

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.123/123.8/9:546.56'81'86/23

Научная специальность ВАК – 1.4.1. Неорганическая химия

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13298>

Экспериментальное исследование фазовых равновесий в тройной системе $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$

Э. Н. Исмаилова^{1✉}, Л. Ф. Машадиева¹, И. Б. Бахтиярлы¹, В. А. Гасымов¹,
И. Ф. Гусейнова¹, Я. И. Джабаров²

¹Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева,
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ1143, Азербайджан

²Бакинский государственный университет,
ул. З. Халилова 23, Баку AZ- 1148, Азербайджан

Аннотация

Цель статьи: Сложные халькогениды на основе меди являются ценными материалами при создании экологически безопасных термоэлектрических материалов. Создание новых родственных материалов и улучшение практических свойств существующих соединений во многом зависит от физико-химического взаимодействия в соответствующих системах.

Экспериментальная часть: Фазовые равновесия в $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$ были экспериментально исследованы с использованием методов дифференциального термического анализа и порошковой рентгеновской дифракции. В настоящей работе представлены $T\text{-}x$ -диаграмма граничной исследуемой системы $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4$, а также изотермическое сечение при 300 К и проекция поверхности ликвидуса. Построены три полиграфические сечения фазовой диаграммы. Также определены поля первичной кристаллизации фаз и типы и координаты нон- и моновариантных равновесий.

Выводы: Установлено, что система $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4$ является квазибинарной и относится к эвтектическому типу. Эвтектическое равновесие устанавливается при 68 мол. % Cu_3SbSe_4 и 727 К. Поверхность ликвидуса исследуемой системы состоит из двух широких областей первичной кристаллизации фаз Cu_2SnSe_3 и Cu_3SbSe_4 и одного вырожденного участка вблизи Se.

Ключевые слова: селениды меди-сурьмы-олова, фазовая диаграмма, область несмешиваемости, твердые растворы

Для цитирования: Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Гасымов В. А., Гусейнова И. Ф., Джабаров И. Я. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в тройной системе $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$. Конденсированные среды и межфазные границы. 2025;25(4): 606–614. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/13298>

✉ Эльнара Надир Исмаилова, e-mail: eismayilova672@gmail.com

© Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Гасымов В. А., Гусейнова И. Ф., Джабаров И. Я., 2025



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

В период глобального энергетического и климатического кризиса широкое использование термоэлектрических (ТЭ) материалов в низкоэмиссионных технологиях преобразования энергии является одним из ключевых приоритетов в научном сообществе [1–5]. Среди таких материалов многокомпонентные халькогениды, особенно на основе Cu, привлекли большое внимание в качестве экологически безопасных материалов [6–13]. Многие из этих соединений благодаря своим оптическим и электронным свойствам могут быть использованы в различных видах электрических устройств в качестве электрохимических датчиков, твердотельных электролитов, ион-селективных электродов, дисплеев и т. д. В частности, фазы переменного состава, образующиеся в системах Cu-Sn-Sb-X и являющиеся синтетическими аналогами минерала тетраэдрита $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, демонстрируют высокие значения ZT и могут рассматриваться как хорошие кандидаты в качестве термоэлектрических материалов [14–20]. Общеизвестно, что изменение состава и структуры материалов является одним из эффективных методов оптимизации их функциональных свойств. С другой стороны, наличие надежных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соответствующих многокомпонентных систем особенно важно для поиска и разработки новых материалов и лучшего понимания взаимосвязи между составом, структурой и свойствами [21–30]. По этой причине целесообразно проведение исследований физико-химического взаимодействия в системе Cu-Sn-Sb-Se, выявление образующихся в ней фаз переменного состава и установление общей картины фазовых равновесий.

В наших более ранних сообщениях фазовые равновесия в системе Cu-Sn-Sb-Se изучены в областях составов $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ и $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Se}$ методами дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) [31–34]. Определены поля первичной кристаллизации фаз, границы областей гомогенности, а также установлены характеры и типы нон- и моновариантных равновесий этих систем. Было выявлено, что четверное соединение $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Se}$ образуется по перитектической реакции в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ и существует в очень узком диапазоне температур (~ 650–723 K) [33].

В данной работе представлены результаты исследования фазовых равновесий в системе

$\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Cu}_3\text{SbSe}_4-\text{Se}$ во всем концентрационном интервале. Эта область играет важную роль в определении полной картины фазовых равновесий в системе Cu-Sn-Sb-Se. Тройное соединение Cu_2SnSe_3 плавится с открытым максимумом при 968 K и подвергается полиморфному переходу при 948 K [35, 36]. Высокотемпературная кубическая фаза соединения Cu_2SnSe_3 имеет период решетки $a = 5.6877 \text{ \AA}$ [35, 37]. Ниже точки полиморфного перехода кристаллизуется моноклинная фаза (пр. гр. Cc) со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 6.9670 \pm 3 \text{ \AA}$, $b = 12.0493 \pm 7 \text{ \AA}$, $c = 6.9453 \pm 3 \text{ \AA}$, $b = 109.19(1)^\circ$; $z = 4$ [38, 39]. Соединение Cu_3SbSe_4 плавится конгруэнтно при 755 K и имеет тетрагональную кристаллическую структуру (пр. гр. $I42m$) с параметрами решетки: $a = b = 5.6609(8) \text{ \AA}$; $c = 11.280(5) \text{ \AA}$ [40].

Обе граничные составляющие $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Se}$ и $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4-\text{Se}$ исследуемой квазитройной системы являются квазибинарными. Система $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Se}$ характеризуется монотектическим и эвтектическим равновесиями [36]. При температуре монотектики (910 K) область несмешиваемости двух жидких фаз охватывает интервал составов от 37 до 95 ат. % элементарного Se (эти числа относятся к шкале $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Se}$, то есть 1 г-атомных количеств соединения и элементарного селена). Эвтектическая точка вырождена вблизи селена. Характер фазовых равновесий системы $1/8\text{Cu}_3\text{SbSe}_4-\text{Se}$ качественно идентичен предыдущей системе. При температуре монотектики область расслаивания простирается в широком интервале составов ~ 10–97 ат. % Se, а эвтектика так же вырождена вблизи Se [36]. В [41] установлено образование твердых растворов с замещением Sn-Sb в системе $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ при 673 K и изучены их термоэлектрические свойства. При этом в литературе отсутствуют сведения по фазовой диаграмме системы.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез

Для синтеза использовались элементарные компоненты от EVOCHEM Advanced Materials GmbH (Германия) с высокой степенью чистоты (~ 99.999 %). Тройные соединения исследуемой системы были получены путем сплавления простых веществ в стехиометрических соотношениях, соответствующих формулам Cu_2SnSe_3 и Cu_3SbSe_4 . Синтез проводили в вакуумированных (~ 10^{-2} Па) кварцевых ампулах при температурах на 50° выше температур плавления

тройных соединений [36]. После синтеза ампулы с образцами медленно охлаждались до комнатной температуры. Далее образцы в ампулах отжигались при 700 К в течение 50 часов с целью получения однородного стехиометрического состава.

Оба синтезированных соединения были идентифицированы методами ДТА и РФА. Определенные температура плавления и параметры кристаллической решетки для двух синтезированных соединений в пределах погрешности (± 3 К и ± 0.0003 Å) были аналогичны приведенным выше литературным данным [35–40].

Для проведения экспериментов были приготовлены 32 образца по сечениям $1/6\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ -[B], [A]- $1/8\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ и [C]-Se, а также некоторые дополнительные сплавы вне их путем плавления исходных соединений в вакууме. По данным ДТА литых негомогенизированных образцов их кристаллизация из расплавов завершается при 500 К. Поэтому для достижения состояния, наиболее близкого к равновесному, литые сплавы, полученные быстрым охлаждением, отжигали при 450 К в течение 400 ч.

2.2. Методы исследования

Для проведения исследований использовали методы ДТА и РФА. Равновесные образцы нагревали в вакуумированных кварцевых ампулах на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH 404 F1 Pegasus system со скоростью нагревания 10 град/мин. Обработка результатов

проводилась с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus. Точность измерения температуры составляла ± 2 К.

Рентгеновские дифрактограммы отожженных гомогенизированных сплавов были получены при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D2 PHASER с излучением $\text{CuK}\alpha_1$. Программное обеспечение Topaz V3.0, предоставленное Bruker, было использовано для индексирования порошковых дифрактограмм исследованных сплавов.

3. Результаты и обсуждение

Совокупность данных ДТА и РФА трех внутренних сечений исследуемой системы и литературных данных по фазовым равновесиям в граничных квазибинарных системах [34, 39] позволила определить картину фазовых равновесий в системе Cu_2SnSe_3 - Cu_3SbSe_4 -Se. Ниже представлена фазовая диаграмма граничной системы Cu_2SnSe_3 - Cu_3SbSe_4 , диаграмма твердофазных равновесий системы при 300 К, проекция поверхности ликвидуса и три политеrmических сечения фазовой диаграммы.

3.1. Квазибинарный разрез Cu_2SnSe_3 - Cu_3SbSe_4

Порошковые дифрактограммы выборочных сплавов этой системы представлены на рис. 1. Как видно, сплавы с составами 20 и 80 мол. % Cu_3SbSe_4 качественно идентичны дифрактограммам исходных Cu_2SnSe_3 и Cu_3SbSe_4 соответственно. Это свидетельствует о существовании

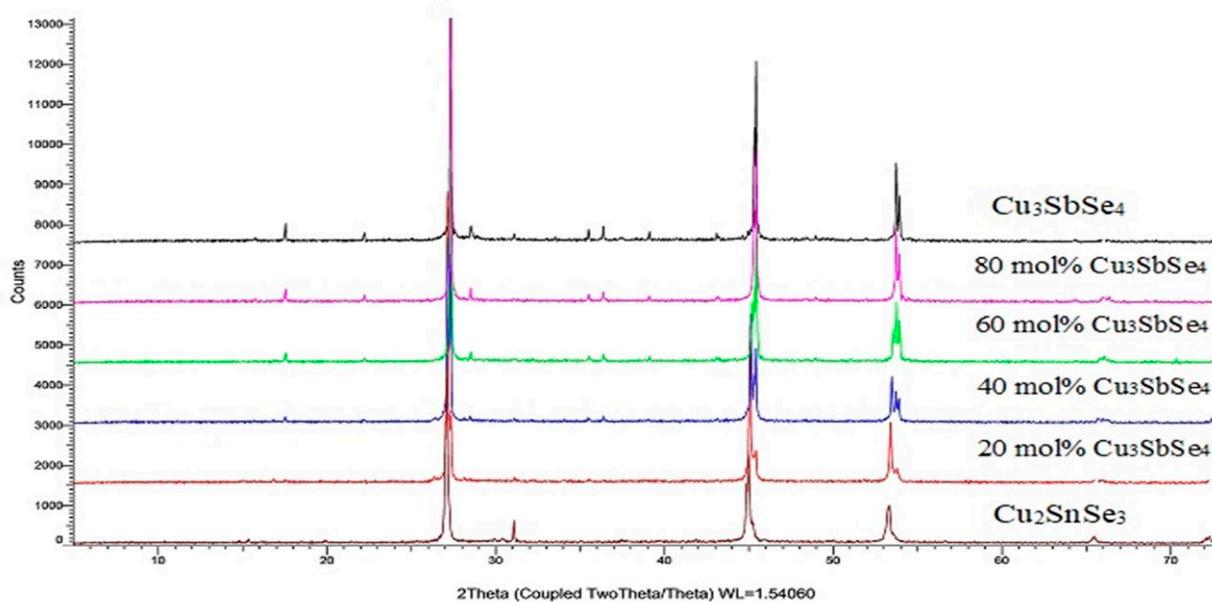


Рис.1. Порошковые дифрактограммы сплавов системы Cu_2SnSe_3 - Cu_3SbSe_4

широких областей растворимости на их основе. Сплавы с составами 40 и 60 мол. % $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4$ состоят из двухфазной смеси $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$.

На основании данных ДТА и РФА построена фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4$ (рис. 2). Установлено, что она является квазибинарной, образует T - x диаграмму эвтектического типа и характеризуется образованием широких твердых растворов (α - и β -фазы) на основе обоих исходных компонентов. Ликвидус системы состоит из кривых первичной кристаллизации α и β твердых растворов. При комнатной температуре растворимость на основе Cu_2SnSe_3 и Cu_3SbSe_4 достигает ~30 и ~25 мол. % соответственно. Точка эвтектического равновесия соответствует 68 мол. % Cu_3SbSe_4 и 727 К. Ниже солидуса протекает совместная кристаллизация α - и β -фаз.

3.2. Изотермическое сечение при 300 К

Согласно диаграмме твердофазных равновесий (рис. 3), система $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$ состоит из двух двухфазных областей ($\alpha + \text{Se}$ и $\beta + \text{Se}$) и трехфазной области ($\alpha + \beta + \text{Se}$), разделяющей их.

Исследования РФА сплавов из различных областей подтвердили их фазовый состав. Как видно из рис. 4, рентгенограммы сплавов № 1 и № 2, показанных на рис. 3, являются суммой дифракционных картин фаз $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 + \text{Se}$ и $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4 + \text{Se}$ соответственно, а дифрактограмма образца № 3 содержит набор дифракционных линий, соответствующих смеси $\alpha + \beta + \text{Se}$.

3.3. Проекция поверхности ликвидуса (рис. 5)

Поверхность ликвидуса исследуемой квазитройной системы состоит из двух широких по-

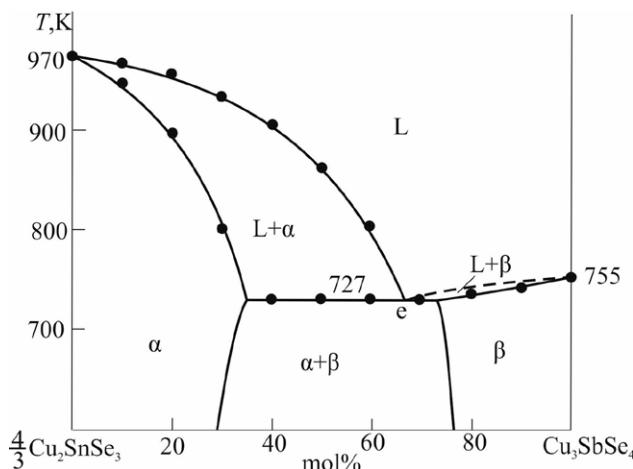
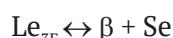
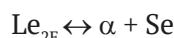


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4$

лей первичной кристаллизации α - и β -фаз. На граничных $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$ и $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$ системах существует область расслаивания, которая проникает внутрь концентрационного треугольника и образует широкую область несмешиваемости двух жидкых фаз ($L_1 + L_2$). Эвтектическая кривая, выходящая из e_1 , соответствующая эвтектическому равновесию граничной системы $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4$, пересекает эту область расслаивания, вследствие чего моновариантное эвтектическое равновесие $\text{Le}_1 \leftrightarrow \alpha + \beta$ превращается в нонвариантное монотектическое равновесие $\text{L}_1 \leftrightarrow \text{L}_2 + \alpha + \beta$ ($T = 710$ К). Составы жидких фаз в этом равновесии соответствуют точкам M и M' . Другое нонвариантное равновесие в системе вырождено вблизи угла элементарного Se концентрационного треугольника. Эта часть фазовой диаграммы показана на рис. 5 в увеличенном масштабе. В точке E , которая отвечает составу тройной эвтектической смеси, протекает четырехфазное эвтектическое равновесие $\text{L} \leftrightarrow \alpha + \beta + \text{Se}$ при 490 К. Сопряженные в эвтектической точке (E) кривые ($e_2\text{E}$ и $e_3\text{E}$) вырождаются на следующие равновесия:



Области несмешиваемости ограничиваются сопряженными кривыми m_1M ; $\text{m}_1'\text{M}'$ и m_2M ; $\text{m}_2'\text{M}'$, которые отражают моновариантные мо-

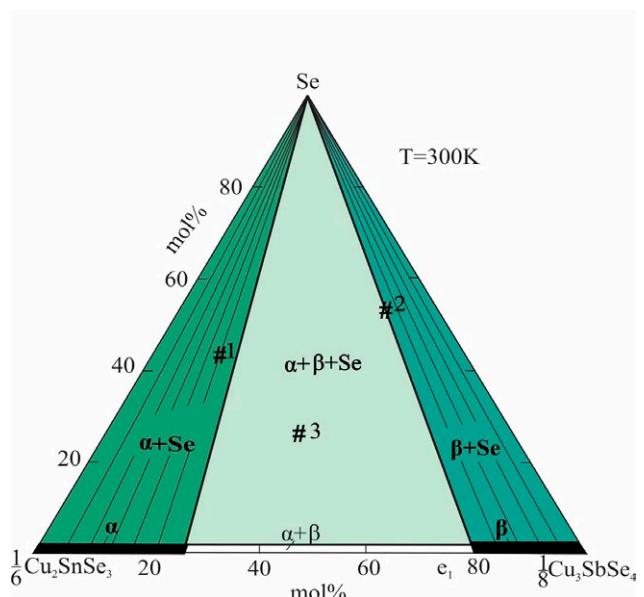


Рис. 3. Изотермическое сечение (300 К) фазовой диаграммы системы $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$. Составы указанных фаз представлены на рис. 4

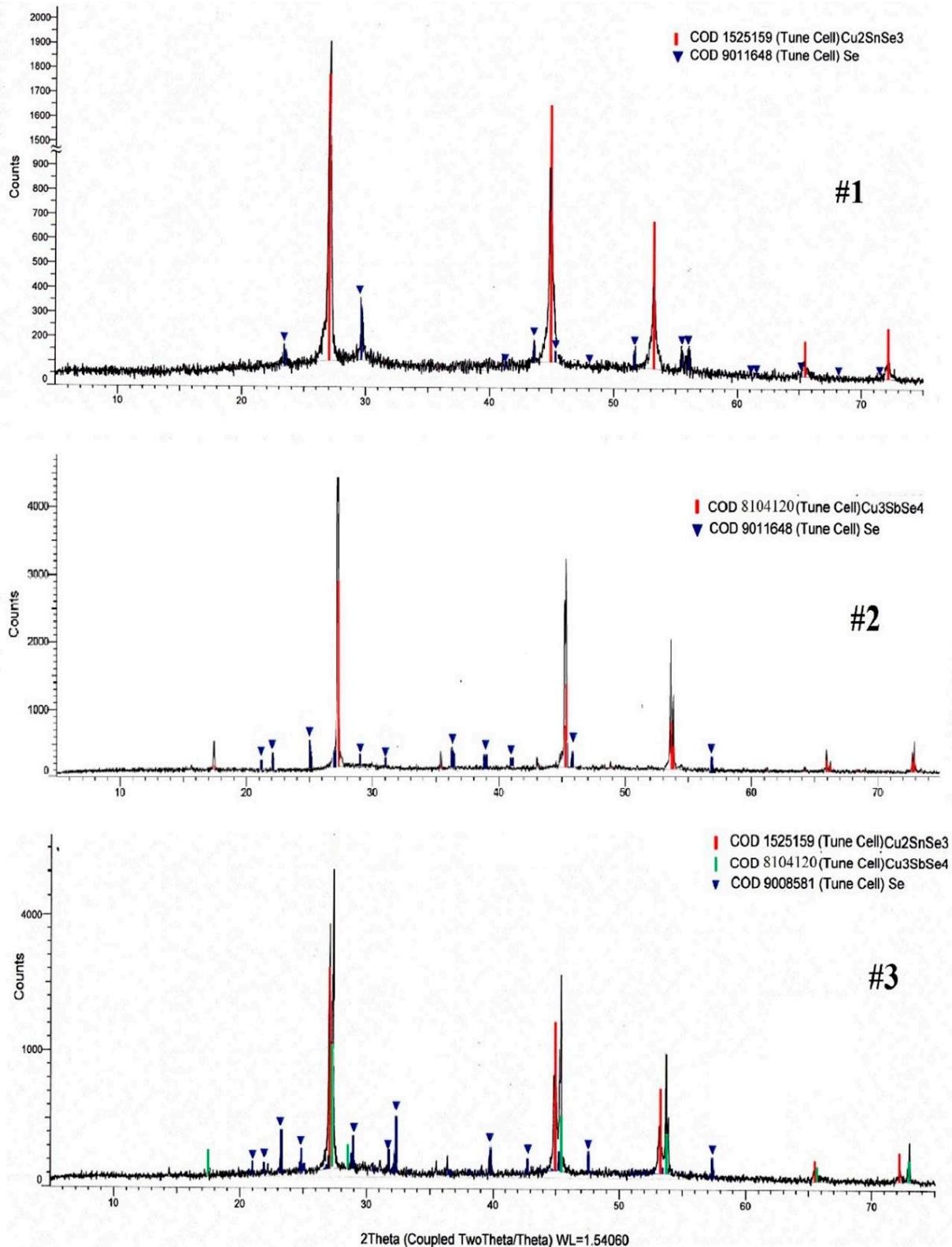


Рис. 4. Порошковые дифрактограммы сплавов № 1 (50 % Cu_2SnSe_3 -Se), № 2 (45 % Cu_3SnSe_4 -Se) и № 3 (40 % Cu_2SnSe_3 -30 % Cu_3SnSe_4 -30 % Se) на рис. 3

нотектические равновесия $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$ и $L_1 \leftrightarrow L_2 + \beta$ соответственно. Кривые e_1M и M/E отражают моновариантные эвтектические равновесия $L_1 \leftrightarrow \alpha + \beta$ и $L_2 \leftrightarrow \alpha + \beta$ (рис. 5).

3.4. Политермические сечения

Политермические сечения фазовой диаграммы T - x - y важны с точки зрения визуального отображения процессов кристаллизации в системе.

Сечение 1/6Cu₂SnSe₃-[B] (рис. 6). ([B] – сплав боковой системы 1/8Cu₃SbSe₄-Se, соответствующий составу 1:1). Этот участок проходит через область расслаивания и поверхность ликвидуса α - и β -фаз. Слева направо α -фаза кристаллизуется из жидкости в диапазоне < 55 мол. % [B]: $L \leftrightarrow \alpha$. В диапазоне составов 55–85 мол. % [B] первоначально α -фаза кристаллизуется из области несмешиваемости по моновариантной монотектической реакции $L_1 \leftrightarrow L + \alpha$; а β -фаза кристаллизуется в диапазоне концентраций > 85 мол. % [B]. После первичной кристаллизации α -фазы на основе Cu₂SnSe₃ в диапазоне ~ 2 –55 мол. % [B] кристаллизация продолжается по монотектической реакции. В результате этих процессов образуется область $L_2 + \alpha$ (L_2 – жидкость на основе элементарного Se) на рис. 6. Горизонтальная линия (M) при 710 K на фазовой диаграмме отражает нонвариантное равновесие $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha + \beta$. Эта реакция завершается образованием трехфазной области $L_2 + \alpha + \beta$.

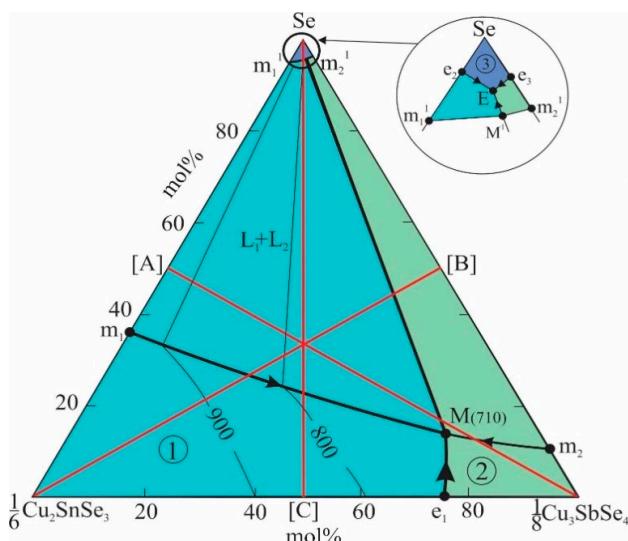


Рис. 5. Поверхность ликвидуса системы Cu₂SnSe₃–Cu₃SbSe₄–Se. Поля первичной кристаллизации фаз: 1 – α (твердый раствор на основе Cu₂SnSe₃); 2 – β (твердый раствор на основе Cu₃SbSe₄). Красные линии показывают изученные политермические сечения

Кристаллизация по всем сечениям завершается вырожденными нон- и моновариантными эвтектическими реакциями (E, e₂E, e₃E вд M'E) при ~ 490 K, и в субсолидусе образуются гетерогенные области $\alpha + Se$, $\beta + Se$ и $\alpha + \beta + Se$.

Сечение [A]-1/8 Cu₃SbSe₄ (рис. 7). ([A] – сплав граничной системы 1/6Cu₂SnSe₃-Se, соответствующий составу 1:1). Процесс кристаллизации по этому сечению несколько иной. Здесь α -фаза кристаллизуется из несмешивающихся жидкких

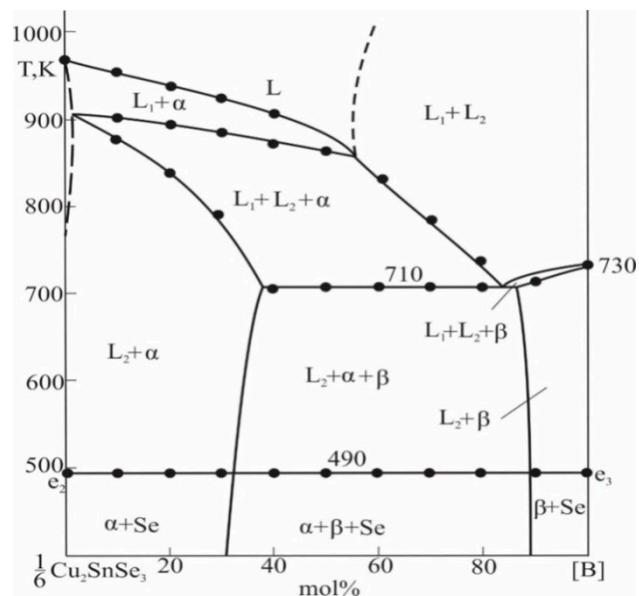


Рис. 6. Политермическое сечение 1/6Cu₂SnSe₃-[B]. [B] – сплав боковой системы 1/8Cu₃SbSe₄-Se с составом 1:1

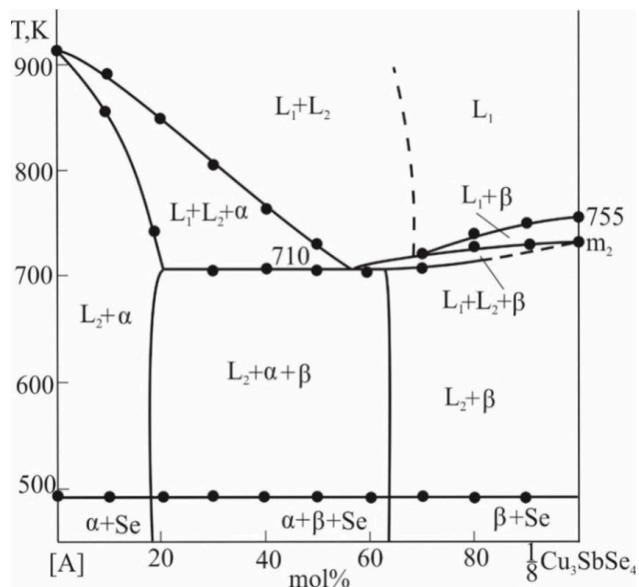


Рис. 7. Политермическое сечение [A]-1/8Cu₃SbSe₄. [A] – сплав боковой системы 1/6Cu₂SnSe₃-Se с составом 1:1

фаз в диапазоне 0–58 мол. % 1/8 состава Cu_3SbSe_4 . В диапазоне ~ 58–70 мол. % β -фаза первоначально кристаллизуется из области $L_1 + L_2$, тогда как при составах > 70 мол. % она кристаллизуется из жидкой фазы L_1 . В диапазоне составов 10–63 мол. % в системе протекает нонвариантное монотектическое равновесие M, а в области богатой Cu_3SbSe_4 (63–100 мол. %) имеет место реакция $L_1 \leftrightarrow L_2 + \beta$, что приводит к образованию области $L_2 + \beta$ на рис. 7.

Таким образом, области $L_2 + \alpha$, $L + \alpha + \beta$ и $L_2 + \beta$ существуют вдоль этого сечения до кристаллизации элементарного селена. Как и в ранее рассмотренном политеческом сечении, полная кристаллизация на этом сечении происходит через эвтектические реакции, и в твердом состоянии образуются двухфазные смеси $\alpha + \text{Se}$, $\beta + \text{Se}$ и $\alpha + \beta + \text{Se}$.

Сечение [C]-Se (рис. 8). (где [C] является сплавом граничной системы 1/6 Cu_2SnSe_3 –1/8 Cu_3SbSe_4 с составом 1:1). Данное сечение целиком пересекает область первичной кристаллизации α -фазы. В интервале концентраций ~ 0–23 ат. % элементарного Se из жидкости L_1 первично кристаллизуется α -фаза, а в интервале > 95 ат. % Se (эл.) – α -фаза кристаллизуется из жидкости L_2 . В промежуточных составах первичная кристаллизация α -фазы протекает по моновариантной эвтектической реакции $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$ в области несмешиваемости $L_1 + L_2$. Следует отметить, что начальная температура этого процесса постоянна (790 K), что свидетельствует о том, что направление коннодной линии $L_1 - L_2$ в обла-

сти несмешиваемости совпадают с плоскостью данного участка. Ниже ликвидуса, в интервале концентраций 0–10 ат. % Se (эл.), кристаллизация продолжается по моновариантной эвтектической реакции $L_1 \leftrightarrow \alpha + \beta$, и при 710 K в системе протекает переходная четырехфазная реакция $L_1 + \alpha \leftrightarrow L_2 + \beta$. Кристаллизация завершается по нонвариантному эвтектическому процессу $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \text{Se}$.

Представленные результаты исследования являются научной основой для синтеза и выращивания монокристаллов твердых растворов, обогащенных селеном, на основе соединений Cu_2SnSe_3 и Cu_3SbSe_4 .

4. Заключение

В работе получена картина фазовых равновесий в системе Cu_2SnSe_3 – Cu_3SbSe_4 –Se на основе экспериментальных результатов, полученных методами ДТА и РФА. Представлены проекция поверхности ликвидуса и диаграмма твердофазных равновесий при 300 K, построен ряд политеческих сечений. Установлено, что поверхность ликвидуса фазовой диаграммы исследуемой квазитройной системы состоит из трех полей первичной кристаллизации. Поля кристаллизации α - и β -твердых растворов на основе Cu_2SnSe_3 и Cu_3SbSe_4 являются наиболее протяженными. Область элементарного селена вырождена в соответствующем углу концентрационного треугольника. В системе наблюдается широкая область несмешиваемости двух жидких фаз, которая имеет вид непрерывной полосы между соответствующими областями граничных систем Cu_2SnSe_3 –Se и Cu_3SbSe_4 –Se.

Заявленный вклад авторов

Исмаилова Э. Н.– концепция исследования, проведение исследований, синтез соединений, написание статьи, обсуждение результатов. Машадиева Л. Ф – анализ литературы, обсуждение результатов. Бахтиярлы И. Б. – обсуждение результатов, итоговые выводы. Гасымов В. А. – обсуждение результатов РФА. Гусейнова И. Ф. – синтез соединений. Джадаров Я. И. – анализ литературы, обсуждение результатов.

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.

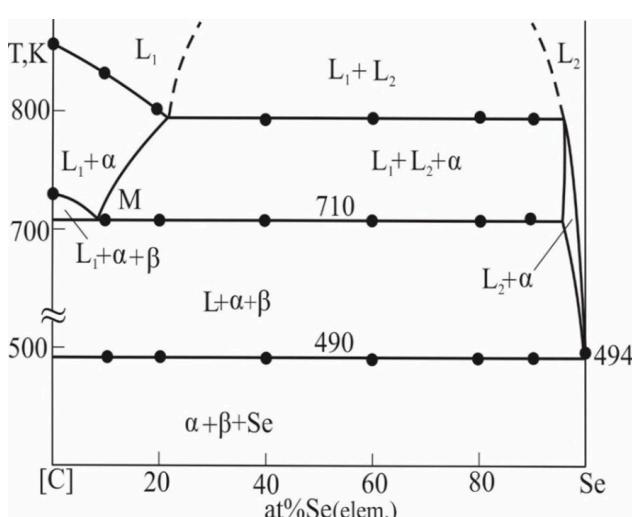


Рис. 8. Политеческое сечение [C]-Se. [C] – сплав боковой системы 1/6 Cu_2SnSe_3 –1/8 Cu_3SbSe_4 , соответствующий составу 1:1

Список литературы

1. Liu W., Hu J., Zhang S., Deng M., Han C.-G., Liu Y. New trends, strategies and opportunities in thermoelectric materials: a perspective. *Materials Today Physics*. 2017;1: 50–60. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.06.001>
2. He J., Tritt T. M. Advances in thermoelectric materials research: looking back and moving forward. *Science*. 2017; 357(6358). <https://doi.org/10.1126/science.aak9997>
3. Jia N., Cao J., Tan X. Y., ... Suwardi A. Thermoelectric materials and transport physics. *Materials Today Physics*. 2021;21: 100519. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100519>
4. Mukherjee M., Srivastava A., Singh A. K. Recent advances in designing thermoelectric materials *Journal of Materials Chemistry C*. 2022;10: 12524–12555. <https://doi.org/10.1039/D2TC02448A>
5. Du Y., Xu J., Paul B., Eklund P. Flexible thermoelectric materials and devices. *Applied Materials Today*. 2018;12: 366–388. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.07.004>
6. Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials. *Energy Storage Materials*. 2016;3: 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.01.009>
7. Mikula 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>
8. Mulla R., Rabinal M. H. K. Copper sulfides: earth-abundant and low-cost thermoelectric materials. *Energy Technology*. 2019;7(7): 1800850. <https://doi.org/10.1002/ente.201800850>
9. Jaldurgam F. F., Ahmad Z., Touati F., ... Altahtamouni T. Enhancement of thermoelectric properties of low-toxic and earth-abundant copper selenide thermoelectric material by microwave annealing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022;904: 1654131. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164131>
10. Wei T.-R., Qin Y., Deng T., ... Chen L. Copper chalcogenide thermoelectric materials. *Science China Materials*. 2018;62: 8–24. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9314-5>
11. Alonso-Vante N. Chalcogenide materials for energy conversion. In: *Nanostructure Science and Technology*. Springer International Publishing; 2018. 226p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-89612-0>
12. Hu H., Ju Y., Yu J., ... Li J.-F. Highly stabilized and efficient thermoelectric copper selenide. *Nature Materials*. 2024;23: 527–534. <https://doi.org/10.1038/s41563-024-01815-1>
13. Sanghoon X. L., Tengfei L. J., Zhang L. Y-H. *Chalcogenide. From 3D to 2D and beyond*. Elsevier; 2019. 398 p.
14. Wei J., Yang L., Ma Z., ... Wang X. Review of current high-ZT thermoelectric materials. *Journal of Materials Science*. 2020;55: 12642–12704. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04949-0>
15. Chetty R., Balia A., Mallik R. C. Tetrahedrites as thermoelectric materials: an overview. *Journal of Material Chemistry C*. 2015;3: 12364–12378. <https://doi.org/10.1039/C5TC02537K>
16. Suekun K., Takabatake T. Research update: Cu–S based synthetic minerals as efficient thermoelectric materials at medium temperatures. *APL Materials*. 2016;4:104503. <https://doi.org/10.1063/1.4955398>
17. Liu Y., Kretinin A. V., Liu X., ... Freer R. Thermoelectric performance of tetrahedrite ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$) thin films: the influence of the substrate and interlayer. *ACS Applied Electronic Materials*. 2023;6(5): 2900–2908. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00909>
18. Palchoudhury C. S., Ramasamy K., Gupta A. Multinary copper-based chalcogenide nanocrystal systems from the perspective of device applications. *Nanoscale Advances*. 2020;2(8): 3069–3082. <https://doi.org/10.1039/d0na00399a>
19. Zhang D., Yang J., Bai H., Yubo L. Significant average ZT enhancement in Cu_3SbSe_4 -based thermoelectric material via softening p-d hybridization. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019;10: 1039–1048. <https://doi.org/10.1039/c9ta05115e>
20. Studenyak I. P., Pogodin A. I., Studenyak V. I., ... Kúš P. Electrical properties of copper- and silver-containing superionic ($\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_7\text{SiS}_5\text{I}$) mixed crystals with argyrodite structure. *Solid State Ion.* 2020;345: 115183–115186. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115183>
21. Bayramova U. R., Babanly K. N., Ahmadov E. I., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_8\text{SiS}_6-\text{Cu}_8\text{GeS}_6$ system and thermodynamic functions of phase transitions of the $\text{Cu}_8\text{Si}_{(1-x)}\text{GeXS}_6$ argyrodite phases. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2023;44: 509–519. <https://doi.org/10.1007/s11669-023-01054-y>
22. 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(12): 228–255. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01088-w>
23. Бабанлы М. Б., Машадиева Л. Ф., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Тагиев Д. Б., Юсивов 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>
24. Мамедов Ф. М., Бабанлы Д. М., Амирасланов И. Р., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Система $\text{FeS}-\text{Ga}_2\text{S}_3-\text{In}_2\text{S}_3$. *Журнал неорганической химии*. 2021;66(10): 1457–1468. <https://doi.org/10.31857/s0044457x21100093>
25. Абдуллаева Ш. С., Бахтиярлы И. Б., Курбанова Р. Д., Мухтарова З. М. Квазибинарный разрез $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{S}_9-\text{FeIn}_2\text{S}_4$. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 182–186. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9257>
26. Мамедов Ш. Г., Мамедов А. Н., Курбанова Р. Д. Квазибинарный разрез $\text{Ag}_2\text{SnS}_3-\text{AgSbS}_2$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020;65(2): 218–223. <https://doi.org/10.31857/s0044457x20010122>
27. Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Hasanova Z. T., Yusibov Y. 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;45: 567–582. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01115-w>
28. Абдуллаева Ш. С., Мамедов Ф. М., Бахтиярлы И. Б. Квазибинарный разрез $\text{CuInS}_2-\text{FeIn}_2\text{S}_4$. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(10): 182–186. <https://doi.org/10.31857/s0044457x22100093>

- ческой химии. 2020;65(1): 98–103. <https://doi.org/10.31857/s0044457x19110023>
29. Orujlu E. N., Aliev Z. S., Babanly M. B. The phase diagram of the MnTe–SnTe–Sb₂Te₃ ternary system and synthesis of the iso- and aliovalent cation-substituted solid solutions. *Calphad*. 2022;76: 102398. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2022.102398>
30. Mammadov F. M. New version of the phase diagram of the MnTe–Ga₂Te₃ system. *New Materials, Compounds and Applications*. 2021;5(2): 116–121. Режим доступа: <http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V5N2/MammadovF.pdf>
31. Ismailova E. N., Mashadieva L. F., Bakhtiyarly I. B., Gasymov V. A., Gurbanova R. J., Mammadova F. M. Phase equilibria in the Cu₂Se–Cu₃SbSe₄–Cu₂SnSe₃ system. *Chemical Problems*. 2025;23(1): 36–46. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2025-1-36-46>
32. Исмаилова Э. Н., Машадиева Л. Ф., Бахтиярлы И. Б., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе Cu₂SnSe₃–Sb₂Se₃–Se. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 47–54. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10973>
33. Ismailova E. N., Mashadieva L. F., Bakhtiyarly I. B., Babanly M. B. Phase equilibria in the Cu₂Se–SnSe–Sb₂Se₃ system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2022;1: 73–82. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2022-1-73-82>
34. Ismayilova E. N., Baladzhayeva A. N., Mashadiyeva L. F. Phase equilibria along the Cu₃SbSe₄–GeSe₂ section of the Cu–Ge–Sb–Se system. *New Materials, Compounds and Applications*. 2021;5(1): 52–58. Режим доступа: http://jomardpublishing.com/UploadFiles/Files/journals/NMCA/V5N1/Ismayilova_et_al.pdf
35. Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D., Marchuk O. V. The Cu₂Se–HgSe–SnSe₂ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999;287(1–2): 197–205. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00047-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00047-X)
36. Бабанлы М. Б., Юсивов Ю. А., Абишов В. Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Азерб. РП СНИО; 1993. 341 с.
37. Sharma B. B., Ayyar R., Singh H. Stability of the tetrahedral phase in the A^I₂B^{IV}C^{VI}₃ group of compounds. *Physica Status Solidi A*. 1977;40(2): 691–697. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210400237>
38. Marcano G., Chalbaud L., Rincón C., Sánchez P. G. Crystal growth and structure of the semiconductor Cu₂SnSe₃. *Materials Letters*. 2002;53(3): 151–154. [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(01\)00466-9](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(01)00466-9)
39. Delgado G. E., Mora A. J., Marcano G., Rincon C. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu₂SnSe₃ from X-ray powder diffraction data. *Materials Research Bulletin*. 2003;38: 1949–1955. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017>
40. Pfitzner A. Crystal structure of tri-copper tetraselenoantimonate Cu₃SbSe₄. *Zeitschrift für Kristallographie–Crystalline Materials*. 1994;209(8): 685–685. <https://doi.org/10.1524/zkri.1994.209.8.685>
41. Fan Y., Xie S., Sun J., Tang X., Tan G. Quasi-isostructural alloying of Cu₂SnSe₃–Cu₃SbSe₄ toward higher thermoelectric performance. *ACS Applied Energy Materials*. 2021;4 (6): 6333–6339. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01155>

Информация об авторах

Эльнара Надир Исмаилова, аспирант, н. с., Институт катализа и неорганической химии, Министерство науки и образования Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-1327-1753>
eismayilova672@gmail.com

Лейла Фархад Машадиева, к. х. н., с. н. с., Институт катализа и неорганической химии, Министерство науки и образования Азербайджана (Баку, Азербайджан).

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

Ихтияр Бахрам Бахтиярлы, д. х. н., профессор, заведующий лабораторией, Институт катализа и неорганической химии, Министерство науки и образования Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-7765-0672>
ibbakhtiarli@mail.ru

Вагиф Акбар Гасымов, к. х. н., доцент, Институт катализа и неорганической химии, Министерство науки и образования Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-6233-5840>
vgasymov@rambler.ru

Илаха Ф. Гусейнова, к. х. н., Институт катализа и неорганической химии, Министерство науки и образования Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-1106-0207>
mehdiyeva.ilah2@gmail.com

Ясин Иса Джабаров, д. х. н., доцент, Бакинский государственный университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-3968-8725>
yasin_cafarov@mail.ru

Yasin Isa Jafarov, Dr. Sci. (Chem.), Associate Professor, Baku State University (Baku, Azerbaijan).

<https://orcid.org/0000-0002-3968-8725>
yasin_cafarov@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2025; одобрена после рецензирования 02.04.2025; принята к публикации 15.05.2025; опубликована онлайн 25.12.2025.