

## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546.56.86.22.15

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3435>

### Фазовые равновесия в четверной системе Cu–Sb–S–I в области составов CuI–SbSI–SbI<sub>3</sub>

П. Р. Мамедли<sup>1,2✉</sup>, В. А. Гасымов<sup>2</sup>, Г. Дашдиева<sup>3</sup>, Д. Бабанлы<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Французско-Азербайджанский университет,  
ул. Низами, 183, Баку, AZ-1010, Азербайджан

<sup>2</sup>Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана,  
пр. Г. Джавида, 113, Баку AZ-1143, Азербайджан

<sup>3</sup>Бакинский инженерный университет,  
ул. Гасана Алиева, 120, Баку AZ-0102, Азербайджан

#### Аннотация

Фазовые равновесия в четверной системе Cu–Sb–S–I исследованы в области составов CuI–SbSI–SbI<sub>3</sub> методами дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа. Построены граничный квазибинарный разрез CuI–SbSI, два внутренних политермических разреза фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса. Определены области первичной кристаллизации фаз, типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. В системе выявлены ограниченные твердые растворы на основе SbSI (β-фаза) и высокотемпературных модификаций CuI (α<sub>1</sub>- и α<sub>2</sub>-фазы). Образование α<sub>1</sub> и α<sub>2</sub> фаз сопровождается понижением температур полиморфных переходов CuI и установлением метатектических (375 °С) и эвтектоидных (280 °С) реакций. Также было показано, что система характеризуется наличием широкой области несмешиваемости, которая покрывает значительную часть поверхности ликвидуса фаз CuI и SbSI.

**Ключевые слова:** иодид меди (I), иодид сурьмы, сульфид сурьмы, система Cu–Sb–S–I, фазовая диаграмма, твердые растворы

**Благодарности:** работа частично поддержана Фондом развития науки при Президенте Азербайджанской Республики, грант № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

**Для цитирования:** Маммадли П. Р., Гасымов В. А., Дашдиева Д. Б., Бабанлы Д. М. Фазовые равновесия в области составов CuI–SbSI–SbI<sub>3</sub> системы Cu–Sb–S–I. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 236–244. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3435>

**For citation:** Mammadli P. R., Gasymov V. A., Dashdiyeva G. B., Babanly D. M. Phase relations in the CuI–SbSI–SbI<sub>3</sub> composition range of the Cu–Sb–S–I quaternary system. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 236–244. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3435>

✉ Parvin Rovshan Mammadli, e-mail: [parvin.mammadli@ufaz.az](mailto:parvin.mammadli@ufaz.az)

© Маммадли П. Р., Гасымов В. А., Дашдиева Д. Б., Бабанлы Д. М., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Халькогениды меди-сурьмы и фазы на их основе являются потенциальными кандидатами для получения экологически чистых, недорогих функциональных материалов [1–3]. Большинство тройных сульфидов меди-сурьмы представляют собой природные минералы, которые широко исследовались как ценные электронные материалы, демонстрирующие высокие фотоэлектрические, фотовольтаические, детекторные, термоэлектрические и другие свойства. Недавние работы по исследованию этих материалов [4–7] подчеркивают широкую и распространенность этих веществ на Земле и экологическую совместимость.

Как известно, одним из способов повышения эффективности термоэлектрических материалов является усложнение их состава и кристаллической структуры [8]. В связи с этим халькогалогениды Cu–Sb можно рассматривать как перспективные объекты исследования с точки зрения поиска и создания новых экологически чистых функциональных материалов. Однако нам не удалось найти литературных сведений о фазовых равновесиях четверной системы Cu–Sb–S–I. Имеются литературные сведения об характере образования, кристаллической структуре и проводимости соединения  $\text{Cu}_5\text{SbS}_3\text{I}_2$  [9].  $\text{Cu}_5\text{SbS}_3\text{I}_2$  кристаллизуется в орторомбической системе (пр. гр.  $Pn\bar{m}$ ) со следующими параметрами решетки:  $a = 10.488$  (2),  $b = 12.619$  (2),  $c = 7.316$  (1) Å и  $Z = 4$  [9]. В [10] были исследованы электропроводность и диэлектрические параметры стекол Cu–Sb–S–I для оценки их практического применения в переключателях памяти, электрических порогах, оптических переключающих устройствах и т. д.

Поиск и создание новых сложных функциональных материалов требует исследования соответствующих фазовых диаграмм. Информация по фазовым диаграммам соответствующих систем всегда полезна в материаловедении для разработки перспективных материалов [11–13].

Учитывая вышеизложенное, с точки зрения поиска новых многокомпонентных фаз большой интерес представляет концентрационная плоскость  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CuI}-\text{SbI}_3-\text{Sb}_2\text{S}_3$  четверной системы Cu–Sb–S–I. Настоящая работа посвящена изучению физико-химического взаимодействия в концентрационной области CuI–SbSI–SbI<sub>3</sub> (A) указанной выше концентрационной плоскости.

Детально изучены первичные соединения системы (A), обладающие интересными функ-

циональными свойствами. Иодид меди (I) CuI – неядовитый широкозонный полупроводник, обладающий стабильной электропроводностью *p*-типа при комнатной температуре, проводимостью быстрых ионов при высоких температурах, необычайно большой температурной зависимостью, отрицательным спин-орбитальным расщеплением и т. д. [14–16]. Это соединение широко применяется в светодиодах, твердотельных солнечных элементах, высокоэффективных термоэлектрических элементах и т. д. [17, 18]. Триоидид сурьмы SbI<sub>3</sub> интенсивно изучался как легирующая добавка в термоэлектрических материалах, потенциальный материал для детекторов излучения, катод в твердотельных батареях, при микрозаписи изображений с высоким разрешением, хранилищах информации и т. д. [19–21]. SbSI демонстрирует сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические свойства, а также фотопроводимость, диэлектрическую поляризацию и широко используется при изготовлении наногенераторов и наносенсоров [22–25].

CuI плавится при 606 °C без разложения и имеет 3 модификации [26, 27]. Низкотемпературная  $\gamma$ -модификация переходит в  $\beta$ -фазу при 369 °C. Фаза  $\beta$ -CuI существует в небольшом диапазоне температур (~ 10 K) и переходит в  $\alpha$ -фазу при 407 °C. SbI<sub>3</sub> плавится при 172 °C [28] и кристаллизуется в ромбоэдрической решетке [29]. SbSI плавится конгруэнтно при 300 °C [22, 30]. В литературе сообщалось о трех фазах SbSI: сегнетоэлектрической ( $T < 20$  °C), антисегнетоэлектрической ( $20$  °C  $< T < 140$  °C) и параэлектрической ( $T < 140$  °C) [31]. Параэлектрическая и сегнетоэлектрическая фазы SbSI кристаллизуются в орторомбической структуре [32, 33].

Кристаллографические параметры соединений, входящих в систему A представлены в табл. 1.

Граничные квазибинарные сечения CuI–SbI<sub>3</sub> и SbSI–SbI<sub>3</sub> квазитройной системы CuI–SbSI–SbI<sub>3</sub> исследованы в [35–37]. Система CuI–SbI<sub>3</sub> образует фазовую диаграмму монотектического типа. При температуре монотектического равновесия (~ 220 °C) область несмешиваемости находится в интервале концентраций ~15–93 мол. % SbI<sub>3</sub> [35]. Квазибинарный разрез SbSI–SbI<sub>3</sub> характеризуется эвтектическим равновесием при 160 °C [12,30].

## 2. Экспериментальная часть

Для экспериментальных исследований были использованы бинарное соединение CuI, а так-

**Таблица 1.** Типы и параметры кристаллической решетки соединений CuI, SbI<sub>3</sub> и SbSI

Соединение, модификация	Тип и параметр кристаллической решетки, Å
LT-CuI	Кубическая решетка; SpGr. F; $a = 6.05844(3)$ [27]
HT1-CuI	Тригональная: Пр.гр. P3; $a = 4.279 \pm 0.002$ ; $c = 7.168 \pm 0.007$ (673 K) [34] Тригональная: Пр.гр. R-3; $a = 4.29863(11)$ ; $c = 21.4712(6)$ (603 K) [26] Тригональная: Пр.гр. R-3 $a = 4.30571(12)$ ; $c = 21.4465(7)$ (608 K) [26]
HT2-CuI	Кубическая: Пр.гр. F $a = 6.16866(6)$ [27]
SbI <sub>3</sub>	Ромбоэдрическая: Пр.гр. ; $a = 7.48$ ; $c = 20,90$ ; $Z = 6$ [29]
SbSI	Орторомбическая: Пр.гр. Pnam; $a = 8.556(3)$ ; $b = 10.186(4)$ ; $c = 4.111(2)$ ; $z = 4$ [32] Орторомбическая: Пр.гр. Pna2 <sub>1</sub> ; $a = 8.53$ ; $b = 10.14$ ; $c = 4.10$ [33]

Обозначения HT2, HT1 и LT соответствуют высокотемпературной, среднетемпературной и низкотемпературной модификациям CuI соответственно.

же элементарные сурьма и йод немецкой фирмы Alfa Aesar (чистота 99.999 %).

Соединения SbI<sub>3</sub> и SbSI были синтезированы из элементарных компонентов в вакуумированных (~ 10<sup>-2</sup> Па) кварцевых ампулах по специально разработанному методу, учитывающему высокую летучесть йода и серы. Синтез проводился в наклонной двухзонной печи, при этом температура горячей зоны поддерживалась на 20–30 °C выше, чем соответствующая температура плавления синтезированного соединения, тогда как температура холодной зоны была на уровне около 130 °C. После того как основная часть йода и серы прореагировала, ампулы были перемещены таким образом, чтобы продукты могли быть расплавлены при 230 °C (SbI<sub>3</sub>) и 450 °C (SbSI). После перемешивания однородной жидкости при этой температуре печь постепенно охлаждалась. Чистота и индивидуальность полученных соединений контролировались методами ДТА и РФА.

Совместным сплавлением различных соотношений предварительно синтезированных соединений и CuI фирмы Alfa Aesar были приготовлены две серии сплавов (по 0.5 г каждый). После сплавления большинство сплавов отжигали при температуре, примерно, на 20–30 °C ниже температуры солидуса в течение, примерно, 1000 часов для достижения полной гомогенизации.

ДТА и РФА были использованы для контроля чистоты и индивидуальности синтезированных соединений, а также для проведения экспериментальных исследований. ДТА образцов проводили в вакуумированных кварцевых ампулах на дифференциальном сканирующем калориметре 404 F1 Pegasus System (NETZSCH). Результаты измерений обрабатывались с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus. Точность измерения температуры не превышала ±2 °C. Рентгеноструктурный анализ отожженных спла-

вов проводился при комнатной температуре на дифрактометре Bruker D2 PHASER с излучением CuKα<sub>1</sub>. Индексирование диффрактограмм проводили с помощью программы Topas 4.2 (Bruker).

### 3. Результаты и обсуждение

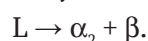
Совместный анализ экспериментальных результатов и литературных данных по граничным бинарным системам позволил получить полную картину фазовых равновесий в концентрационном треугольнике CuI–SbSI–SbI<sub>3</sub>.

#### 3.1. Граничная квазибинарная система CuI–SbSI

Порошковые дифрактограммы отожженных сплавов CuI–SbSI представлены на рис. 1. Как видно, дифрактограммы образцов во всем диапазоне составов состоят из суммы дифракционных пиков SbSI и низкотемпературной модификации CuI.

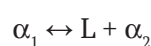
T-x фазовая диаграмма системы (рис. 2) была построена с использованием результатов ДТА (табл. 2). Отметим, что α<sub>1</sub> и α<sub>2</sub> - твердые растворы на основе HT1 – CuI и HT2 – CuI соответственно, а β-твердые растворы на основе SbSI.

Система является квазибинарной и образует фазовую диаграмму эвтектического типа. Эвтектика имеет состав ~ 45 мол. % SbSI и кристаллизуется при 327 °C по реакции:



Образование твердых растворов α<sub>1</sub> и α<sub>2</sub> на основе высокотемпературных модификаций CuI сопровождается понижением их температур фазовых превращений, которые протекают по метатектическим и эвтектоидным реакциям.

Изотермы, соответствующие температурам 375 и 280 °C на фазовой диаграмме, отражают метатектическое



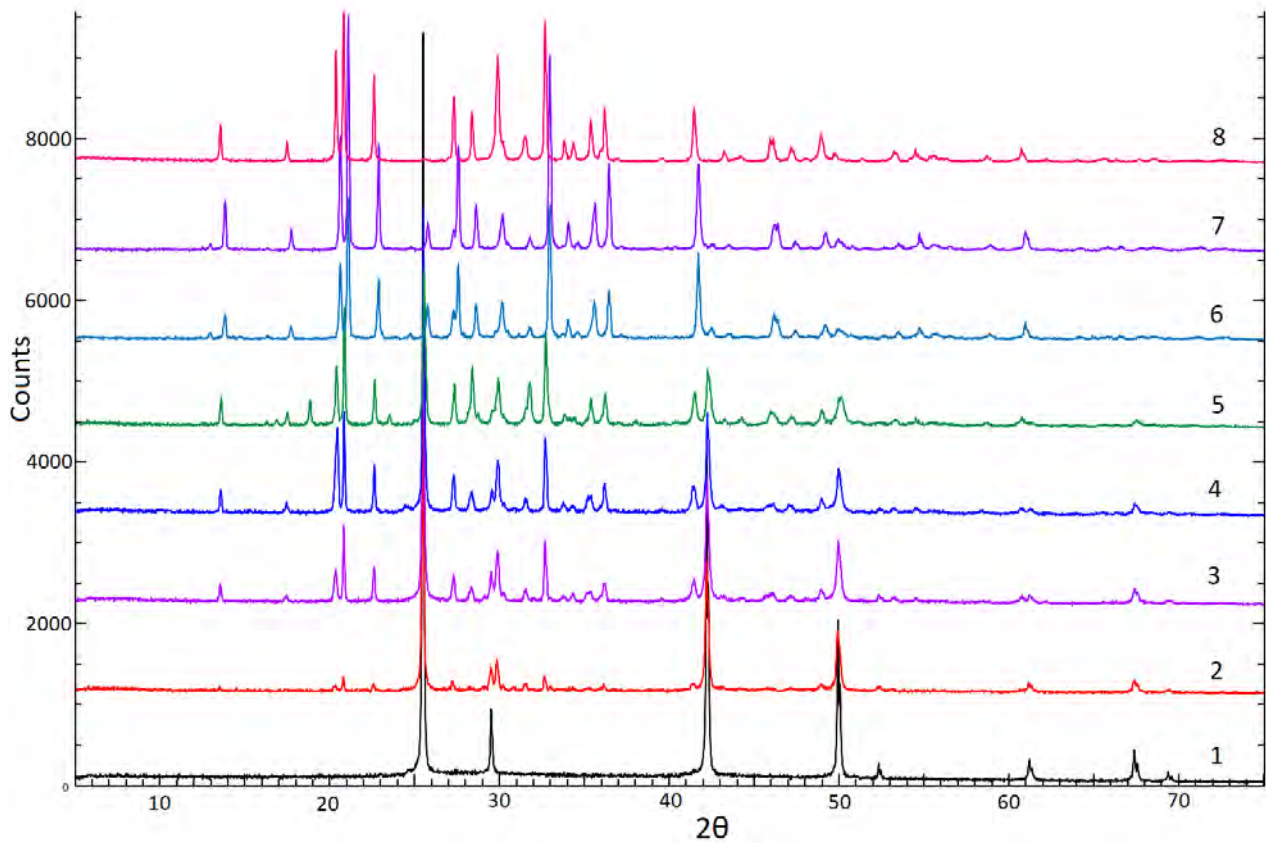


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы различных сплавов системы CuI - SbSI: 1 – CuI; 2 – 10 мол. % CuI; 3 – 20 мол. % CuI; 4 – 40 мол. % CuI; 5 – 60 мол. % CuI; 6 – 80 мол. % CuI; 7 – 90 мол. % CuI; 8 – SbSI

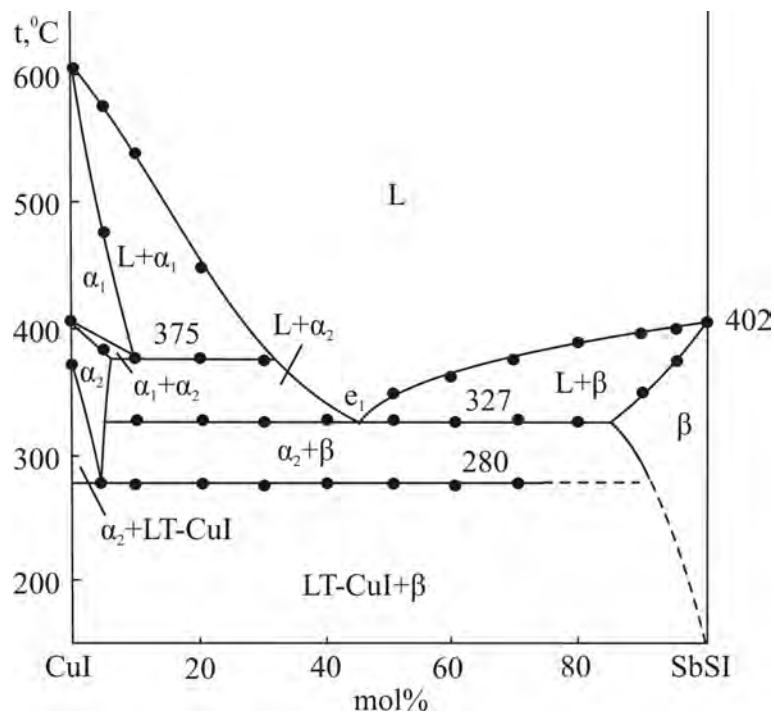


Рис. 2. T-x фазовая диаграмма системы CuI-SbSI



**Таблица 2.** Результаты ДТА системы CuI–SbSI.

Состав, мол. % SbSI	Термический эффект, °С	
	Изотермический	Политермический
0 (чистый CuI)	369; 407; 606	–
5	280; 385	470–573
10	280; 325; 375	375–534
20	282; 327; 373	373–455
30	280; 328; 376	–
40	278; 327	–
50	280; 327	327–343
60	280; 328	328–360
70	279; 327	327–375
80	327	327–382
90	–	352–394
95	–	380–398
100 (чистый SbI <sub>3</sub> )	402	–

и эвтектоидное  $\alpha_2 \leftrightarrow \text{LT-CuI} + \beta$  равновесия.

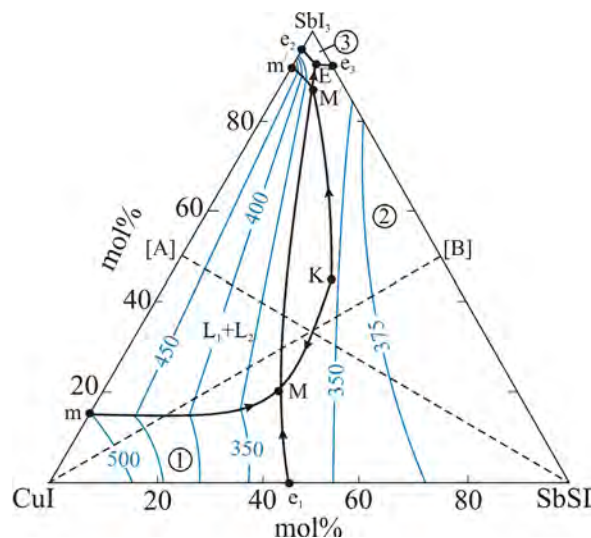
Область гомогенности  $\beta$ -фазы на основе SbSI максимальна (~ 15 мол. %) при температуре эвтектики (рис. 2). Более того, углы отражения фаз LT–CuI и SbSI на порошковых дифрактограммах полностью совместимы с соответствующими чистыми соединениями. Это показывает, что взаимная растворимость этих соединений пренебрежимо мала при комнатной температуре. Поэтому на рис. 2 кривая разложения  $\beta$ -фазы экстраполирована на соединение SbSI.

**3.2. Проекция поверхности ликвидуса (рис. 3)**

На рис. 3 представлена проекция  $T$ - $x$ - $y$  диаграммы системы CuI–SbSI–SbI<sub>3</sub>, на которой изотермы ликвидуса выделены синим цветом. Поверхность ликвидуса состоит из трех полей, соответствующих первичной кристаллизации  $\alpha_1$  ( $\alpha_2$ ),  $\beta$ -фаз и SbI<sub>3</sub>. Поле первичной кристаллизации SbI<sub>3</sub> занимает небольшую область около соответствующего угла концентрационного треугольника.

Области первичной кристаллизации фаз ограничены рядом моновариантных кривых и инвариантных точек (табл. 3).

Область несмешиваемости  $L_1 + L_2$  в граничной системе CuI–SbI<sub>3</sub> резко входит в концентрационный треугольник и перекрывает часть области первичной кристаллизации  $\beta$ -фазы, пересекая эвтектическую кривую исходящую из точки  $e_1$ . Соответственно, моновариантное эв-



**Рис. 3.** Проекция поверхности ликвидуса системы CuI–SbSI–SbI<sub>3</sub>. Области первичной кристаллизации: 1 –  $\alpha_1$  ( $\alpha_2$ ); 2 –  $\beta$  фаза; 3 – SbI<sub>3</sub>. Пунктирные линии - изученные политермические разрезы

тектическое равновесие  $L \leftrightarrow \alpha_2 + \beta$  смещается к инвариантному монотектическому равновесию  $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha_2 + \beta$  (рис. 3, табл. 1 – сопряженная пара MM). К является критической точкой расщепления и имеет температуру ~ 350 °С.

Кристаллизация всей системы заканчивается инвариантной эвтектической реакцией (E) при 165 °С.

**3.3. Политермические сечения**

Политермические разрезы CuI–[B] (рис. 4) и [A]–SbSI (рис. 5) фазовой диаграммы тройной системы CuI–SbSI–SbI<sub>3</sub> приведены ниже и проанализированы в контексте с проекцией поверхности ликвидуса системы. Здесь [A] и [B] представляют собой смесь компонентов, составляющих бинарных систем CuI–SbI<sub>3</sub> и SbSI–SbI<sub>3</sub> соответственно, в соотношении 1: 1.

**Система CuI–[B] (рис. 4).** Этот разрез проходит через области первичной кристаллизации  $\alpha_1$  ( $\alpha_2$ ) и  $\beta$ -фаз и область расщепления в области концентраций ~30–70 мол. % CuI. Кристаллизация составов, богатых CuI, первоначально протекает по моновариантной монотектической реакции  $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha_1$  и приводит к образованию трехфазной области  $L_1 + L_2 + \alpha_1$ . При 377 °С это фазовая область заменяется трехфазной областью  $L_1 + L_2 + \alpha_2$  в результате фазового перехода  $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2$ . Кристаллизация в интервале составов 20–40 мол. % CuI продолжается по монотектической схеме  $L_1 \leftrightarrow L_2 + \beta$ , в результате чего образуется фазовая область  $L_1 + L_2 + \beta$ . Горизонтальная

**Таблица 3.** Нон- и моновариантные равновесия системы CuI–SbSI–SbI<sub>3</sub>

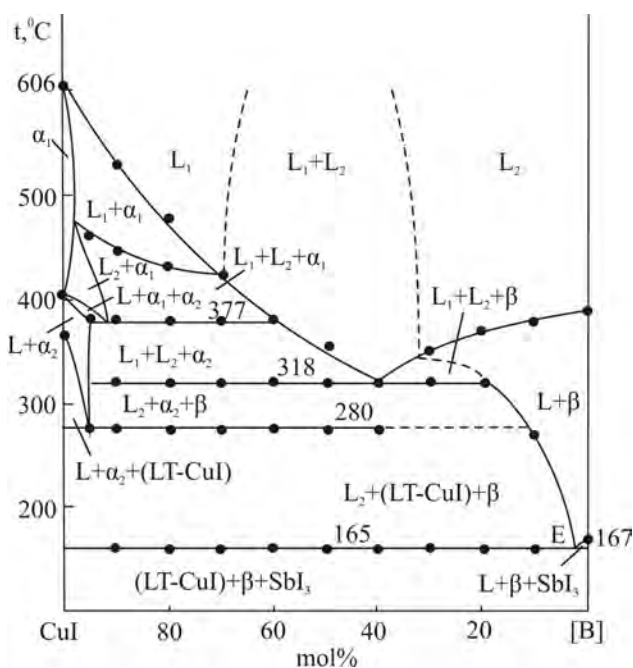
Точка на рис. 3	Равновесие	Состав, мол. %.		Температура, °C
		SbSI	SbI <sub>3</sub>	
e <sub>1</sub>	L ↔ α <sub>2</sub> + β	45	–	327
e <sub>2</sub>	L ↔ LT-CuI + SbI <sub>3</sub>	–	97	168
e <sub>3</sub>	L ↔ SbSI + SbI <sub>3</sub>	7	93	167
m (m')	L <sub>1</sub> ↔ L <sub>2</sub> + α <sub>1</sub>	–	15 (93)	493
M (M')	L <sub>1</sub> ↔ L <sub>2</sub> + α <sub>2</sub> + β	34 (6)	20 (87)	318
E	L ↔ LT-CuI + β + SbI <sub>3</sub>	–	–	165

Кривая на рис. 3	Равновесие	Температурный интервал, °C
mM (m'M')	L <sub>1</sub> ↔ L <sub>2</sub> + α <sub>1</sub>	493–318
KM (KM')	L <sub>1</sub> ↔ L <sub>2</sub> + β	340–318
e <sub>1</sub> M	L ↔ α <sub>2</sub> + β	327–318
M'E	L ↔ α <sub>2</sub> (LT-CuI) + β	318–165
e <sub>2</sub> E	L ↔ LT-CuI + SbI <sub>3</sub>	168–165
e <sub>3</sub> E	L ↔ β + SbI <sub>3</sub>	167–165

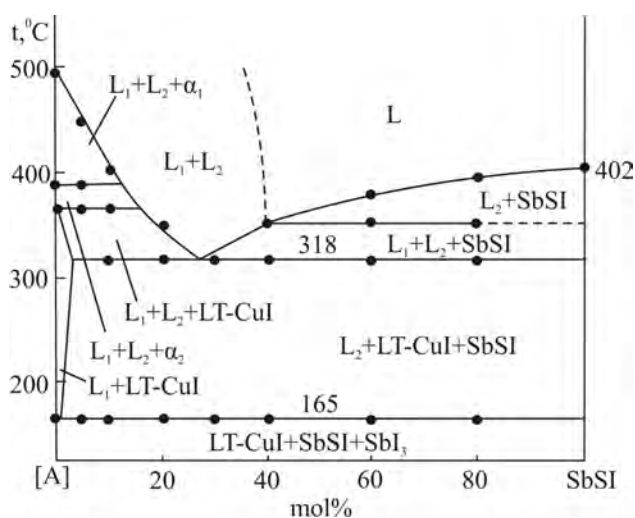
линия при 318 °C отвечает неинвариантной монотектической реакции L<sub>1</sub> ↔ L<sub>2</sub> + α<sub>2</sub> + β (табл. 2). После этой реакции в системе образуется трехфазная область L<sub>2</sub> + α<sub>2</sub> + β. При 280 °C происходит фазовый переход α<sub>2</sub> ↔ LT-CuI, вследствие чего формируется фазовая область L<sub>2</sub> + β + LT-CuI.

Кристаллизация всех образцов в системе заканчивается при 165 °C неинвариантной эвтектической реакцией (E) и образованием трехфазной смеси β + LT-CuI + SbI<sub>3</sub>.



**Рис. 4.** T-x фазовая диаграмма системы CuI–[B]

**Система [A]-SbSI (рис. 5).** Этот политермический разрез расположен в области несмешиваемости L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> в интервале составов 0–40 мол. % SbSI, и процессы кристаллизации в нем протекают по монотектическим реакциям (рис. 3, сопряженные кривые mM и m'M'K'). В ходе этих процессов образуются трехфазные области L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + α<sub>1</sub>, L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + α<sub>2</sub>, L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + LT-CuI и L<sub>1</sub> + L<sub>2</sub> + β. В сплавах, богатых SbSI, кристаллизация этого соединения сначала происходит из жидкого раствора, а затем продолжается по монотектической реакции L<sub>1</sub> ↔ L<sub>2</sub> + SbSI. Все сплавы подвергаются неинвариантной монотектической реакции (m) при 318 °C и полностью кристаллизуются



**Рис. 5.** T-x фазовая диаграмма системы [A]-SbSI

ются в результате неинвариантной эвтектической реакции при 165 °С.

На рис. 6 представлены кривые ДТА нагревания выборочных отожженных образцов вдоль граничной квазибинарной системы CuI-SbSI и вышеуказанным внутренним разрезам. Сопоставление этих кривых с соответствующими Т-х диаграммами (рис. 2, 4, 5), проекцией поверхности ликвидуса (рис. 3) и таблицей показывает, что они довольно точно отражают характер и температуры протекающих в системе процессов.

#### 4. Заключение

Впервые исследованы фазовые равновесия четверной системы Cu-Sb-S-I в интервале составов CuI-SbSI-SbI<sub>3</sub>. Были построены ряд политермических сечений фазовой диаграммы, включая граничную систему CuI-SbSI и Т-х проекция поверхности ликвидуса системы путем совместного анализа экспериментальных результатов и литературных данных по граничным бинарным системам. Было выявлено, что в системе образуются ограниченные твердые растворы на основе SbSI (β-фаза) и HT-CuI α1- и α2-фазы), а также широкая область расслаивания. Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий, а также области первичной кристаллизации фаз.

#### Вклад авторов

П. Р. Мамедли – экспериментальные исследования, написание оригинального проекта, выводы. В. А. Гасымов – порошковая рентгенография. Г. Б. Дашдиева – концепция исследования, раз-

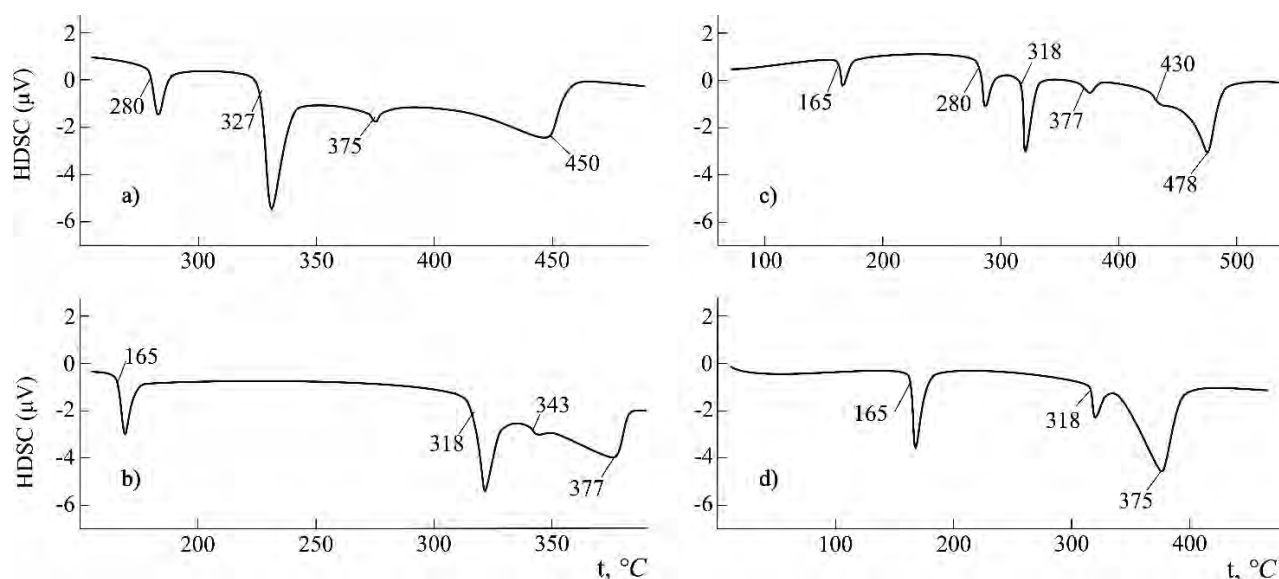
работка методологии. Д. М. Бабанлы – научное руководство, рецензирование и редактирование.

#### Конфликт интересов

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

#### Список литературы

1. Иванов-Шиц К. И., Муринов И. В. *Ионика твердого тела* (в 2-х томах). СПб.: СПб ГУ; 2000;1: 616.
2. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M., Imamaliyeva S. Z., Tagiyev D. B., Yusibov Y. A.. Some issues of complex studies of phase equilibria and thermodynamic properties in ternary chalcogenide systems involving Emf measurements. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(13): 1649–1672. <https://doi.org/10.1134/s0036023619130035>
3. Peccerillo E., Durose K. Copper-antimony and copper-bismuth chalcogenides – Research opportunities and review for solar photovoltaics. *MRS Energy & Sustainability*. 2018;5(9): 1–59. DOI: <https://doi.org/10.1557/mre.2018.10>
4. Loranca-Ramos F. E., Dilegros-Godines C. J., Silva-González R., Pal M. Structural, optical and electrical properties of copper antimony sulfide thin films grown by a citrate-assisted single chemical bath deposition. *Applied Surface Science*. 2018;427: 1099–1106. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.027>
5. 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>



**Рис. 6.** Кривые ДТА нагревания некоторых образцов: сплав состава 20 мол. % SbSI системы CuI – SbSI (a); сплавы с составами 30 (b) и 80 мол. % CuI (c) по разрезу CuI-[B]; и 60 мол. % SbSI (d) по разрезу [A]-SbSI



6. Embden J., Latham K., Duffy N. W., Tachibana Y. Near-infrared absorbing  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{15}$  and  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  nanocrystals: Synthesis, characterization, and photoelectrochemistry. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(31): 11562–11571. <https://doi.org/10.1021/ja402702x>
7. Lu X., Morelli D.T., Xia Y., Zhou F., Ozolins V., Chi H., Zhou X., Uher C. High performance thermoelectricity in earth-abundant compounds based on natural mineral tetrahedrites. *Adv. Energy Mater.* 2013; 3(3): 342–348. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201200650>
8. Ioffe A. F. Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling. London: Infosearch Ltd; 1957.
9. Pfitzner A.  $(\text{CuI})_2\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ : copper iodide as solid solvent for thiometalate ions. *Chemistry - A European Journal*. 1997;3(12): 2032–2038. <https://doi.org/10.1002/chem.19970031218>
10. Rubish V. M. Electric and dielectric properties of glasses of Cu-Sb-S-I system. *Semiconductor Physics, Quantum electronics, and Optoelectronics*. 2003;6(1): 76–80. <http://dspace.nbu.v.gov.ua/handle/123456789/117961>
11. Babanly M. B., Chulkov E. V., Aliev Z. S., Shevelkov 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>
12. Aliyev Z. S., Musayeva S. S., Babanly M. B. The phase relationships in the Sb-S-I system and thermodynamic properties of the SbSI. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2017;38(12): 887–896. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0601-4>
13. Babanly D. M., Tagiyev D. B. Physicochemical aspects of ternary and complex phases development based on thallium chalcogenides. *Chemical Problem*. 2018;16(2): 153–177. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2018-2-153-177>
14. Koyasu S., Umezawa N., Yamaguchi A., Miyachi M. Optical properties of single crystalline copper iodide with native defects: Experimental and density functional theoretical investigation. *Journal of Applied Physics*. 2019;125(11): 115101. <https://doi.org/10.1063/1.5082865>
15. Grundmann M., Schein F-L., Lorenz M., Böntgen T., Lenzner J., Wenckstern H. Cuprous iodide – a p-type transparent semiconductor: history and novel applications. *Physica Status Solidi A*. 2013;210(9): 1671–1703. <https://doi.org/10.1002/pssa.201329349>
16. Amalina M. N., Azilawati Y., Rasheid N. A., Rusop M. The properties of copper (I) iodide (CuI) thin films prepared by mister atomizer at different doping concentration. *Procedia Engineering*. 2013;56: 731–736. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.186>
17. Perera V. P. S., Tennakone K. Recombination processes in dye-sensitized solid-state solar cells with CuI as the hole collector. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2003;79(2): 249–255. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(03\)00103-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(03)00103-X)
18. Christians J. A., Fung R. C. M., Kamat P. V. An inorganic hole conductor for organo-lead halide perovskite solar cells. Improved hole conductivity with copper iodide. *Journal of the American Chemical Society*. 2014;136(2): 758–764. <https://doi.org/10.1021/ja411014k>
19. Onodera T., Baba K., Hitomi K. Evaluation of antimony tri-iodide crystals for radiation detectors. *Science and Technology of Nuclear Installations*. 2018;1532742: 1–7. <https://doi.org/10.1155/2018/1532742>
20. Mohan D. B., Philip A., Sunandana C. S. Iodization of antimony thin films: XRD, SEM, and optical studies of nanostructured  $\text{SbI}_3$ . *Vacuum*. 2008;82(6): 561–565. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.08.014>
21. Kępińska M., Starczewska A., Bednarczyk I., Szala J., Sziperlich P., Mistewicz K. Fabrication and characterisation of  $\text{SbI}_3$ -opal structures. *Materials Letters*. 2014;130: 17–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.063>
22. Toron B., Sziperlich P., Koziol M. SbSI composites based on epoxy resin and cellulose for energy harvesting and sensors - the influence of SbSI nanowires conglomeration on piezoelectric properties. *Materials*. 2020;13(4): 902. <https://doi.org/10.3390/ma13040902>
23. Purusothaman Y., Alluri N.R., Chandrasekhar A., Kim S. J. Photoactive piezoelectric energy harvester driven by antimony sulfide ( $\text{SbSI}$ ):  $\text{AA}_v\text{B}_v\text{C}_{\text{VII}}$  class ferroelectric-semiconductor compound. *Nano Energy*. 2018;50: 256–265. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.058>
24. Jesionek M., Toron B., Sziperlich P., Binias W., Binias D., Rabiej S., Starczewska A., Nowak M., Kępińska M., Dec J. Fabrication of a new PVDF/SbSI nanowire composite for smart wearable textile. *Polymer*. 2019;180: 121729. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121729>
25. Sziperlich P., Toron B. An ultrasonic fabrication method for epoxy resin/SbSI nanowire composites, and their application in nanosensors and nanogenerators. *Polymers*. 2019;11(3): 479. <https://doi.org/10.3390/polym11030479>
26. Shan Y., Li G., Tian G., Han J., Wang Ch., Liu Sh., Du H., Yang Y. Description of the phase transitions of cuprous iodide. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009;477(1-2): 403–406. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.026>
27. Yashima M., Xu Q., Yoshiasa A., Wada S. Crystal structure, electron density, and diffusion path of the



fast-ion conductor copper iodide CuI. *Journal of Materials Chemistry*. 2006;16(45): 4393–4396. <https://doi.org/10.1039/B610127E>

28. Rolsten R. F. *Iodide metals and metal iodides*. New York: John Wiley and Sons; 1961.

29. Trotter J., Zobel T. The crystal structure of  $SbI_3$  and  $BiI_3$ . *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 1966;123(1-6): 67–72. <https://doi.org/10.1524/zkri.1966.123.16.67>

30. Рязанцев Т. А., Вареха Л. М., Поповкин Б. А., Ляховицкая В. А., Новоселова А. В. *P-T-х фазовая диаграмма системы  $SbI_3$ - $Sb_2S_3$* . *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1969;5(7): 2196–2197.

31. Audzijonis A., Sereika R., Zaltauskas R. Antiferroelectric phase transition in SbSI and SbSeI crystals. *Solid State Commun*. 2008;147(3-4): 88–89. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.05.008>

32. Lukaszewicz K., Pietraszko A., Stepen' Damm Yu, Kajokas A. Crystal structure and phase transitions of the ferroelectric antimony sulfoiodide SbSI. Part II. Crystal structure of SbSI, in Phases I, II, and III. *Polish Journal of Chemistry*. 1997;71: 1852–1857.

33. Itoh K., Matsunaga H. A Study of the crystal structure in ferroelectric SbSI. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. 1980;152(1-4): 309–315. <https://doi.org/10.1524/zkri.1980.152.14.309>

34. Sakuma T. Crystal structure of  $\beta$ -CuI. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1988;57(2): 565–569. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.57.565>

35. Mammadli P. R. Physico-chemical interaction of the copper and antimony iodides. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2021;1: 43–49. <https://doi.org/10.32737/0005-2531-2021-1-43-47>

### Информация об авторах

*Парвин Р. Мамедли*, диссертант химического факультета, преподаватель химии Французско-Азербайджанского университета, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан; e-mail: parvin.mammadli@ufaz.az. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8062-1485>.

*Вагиф А. Гасымов*, к. х. н., доцент, Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: v-gasymov@rambler.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6233-5840>.

*Ганира Б. Дашидиева*, к. х. н., преподаватель химии, Бакинский инженерный университет, Баку, Азербайджан; e-mail: ganira.dasdiyeva@mail.ru.

*Дунья М. Бабанлы*, д. х. н., координатор химического факультета, преподаватель Французско-Азербайджанского университета, с. н. с. Института катализа и неорганической химии Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан; e-mail: dunya.babanly@ufaz.az. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-8330-7854>.

Поступила в редакцию 16.02.2021; одобрена после рецензирования 09.04.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.