

Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2821>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 12.03.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.05.2020

Опубликована онлайн 25.06.2020

УДК 546.815.56:546.87.22

Синтез и свойства синтетического айкинита PbCuBiS_3

© 2020 О. М. Алиев^а, С. Т. Байрамова^б, Д. С. Аждарова^а, Ш. Г. Мамедов^{а,✉}, В. М. Рагимова^а, Т. Ф. Максудова^а

^аИнститут катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан

^бБакинский Европейский Лицей, ул. Ростроповичей, 37, AZ 1001, Баку, Азербайджан

Аннотация

Целью данной работы является синтез и исследование свойств синтетического айкинита, PbCuBiS_3 . Синтез проводили в откачанных кварцевых ампулах в течение 7–8 ч, максимальная температура составляла 1250–1325 К. Далее образцы охлаждали и выдерживали при 600 К в течение недели. Потом ампулы вскрывали, образцы тщательно перетирали и после плавки отжигали при 600–800 К в зависимости от состава не менее двух недель для приведения образцов в равновесное состояние. Отожженные образцы исследовали методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе модели D 2 PHASER с использованием CuK_α -излучении Ni-фильтр.

Комплексом методов физико-химического анализа изучены разрезы CuBiS_2 – PbS , Cu_2S – PbCuBiS_3 , Bi_2S_3 – PbCuBiS_3 , PbBi_2S_4 – PbCuBiS_3 , PbBi_4S_7 – PbCuBiS_3 квазитройной системы Cu_2S – Bi_2S_3 – PbS и построены их фазовые диаграммы. Установлено, что кроме сечения PbBi_2S_4 – PbCuBiS_3 все разрезы квазибинарные и характеризуются наличием ограниченных областей растворимости на основе исходных компонентов.

При изучении разреза CuBiS_2 – PbS установлено образование четверного соединения состава PbCuBiS_3 , встречающееся в природе в виде минерала айкинита, плавящегося конгруэнтно при 980 К. Установлено, что соединение PbCuBiS_3 кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 1.1632$, $b = 1.166$, $c = 0.401$ нм, прост. группа Pnma , $Z = 4$. Методами ДТА и РФА установлено, что соединение PbCuBiS_3 является фазой переменного состава с областью гомогенности от 45 до 52 мол. % PbS . Соединение PbCuBiS_3 является дырочным полупроводником с шириной запрещенной зоны $\Delta E = 0.84$ эВ.

Ключевые слова: айкинит, фаза переменного состава, монокристалл, структура, термодинамическая функция, ширина запрещенной зоны.

Для цитирования: Алиев О. М., Байрамова С. Т., Аждарова Д. С., Мамедов Ш. Г., Рагимова В. М., Максудова Т. Ф. Синтез и свойства синтетического айкинита PbCuBiS_3 . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(2): 182–189. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2821>

1. Введение

Минералы обладают специфическими полупроводниковыми, оптическими и электрооптическими свойствами, дающими возможность использовать их в специальных устройствах в качестве полупроводников. Все это определяет большое внимание к синтезу айкинита и выращиванию их монокристаллов.

В настоящее время одним из самых перспективных материалов современной электроники являются халькогенидные фазы типа A_2B_3 . Физико-химические и электрофизические параметры этих материалов легко управляемы и имеют широкий спектр действия. Халькогениды типа A_2B_3 ($\text{A} = \text{Sb}, \text{Bi}$; $\text{B} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) обладают термоэлектрическими и фотоэлектрическими свойствами. Эти особенности данных материалов создают благо-

✉ Мамедов Шарафат Гаджиага, e-mail: azxim@mail.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

приятные условия для широкого их применения в электронной промышленности [1–7]

Соединение PbCuBiS_3 встречается в природе в виде минерала и кристаллизуется в ромбической сингонии с периодом решетки: $a = 1.1632$, $b = 1.166$, $c = 0.401$ нм, прост. группа Pnma , $Z = 4$ [8–18]. Структура сходна со структурой антимонита K_2CuCl_2 и др. [3] и аналогична структуре бурнонита PbCuSbS_3 и зелигманнита PbCuAsS_3 . Точное распределение атомов Pb и Bi в кристаллической решетке не выяснено. По сравнению с Bi_2S_3 в айкините замена Bi^{+3} на Pb^{+2} компенсируется вхождением одного иона Cu^+ настолько малого по размерам, что он занимает незаполненные промежутки решетки, не искажая ее.

Атомы свинца в структуре айкинита окружены пятью атомами серы с расстояниями от 0.284 до 0.298 нм и еще двумя атомами серы, отстоящими на 0.324 нм, причем получается координация, близкая к октаэдрической, рис. 1.

Широкие экспериментальные исследования по изучению природных минералов показали, что все рассматриваемые соединения упорядочены, составы их ограничены определенной стехиометрией и весьма узкими областями твердых растворов, как это и предполагалось ранее в [19]. По имеющимся данным структура всех этих минералов является производной от структуры висмутита, получающаяся заменой в последнем Bi на Pb с одновременным добавлением атомов Cu в вакантные тетраэдрические позиции $\text{Cu} + \text{Pb} + \text{Bi}$ [8,9]. В структурах этих минералов имеются ленты трех типов [9], комбинированием которых можно прийти к мотивам всех минералов данного ряда: висмутиновая Bi_4S_6 , крупкаитовая $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ и айкинитовая.

Следует отметить, что хотя соотношение между сульфидами металлов $\text{Cu}_2\text{S}:\text{PbS}$ в ряду айкинит – висмутин постоянно и равно 1:2, в селенсодержащем минерале аналогичного состава $\text{Cu}_2\text{Pb}_3\text{Bi}_8(\text{S}, \text{Se})_{16}$ оно составляет 1:3, что проявляется также в несколько измененном расположении атомов. Основу структурного мотива составляют зигзагообразные ленты из соединенных по ребрам Pb - и Bi -октаэдров, сцепленных между собой парами других октаэдров также с реберной связью. В пустотах этой структуры располагаются дополнительные атомы Pb и Bi в семерной координации. Окружение атомов Cu является промежуточным между тетраэдрическим и плоскотреугольным, расстояния Cu-S составляют 232 нм (3S) и 252 нм (1S) [13, 17].

Ранее нами [20, 25] были синтезированы и изучены физико-химические и физические

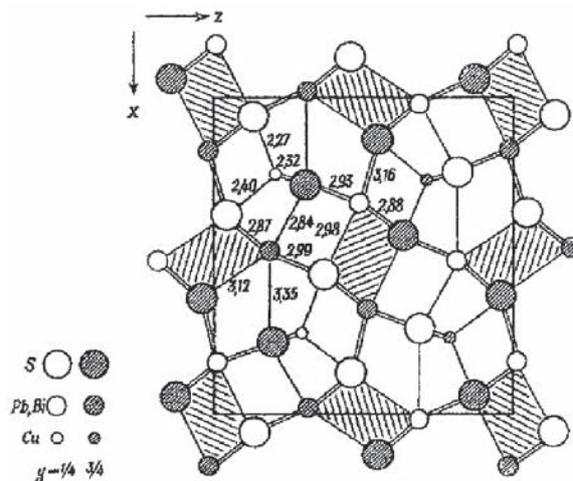


Рис. 1. Кристаллическая структура минерала айкинита PbCuBiS_3 [1]

свойства сложных сульфосолей на базе минерала бурнонита PbCuSbS_3 .

Цель настоящей работы – синтез и изучение свойств синтетического айкинита PbCuBiS_3 .

2. Экспериментальная часть

Четверная сульфосоле PbCuBiS_3 была обнаружена при изучении разреза $\text{CuBiS}_2\text{–PbS}$ квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S–Bi}_2\text{S}_3\text{–PbS}$. Квазитройная система кроме $\text{CuBiS}_2\text{–PbS}$ изучена нами по разрезам $\text{Cu}_3\text{BiS}_5\text{–PbCuBiS}_3$, $\text{CuBi}_3\text{S}_5\text{–PbCuBiS}_3$, $\text{Cu}_2\text{S–PbCuBiS}_3$, $\text{PbBi}_2\text{S}_4\text{–PbCuBiS}_3$, $\text{PbBi}_4\text{S}_7\text{–PbCuBiS}_3$ и $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{–PbCuBiS}_3$. Положение коннод в системе $\text{Cu}_2\text{S–Bi}_2\text{S}_3\text{–PbS}$ показано на рис. 2.

Четверные сплавы для исследования получали вакуумно-термическим методом из исходных лигатур (CuBiS_2 , PbS , CuBi_2S_4 и др.), предварительно синтезированных из особо чистых элементов ($\text{Cu} - 99.997\%$, $\text{Pb} - 99.994\%$ мас. %, $\text{Bi} - 99.999\%$ мас. %, $\text{S} - 99.9999\%$ мас. %). Максимальная температура составляла 1250–1325 К. Синтез проводили в откачанных кварцевых ампулах в течение 7–8 ч, далее образцы охлаждали и выдерживали при 600 К в течение недели [26]. Потом ампулы вскрывали, образцы тщательно перетирали, и после плавки отжигали при 600–800 К в зависимости от состава не менее двух недель для приведения образцов в равновесное состояние, табл. 1.

Отожженные образцы исследовали методами физико-химического анализа: термический анализ проводили на пирометре Курнакова НТР-73 (скорость нагрева $10^\circ/\text{мин}$, эталон Al_2O_3 , термопара – хромель алюмелевая); рентгенограммы снимали на рентгендифрактометре D-2 PILSENER фирмы Брюкер (CuK_α -излучение, Ni-фильтр); микротвердость образцов измеря-

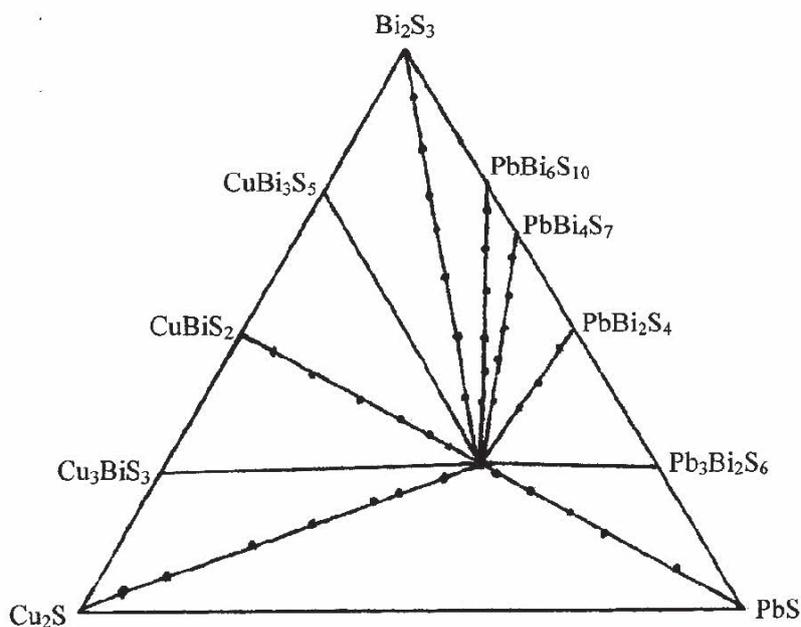


Рис. 2. Положение коннод в системе $PbS-Cu_2S-Bi_2S_3$. Составы синтезированных образцов обозначены черными точками

Таблица 1. Результаты физико-химического анализа сплавов системы $CuSbS_2-PbS$

Состав, мол. % PbS	Тепловые эффекты, К		Микротвердость ($\times 10^7$ Па)	Плотность, г/см ³	Фазовый состав
	Солидуса	Ликвидуса			
0,0	–	780	2200	7.40	$CuBiS_2$ (однофазный)
5,0	715	765	2250	7.38	α
10	650	730	2300	7.32	$\alpha+\beta$
15	650	690	2300	7.30	$\alpha+\beta$
20	650	700	эвтектика	7.28	$\alpha+\beta$
25	650	765	–	7.28	$\alpha+\beta$
30	650	830	1980	7.26	$\alpha+\beta$
40	650	925	1980	7.24	$\alpha+\beta$
45	–	970	1970	7.22	β
50	–	980	1980	7.20	β
52	–	970	1990	–	β
55	815	930	1990	–	$\beta + PbS$
60	810	865	–	7.12	$\beta+ PbS$
65	815	–	эвтектика	7.06	$\beta+ PbS$
70	815	920	720	6.90	$\beta+ PbS$
80	815	1070	720	6.82	$\beta+ PbS$
90	815	1240	720	6.70	$\beta+ PbS$
100	–	1400	720	6.11	PbS (однофазный)

ли на микротвердомере ПМТ-3 (оптимальная нагрузка 0.02 кг), микроструктуру сплавов изучали на микроскопе МИМ-7, плотность определяли пикнометрическим методом.

3. Результаты и обсуждение

Остановимся более подробно на системе $CuSbS_2-PbS$, в которой и обнаружена сульфосоли $PbCuBiS_3$.

Как видно из табл. 1, значение микротвердости, относящееся к четверному соединению PbCuBiS_3 , с обеих сторон от 50 мол. % PbS увеличивается, а при стехиометрическом составе уменьшается. Это показывает, что на основе соединения PbCuBiS_3 существует область гомогенности. По результатам РФА и микроструктурного анализа установлено, что PbCuBiS_3 является фазой переменного состава, растворимость при эвтектической температуре (650 К) составляет 10 мол. %, тогда как при понижении температуры резко сужается, не превышая 7 мол. % PbS при 300 К.

Анализ МСА показал, что за исключением составов 0–7 и 45–52 мол. % PbS , все сплавы двухфазные.

По данным физико-химического анализа построена диаграмма состояния системы CuBiS_2 – PbS , представленная на рис. 3. Как видно из рисунка, система характеризуется наличием сульфосоли PbCuBiS_3 , плавящейся при 980 К конгруэнтно. Координаты эвтектических точек: 20 мол. % PbS 650 К, и 65 мол. % PbS 815 К. РФА показал, что в области концентраций 0–7 мол. % PbS на дифрактограммах наблюдаются только рефлексы, относящиеся к CuBiS_2 . Эти растворы кристаллизуются в ромбической сингонии, и с увеличением концентрации PbS параметры решетки увеличиваются ($a = 0.614 \div 0.620$, $b = 0.391 \div 0.395$, $c = 1.493 \div 1.502$ нм, прост. группа Pnma , $Z = 4$).

В интервале концентрации 7–45 мол. % PbS совместно кристаллизуются α -твердые растворы на основе CuBiS_2 и β -твердые растворы на основе четверной сульфосоли PbCuBiS_3 , а в области концентрации 52–100 мол. % PbS совместно кристаллизуются две фазы ($\beta + \text{PbS}$). Состав 50 мол. % PbS по значениям межплоскостных расстояний и по интенсивности отличается от исходных сульфидов. Расчет рентгенограмм четверного соединения PbCuBiS_3 , а также рентгенограмм исходных сульфидов для сравнения приведен в табл. 2.

Анализ рентгенограмм подтверждает образование в системе CuBiS_2 – PbS четверной сульфосоли PbCuBiS_3 , встречающейся в природе в виде минерала айкинита. Установлено, что сульфосоль кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 1.1632$, $b = 1.166$, $c = 0.4017$ нм, прост. группа Pnma , $Z = 4$.

Разрез Bi_2S_3 – PbCuBiS_3 относится к эвтектическому типу. Состав эвтектической точки, определенной построением треугольника Таммана, составляет 50 мол. % Bi_2S_3 при 800 К. Раство-

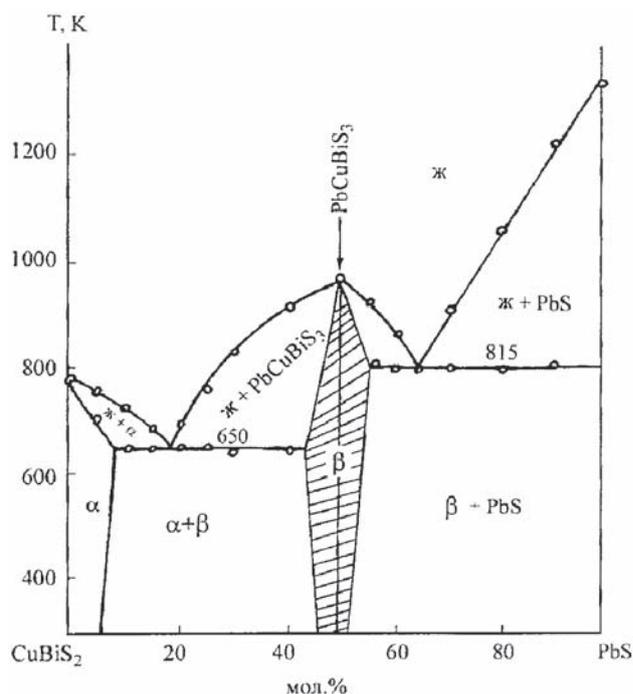


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы CuBiS_2 – PbS

римость на основе Bi_2S_3 составляет 5 мол. %, а на основе PbCuBiS_3 – 7 мол. %, рис. 4а.

Разрез Cu_2S – PbCuBiS_3 также квазибинарный и относится к эвтектическому типу с ограниченной растворимостью на основе исходных сульфидов, рис. 4б. Заключение об образовании твердых растворов на основе α -, β - и γ - Cu_2S сделано по результатам методов ДТА и МСА. На термограммах образцов, содержащих 7 и 8 мол. % PbCuBiS_3 , присутствуют тепловые эффекты ниже температуры солидуса, что связано с образованием и распадом твердого раствора на основе γ - Cu_2S . Это подтверждается и данными МСА. В образцах, содержащих от 2 до 5.5 мол. % PbCuBiS_3 , вторая фаза присутствует в виде игольчатых внедрений, а эвтектика отсутствует. В системе Cu_2S – PbCuBiS_3 в интервале концентраций 2.0–90 мол. % PbCuBiS_3 в конденсированном состоянии в равновесии находятся две фазы: α -твердый раствор на основе Cu_2S и β -твердый раствор на основе PbCuBiS_3 , которые хорошо различимы по МСА и образуют между собой эвтектику состава 40 мол. % Cu_2S и $T = 850$ К. Эвтектика в указанном интервале концентраций присутствует на шлифах всех образцов разреза и представлена чередованием игольчатых кристаллов фазы PbCuBiS_3 и овальных кристаллов Cu_2S . На основе α - Cu_2S образуется ограниченный раствор, который при 300 К достигает 2 мол. % PbCuBiS_3 .

Фазовые переходы α - $\text{Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \beta$ - $\text{Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \gamma$ - Cu_2S имеют эвтектодный характер и происходят при

Таблица 2. Межплоскостные расстояния и интенсивности линий CuBiS_2 , PbCuBiS_3 и PbS для сравнения

CuBiS_2		PbCuBiS_3			PbS	
$d_{\text{экс.}}, \text{Å}$	I/I_0	$d_{\text{экс.}}, \text{Å}$	I/I_0	hkl	$d_{\text{экс.}}, \text{Å}$	I/I_0
4.700	8	4.070	4	220	3.790	2
3.200	10	3.770	1	011	3.442	9
3.100	8	3.670	10	130	3.283	3
3.020	10	3.580	7	111, 310	2.965	10
2.810	2	3.180	9	121	2.311	2
2.340	9	2.880	8	040, 221	2.693	10
2.290	4	2.740	2	410	1.780	9
2.160	9	2.680	3	131, 330	1.707	8
1.960	5	2.620	6	311	1.480	5
1.880	7	2.580	1	240	1.359	6
1.800	8	2.560	1	420	1.324	10
1.780	3	2.510	3	231	1.209	8
1.755	3	2.570	2	150	1.141	7
1.655	8	2.170	3	241	1.048	3
1.560	5	2.150	3	250, 421		
1.475	2	2.020	5	440, 051		
1.450	4	1.984	4	431, 151		
1.365	3	1.974	3	530, 112		
1.320	4	1.883	1	202, 600		
1.260	2	1.805	4	441		
1.125	5	1.766	1	351, 133		
1.208	5	1.648	4	042, 170		
1.190	5	1.593	4	270		
1.168	7	1.514	1	370		
1.112	3	1.475	2	171		
1.100	3	1.406	4	740		
		1.380	2	561		
		1.354	2	612		
		1.330	3	003		
		1.278	2	661		
		1.158	1	770		

375 и 580 К соответственно. Тепловые эффекты, относящиеся к $\beta\text{-Cu}_2\text{S} \leftrightarrow \gamma\text{-Cu}_2\text{S}$, зафиксированы только для сплавов, содержащих 10÷20 мол. % PbCuBiS_3 , поэтому этот переход на рис. 4б отмечен пунктиром.

Разрез $\text{PbBi}_2\text{S}_4 - \text{PbCuBiS}_3$ является частично квазибинарным, что связано с инконгруэнтным характером плавления сульфида PbBi_2S_4 . Растворимость на основе сульфосоли PbCuBiS_3 составляет 8 мол. % при 300 К, а при температуре эвтектики – 15 мол. %. Координаты эвтектической точки, 40 мол. % PbCuBiS_3 и $T = 825$ К.

Разрез $\text{PbBi}_4\text{S}_7 - \text{PbCuBiS}_3$ квазибинарный и относится к эвтектическому типу с ограниченными твердыми растворами. Эвтектика отве-

чает 55 мол. % PbBi_4S_7 и 800 К. Растворимость PbCuBiS_3 в PbBi_4S_7 при эвтектической температуре – 10 мол. %, при 300 К понижается до 5 мол. % PbCuBiS_3 (α -тв. р-р), а растворимость PbBi_4S_7 в четверном сульфиде составляет 18 мол. % при эвтектической температуре и понижается до 10 мол. % PbBi_4S_7 при 300 К (β -тв. р-р).

Монокристаллы PbCuBiS_3 были получены путем направленной кристаллизации стехиометрического расплава в вертикальных кварцевых ампулах. Ампула, имеющая конусообразное дно, помещалась в печь с небольшим температурным градиентом по высоте. После образования расплава проводилось направленное охлаждение со скоростью 4 °/час в течение 48 часов до

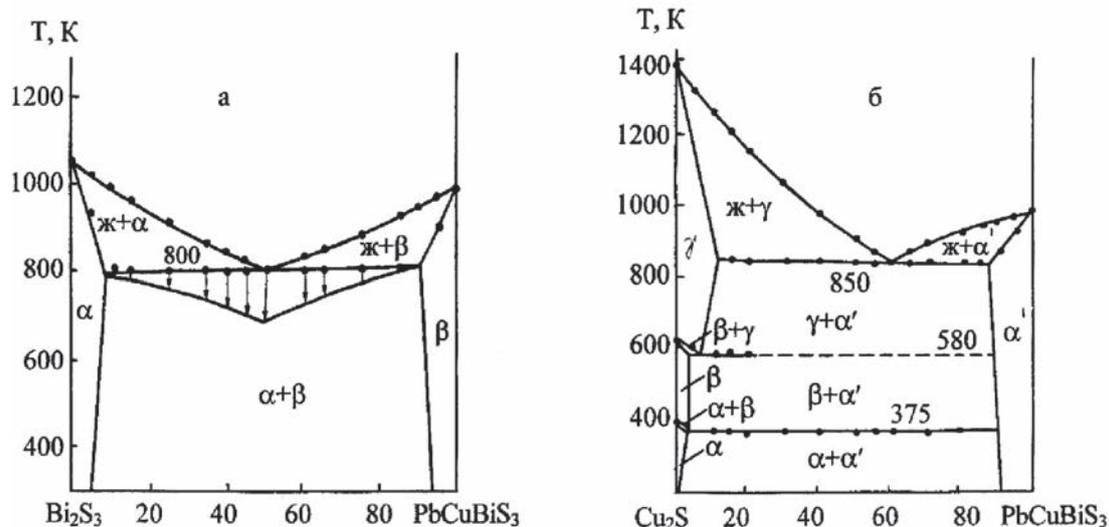


Рис. 4. Фазовые диаграммы систем $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-PbCuBiS}_3$ (а), $\text{Cu}_2\text{S-PbCuBiS}_3$ (б)

тех пор, пока не затвердевал весь расплав, затем печь охлаждалась со скоростью 60 °/час. Таким образом, были получены поликристаллические слитки с большим количеством трещин – однако из них удавалось вырезать монокристаллические участки длиной 1 мм, свободные от видимых дефектов, рис. 5.

Значительно крупнее монокристаллы соединения PbCuBiS_3 были получены аналогичным образом в кварцевых ампулах диаметром 5 мм. Монокристаллы достигали в длину 8–12 мм при диаметре 5 мм. Следует отметить одну особенность соединения PbCuBiS_3 : направленная кристаллизация стехиометрического состава без специальных добавок всегда давала слитки, большей частью обладающие дырочной проводимостью. Вполне возможно, что это результат отклонения от стехиометрии вследствие объединения летучих компонентов (серы и висмута). Слиток всегда содержит избыток меди, который в значительных количествах растворяется в соединении и обеспечивает р-тип проводимости. Поэтому любое легирование соединения



Рис. 5. Монокристаллы соединения PbCuBiS_3

PbCuBiS_3 (получены кристаллы PbCuBiS_3 , легированные эрбием) при выращивании кристаллов путем направленного охлаждения будет происходить на фоне этого явления.

Вычислены стандартные термодинамические функции соединения PbCuBiS_3 : $S_{298}^0 = 253.1 \pm 5$ Дж/(моль.%), $\Delta S_{298}^0 = -14.1 \pm 3$ Дж/моль, $\Delta H_{298}^0 = -270.2 \pm 10$ кДж/моль и $\Delta G_{298}^0 = -266.3 \pm 10$ кДж/моль.

Исследованы спектры фотопроводимости кристаллов как чистого PbCuBiS_3 , так и легированного эрбием, выращенных методом направленной кристаллизации из расплава. Спектральные зависимости указанных сульфоселей показаны на рис. 6. Как видно, кристаллы, выращенные методом направленной кристаллизации, имеют примерно одинаковую фоточувствительность, которая при 293 К составляет $I_{\text{св}}/I_{\text{т}} = 10^5$ при освещении собственным естественным све-

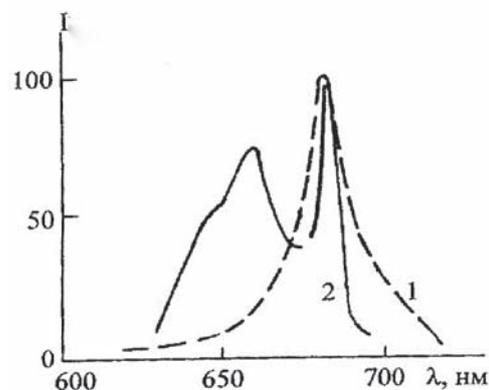


Рис. 6. Спектральная зависимость фотопроводимости PbCuBiS_3 (1) и $\text{PbCuBiS}_3\text{-Er}$ (2) выращенные по методу направленной кристаллизации

том, а при понижении температуры она растёт и достигает 10^5 при 100 К. В кристаллах обоих типов наблюдаются полосы мелких уровней - ловушек с энергией активации 0.25–0.35 эВ, а также уровней ловушек с энергией активации $\Delta E = 0.50$ –0.60 эВ. Ширина запрещённой зоны, вычисленная из фотопроводимости, составляет $\Delta E = 0.84$ –0.91 эВ.

Таким образом, при изучении квазитройной системы Cu_2S - Bi_2S_3 - PbS по разрезам CuBiS_2 - PbS , Cu_2S - PbCuBiS_3 , PbBi_2S_4 - PbCuBiS_3 , PbBi_4S_7 - PbCuBiS_3 и Bi_2S_3 - PbCuBiS_3 установлен характер образования сульфосоли PbCuBiS_3 . Выращены монокристаллы синтетического айкинита PbCuBiS_3 и изучены некоторые его свойства.

4. Выводы

1. Комплексом методов физико-химического анализа изучены разрезы CuBiS_2 - PbS , Cu_2S - PbCuBiS_3 , Bi_2S_3 - PbCuBiS_3 , PbBi_2S_4 - PbCuBiS_3 , PbBi_4S_7 - PbCuBiS_3 квазитройной системы Cu_2S - Bi_2S_3 - PbS и построены их фазовые диаграммы. Установлено, что кроме сечения PbBi_2S_4 - PbCuBiS_3 все разрезы квазибинарные и характеризуются наличием ограниченных областей растворимости на основе исходных компонентов.

2. При изучении разреза CuBiS_2 - PbS установлено образование четверного соединения состава PbCuBiS_3 , встречающееся в природе в виде минерала айкинита, плавящегося конгруэнтно при 980 К. Установлено, что соединение PbCuBiS_3 кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки $a = 1.1632$, $b = 1.166$, $c = 0.401$ нм, прост. группа Pnma , $Z = 4$.

3. Методом направленной кристаллизации выращены монокристаллы PbCuBiS_3 , изучена спектральная зависимость фотопроводимости. Установлено, что соединение PbCuBiS_3 обладает фоточувствительностью в видимой области спектра.

Конфликт интересов

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

Список литературы

1. Zhang Y-X., Ge Z-H., Feng J. Enhanced thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ via introducing Bi_2S_3 and $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{Bi}$ core-shell nanorods. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;727: 1076–1082. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.224>

2. Mahuli N., Saha D., Sarkar S. K. Atomic layer deposition of p-type Bi_2S_3 . *Journal of Physical Chemist-*

ry C. 2017;121(14): 8136–8144. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12629>

3. Ge Z-H, Qin P., He D, Chong X., Feng D., Ji Y-H., Feng J., He J. Highly enhanced thermoelectric properties of $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{S}_3$ nano composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017;9(5): 4828–4834. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14803>

4. Savory C. N., Ganose A. M., Scanlon D. O. Exploring the PbS - Bi_2S_3 series for next generation energy conversion materials. *Chemistry of Materials*. 2017;29(12): 5156–5167. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00628>

5. Li X., Wu Y, Ying H., Xu M., Jin C., He Z., Zhang Q., Su W., Zhao S. In situ physical examination of Bi_2S_3 nanowires with a microscope. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;798: 628–634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.319>

6. Patila S. A., Hwanga Y-T., Jadhav V. V., Kim K. H., Kim H-S. Solution processed growth and photoelectrochemistry of Bi_2S_3 nanorods thin film. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*. 2017;332: 174–181. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.07.037>

7. Yang M., Luo Y. Z., Zeng M. G., Shen L., Lu Y. H., Zhou J., Wang S. J., Souf I. K., Feng Y. P. Pressure induced topological phase transition in layered Bi_2S_3 . *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2017;19(43): 29372–29380. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CP04583B>

8. Kohatsu I., Wuensch B. J. The crystal structure of aikinite, PbCuBiS_3 . *Acta Crystallogr*. 1971;27(6): 1245–1252. DOI: <https://doi.org/10.1107/s0567740871003819>

9. Ohmasa M., Nowacki W. A redetermination on the crystal structure of aikinite ($\text{BiS}_2/\text{S}/\text{Cu}^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VII}}$). *Z. Kristallogr*. 1970;132(1-6): 71–86. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1970.132.1-6.71>

10. Strobel S., Sohleid T. Three structures for strontium copper (I) lanthanidis (III) selinides SrCuMeSe_3 ($\text{M} = \text{La, Gd, Lu}$). *J. Alloys and Compounds*. 2006;418(1–2): 80–85. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.09.090>

11. Сикерина Н. В., Андреев О. В. Кристаллическая структура соединений SrLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Gd, Lu}$). *Журн. неорганической химии*. 2007;52(4): 641–644. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9594111>

12. Edenharter A., Nowacki W., Takeuchi Y. Verfeinerung der kristallstruktur von Bouronit [$(\text{SbS}_3)_4/\text{Cu}_2^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VII}}\text{Pb}^{\text{VIII}}$] und von seligmannit [$(\text{AsS}_3)_2/\text{Cu}_2^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VII}}\text{Pb}^{\text{VIII}}$]. *Z. Kristallogr*. 1970;131(1): 397–417. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1970.131.1-6.397>

13. Каплунник Л. Н. Кристаллические структуры минералов великита, акташита, швацита, теннантита, галхаита, линдстремита-крупкаита и синтетической Pb, Sn сульфосоли. *Автореф. дисс. ... канд. геол.-минер. наук*. М.: Изд-во Моск. ун-та; 1978. 25 с.

Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01007805415>

14. Гасымов В. А., Мамедов Х. С. О кристаллохимии промежуточных фаз системы висмутин-айкинит ($\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CuPbBiS}_3$). *Азерб. хим. журн.* 1976;(1): 121–125. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/fazovye-ravnovesiya-v-sisteme-pbla2s4-pb-bi2s4>

15. Christuk A. E., Wu P., Ibers J. A. New quaternary chalcogenides BaLnMQ_3 (Ln – Rare Earth; M = Cu, Ag; Q = S, Se). *J. Solid State Chem.* 1994;110(2): 330–336. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1176>

16. Wu P., Ibers J. A. Synthesis of the new quaternary sulfides $\text{K}_2\text{Y}_4\text{Sn}_2\text{S}_{11}$ and BaLnAgS_3 (Ln = Er, Y, Gd) and the Structures of $\text{K}_2\text{Y}_4\text{Sn}_2\text{S}_{11}$ and BaErAgS_3 . *J. Solid State Chem.* 1994;110(1): 156–161. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1150>

17. Победимская Е. А., Каплунник Л. Н., Петрова И. В. Кристаллохимия сульфидов. *Итоги науки и техники. Серия кристаллохимия.* М.: Изд-во АН СССР. 1983; 17: 164 с.

18. Gulay L. D., Shemet V. Ya., Olekseyuk I. D. Investigation of the $\text{R}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-PbS}$ (R = Y, Dy, Ho and Er) systems. *J. Alloys and Compounds.* 2007;43(1–2): 77–84. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.05.029>

19. Костов И., Миначева-Стефанова И. *Сульфидные минералы.* М.: Мир; 1984. 281с.

20. Алиева Р. А., Байрамова С. Т., Алиев О. М. Диаграмма состояния систем $\text{CuSbS}_2\text{-PbS}$ (M = Pb, Eu, Yb). *Неорган. материалы.* 2010;46(7): 703–706. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168510070022>

21. Байрамова С. Т., Багиева М. Р., Алиев О. М., Рагимова В. М. Синтез и свойства структурных аналогов минерала бурнонита. *Неорган. материалы.* 2011;47(4): 345–348. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168511040054>

22. Байрамова С. Т., Багиева М. Р., Алиев О. М. Взаимодействие в системах $\text{CuAsS}_2\text{-PbS}$. *Неорган. материалы.* 2011;47(3): 231–234. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168511030046>

23. Aliev O. M., Ajdarova D. S., Bayramova S. T., Ragimova V. M. Nonstoichiometry in PbCuSbS_3 . *Azerb. chem. journal.* 2016;(2): 51–54. Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/nonstoichiometry-in-pbcusbs3-compound>

24. Aliev O. M., Ajdarova D. S., Agayeva R. M., Ragimova V. M. Phaseformation in quasiternary system $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$. *Intern Journal of Application and Fundamental Research.* 2016;(12): 1482–1488. Режим доступа: https://applied-research.ru/pdf/2016/2016_12_8.pdf

25. Алиев О. М., Аждарова Д. С., Агаева Р. М., Максудова Т. Ф. Фазообразование на разрезах $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})\text{-PbCuSbS}_3$ квазитройной системы $\text{Cu}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3\text{-PbS}$ и физические свойства твердых растворов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$. *Неорган. материалы.* 2018;54(12): 1275–1280. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0020168518120014>

26. Рзагулуев В. А., Керимли О. Ш., Аждарова Д. С., Мамедов Ш. Г., Алиев О. М. Фазовые равновесия в системах $\text{Ag}_8\text{SnS}_6\text{-Cu}_2\text{SnS}_3$ и $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Cu}_2\text{Sn}_4\text{S}_9$. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2019; 21(4): 544–551. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2365>

Информация об авторах

Алиев Озбек Мисирхан, д. х. н., профессор, Институт Катализа и Неорганической Химии им. Академика М.Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru.

Байрамова Сабина Телман, д. фил. по хим., Бакинский Европейский Лицей, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru.

Аждарова Дильбар Самед, д. х. н., гл. н. с., Институт Катализа и Неорганической Химии им. Академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru.

Рагимова Валида Мурад, д. фил. по хим., доцент, введ. н. с., Институт Катализа и Неорганической Химии им. Академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru.

Мамедов Шарафат Гаджиага, д. фил. по хим., доцент, с. н. с., Институт Катализа и Неорганической Химии им. Академика М. Ф. Нагиева Национальной АН Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: azxim@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-1624-7345>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.