  эвтектическим равновесиями.

В работе [277] представлена первая версия  $T$ - $x$  диаграммы квазибинарного разреза  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Показано, что она относится к эвтектическому типу с ограниченной взаимной растворимостью компонентов. В области твердых растворов на основе  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при составе 25 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$ ) происходит упорядочение. Согласно [277] фаза состава  $\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$  кристаллизуется в кубической сингонии (сверхструктура – к типу  $\text{CaF}_2$ ). По данным же [100] соединение  $\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$  имеет моноклинную структуру.

В литературе также имеются сведения о синтезе и кристаллической структуре тройных соединений  $\text{CuBiSe}_2$  и  $\text{CuBi}_3\text{Se}_5$  (табл. 4.1). Первое соединение кристаллизуется в кубической решетке, а второе имеет триклинную структуру.

В работе [279] обобщены результаты всех имеющихся работ по фазовым равновесиям в системе  $\text{Cu}-\text{Bi}-\text{Se}$  и представлена полная картина фазовых равновесий, включающая ряд политермических сечений, изотермическое сечение при комнатной температуре (рис. 4.3) и проекцию поверхности ликвидуса (рис. 4.4). В этой системе, как и в серосодержащей, образуются три тройных соединения  $\text{CuBi}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuBiSe}_2$  и  $\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$ , плавящиеся инконгруэнтно (рис. 4.2). В работе также представлен новый вариант фазовой диаграммы квазибинарного разреза  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Подтверждено образование в ней трех вышеуказанных тройных соединений, плавящихся по перитектической реакции при 900 К ( $\text{CuBi}_3\text{Se}_5$ ), 835 К ( $\text{CuBiSe}_2$ ) и 850 К ( $\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$ ). Также установлено, что соединение  $\text{Cu}_3\text{BiSe}_5$  находится вне области гомогенности  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , которая имеет максимальную протяженность ~17 мол. %  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  при 850 К.

**Система Cu-Bi-Te.** Согласно имеющимся данным [91], в этой системе тройные соединения не образуются.

#### 4.4. Термодинамические свойства халькогенидов меди с $p^3$ -элементами

Стандартные интегральные термодинамические функции сульфидов и селенидов меди-мышьяка определены измерением ЭДС концентрационных цепей типа (2.2) с твердым электролитом [245, 246] (табл. 4.2). Эти комплексы данных для соединений  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ,  $\text{Cu}_6\text{As}_4\text{S}_9$  и  $\text{CuAsS}$  значительно (до 20 %) ниже, приведенных в [280], и более близки к данным [283, 284].

К сожалению, термодинамические данные [280–284] приведены без погрешностей, что затрудняет оценку степени их достоверности. Мы полагаем, что данные работы [280] являются сильно завышенными.

В табл. 4.2 также приведены данные по стандартным интегральным термодинамическим функциям халькогенидов меди-сурьмы и меди-висмута. Практически для всех этих соединений получены полные взаимосогласованные комплексы термодинамических величин с использованием метода ЭДС с  $\text{Cu}^+$  проводящим электролитом. Термодинамические функции  $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$  и  $\text{CuSbS}_2$  определенные методом ЭДС [261, 285] за исключением  $D_f G^0(298 \text{ K})$  для последнего соединения, находятся в хорошем соответствии с калориметрическими данными [263, 286].

Таким образом, для тройных систем  $\text{Cu}-\text{BV}-\text{S}(\text{Se})$  имеются взаимосогласованные комплексы данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам, причем для пяти систем построены полные  $T$ - $x$ - $u$  диаграммы, определены поля первичной кристаллизации тройных фаз.

## 5. Заключение

Таким образом, выше представленные результаты многочисленных работ показывают достижение заметных успехов в разработке экологически безопасных и доступных функциональных материалов на основе халькогенидов меди с  $p^1$ - $p^3$ -элементами. Анализ показывает, что улучшение и оптимизация функциональных свойств этих материалов в значительной степени связана с целенаправленными исследованиями по вариации их состава и структуры.

В данном обзоре обобщены работы по изучению фазовых равновесий в тройных системах  $\text{Cu}-\text{Tl}(\text{B}^{\text{IV}}, \text{B}^{\text{V}})-\text{X}$  ( $\text{B}^{\text{IV}}-\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{B}^{\text{V}}-\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $\text{X}-\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и по некоторым концентрационным плоскостям и разрезам четверных систем, образующих твердые растворы различных типов замещения на основе тройных соединений вышеуказанных систем. Изученные фазовые диаграммы, несмотря на то, что они охватывают лишь малую часть подобных систем, содержат ценную информацию, открывающую широкие возможности для научно обоснованной манипуляции состава и структуры, включая концепцию энтропийной инженерии. Здесь нами приведены также данные по фундаментальным термодинамическим свойствам тройных соединений

**Таблица 4.2.** Стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тройных фаз систем Cu-B<sup>V</sup>-S(Se)

Соединение	$-\Delta_f G^0$ (298 К)	$-\Delta_f H^0$ (298 К)	$S_{298}^0$ Дж/(моль·К)	Источник
	кДж·моль <sup>-1</sup>			
Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	179.2±0.6	172.2±2.6	278±8	[245, 246]
	211.6	215.7	276.6	[283]
	230.4	224.0	285.0	[281]
		179.0	256.4	[282]
			277.2	[284]
Cu <sub>6</sub> As <sub>4</sub> S <sub>9</sub>	445.3±1.6	434.6±7.5	668±22	[245, 246]
	517.8	505.1	673.0	[280]
Cu <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	701.8±2.5	673.7±10.7	1050±13	[245, 246]
CuAsS	69.5±0.3	64.1±1.7	109±5	[245, 246]
	76.2	76.5	100.0	[280]
Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>4</sub>	147.3±0.5	146.3±1.5	307±13	[253]
Cu <sub>7</sub> As <sub>6</sub> Se <sub>9</sub>	441.8±2.3	446.1±11.7	970±27	[284]
CuAsSe <sub>2</sub>	66.6±0.4	67.3±2.0	150.9±6.2	[255]
	99.5±4.8	97.9±5.1	158±5	[285]
Cu <sub>3</sub> AsSe <sub>3</sub>	141.8±0.5	140.0±2.0	258.5±5.6	[285]
CuAsSe	55.1±0.3	55.6±2.0	109.5±4.7	[285]
Cu <sub>3</sub> SbS <sub>4</sub>	254.7 ± 2.3	247.8 ± 2.3	295.6 ± 7.0	[261]
	128.5 ± 2.2	126.9 ± 2.4	147.5 ± 3.8	[261]
	*132.7±4.2	130.8±4.4	-	[263]
CuSbS <sub>2</sub>	130.6±6.0	131.7±5.2	-	[286]
	958.7 ± 9.6	929.7 ± 11.2	1092.0 ± 29.0	[261]
Cu <sub>12</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	226.4 ± 2.3	219.0 ± 2.6	265.5 ± 7.2	[261]
	*221.6±6.0	215.0±6.2	-	[286]
Cu <sub>14</sub> Sb <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	971.7 ± 9.8	984.8 ± 11.9	1018.0 ± 33.0	[261]
Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>4</sub>	191.6±2.5	178.6±5.4	358.18	[285]
	101.4±1.8	98.5±2.2	173±8	[285]
CuSbSe <sub>2</sub>	77.3±1.3	104.8±1.7	-	[286]
	175.6±2.5	164.0±5.3	311±15	[286]
Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub>	175.6±2.5	164.0±5.3	311±15	[286]
CuBiS <sub>2</sub>	138.6±4.0	138.2±2.9	156±12	[50]
Cu <sub>3</sub> BiS <sub>3</sub>	213.0±4.4	209.9±5.2	264±21	[50]
CuBi <sub>3</sub> S <sub>5</sub>	248.7±1.9	248.6±5.8	421.9±7.8	[50]
CuBiSe <sub>2</sub>	107.6±0.8	105.9±2.51	189.8±2.4	[279]
Cu <sub>3</sub> BiSe <sub>3</sub>	162.5±1.2	155.9±5.7	315.0±8.5	[279]
Cu <sub>9</sub> BiSe <sub>6</sub>	324.8±3.5	313.1±18.6	659±28	[279]

**Примечание:** – наш расчет из калориметрических данных [286]

рассматриваемых систем. Большинство из них получены с использованием метода ЭДС, что позволило обеспечить не только согласованность значений функций  $\Delta_f G^0$ ,  $\Delta_f H^0$  и  $S^0$  между собой, но и их взаимосогласованность с фазовыми диаграммами.

В то же время необходимо отметить, что в работах по изучению физических свойств сложных халькогенидов меди при выборе составов

образцов и условий синтеза фазовые диаграммы и термодинамические данные используются не в полной мере. Считаем важным устранение этого пробела дальнейшего развитие исследований по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам подобных и более сложных систем. Это позволило бы получить термодинамически стабильные в широких интервалах составов и температур сложные халькогениды на ос-

нове меди, включая высокоэнтропийные фазы с высокими прикладными характеристиками.

### Заявленный вклад авторов

Бабанлы М. Б. – идея, написание статьи, научное редактирование текста; Машадиева Л. Ф., Имамалиева С. З. и Бабанлы Д. М. – поиск и анализ литературных данных, участие в написании статьи, составление рисунков и таблиц; Таггиев Д. Б. и Юсубов Ю. А. – участие в обработке литературных данных и редактировании статьи

### 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

- Новоселова А. В., Лазарев В. Б. *Физико-химические свойства полупроводниковых материалов*. М.: Наука; 1979. 340 с.
- Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Порецкая Л. В., Шелимова Л. Е., Скуднова Е. В. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. М.: Наука; 1968.
- Физика и химия соединений  $A^mB^VI$*  / Пер. с англ. под ред. С. А. Медведева. М.: Мир; 1970. 624 с.
- Лазарев В. Б., Беруль С. И., Салов А. В. *Тройные полупроводниковые соединения в системах  $A^I-B^V-C^VI$* . М.: Наука; 1982. 150 с.
- Ahluwalia G. K. (ed.). *Applications of chalcogenides: S, Se, and Te*. Springer, 2016. 461p.
- Woodrow P. *Chalcogenides: advances in research and applications*. New York: Nova Science Publishers, 2018. 111 p.
- Scheer R., Schock H. W. *Chalcogenide photovoltaics: physics, technologies, and thin film devices*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. 384 p.
- Alonso-Vante N. *Chalcogenide materials for energy conversion: pathways to oxygen and hydrogen reactions*. New York: Springer; 2018. 234 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-89612-0>
- Khan M. M. *Chalcogenide-based nanomaterials as photocatalysts*. Amsterdam: Elsevier, 2021. 376 p.
- Hasan M. Z., Kane C. L. *Colloquium: topological insulators*. *Reviews of Modern Physics*. 2010;82: 3045–3067. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.3045>
- Hagmann A. J. Chalcogenide topological insulators. In: *Chalcogenide from 3D to 2D and beyond*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2020. p. 305–337. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102687-8.00015-4>
- Flammini R., Colonna S., Hogan C., ... Ronci F. Evidence of  $\beta$ -antimonene at the  $Sb/Bi_2Se_3$  interface. *Nanotechnology*. 2018;29(6): 065704. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaa2c4>
- Tian W., Yu W., Shi J., Wang Y. The property, preparation and application of topological insulators: a review. *Material*. 2017;10(7): 814. <https://doi.org/10.3390/ma10070814>
- 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>
- Pacile D., Ereemeev S. V., Caputo M., ... Papagno M. Deep insight into the electronic structure of ternary topological insulators: A comparative study of  $PbBi_4Te_7$  and  $PbBi_6Te_{10}$ . *Physica Status Solidi (RRL)*. 2018;12(12): 1800341–8. <https://doi.org/10.1002/pssr.201800341>
- Nurmamat M., Okamoto K., Zhu S., ... Kimura A. Topologically non-trivial phase-change compound  $GeSb_2Te_4$ . *ACS Nano*. 2020;14(7): 9059–9065. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c04145>
- Shvets I. A., Klimovskikh I. I., Aliev Z. S., ... Chulkov E.V. Impact of stoichiometry and disorder on the electronic structure of the  $PbBi_2Te_{4-x}Se_x$  topological insulator. *Physical Review B*. 2017;96: 235124–235127. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.235124>
- Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H. ... Chulkov E. V. Prediction and observation of an anti-ferromagnetic topological insulator. *Nature*. 2019;576: 416–422. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1840-9>
- Jahangirli Z. A., Alizade E. H., Aliev Z. S., ... Chulkov E. V. Electronic structure and dielectric function of Mn-Bi-Te layered compounds. *Journal of Vacuum Science and Technology B*. 2019;37: 062910. <https://doi.org/10.1116/1.5122702>
- Ereemeev S. V., Rusinov I. P., Koroteev Yu. M., ... Chulkov E. V. Topological magnetic materials of the  $(MnSb_2Te_4) \cdot (Sb_2Te_3)_n$  van der Waals compounds family. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2021;12(17): 4268–4277. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c00875>
- Garnica M., Otrokov M. M., Casado Aguilar P., ... Miranda R. Native point defects and their implications for the Dirac point gap at  $MnBi_2Te_4(0001)$ . *npj Quantum Materials*. 2022;7: 7. <https://doi.org/10.1038/s41535-021-00414-6>
- Coughlan C., Ibanez M., Dobrozhan O., Singh A., Cabot A., Ryan K. M. Compound copper chalcogenide nanocrystals. *Chemical Reviews*. 2017;117(9): 5865–6109. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00376>
- Xing C., Lei Y., Liu M., Wu S., He W. Environment-friendly Cu-based thin film solar cells: materials, devices and charge carrier dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2021;23: 16469–16487. <https://doi.org/10.1039/D1CP02067F>
- Fu H. Environmentally friendly and earth-abundant colloidal chalcogenide nanocrystals for photovoltaic applications. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6: 414–445. <https://doi.org/10.1039/C7TC04952H>
- Kumar M., Meena B., Subramanyam P., Suryakala D., Subrahmanyam C. Emerging copper-based semiconducting materials for photocathodic applications in solar driven water splitting. *Catalysts*. 2022;12(10): 1198. <https://doi.org/10.3390/catal12101198>
- Akhil S., Balakrishna R. G.  $CuBiSe_2$  quantum dots as ecofriendly photosensitizers for solar cells. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering Journal*. 2022;10(39): 13176–13184. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04333>



27. Deng T., Wei T. R., Song Q., ... Chen L. Thermoelectric properties of  $n$ -type  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ -based compounds. *RSC Advances*. 2019;9: 7826. <https://doi.org/10.1039/c9ra00077a>
28. Choudhury A., Mohapatra S., Asl H. Y., ... Petricek V. New insights into the structure, chemistry, and properties of  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 2017;253: 192–201. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.033>
29. Ivanchenko M., Jing H. Smart design of noble metal–copper chalcogenide dual plasmonic heteronanoarchitectures for emerging applications: progress and prospects. *Chemistry of Materials*. 2023;35(12): 4598–4620. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c00346>
30. Zhou N., Zhao H., Li X., ... Tong X. Activating earth-abundant element-based colloidal copper chalcogenide quantum dots for photodetector and optoelectronic synapse applications. *ACS Materials Letters*. 2023;5(4): 1209–1218. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.3c00035>
31. Polevik A. O., Sobolev A. V., Glazkova I. S., ... Shevelkov A. V. Interplay between Fe(II) and Fe(III) and its impact on thermoelectric properties of iron-substituted colusites  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ . *Compounds*. 2023;3: 348–364. <https://doi.org/10.3390/compounds3020027>
32. Polevik A. O., Efimova A. S., Sobolev A. V., ... Shevelkov A. V. Atomic distribution, electron transfer, and charge compensation in artificial iron-bearing colusites  $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_{2-x}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2024;976: 173280. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173280>
33. Nasonova D. I., Sobolev A. V., Presniakov I. A., Presniakov I. A., Andreeva K. D., Shevelkov A. V. Position and oxidation state of tin in Sn-bearing tetrahedrites  $\text{Cu}_{12-x}\text{Sn}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;778: 774–778. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.168>
34. Reddy V. R. M., Pallavolu M. R., Guddeti P. R., ... Park C. Review on  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ , and  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$  thin films and their photovoltaic performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2019;76: 39–74. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.035>
35. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Materials Today*. 2021;48: 198–213. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007>
36. Nilges T., Pfitzner A. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: structure – property relations of high temperature ion conductors. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 2005; 220(2-3): 281–294. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.2.281.59142>
37. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Imamaliyeva S. Z., Babanly D. M., Alverdiyev I. J. Phase diagrams in the development of the argyrodite family compounds and solid solutions based on them. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45: 228–255. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01088-w>
38. Wu X., Liu K., Wang R., Yang G., Lin J., Liu X. Multifunctional  $\text{CuBiS}_2$  nanoparticles for computed tomography guided photothermal therapy in preventing arterial restenosis after endovascular treatment. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020; 8: 585631. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.585631>
39. Askari N., Askari M. B. Apoptosis-inducing and image-guided photothermal properties of smart nano  $\text{CuBiS}_2$ . *Materials Research Express*. 2019;6: 065404. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0c3e>
40. Zhou M., Tian M., Li C. Copper-based nanomaterials for cancer imaging and therapy. *Bioconjugate Chemistry*. 2016;27(5): 1188–99. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.6b00156>
41. Mindat.org: *Open database of minerals, rocks, meteorites and the localities they come from*. Available at: <http://www.mindat.org>
42. Filippou D., Germain P., Grammatikopoulos T. Recovery of metal values from copper–arsenic minerals and other related resources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2007;28: 247–298. <https://doi.org/10.1080/08827500601013009>
43. Афиногенов Ю. П., Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Зломанов В. П. *Физико-химический анализ многокомпонентных систем*. М.: МФТИБ; 2006. 332 с.
44. Лазарев В. Б., Шевченко В. И., Маренкин С. Ф. Некоторые проблемы физико-химии и материаловедения новых полупроводников. В кн.: *Физические методы исследования неорганических материалов*. М.: Наука; 1981. с. 19–34.
45. West D. R. F. *Ternary phase diagrams in materials science*. Boca Raton: CRC Press; 2013. 3rd edition. p. 240. <https://doi.org/10.1201/9781003077213>
46. Saka H. *Introduction to phase diagrams in materials science and engineering*. London: World Scientific Publishing Company; 2020. pp.188. <https://doi.org/10.1142/11368>
47. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Taghiyev D.B., Yusibov Y.A. Some issues of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenide systems by the EMF method. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(13): 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
48. Имамалиева С. З. Фазовые диаграммы в разработке теллуридов таллия - РЗЭ со структурой  $\text{Tl}_5\text{Te}_3$  и многокомпонентных фаз на их основе. *Обзор. Конденсированные среды и межфазные границы*. 2018. 20(3), 332–347. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/570>
49. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Imamaliyeva S. Z., Tagiev D. B., Babanly D. M., Yusibov Yu. A. Thermodynamic properties of complex copper chalcogenides. *Review. Chemical Problems*. 2024;3: 243–280. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2024-3-243-280>
50. Babanly M. B., Yusibov Yu. A., Babanly N. B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary copper and silver chalcogenides. In: *Electromotive force and measurement in several systems*. S. Kara (ed.). Intechweb.Org. 2011. p. 57–78. <https://doi.org/10.5772/28934>
51. Бабанлы М. Б., Юсубов Ю. А. *Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем*. Баку: ЭЛМ; 2011. 306 с.
52. Бабанлы М. Б., Азизулла А. Кулиев А. А. Термодинамические свойства промежуточных фаз в системах  $\text{Tl-Sb (Bi)-Te}$ . *Журнал физической химии*. 1985;59(3): 676–678.
53. Бабанлы М. Б., Гасанов Р. Ф., Юсубов Ю. А. Термодинамические свойства и твердо-фазные равновесия в системе  $\text{Tl-Ga-Te}$ . *Неорганические материалы*. 1991;27(7): 1402–1406.



54. Бабанлы М. Б., Кулиев А. А., Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы Ag-Tl-Te. *Журнал неорганической химии*. 1982;27(6): 1538.
55. Бабанлы М. Б., Мурадова Г. В., Ильяслы Т. М., Бабанлы Д. М. Твердофазные равновесия и термодинамические свойства системы  $Tl_2Se-As_2Se_3-Se$ . *Журнал неорганической химии*. 2012;57(2): 315–318. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17313410>
56. Алиев З. С., Бабанлы М. Б. Твердофазовые равновесия в системе Bi-Te-I и термодинамические свойства теллуридов висмута. *Неорганические материалы*. 2008; 44(10): 1203–1207. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11532719>
57. Jafarov Y. I., Ismaylova S. A., Aliev Z. S., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Experimental study of the phase diagram and thermodynamic properties of the Tl-Sb-S system. *CALPHAD*. 2016;55: 231–237. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2016.09.007>
58. Бабанлы Д. М., Алиев З. С., Джафарли Ф. Я., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе Tl-TlCl-Te и термодинамические свойства соединения  $Tl_2Te_2Cl$ . *Журнал неорганической химии*. 2011;56(3): 483–489. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15609054>
59. Seidzade A. E., Orujlu E. N., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Babanly M. B. Solid-phase equilibria in the SnTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te system and the thermodynamic properties of the tin-antimony tellurides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022;67(5): 683–690. <https://doi.org/10.1134/S003602362205014X>
60. Aliev Z. S., Zúñiga F. J., Koroteev Y. M., ... Chulkov E. V. Insight on a novel layered semiconductors: CuTlS and CuTlSe. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016;242: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.036>
61. Vijayan K., Thirumalaisamy L., Vijayachamundeeswari S. P., Sivaperuman K., Ahsan N., Okada Y. A novel approach for designing a sub-bandgap in CuGa(S,Te)<sub>2</sub> thin films assisted with numerical simulation of solar cell devices for photovoltaic application. *ACS Omega*. 2023;8(25): 22414–22427. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c08196>
62. Vijayan K., Vijayachamundeeswari S. P. Scrutinizing the effect of substrate temperature and enhancing the multifunctional attributes of spray deposited copper gallium sulfide (CuGaS<sub>2</sub>) thin films. *Phase Transitions*. 2023;96(8): 607–619. <https://doi.org/10.1080/01411594.2023.2238110>
63. Maeda T., Nakanishi R., Yanagita M., Wada T. Control of electronic structure in Cu(In, Ga)(S, Se)<sub>2</sub> for high-efficiency solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2020;59: SGGF12. <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab69e0>
64. Shukla S., Sood M., Adeleye D., ... Siebentritt S. Over 15% efficient wide-band-gap Cu(In,Ga)S<sub>2</sub> solar cell: suppressing bulk and interface recombination through composition engineering. *Joule*. 2021;5(7): 1816–1831. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.05.004>
65. Yang Y., Xiong X., Han J. Modification of surface and interface of copper indium gallium selenide thin films with sulfurization. *Emerging Materials Research*. 2022;11(3): 325–330. <https://doi.org/10.1680/jemmr.21.00171>
66. Stanbery B. J., Abou-Ras D., Yamada A., Mansfield L. CIGS photovoltaics: reviewing an evolving paradigm. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2021;55(17): 173001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac4363>
67. Li W., Song Q., Zhao C., ... Yang C. Toward high-efficiency Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> solar cells by a simultaneous selenization and sulfurization rapid thermal process. *ACS Applied Energy Materials Journal*. 2021;4(12): 14546–14553. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c03198>
68. Khavari F., Keller J., Larsen J. K., Sopiha K. V., Törndahl T., Edoff M. Comparison of sulfur incorporation into CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub> thin-film solar absorbers. *Physica Status Solidi A*. 2020;217(22). <https://doi.org/10.1002/pssa.202000415>
69. Wang Y., Yang Y., Wang L., ... Guo Z. Design, photoelectric properties and electron transition mechanism of Cr doped p-CuGaS<sub>2</sub> compound based on intermediate band effect. *Materials Today Physics*. 2021;21: 100545. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100545>
70. Fan F. J., Liang Wu L., Yu S.-H. Energetic I-III-VI<sub>2</sub> and I<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub> nanocrystals: synthesis, photovoltaic and thermoelectric applications. *Energy Environmental Science*. 2014;7: 190–208. <https://doi.org/10.1039/C3EE41437J>
71. Torimoto T., Kameyama T., Uematsu T., Kuwabata S. Controlling optical properties and electronic energy structure of I-III-VI semiconductor quantum dots for improving their photofunctions. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2023;54: 100569. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100569>
72. Gullu H. H., Isik M., Gasanly N. M. Structural and optical properties of thermally evaporated Cu-Ga-S (CGS) thin films. *Physica B: Condensed Matter*. 2018;547: 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.08.015>
73. Soni A., Gupta V., Arora C. M., Dashora A., Ahuja B. L. Electronic structure and optical properties of CuGaS<sub>2</sub> and CuInS<sub>2</sub> solar cell materials. *Solar Energy*. 2010;84(8): 1481–1489. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.05.010>
74. Candeias M. B., Fernandes T. V., Falcão B. P., ... Leitão J. P. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cells for space applications: proton irradiation and annealing recovery. *Journal of Materials Science*. 2023;58: 16385–16401. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-09033-x>
75. Plata J. J., Posligua V., Márquez A. M., Sanz J. F., Grau-Crespo R. Charting the lattice thermal conductivities of I-III-VI<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors. *Chemistry of Materials Journal*. 2022;34(6): 2833–2841. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00336>
76. Djelid K., Seddik T., Merabiha O., ... Bin Omran S. Effects of alloying chalcopyrite CuTlSe<sub>2</sub> with Na on the electronic structure and thermoelectric coefficients: DFT investigation. *The European Physical Journal Plus*. 2022;137: 1347. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-022-03577-8>
77. Gudelli V. K., Kanchana V., Vaitheeswaran G., Svane A., Christensen N. E. Thermoelectric properties of chalcopyrite type CuGaTe<sub>2</sub> and chalcostibite CuSbS<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*. 2013;114: 1223707-8. <https://doi.org/10.1063/1.4842095>
78. Plirdpring T., Kurosaki K., Kosuga A., ... Yamanaka S. Chalcopyrite CuGaTe<sub>2</sub>: a high-efficiency bulk thermoelectric material. *Advanced Materials*. 2012;24(127): 3622–3626. <https://doi.org/10.1002/adma.201200732>
79. Kurosaki K., Goto K., Kosuga A., Yamanaka S. Thermoelectric and thermophysical characteristics of Cu<sub>2</sub>Te-Tl<sub>2</sub>Te pseudo binary system. *Materials Transactions*. 2006;47(6): 1432–1435. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.1432>

80. Matsumoto H., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Thermoelectric properties of  $\text{TlCu}_3\text{Te}_3$  and  $\text{TlCu}_2\text{Te}_2$ . *Journal of Electronic Materials*. 2009;38: 1350–1353. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0664-z>
81. Jiang C., Tozawa M., Akiyoshi K.,... Torimoto T. Development of Cu–In–Ga–S quantum dots with a narrow emission peak for red electroluminescence. *The Journal of Chemical Physics*. 2023;158: 164708. <https://doi.org/10.1063/5.0144271>
82. Kim Y.-K., Ahn S.-H., Chung K., Cho Y.-S., Choi C.-J. The photoluminescence of  $\text{CuInS}_2$  nanocrystals: Effect of non-stoichiometry and surface modification. *Journal of Materials Chemistry*. 2012;22: 1516–1520. <https://doi.org/10.1039/c1jm13170b>
83. Isik M., Gasanly N.M., Gasanova L. G., Mahammadov A. Z. Thermoluminescence study in  $\text{Cu}_3\text{Ga}_5\text{S}_9$  single crystals: application of heating rate and  $T_m - T_{\text{stop}}$  methods. *Journal of Luminescence*. 2018;199: 334–338. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.076>
84. Kim J.-H., Han H., Kim M. K., ... Lim J. A. Solution-processed near-infrared  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  photodetectors with enhanced chalcopyrite crystallization and bandgap grading structure via potassium incorporation. *Science Reports*. 2021;11: 7820. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87359-9>
85. Nakamura M., Yamaguchi K., Kimoto Y., Yasaki Y., Kato T., Sugimoto H. Cd-free  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$  thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2019;9(6): 1863–1867. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2019.2937218>
86. Clarke D., Breguel R. Analysis of thermodynamic properties of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin-film solar cells for viable space application. *PAM Review: Energy Science and Technology*. 2018;5: 131–149. <https://doi.org/10.5130/pamr.v5i0.1501>
87. Shevelkov A. V. Chemical aspects of the design of thermoelectric materials, *Russian Chemical Reviews*. 2008;77: 1–19. <https://doi.org/10.1070/rc2008v077n01abeh003746>
88. Berger R., Eriksson L. Crystal structure, refinement of monoclinic  $\text{TlCu}_3\text{Se}_5$ . *Journal of Less-Common Metals*. 1990;61: 101–108. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(90\)90318-e](https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90318-e)
89. Klepp K. O., Yvon K. Thallium dithiotricuprate (I). *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1980;36: 2389–2391. <https://doi.org/10.1107/s0567740880008795>
90. Norén L., Larsson K., Delaplane R. G., Berger R. Size or polarisability effects? A comparative study of  $\text{TlCu}_3\text{S}_4$  and  $\text{TlCu}_3\text{Se}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2001;314: 114–123. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01202-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01202-0)
91. Бабанлы М. Б., Юсиров Ю. А., Абишев В. Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ, 1993. 342 с.
92. Абишев В. Т., Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Фазовые равновесия в системе  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$ . *Известия высших учебных заведений. Серия. Химия и химическая технология*. 1978;21(5): 630–632.
93. Mammadov M. I., Alizade M. Z., Zamanov S. K., Aliyev O. M. Study of the phase diagram of the  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$  system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1978;14(8): 1527–1529.
94. Gardes B., Brun G., Raymond A., Tedenac J. C. Trois phases ternaire Cu–Tl–S. *Materials Research Bulletin*. 1979;14(7): 943–946. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90161-2](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90161-2)
95. Sobott E. Das system  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{S}$ . *Monatshefte Chemie*. 1994;115(12): 1397–1400. <https://doi.org/10.1007/BF00816337>
96. Babanly M. B., Un L. T., Kuliev A.A. System  $\text{Tl}_2\text{S}-\text{CuTlS}-\text{S}$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1985;30(4): 1047–1050.
97. Babanly M. B., Un L. T., Kuliev A. A. System  $\text{Tl}-\text{Tl}_2\text{S}-\text{CuTlS}-\text{Cu}$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1985;30(4): 1043–1046.
98. Babanly M. B., Un L. T., Kuliev A. A. System  $\text{Cu}-\text{Tl}-\text{S}$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1986;32(7): 1837–1844.
99. Abishov V. T., Babanly M. B., Kuliev A.A. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Tl}_2\text{Se}$  system. *Inorganic Materials*. 1979;15(11): 1926.
100. Ворошилов Ю. В., Евстигнеева Т. Л., Некрасов И. Я. Кристаллохимические таблицы тройных халькогенидов. М.: Наука, 1989. 225 с.
101. Babanly N. B. Thermodynamic properties of some ternary phases of the  $\text{Cu}-\text{Tl}-\text{Se}$  system. *Inorganic Materials*. 2011;47: 1306–1310. <https://doi.org/10.1134/S0020168511120016>
102. Бабанлы Н. Б. Фазовая диаграмма системы  $\text{Tl}-\text{Tl}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}$ . *Journal of Qafqaz University-Chemistry*. 2015;5(1): 43–50.
103. Ковалева И. С., Кранчевич К. С., Никольская Г. Ф. Разрез  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Tl}_2\text{Te}_3$  в системе  $\text{Cu}-\text{Tl}-\text{Te}$ . *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1971;7(5): 865–867.
104. Babanly N. B., Salimov Z. E., Akhmedov M. M., Babanly M. B. Thermodynamic study of the  $\text{Cu}-\text{Tl}-\text{Te}$  system by the EMF method with solid electrolyte  $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ . *Russian Journal of Electrochemistry*. 2012;48: 68–73. <https://doi.org/10.1134/S1023193512010041>
105. Klepp K. O. Darstellung und Kristallstruktur von  $\text{TlCu}_3\text{Te}_5$ : ein Tellurocuprat mit aufgefülltem  $\text{CuAl}_2$ -typ. *Journal of the Less-Common Metals*. 1987;127: 79–89. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(87\)90194-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90194-9)
106. Bradtmöller S., Böttcher P. Crystal structure of copper tetrathallium telluride  $\text{CuTl}_4\text{Te}_5$ . *Zeitschrift für Kristallographie*. 1994;209: 97. <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.1.97>
107. Babanly M. B., Salimov Z. E., Babanly N. B., Imamaliyeva S. Z. Thermodynamic properties of copper thallium tellurides. *Inorganic Materials*. 2011;47: 361–364. <https://doi.org/10.1134/S0020168511040030>
108. Babanly N. B., Aliev Z. S., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. A thermodynamic study of  $\text{Cu}-\text{Tl}-\text{S}$  system by EMF method with  $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$  solid electrolyte. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2010;46: 354–358. <https://doi.org/10.1134/S1023193510030146>
109. Бабанлы М. Б., Юсиров Я. А., Абышов В. Т. Метод электродвижущих сил в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: БГУ; 1992. 327 с.
110. Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценко И. Б. Электрохимические методы исследования термодинамики металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига»; 2003. 334 с.

111. Aliev Z. S., Musayeva S. S., Imamaliyeva S. Z., Babanlı M. B. Thermodynamic study of antimony chalcogenides by EMF method with an ionic liquid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018;133(2): 1115–1120. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6812-4>
112. Osadchii E. G., Korepanov Y. I., Zhdanov N. N. A multichannel electrochemical cell with glycerin-based liquid electrolyte. *Instruments and Experimental Techniques*. 2016;59: 302–304. <https://doi.org/10.1134/S0020441216010255>
113. Voronin M. V., Osadchii E. G. Determination of thermodynamic properties of silver selenide by the galvanic cell method with solid and liquid electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2011;47: 420–426. <https://doi.org/10.1134/S1023193511040203>
114. Orujlu E. N., Babanlı D. M., Alakbarova T. M., Orujov N. I., Babanlı M. B. Study of the solid-phase equilibria in the GeTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te system and thermodynamic properties of GeTe-rich germanium bismuth tellurides. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2024;196: 107323. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2024.107323>
115. Aliyev F. R., Orujlu E. N., Mashadiyeva L. F., Dashdiyeva G. B., Babanlı D. M. Solid – phase equilibria and thermodynamic properties of the Sb-Te-S system. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2024;25(1): 26–34. <https://doi.org/10.15330/pcss.25.1.26-34>
116. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P., ... Hupa L. Phase equilibria and thermodynamic properties of selected compounds in the Ag-Ga-Te-AgBr system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45: 447–458. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01095-x>
117. Moroz M., Tesfaye F., Demchenko P., ... Gladyshevskii R. Synthesis, thermodynamic properties, and structural characteristics of multicomponent compounds in the Ag-Ni-Sn-S System. *JOM*. 2023;75: 2016–2025. <https://doi.org/10.1007/s11837-023-05784-9>
118. Moroz M. V., Demchenko P. Y., Tesfaye F., Reshetnyak O. V. Thermodynamic properties of selected compounds of the Ag-In-Se system determined by the electromotive force method. *Physics and Chemistry of Solid State*. 2022;23(3): 575–581. <https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.575-581>
119. Babanlı N. B., Orujlu E. N., Imamaliyeva S. Z., Yusibov Y. A., Babanlı M. B. Thermodynamic investigation of silver-thallium tellurides by EMF method with solid electrolyte Ag<sub>4</sub>RbI<sub>3</sub>. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2019;128: 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.08.012>
120. Амирасланова А. Д., Мамедова А. Т., Имамалиева С. З., Алвердиев И. Д., Юсубов Ю. А., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> и твердых растворов Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6-x</sub>Se<sub>x</sub> методом ЭДС с твердым Ag<sup>+</sup>-проводящим электролитом. *Электрохимия*. 2023;59(12): 834–842. <https://doi.org/10.31857/S0424857023120034>
121. Бабанлы М. Б., Абишов В. Т., Кулиев А. А. Кристаллическая решетка соединений Cu(Ag)TlX и фазовые равновесия в системах Cu(Ag)TlS-Cu(Ag)TlSe. *Известия высших учебных заведений. Серия. Химия и химическая технология*. 1981;24(8): 931–934.
122. Бабанлы М. Б., Ли Тай Ун, Кулиев А. А. Фазовые равновесия в системах CuTlS(Se)-AgTlS(Se). *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1985;21(10): 1649–1652.
123. Ли Тай Ун, Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. Система AgTlS+CuTlSe+AgTlSe+CuTlS. *Журнал неорганической химии*. 1985;30(9): 2353–2355.
124. Бабанлы М. Б., Ли Тай Ун, Кулиев А. А. Изучение фазовых равновесий в системе CuTlS-CuTlSe-AgTlTe. *Известия высших учебных заведений. Серия. Химия и химическая технология*. 1986;29(2): 112–113.
125. Chalbaud L. M., Delgado G. D., Delgado J. M., Mora A. E., Sagredo V. Synthesis and single-crystal structural study of Cu<sub>2</sub>GeS<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*. 1997;32(10): 1371–1376. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(97\)00115-3](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(97)00115-3)
126. Li Y., Cao T., Liu G., ... Zhou M. Enhanced thermoelectric properties of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> by (Ag, In)-Co-doping. *Advanced Functional Materials*. 2016;26: 6025–6032. <https://doi.org/10.1002/adfm.201601486>
127. Ma R. L., Liu G., Li Y., ... Li L. Thermoelectric properties of S and Te-doped Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> prepared by combustion synthesis. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2018;1: 13–19. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1439609>
128. Prasad S., Rao A., Gahtori B., ... Kuo Y.-K. The low and high temperature thermoelectric properties of Sb doped Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*. 2016;83: 160–166. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.002>
129. Ding M., Bai C., Lang Y., ... Almutairi Z. Enhanced thermoelectric performance of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> by synergic effects via cobalt-doping. *Journal of Alloys and Compounds*. 2024;988: 174272. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.174272>
130. Ma R. L., Liu G., Li J., ... Li L. Effect of secondary phases on thermoelectric properties of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>. *Ceramics International*. 2017;43(9): 7002–7010. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.126>
131. Siyar M., Siyar M., Cho J. Y., ... Parker C. Thermoelectric properties of Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-SnS. *Journal of Composite Materials*. 2019;12(13): 2040–2043. <https://doi.org/10.3390/ma12132040>
132. Zhao D., Wang X., Wu D. Enhanced thermoelectric properties of graphene, Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> composites. *Crystals*. 2017;7: 71. <https://doi.org/10.3390/cryst7030071>
133. Yang J., Lu B., Song R., ... Qiao G. Realizing enhanced thermoelectric properties in Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub> via a synergistic effect of In and Ag dual-doping. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022;42(1): 169–174. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.009>
134. Yang J., Song R., Zhao L., ... Qiao G. Magnetic Ni doping induced high power factor of Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub>-based bulk materials. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021;41(6): 3473–3479. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.037>
135. Wang R., Li A., Huang T., ... Wang G. Enhanced thermoelectric performance in Cu<sub>2</sub>GeSe<sub>3</sub> via (Ag, Ga)-co-doping on cation sites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;769: 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.318>
136. Jacob S., Delatouche B., Péré D., Jacob A., Chmielowski R. Insights into the thermoelectric properties of the Cu<sub>2</sub>Ge(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>3</sub> solid solutions. *Materials Today*. 2017;4: 12349–12359. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.003>
137. Pejjai B., Reddy V. R. M., Gedi S., Park C. Review on earth-abundant and environmentally benign Cu-Sn-X



- (X = S, Se) nanoparticles by chemical synthesis for sustainable solar energy conversion. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018;60: 19–52. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.033>
138. Lokhande A. C., Chalapathy R. B. V., He M., Joo E. Development of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016;153: 4–107. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.003>
139. Chantana J., Chantana J., Uegaki H., Minemoto T. Influence of Na in  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  film on its physical properties and photovoltaic performances. *Thin Solid Films*. 2017;636: 431–437. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.06.044>
140. Chaudhari J. J., Joshi U. S. Fabrication of high quality  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin film solar cell with 1.12% power conversion efficiency obtain by low cost environment friendly sol-gel technique. *Materials Research Express*. 2018;5: 036203. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab20e>
141. De Wild J., Babbe F., Robert E. V. C. Silver-doped  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  absorber layers for solar cells application. *IEEE Journal of Photovoltaics*. 2018;8: 299–304. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2017.2764496>
142. Oliva F., Arqués L., Acebo L. Characterization of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  polymorphism and its impact on optoelectronic properties. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5: 23863–23871. <https://doi.org/10.1039/C7TA08705E>
143. Zaki M. Y., Sava F., Simandan I. D., ... Galca A. C.  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  phase formation from different metallic and binary chalcogenides stacks using magnetron sputtering. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2023;153: 107195. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107195>
144. Pallavolu M. R., Banerjee A. N., Minnam Reddy V. R., Joo S. W., Barai H. R., Park C. Status review on the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  (CTSe) thin films for photovoltaic applications. *Solar Energy*. 2020;208: 1001–1030. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.07.095>
145. Yang C., Luo Y., Xia Y., ... Cui J. Improved thermoelectric performance of *p*-type argyrodite  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  via the simultaneous engineering of the electronic and phonon transports. *ACS Applied Materials and Interfaces Journal*. 2022;14: 16330–16337. <https://doi.org/10.1021/acsaami.2c02625>
146. Zong P., Li Y., Negishi R., Li Z., Zhang C., Wan C. Thermoelectric performance of  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  with high electronic band degeneracy. *ACS Applied Electronic Materials Journal*. 2023;6(5): 2832–2838. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00423>
147. Schwarzmüller S., Souchay D., Günther D., ... Oeckler O. Argyrodite-type  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_{6-x}\text{Te}_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ): temperature-dependent crystal structure and thermoelectric properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2018;664: 1915–1922. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800453>
148. Fan Y., Wang G., Wang R., ... Zhou X.-Y. Enhanced thermoelectric properties of *p*-type argyrodites  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  through Cu vacancy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;822: 153665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153665>
149. Jiang B., Qiu P., Eikeland E., ... Chen L.  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ -based thermoelectric materials with an argyrodite structure. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017;5: 943–952. <https://doi.org/10.1039/C6TC05068A>
150. Brammertz G., Vermang B., ElAnzeery H., Sahayaraj S., Ranjbar S., Meuris M., Poortmans J. Fabrication and characterization of ternary  $\text{Cu}_8\text{SiS}_6$  and  $\text{Cu}_8\text{SiSe}_6$  thin film layers for optoelectronic applications. *Thin Solid Films*. 2016;616: 649–654. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.049>
151. Gao L., Lee M.-H., Zhang J. Metal-cation substitutions induced the enhancement of second harmonic generation in  $\text{A}_8\text{BS}_6$  (A = Cu, and Ag; B = Si, Ge, and Sn). *New Journal of Chemistry*. 2019;43: 3719–3724. <https://doi.org/10.1039/C8NJ06270F>
152. Cambi L., Monselise G. G. *Gazzetta Chimica Italiana*. 1936;66: 696–700. Цитируется по [153]
153. Venkatraman M., Blachnik R., Schlieper A. The phase diagrams of  $\text{M}_2\text{X-SiX}_2$  (M is Cu, Ag; X is S, Se). *Thermochimica Acta*. 1995;249: 13–20. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)90666-5](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)90666-5)
154. Olekseyuk I. D., Piskach L. V., Zhibankov O. Y., Parasyuk O. V., Kogut Y. M., Phase diagrams of the quasi-binary systems  $\text{Cu}_2\text{S-SiS}_2$  and  $\text{Cu}_2\text{SiS}_3\text{-PbS}$  and the crystal structure of the new quaternary compound  $\text{Cu}_2\text{PbSiS}_4$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;399(1-2): 149–154. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.086>
155. Bayramova U. R., Babanly K. N., Ahmadov E. I., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S-Cu}_8\text{SiS}_6\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$  system and thermodynamic functions of phase transitions of the  $\text{Cu}_8\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x\text{S}_6$  argyrodite phases. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2023;44: 509–519. <https://doi.org/10.1007/s11669-023-01054-y>
156. Shpak O., Kogut Y., Fedorchuk A., Piskach L., Parasyuk O. The  $\text{Cu}_2\text{Se-PbSe-SiSe}_2$  system and the crystal structure of  $\text{CuPb}_{1.5}\text{SiSe}_4$ . *Lesia Ukrainka Eastern European National University Scientific Bulletin. Series: Chemical Sciences*. 2014;21(298): 39–47.
157. Байрамова У. Р., Бабанлы К. Н., Машадиёва Л. Ф., Юсубов Ю. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{Se-Cu}_8\text{SiS}_6\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ . *Журнал неорганической химии*. 2023;68(11): 1614–1625. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600792>
158. Dogguy M., Rivet J., Flahaut J. Description du système ternaire Cu-Si-Te. *Journal of the Less Common Metals*. 1979;63(2): 129–145. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90238-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90238-8)
159. Chen X. A., Vada H., Sato A., Nozaki H. Synthesis, structure and electronic properties of  $\text{Cu}_2\text{SiQ}_3$  (Q = S, Se). *Journal of Alloys and Compounds*. 1999;290(1-2): 91–96. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00208-x](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00208-x)
160. Rivet J., Flahaut J., Laurelle P. Sur un groupe de composés ternaires à structure tétraédrique. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Académie des Sciences*. 1963;257: 161–164.
161. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. Etude du système  $\text{Cu}_2\text{S-GeS}_2$ , Surstructure du composé  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$ . Transition de phase de  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ . *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1973;3: 859–862.
162. Alverdiyev I. J. Refinement of the phase diagram of the  $\text{Cu}_2\text{S-GeS}_2$  system. *Chemical Problems*. 2019;3(17): 423–428. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2019-3-423-428>
163. Chang Y. A., Neumann J. P., Choudary U. V. *Phase diagrams and thermodynamic properties of ternary copper-sulfur-metal systems*. Washington: International Copper Research Association; 1979. 191 p.



164. Lychmanyuk O. S., Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Stępień-Damm J., Daszkiewicz M., Pietraszko A. Investigation of the  $\text{Ho}_2\text{X}_3\text{-Cu}_2\text{X-ZX}_2$  (X = S, Se; Z = Si, Ge) systems. *Polish Journal of Chemistry*. 2008;81(3): 353–367.
165. Carcaly C., Chezeau N., Rivet J., Flahaut J. Description of the system  $\text{GeSe}_2\text{-Cu}_2\text{Se}$ . *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1973;1(4): 1191–1195.
166. Rogacheva E. I., Melikhova N., Panasenko N. M. A Study of the system  $\text{Cu}_2\text{Se-GeSe}_2$ . *Inorganic Materials*. 1975;11(5): 719–722.
167. Piskach L. V., Parasyuk O. V., Romanyuk Ya. E. The phase equilibria in the quasi-binary  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3/\text{Se}_3\text{-CdS/Se}$  systems. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000;299(1-2): 227–231 [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00797-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00797-5)
168. Tomashik V. N. *Cu-Ge-Se (Copper-Germanium-Selenium)*. G. Effenberg, S. Ilyenko (eds.). Springer Materials – the Landolt-Börnstein database. 2006;11(1). p. 288–299.
169. Alverdiyev I. J. Refinement of the phase diagram of the  $\text{Cu}_2\text{Se-GeSe}$  system. *Chemical Problems*. 2019;17(3): 423–428. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2019-3-423-42>
170. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., Соколова И. Ф. Система  $\text{Cu-Ge-Te}$ . *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1973;9(1): 129–131.
171. Dogguy M., Carcaly C., J. Rivet, Flahaut J. Description du système ternaire  $\text{Cu-Ge-Te}$ . *Journal of the Less Common Metals*. 1977;51(2): 181–199. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90081-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90081-9)
172. Yusibov Yu. A., Abyshov V. T., Nabiyev B. A., Babanly M. B.  $\text{Cu-Cu}_2\text{Te-Cu}_2\text{Ge}$  system. *Inorganic Materials*. 1991;27(11): 2282–2284.
173. Olekseyuk I. D., Piskach L. V., Susa L. V. The  $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3\text{-CdTe}$  system and the structure of compound  $\text{Cu}_2\text{CdGeTe}_4$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 1996;41: 1356–1358.
174. Khanafer W., Rivet J., Flahaut J. Etude du ternaire  $\text{Cu-Sn-S}$ . Diagrammes d'équilibre des systèmes  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S-Sn}_2\text{S}_3$  et  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2$ . Etude cristallographique des composés  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$ , et  $\text{Cu}_4\text{Sn}_3\text{S}_8$ . *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1974;12: 267–276. (In French)
175. Moh G. H. Tin-containing mineral systems. Part II: Phase relations and mineral assemblage in the  $\text{Cu-Fe-Zn-S}$  system. *Chemie Der Erde*. 1975;34: 1–61.
176. Chang Y. A., Neuman J. P., Choudary U. V. Phase diagrams and thermodynamic properties of ternary copper-sulfur- metal systems:  $\text{Cu-S-Sn}$ . In: *Phase diagrams. Thermodynamic properties ternary copper- sulfur- metal systems*. 1979;7: 159–170.
177. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G., Henrion W., Tomm Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system  $\text{Cu-Sn-S}$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2003;64(9-10): 1859–1862. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00172-0)
178. Jaulmes S., Rivet J., Laruelle P. Cuivre-étain-soufre  $\text{Cu}_4\text{SnS}_4$ . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1977;33: 540–542. <https://doi.org/10.1107/s0567740877004002>
179. Onoda M., Chen X., Sato A., Wada H. Crystal structure and twinning of monoclinic  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . *Materials Research Bulletin*. 2000;35: 1563–1570. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(00\)00347-0](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(00)00347-0)
180. Chen X., Wada H., Sato A., Mieno M. Synthesis, electrical conductivity, and crystal structure of  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$  and structure refinement of  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1998;139: 144–151. <https://doi.org/10.1006/JSSC.1998.7822>
181. Jemetio J. P. F., Zhou P., Kleinke H. Crystal structure, electronic structure and thermoelectric properties of  $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2006;417: 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.030>
182. Jaulmes S., Julien Pouzol M, Rivet J., Jumas J. C., Maurin M. Structure cristalline du sulfure de cuivre et de l'arsenic  $\text{CuSn}_{3.75}\text{S}_8$ . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1982; B38(1): 51–54. <https://doi.org/10.1107/s0567740882002027>
183. Tomashik V., Lebrun N., Perrot P. *Copper-selenium-tin*. In: *Landolt-Börnstein New Series. Group IV: physical chemistry, vol. 11, ternary alloy systems. Subvolum C. Non-ferrous metal systems. Pt. 1. Selected semiconductor systems*. Verlag, Berlin, Heidelberg: Springer; 2006. p. 361–373. [https://doi.org/10.1007/10915981\\_26](https://doi.org/10.1007/10915981_26)
184. Rivet J., Laruelle P., Flahaut J. Phase diagrams of the  $\text{SnSe-Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{SnSe}_2\text{-Cu}_2\text{Se}$  systems. Order-disorder phenomena and thermoconductivity of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  compound. *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1970;(5): 1667–1670.
185. Berger L. I., Kotina E. K. Phase diagrams of the  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-SnSe}$  and  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe}$  systems. *Inorganic Materials*. 1973;9(3): 330–322.
186. Berger L. I., Kotina E. G., Oboznenko Yu. V., Obodovskaya A. E. Cross sections of the system  $\text{Cu-Sn-Se}$ . *Inorganic Materials*. 1973;9(2): 203–207.
187. Carcaly C., Rivet J., Flahaut J. Description du système ternaire  $\text{Cu-Sn-Te}$ . *Journal of the Less Common Metals*. 1975;41(1): 1–18. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90089-2)
188. Carcaly C., Rivet J., Flahaut J. Commentaires sur le système  $\text{Cu-Sn-Te}$ . *Journal of the Less Common Metals*. 1977;51(1): 165–171. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(77\)90184-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90184-9)
189. Tomashik V., Lebrun N. Copper-tin-tellurium. In: *Landolt-Börnstein New Series. Group IV: physical chemistry, vol. 11, ternary alloy systems. Subvolum C. Non-ferrous metal systems. Pt. 1. Selected semiconductor systems*. Verlag, Berlin, Heidelberg: Springer; 2006. pp. 374–386. [https://doi.org/10.1007/10915981\\_27](https://doi.org/10.1007/10915981_27)
190. Bayramova U. R., Ahmadov E. I., Babanly D. M., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Calorimetric study of phase transition of  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$  and comparison with other argyrodite family compounds. *Chemical Problems*. 2023;4(21): 396–403. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2023-4-396-403>
191. Alverdiyev I. J., Imamaliyeva S. Z., Akhmedov E. I., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. Thermodynamic properties of some ternary compounds of the argyrodite family. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2023;4: 21–30. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2023-4-21-30>
192. Yusibov Yu. A., Aliyeva Z. M., Babanly M. B. Thermodynamic properties of the  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  compound. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2023;1: 108–114. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2023-1-108-114>
193. Abbasov A. S., Aliyeva N. A., Aliyev I. Ya., Asadov Y. G., Askerova A. A. Thermodynamic properties of the  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$  and  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ . *Report of the Academy of Sciences of the Azerbaijan SSR*. 1987;42(12): 27–28.

194. Alverdiev I. J., Abbasova V. A., Yusibov Yu. A., Tagiev D. B., Babanly M. B. Термодинамическое исследование соединения  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  и твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{GeS}_3$  методом электродвижущих сил с твердым электролитом  $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ . *Электрохимия*. 2018;54(2): 224–230. <https://doi.org/10.7868/S0424857018020068>
195. Alverdiyev I. J. Thermodynamic study of  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  by EMF method with solid electrolyte  $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}$ . *Azerbaijan Journal of Physics*. 2019; XXV(3): 29–33.
196. Mustafayev F. M., Abbasov A. S., Aliyev I. Ya. Thermodynamic investigation of the  $\text{Cu}_2\text{S-SnS}_2$ . *Report of the Academy of Sciences of the Azerbaijan SSR*. 1987;43(1): 51–54.
197. Столярова Т. А., Бричкина Е. А., Осадчий Е. Г. Стандартная энтальпия образования  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  (мохит) из сульфидов. *Журнал неорганической химии*. 2020;65: 585–590. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20050232>
198. Машадиёва Л. Ф., Алиева З. М., Мирзоева Р. Дж., Юсиров Ю. А., Шевельков А. В., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-SnSe}_2$ . *Журнал неорганической химии*. 2022;67(5): 606–619. <https://doi.org/10.1134/S0036023622050126>
199. 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>
200. 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  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Se}_x$  solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;691: 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.251>
201. Amiraslanova A. J., Mammadova A. T., Alverdiyev I. J., Yusibov Yu. A., Babanly M. B.  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{Se}_x) - \text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  systems: phase relations, synthesis, and characterization of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2023;1: 22–29. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2023-1-22-29>
202. Алвердиев И. Дж., Багхери С. М., Алиева З. М., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{Ag}_8\text{Se-GeSe}_2\text{-SnSe}_2$  и термодинамические свойства твердых растворов  $\text{Ag}_8\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_6$ . *Неорганические материалы*. 2017;53(8): 801–809. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17080036>
203. Abbasova V. A., Alverdiyev I. J., Mashadiyeva L. F., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Phase relations in the  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  system and some properties of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2017;1: 30–33.
204. Abbasova V. A., Alverdiyev I. J., Rahimoglu E., Mirzoyeva R. J., Babanly M. B. Phase relations in the  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  system and some properties of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2017;2: 25–29.
205. Алвердиев И. Дж., Аббасова В. А., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. Термодинамические свойства твердых растворов в системе  $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(1): 22–26. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/172>
206. Centeno P., Alexandre M., Neves F., ... Mendes M. J. Copper-arsenic-sulfide thin-films from local raw materials deposited via RF co-sputtering for photovoltaics. *Nanomaterials*. 2022;12(19): 3268. <https://doi.org/10.3390/nano12193268>
207. McClary S. A., Taheri M. M., Blach D. D., ... Agrawal R. Nanosecond carrier lifetimes in solution-processed enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) thin films. *Applied Physics Letters*. 2020;117(16): 162102. <https://doi.org/10.1063/5.0023246>
208. Studenyak I. P., Molnar Z. R., Makauz I. I. Deposition and optical absorption studies of  $\text{Cu-As-S}$  thin films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2018;21(2): 167–172. <https://doi.org/10.15407/spqeo21.02.167>
209. Wallace S. K., Svane K. L., Huhn W. P., ... Walsh A. Candidate photoferroic absorber materials for thin-film solar cells from naturally occurring minerals: enargite, stephanite, and bournonite. *Sustainable Energy and Fuels*. 2017;1(6): 1339–1350. <https://doi.org/10.1039/C7SE00277G>
210. Wallace S. K., Butler K. T., Hinuma Y., Walsh A. Finding a junction partner for candidate solar cell absorbers enargite and bournonite from electronic band and lattice matching. *Journal of Applied Physics*. 2019;125(5): 055703. <https://doi.org/10.1063/1.5079485>
211. Ballow R. B., Miskin K. K., Abu-Omar M. M. Synthesis and characterization of  $\text{Cu}_3(\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x)\text{S}_4$  semiconducting nanocrystal alloys with tunable properties for optoelectronic device applications. *Chemistry of Materials Journal*. 2017;29(2): 573–578. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03850>
212. Alqahtani T., Khan M. D., Lewis D. J., Zhong X. L., O'Brien P. Scalable synthesis of  $\text{Cu-Sb-S}$  phases from reactive melts of metal xanthates and effect of cationic manipulation on structural and optical properties. *Scientific Reports*. 2021;11(1): 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-80951-5>
213. Ornelas-Acosta R. E., Shaji S., Avellaneda D., Castillo G. A., Das Roy T. K., Krishnan B. Thin films of copper antimony sulfide: A photovoltaic absorber material. *Materials Research Bulletin*. 2015;61: 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.10.027>
214. Vinayakumar V., Shaji S., Avellaneda D., Aguilar-Martinez J. A., Krishnan B. Copper antimony sulfide thin films for visible to near infrared photodetector applications. *RSC Advances*. 2018;8: 31055–31065. <https://doi.org/10.1039/C8RA05662E>
215. Van Embden J., Mendes J. O., Jasieniak J. J., Chesman A. S. R., Della Gaspera E. Solution-processed  $\text{CuSbS}_2$  thin films and superstrate solar cells with  $\text{CdS/In}_2\text{S}_3$  buffer layers. *ACS Applied Energy Materials Journal*. 2020;3(8): 7885–7895. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01296>
216. Chalapathi U., Bhaskar P. U., Sangaraju S., Al-Asbahi B. A., Park S.-H.  $\text{CuSbS}_2$  thin films and solar cells produced from  $\text{Cu/Sb/Cu}$  stacks via sulfurization. *Heliyon*. 2024;10(6): e27504. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27504>
217. Zhang M., Wang C., Chen C., Tang J. Recent progress in the research on using  $\text{CuSbS}_2$  and its derivative  $\text{CuPbSbS}_3$  as absorbers in case of photovoltaic devices. *Front. Optoelectron*. 2021;14(4): 450–458. <https://doi.org/10.1007/s12200-020-1024-0>
218. Riha S. C., Koegel A. A., Emery J. D., Pellin M. J., Martinson A. B. F. Low-temperature atomic layer deposition of  $\text{CuSbS}_2$  for thin-film photovoltaics. *ACS Applied Materials and Interfaces Journal*. 2017;9(5): 4667–4673. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13033>
219. Chalapathi U., Poornaprakash B., Ahn C. H., Park S.-H. Two-stage processed  $\text{CuSbS}_2$  thin films for

- photovoltaics: effect of Cu/Sb ratio. *Ceramics International*. 2018;44(12): 14844–14849. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.117>
220. Banu S., Ahn S. J., Ahn S. K., Yoon K., Cho A. Fabrication and characterization of cost-efficient CuSbS<sub>2</sub> thin film solar cells using hybrid inks. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2016;151: 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.02.013>
221. Raju N. P., Lahiri S., Thangavel R. Electronic and optical properties of CuSbS<sub>2</sub> monolayer as a direct band gap semiconductor for optoelectronics. *AIP Conference Proceedings*. 2021;2352(1): 020001. <https://doi.org/10.1063/5.0052990>
222. Libório M. S., Queiroz J. C. A., Sivasankar S. M., Costa T. H. C., Cunha A. F., Amorim C. O. A review of Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> thin films: a sustainable and cost-effective photovoltaic material. *Crystals*. 2024;14(6): 524. <https://doi.org/10.3390/cryst14060524>
223. Nasonova D. I., Verchenko V. Yu., Tsirlin A. A., Shevelkov A. V. Low-temperature structure and thermoelectric properties of pristine synthetic tetrahedrite Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>. *Chemistry of Materials*. 2016;28(18): 6621–6627. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02720>
224. Hathwar V. R., Nakamura A., Kasai H., ... Nishibori E. Low-temperature structural phase transitions in thermoelectric tetrahedrite, Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, and Tennantite, Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>. *Crystal Growth and Design Journal*. 2019;19(7): 3979–3988. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00385>
225. Yaroslavzev A. A., Kuznetsov A. N., Dudka A. P., Mironov A. V., Buga S. G., Denisov V. V. Laves polyhedra in synthetic tennantite, Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>, and its lattice dynamics. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021;297: 122061. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122061>
226. Tanishita T., Suekuni K., Nishiata H., Lee C.-H., Ohtaki M. A strategy for boosting thermoelectric performance of famatinite Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020;22(4): 2081–2086. <https://doi.org/10.1039/c9cp06233e>
227. Du B., Zhang R., Chen K., Mahajan A., Reece M. J. The impact of lone-pair electrons on the lattice thermal conductivity of the thermoelectric compound CuSbS<sub>2</sub>. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(7): 3249–3259. <https://doi.org/10.1039/C6TA10420G>
228. 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>
229. Suekuni K., Takabatake T. Research update: Cu–S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures. *ACS Applied Materials and Interfaces Journal*. 2016;4(10): 104503–104513. <https://doi.org/10.1063/1.4955398>
230. Levinsky P., Candolfi C., Dauscher A., Tobola J., Hejtmánek J., Lenoir B. Thermoelectric properties of the tetrahedrite–tennantite solid solutions Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4-x</sub>As<sub>x</sub>S<sub>13</sub> and Cu<sub>10</sub>Co<sub>2</sub>Sb<sub>4-y</sub>As<sub>y</sub>S<sub>13</sub> (0 ≤ x, y ≤ 4). *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019;21(8): 4547–4555. <https://doi.org/10.1039/C9CP00213H>
231. 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>
232. Hobbs D., Wang H., Martin J., Nolas G. S. Thermal properties of the very low thermal conductivity ternary chalcogenide Cu<sub>4</sub>Bi<sub>4</sub>M<sub>9</sub> (M = S, Se). *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. 2020;14(8). <https://doi.org/10.1002/pssr.202000166>
233. Ye Z., Peng W., Wang F., ... Wang J. Quasi-layered crystal structure coupled with point defects leading to ultralow lattice thermal conductivity in n-type Cu<sub>2.85</sub>Bi<sub>10</sub>Se<sub>16</sub>. *ACS Applied Energy Materials*. 2021;4(10): 11325–11335. <https://doi.org/10.1021/acs.aem.1c02154>
234. Bhui A., Dutta M., Mukherjee M., ... Biswas K. Ultralow thermal conductivity in Earth-abundant Cu<sub>1.6</sub>Bi<sub>4.8</sub>S<sub>8</sub>: anharmonic rattling of interstitial Cu. *Chemistry of Materials*. 2021;33(8): 2993–3001. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00659>
235. Aishwarya K., Maruthasalamoorthy S., Thenmozhi R., ... Navamathavan R. Enhanced seebeck coefficient of Cu–Bi–S heterogeneous composite synthesized via solvothermal method. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2023;12(12): 123005. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/ad13b1>
236. Miśka 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>
237. Rikel M., Harmelin M., Prince A. Arsenic-copper-sulfur system. In: *Ternary alloys*. Petzow G., Effenberg G., Aldinger F. (eds.). Weinheim: VGH; 1994;11: 109–127.
238. Pfitzner A., Bernert T. The system Cu<sub>2</sub>AsS<sub>4</sub>–Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> and investigations on normal tetrahedral structures. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 2004;219(1): 20–26. <https://doi.org/10.1524/zkri.219.1.20.25398>
239. Maske S., Skinner B. J. Studies of the sulfosalts of copper: I. phases and phase relations in the system Cu–As–S. *Economic Geology*. 1971;66: 901–918. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.66.6.901>
240. Makovicky E., Skinner B. J. Studies of the sulfosalts of copper: IV. Structure and twinning of sinnerite, Cu<sub>6</sub>As<sub>4</sub>S<sub>9</sub>. *American Mineralogist*. 1975;60: 998–1012.
241. Kurz G., Blachnik R. New aspects of the system Cu–As–S. *Journal of the Less Common Metals*. 1989;155: 1–8. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(89\)90441-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(89)90441-4)
242. Prostakova V., Shishin D., Jak E. Thermodynamic optimization of the Cu–As–S system. *Calphad*. 2021;72: 102247. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102247>
243. Гасанова З. Т., Машадиева Л. Ф., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. фазовые равновесия в системе Cu<sub>2</sub>S–Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>–S. *Журнал неорганической химии*. 2017;62(5): 592–598. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17050130>
244. Гасанова З. Т., Алиев З. С., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе Cu–Cu<sub>2</sub>S–As. *Журнал неорганической химии*. 2012;57(8): 1238–1243. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17795959>
245. Бабанлы М. Б., Гасанова З. Т., Машадиева Л. Ф., Зломанов В. П., Юсиров Ю. А. Исследование системы Cu–As–S методом ЭДС с твердым электролитом Cu<sub>3</sub>RbCl<sub>3</sub>I<sub>2</sub>. *Неорганические материалы*. 2012;48(3): 276–279. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17647249>



246. Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Hasanova Z. T., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. Phase relations in the Cu-As-S system and thermodynamic properties of copper-arsenic sulfides. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024. (In press.)
247. Хворостенко А. С., Кириленко В. В., Попов Б. И. Фазовая диаграмма системы  $As_2Se_3-Cu_2Se$  *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1972;8(1): 73–79.
248. Blachnik R., Kurz G. Compounds in the system  $Cu_2Se-As_2Se_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*. 1984;55(2): 218–224. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90267-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90267-6)
249. Gambi L, Elli M. *La chimica et l'industria*. 1968;50: 94–98.
250. Cohen K., Rivet J., Dugue J. J. Description of the Cu-As-Se ternary system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1995;224(2): 316–329. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)01534-5](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01534-5)
251. Blachnik R., Gather B. Enthalpies of melting of some ternary  $ABX_2$ -compounds. *Zeitschrift fuer Naturforschung*. 1972;327: 1417–1413. <https://doi.org/10.1515/znb-1972-1129>
252. Машадиева Л. Ф., Гасанова З. Т., Юсубов Ю. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе Cu-Cu<sub>2</sub>Se-As. *Журнал неорганической химии*. 2017;62(5): 599–604. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17050166>
253. Машадиева Л. Ф., Гасанова З. Т., Юсубов Ю. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе Cu<sub>2</sub>Se-Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>-Se и термодинамические свойства Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>. *Неорганические материалы*. 2018;54(1): 11–18. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18010025>
254. Mashadiyeva L. F., Hasanova Z. T., Yusibov Yu. A., Babanly M. B. Phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>Se-Cu<sub>3</sub>AsSe<sub>4</sub>-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2024;3: 83–93. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2024-3-83-93>
255. Hasanova Z. T. Thermodynamic study of the CuAsSe<sub>2</sub> compound by EMF method with solid electrolyte. *New Materials, Compounds and Applications*. 2021;5(3): 205–211. Режим доступа: <http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V5N3/Hasanova.pdf>
256. Peccerillo E., Durose K. Copper-antimony and copper-bismuth chalcogenides —Research opportunities and review for solar photovoltaics. *MRS Energy and Sustainability*. 2018;5: 1–56. <https://doi.org/10.1557/mre.2018.10>
257. Cui J., Zhang Y., Hao X., Liu X., Shen Y. Thermodynamic calculation of S-Sb system and Cu-S-Sb system. *Calphad*. 2021;75: 102362. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2021.102362>
258. Cambi L., Elli M. Processi idrotermali, sintesi di solfosali da ossidi di metalli e metalloidi, nota II—Cuprosolfoantimoniti. *La Chimica el'Industria*, 1965;47: 136–147.
259. Кулиев Р. А., Крестовников А. Н., Глазов В. М. Синтез и термодинамические свойства сплавов системы Cu<sub>2</sub>S-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *Журнал физической химии*, 1969;43(12): 3063–3066.
260. Ильяшева Н. А. Исследование системы Cu<sub>2</sub>S-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при 320–400 °С. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1963;9(10): 1677–1679.
261. Mashadiyeva L. F., Mammadli P. R., Babanly D. M., Ashirov G. M., Shevelkov A. V., Yusibov Y. A. Solid-phase equilibrium in the Cu-Sb-S ternary system and thermodynamic properties of ternary phases. *JOM*. 2021;73(5): 1522–1530. <https://doi.org/10.1007/s11837-021-04624-y>
262. Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Poladova A. N., Yusibov Y. A., Babanly M. B. Liquidus surface and phase relations in the Cu-Sb-S system. In: *Properties and Uses of Antimony*. David J. Jenkins (ed.). Nova Science Publishers. 2022: 45–72. <https://doi.org/10.52305/OJKB5395>
263. Bryndzia L. T., Kleppa O. J. High-temperature reaction calorimetry of solid and liquid phases in part of the quasi-binary system Cu<sub>2</sub>S-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *American Mineralogist*. 1988;73(7-8): 707–713.
264. Kyono A., Kimata M. Crystal structures of chalcostibite (CuSbS<sub>2</sub>) and emplectite (CuBiS<sub>2</sub>): Structural relationship of stereochemical activity between chalcostibite and emplectite. *American Mineralogist*. 2005;90(1): 162–165 <https://doi.org/10.2138/am.2005.1585>
265. Lemoine P., Bourgès C., Barbier T., Nassif V., Cordier S., Guilmeau E. High temperature neutron powder diffraction study of the Cu<sub>12</sub>Sb<sub>4</sub>S<sub>13</sub> and Cu<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub>S<sub>16</sub> phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017;247: 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.01.003>
266. Pfitzner A. Cu<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>: Zur Kristallstruktur und Polymorphie. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1994;620: 1992–1997. <https://doi.org/10.1002/zaac.19946201126>
267. Pfitzner A., Reiser S. Refinement of the crystal structures of Cu<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> and Cu<sub>3</sub>SbS<sub>4</sub> and a comment on normal tetrahedral structures. *Zeitschrift für Kristallographie*. 2002;217(2): 51–54. <https://doi.org/10.1524/zkri.217.2.51.20632>
268. Головей М. И., Ткаченко В. И., Риган М. Ю. Ста-слюк Н. П. Диаграмма состояния системы Cu<sub>2</sub>Se-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> в области существования соединения CuSbSe<sub>2</sub>. *Известия Академии наук. Неорганические материалы*. 1990;26(5): 933–934.
269. Scott W, Conch J. R. Phase diagram and properties of Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> and other A<sub>3</sub>B<sup>IV</sup>C<sub>4</sub><sup>VI</sup> compounds. *Materials Research Bulletin*. 1973;8(10): 1257–1267. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(73\)90164-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90164-5)
270. Shtykova M. A., Molokeev M. S., Zakharov B. A., ... Andreev O. V. Structure and properties of phases in the Cu<sub>2-x</sub>Se-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> system. The Cu<sub>2-x</sub>Se-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> phase diagram. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;906: 164384. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164384>
271. Liu R., Wang J., Cui D. Thermodynamic modeling of the Cu-Sb-Se system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2023;44: 687–703. <https://doi.org/10.1007/s11669-023-01074-8>
272. Pfitzner A. Crystal structure of tricopper tetraselenoantimonate (V), Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1994;209: 685. <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.8.685>
273. Chorba O., Filep M., Pogodin A., Malakhovska T., Sabov M. Crystals growth and refinement of the Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub> crystal structure. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2022; 88(9): 25–33. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.09.2022.25-33>
274. Schwarzmüller S., Amsler M., Goedecker S., Huppertz H. 4p-pavonite-type Cu<sub>1.8</sub>Sb<sub>5.4</sub>Se<sub>9</sub>: a one-dimensional copper ion conductor. *SSRN*. 2024. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4852905>



275. Buhlman B. Untersuchungen im System  $\text{Bi}_3\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S}$  und geologische Schlussfolgerungen. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. 1971: 137–141.

276. Gather B., Blachnik R. Temperature-composition diagrams in the  $\text{Cu}_2(\text{VIb})\text{-}(\text{Vb})$  sections of the ternary  $\text{Cu}\text{-}(\text{Vb})\text{-}(\text{VIb})$  systems ( $\text{Vb} = \text{As, Sb, Bi, VIb} = \text{S, Se, Te}$ ). *Journal of the Less Common Metals*. 1976;48(2): 205–212. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(76\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90003-5)

277. Головей М. И., Ворошилов Ю. В., Поторий М. В. Исследование систем  $\text{Cu}(\text{Ag, Tl})\text{-B}^{\text{V}}\text{-Se}$ . *Известия высших учебных заведений. Серия. Химия и химическая технология*. 1985;28(1): 7–11.

278. Liautard B., Garcia J. C., Brun G., Tedenac J. C., Maurin M. Crystal structure of  $\text{Cu}_{(1+3x)}\text{Bi}_{(5-x)}\text{X}_8$  ( $\text{X} = \text{S, Se}$ ) alloys. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. 1990;27: 819–830. <https://doi.org/10.1002/chin.199108005>

279. Бабанлы Н. Б., Юсубов Ю. А., Алиев З. С., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе  $\text{Cu-Bi-Se}$  и термодинамические свойства селеновисмутитов меди. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(9): 1557–1567. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15241660>

280. Prostavkova V., Shishin D., Jak E. Thermodynamic optimization of the  $\text{Cu-As-S}$  system. *Calphad*. 2021;72: 102247. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102247>

281. Sugaki A., Kitakaze A., Hayashi K. Synthesis of minerals in the  $\text{Cu-Fe-Bi-S}$  system under hydrothermal condition and their phase relations. *Bulletin de Minéralogie*. 1981;104: 484–495. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1981.7499>

282. Filippou D., Germain P., Grammatikopoulos T. Recovery of metal values from copper – arsenic minerals and other related resources. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2007;28: 247–298. <https://doi.org/10.1080/08827500601013009>

283. Зиканова Т. А., Мулдагалиева Р. А., Кузгибекова К. Исабаев С. М. Теплоемкость и термодинамические функции ортоарсената меди. *Теплофизика высоких температур*. 2000;38(3): 515–516.

284. Skinner B. J., Luce F. D., Makovicky E. Studies of the sulfosalts of copper: III Phases and phase relations in the system  $\text{Cu-Sb-S}$ . *Economic Geology*. 1972;67: 924–938. <https://doi.org/10.2113/GSECONGEO.67.7.924>

285. Babanly N. B., Yusibov Y. A., Mirzoyeva R. J., Shykhiev Yu. M., Babanly M. B.  $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$  solid superionic

conductor in thermodynamic study of three-component copper chalcogenides. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2009;45(4): 405–410. <https://doi.org/10.1134/s1023193509040089>

286. Ткаченко В. И., Реган М. Ю., Ворошилов Ю. В., Головей М. И. В кн.: *Тезисы докладов. IV Всесоюз. Совета по химии и технологии халькогенов и халькогенидов*. Караганда; 1980. 200 с.

## Сведения об авторах

*Бабанлы Магомед Баба*, д. х. н., профессор, член-корреспондент, заместитель директора по научной работе, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>  
babanlymb@gmail.com

*Машиадиева Лейла Фархад*, к. х. х., доцент, с. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-2357-6195>  
leylafm76@gmail.com

*Имамалиева Самира Закир*, д. х. н., доцент, г. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-8193-2122>  
samira9597a@gmail.com

*Бабанлы Дунья Магомед*, д. х. н., доцент, Французско-Азербайджанский Университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-8330-7854>  
dunya.babanly@ufaz.az

*Тагиев Дильгам Бабир*, академик, директор, Институт катализа и неорганической химии (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-6175-9035>  
dtagiyev@rambler.ru

*Юсубов Юсиф Амиралы*, д. х. н., профессор, ректор Гянджинского государственного университета (Гянджа, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-4081-6170>  
yusifyusibov1951@gmail.com

*Поступила в редакцию 03.06.2024; одобрена после рецензирования 21.06.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.*