



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 546:65.817;546.736.22

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9049>**Синтез и изучение свойств синтетических аналогов минерала наффильдита с участием редкоземельных элементов****Р. М. Агаева<sup>2</sup>, Ш. Г. Мамедов<sup>1</sup>✉, Д. С. Аждарова<sup>1</sup>, В. М. Рагимова<sup>1</sup>, О. М. Алиев<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан<sup>2</sup>Азербайджанский государственный педагогический университет, пр. Г. Гаджибекли, 68, Баку AZ1000, Азербайджан**Аннотация**

В последние годы значительно возрос интерес к тройным и четверным соединениям с участием редкоземельных элементов, а также меди, сурьмы и висмута, обладающих более широким спектром физических свойств. Благодаря ценным физическим свойствам они стали перспективными исследовательскими объектами современного материаловедения. Целью работы было исследование свойств синтетических аналогов минерала наффильдита с участием редкоземельных элементов

Синтез образцов проводили из тройных сульфидов (в случае получения  $\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{CeSb}_3\text{S}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$  и  $\text{Cu}_2\text{NdSb}_3\text{S}_7$ ) сплавлением в запаянных, предварительно откачанных до остаточного давления  $10^{-3}$  мм рт. ст. кварцевых ампулах при 950–1100 К в течение 8 часов. Остальные сурьма и висмутсодержащие аналоги из-за перитектического характера образования синтезированы через шихты ( $2\text{Cu}+\text{Ln}+3\text{Sb}(\text{Bi})+7\text{S}$ ) из особо чистых элементов. После завершения реакции проводили гомогенизирующий отжиг в течение месяца при 600–700 К в зависимости от состава. Полученные образцы исследовали методами дифференциально-термического, рентгенофазового и микроструктурного анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности.

Методами прямого синтеза из элементов или из лигатуры  $\text{CuSbS}_2(\text{CuBiS}_2)$  и  $\text{LnSbS}_3(\text{LnBiS}_3)$  синтезированы соединения типа  $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$  или  $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$  (Ln – редкоземельный элемент). Установлено, что они изоструктурны, кристаллизуются в орторомбической сингонии и относятся к структурному типу наффильдита  $\text{Pb}_2\text{Cu}(\text{Pb}, \text{Bi})\text{Bi}_2\text{S}_7$ . Соединения  $\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$  и  $\text{Cu}_2\text{NdSb}_3\text{S}_7$  плавятся конгруэнтно при 975, 985 и 1015 К соответственно, а все остальные образуются по перитектической реакции.

**Ключевые слова:** соединение, кристаллическая структура, наффильдит, параметры решетки, электропроводность и термо-эдс

**Для цитирования:** Агаева Р. М., Мамедов Ш. Г., Аждарова Д. С., Рагимова В. М., Алиев О. М. Синтез и изучение свойств синтетических аналогов минерала наффильдита с участием редкоземельных элементов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9049>

**For citation:** Agaeva R. M., Mammadov Sh. H., Azhdarova D. S., Ragimova V. M., Aliev O. M. Synthesis and study of the properties of synthetic analogues of the mineral naffildite with the participation of rare earth elements. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 3–10. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9049>

✉ Мамедов Шарафат Гаджиага, e-mail: [azxim@mail.ru](mailto:azxim@mail.ru)

© Агаева Р. М., Мамедов Ш. Г., Аждарова Д. С., Рагимова В. М., Алиев О. М., 2022



**1. Введение**

В последние годы значительно возрос интерес к тройным и четверным соединениям с участием редкоземельных элементов (РЗЭ), а также меди, сурьмы и висмута, обладающих более широким спектром физических свойств. Благодаря ценным физическим свойствам они стали перспективными исследовательскими объектами современного материаловедения [1–3].

Кристаллохимическое обоснование и получение новых классов соединений на базе известных структур имеет важное значение. В этом аспекте получение и изучение физико-химических свойств аналогов минерала наффильдита дает возможность расширить круг сложных соединений. Поэтому целью работы является исследование свойств синтетических аналогов минерала наффильдита с участием редкоземельных элементов.

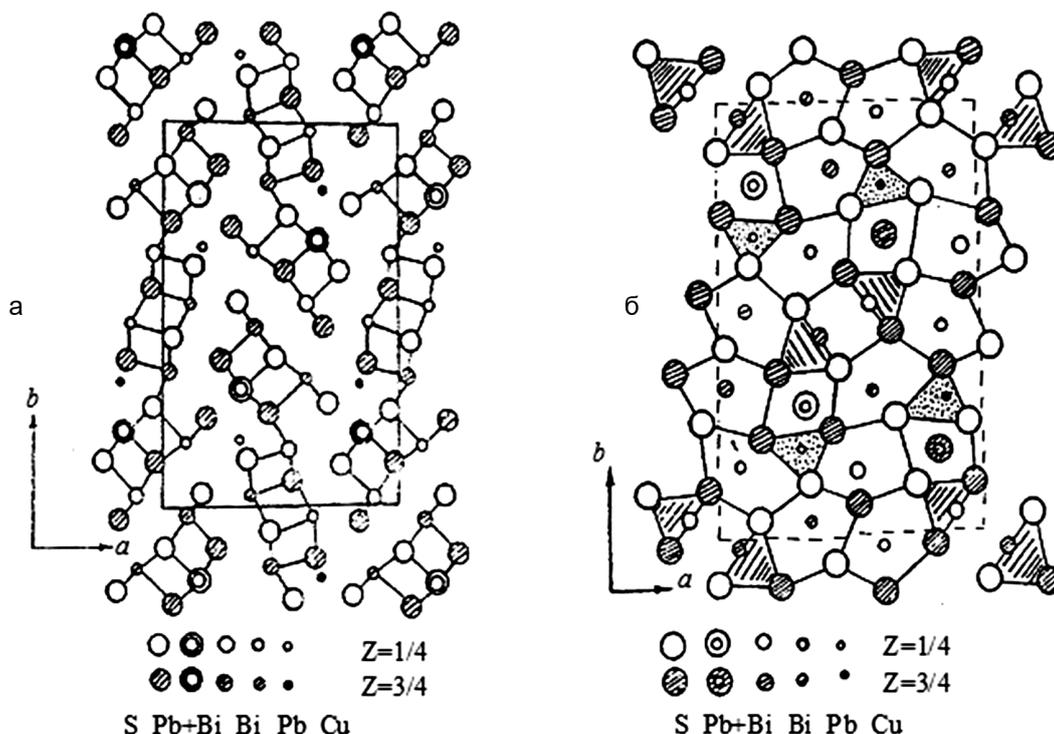
Кристаллическая структура наффильдита впервые была определена в работе [4]. Минерал наффильдит кристаллизуется в орторомбической сингонии и имеет следующие параметры элементарной ячейки:  $a = 14.387$  (7),  $b = 21.011$  (5),  $c = 4.46$  (6) Å, пространственная группа  $Pbnm$  или  $Pbn2_1$ ,  $Z = 4$ .

Основы структуры наффильдита содержат десятиэлементные сложные ленты. Эти десяти-

элементные ленты с обеих сторон соединены Pb, Bi и статистически расположенными Pb, Bi. Последний состоит из айкинитных лент [5]. Следует отметить, что авторы [6] при рассмотрении кристаллохимии гомологов стибнита  $Sb_2S_3$  ссылаются и на структуру наффильдита. Ими установлено, что стибнитные ленты являются основным элементом многих природных и синтетических сульфосолей. В дальнейшем в [9–11] установлено, что кристаллическая структура ряда синтетических соединений, в частности,  $Pb_4Sb_6S_{13}$ ,  $Pb_{4.75}Bi_{4.1}S_{11.2}$ ,  $Pb_4Sb_4S_{11}$  и других составлена из сложных комбинаций полуоктаэдрических лент.

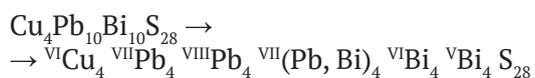
При рассмотрении кристаллохимии сложных сульфидов [12, 13] установлено, что структура наффильдита с обеих сторон соединена с общими атомами серы четырьмя элементными лентами айкинита  $[CuPb_2Bi_2S_6]$ . Здесь атомы Cu играют роль цементирующего катиона. Однако в монографии [13] приведены только параметры элементарной ячейки, межплоскостные расстояния и интенсивности дифракционных линий наффильдита. На рис. 1а приведены ленточные структуры, а на рис. 1б с помощью полинговской полиэдры структура наффильдита.

Как видно из рис. 1б, из атомов свинца четыре располагаются в восьмерных (тригональных призмах плюс два полуоктаэдра), четыре атома



**Рис. 1.** Кристаллическая структура наффильдита: а – ленточное представление; б – представление с полинговскими полиэдрами

Pb и четыре атома Bi располагаются в семерных (полуоктаэдр плюс тригональная призма) координациях. Четыре атома Bi располагаются в плоскости в центре полуоктаэдра и имеют пятерную координацию. Два атома Pb и два атома Bi беспорядочно заполняют полиэдры, состоящие из полуоктаэдра и тригональной призмы, расположенные параллельно в плоскости. Четыре атома Cu располагаются в тетраэдрах, образуют четверную координацию и играют роль цементирующего катиона. Учитывая вышесказанное, кристаллохимическую формулу наффильдита можно представить следующим образом:



Таким образом, кристаллическая структура наффильдита состоит из нескольких полиэдров, имеющие сложные конфигурации. Следует отметить, что эта сложность конфигурации полиэдров дает нам возможность путем замещения катионов соответствующими атомами получить синтетические гомологические ряды наффильдита.

Известно, что КЧ лантаноидов в сложных сульфидах изменяется от 6 до 9 [14], координационные полиэдры в них в основном имеют вид октаэдра, тригональной призмы, одно-, двух- и трехшапочных тригональных призм. Данное обстоятельство позволяет предполагать возможность получения новых классов соединений с замещением в структуре наффильдита Pb, имеющего семерную координацию с катионами  $\text{Eu}^{2+}$  или  $\text{Yb}^{2+}$  (статистически расположенных атомов Pb, Bi) с компенсирующими катионами атомов  $\text{Bi}^{3+}$ , расположенных в полуоктаэдрах, заменяя  $\text{Sb}^{5+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  со структурой наффильдита.

Ранее нами синтезированы и изучены свойства синтетических лантан и неодимсодержащих аналогов минерала наффильдита [15], бертьерита [16,17], айкинита,  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$  [18] и бурнонита  $\text{CuPbSbS}_3$  [19,20]. Исходя из этого, в настоящей работе представлены результаты синтеза, рентгенографического исследования и физико-химические свойства аналогов минерала наффильдита с другими редкоземельными элементами.

## 2. Экспериментальная часть

Исходные тройные соединения ( $\text{CuSbS}_2$ ,  $\text{CuBiS}_2$ ,  $\text{LnSbS}_3$  и  $\text{LnBiS}_3$ ) подробно изучены в [1, 21, 22]. Для определения оптимального режима синтеза и выращивания монокристаллов

соединений  $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$  и  $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$ , производных от структуры наффильдита, проводились исследования методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного (МСА) анализов, а также измерением микротвердости и определением плотности. ДТА выполняли на термографе Курнакова марки НТР-70 в температурном интервале 298–1200 К. Скорость нагрева 10 град/мин. В качестве стандарта использовали оксид алюминия [23].

Рентгенограммы снимали на установке D2 PHASER фирмы Брюкер ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр); МСА проводили на микроскопе МИМ-8. Микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате измерения микротвердости каждой фазы, а плотность определяли пикнометрическим методом.

Синтез образцов проводили из тройных сульфидов (в случае получения  $\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{CeSb}_3\text{S}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$  и  $\text{Cu}_2\text{NdSb}_3\text{S}_7$ ) сплавлением в запаянных, предварительно откачанных до остаточного давления  $10^{-3}$  мм рт. ст. кварцевых ампулах при 950–1100 К в течение 8 часов. Остальные сурьма и висмутсодержащие аналоги из-за перитектического характера образования синтезированы через шихты ( $2\text{Cu}+\text{Ln}+3\text{Sb}(\text{Bi})+7\text{S}$ ) из особо чистых элементов. После завершения реакции проводили гомогенизирующий отжиг в течение месяца при 600–700 К в зависимости от состава.

## 3. Результаты и обсуждение

Диаграмма состояния системы  $\text{CuSbS}_2$ – $\text{PrSbS}_3$ , построенная по результатам физико-химического анализа, приведена на рис. 2. Как видно, при соотношении компонентов 2 : 1 в системе  $\text{CuSbS}_2$ – $\text{PrSbS}_3$  образуется четверная сульфосоль состава  $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$ . Это соединение плавится конгруэнтно при 985 К и делит систему на две подсистемы:  $\text{CuSbS}_2$ – $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$  и  $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$ – $\text{PrSbS}_3$ . Обе подсистемы относятся к эвтектическому типу. Координаты эвтектических точек: 15 мол. %  $\text{PrSbS}_3$  и  $T = 700$  К, 55 мол. %  $\text{PrSbS}_3$  и  $T = 825$  К. Растворимость на основе исходных сульфидов ограничена и составляет 5 мол. %  $\text{PrSbS}_3$  на основе  $\text{CuSbS}_2$  и 5 мол. %  $\text{CuSbS}_2$  на основе  $\text{PrSbS}_3$ .

Четверное соединение  $\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$  является фазой переменного состава и существует в интервале составов 32÷37 мол. %  $\text{PrSbS}_3$ .

Образование в системе новой фазы подтверждено и данными измерения микротвердо-

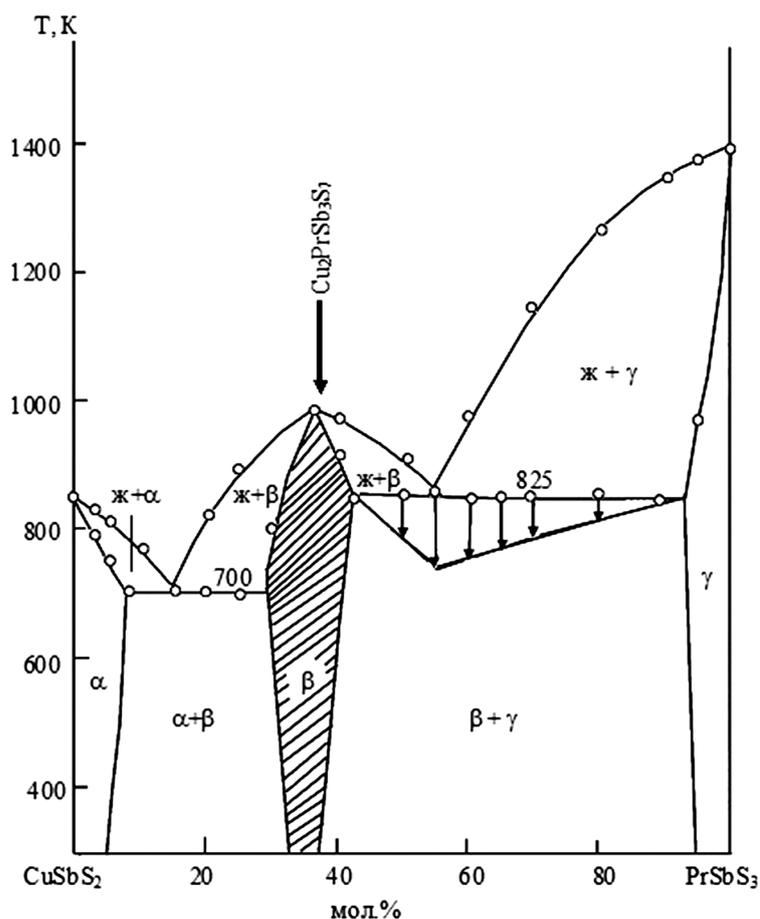


Рис. 2. T-x диаграмма системы CuSbS<sub>2</sub> – PrSbS<sub>3</sub>

сти. В зависимости от состава в системе CuSbS<sub>2</sub> - PrSbS<sub>3</sub> наблюдается три набора значений микротвердости 2300÷2450, 2100÷2200 и 2900÷3100 МПа, относящиеся к микротвердости α, β и γ-фаз соответственно.

Как отмечалось выше, все системы в ряду La-Nd имеют одинаковый характер, т. е. четверные соединения плавятся конгруэнтно. Остальные подобные системы с участием сурьмы и висмута также квазибинарные, во всех случаях при соотношении компонентов 2 : 1 образуются наффильдитоподобные соединения. Однако они плавятся инконгруэнтно.

Данные РФА полностью согласуются с данными ДТА, МСА и подтверждают образование соединения типа Cu<sub>2</sub>LnSb<sub>3</sub>(Bi<sub>3</sub>)S<sub>7</sub>.

В табл. 1 приведены кристаллографические данные и некоторые физико-химические свойства соединений типа Cu<sub>2</sub>LnSb<sub>3</sub>(Bi<sub>3</sub>)S<sub>7</sub>, а в табл. 2 – расчет рентгенограмм некоторых соединений подобного типа.

Полученные четверные соединения изоструктурны между собой, кристаллизуются в ор-

торомбической сингонии и относятся к структурному типу наффильдита. В элементарной ячейке Cu<sub>2</sub>LnSb<sub>3</sub>(Bi<sub>3</sub>)S<sub>7</sub> Z = 4, пространственная группа Pbnm или Pbnm2<sub>1</sub>. Как видно из табл. 1, в ряду лантаноидов с увеличением заряда Ln<sup>3+</sup> параметры и объем элементарной ячейки закономерно уменьшается.

Исследованы температурные зависимости коэффициентов электропроводности и термо-эдс некоторых соединений типа Cu<sub>2</sub>LnBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub> (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Er), рис. 3 и 4.

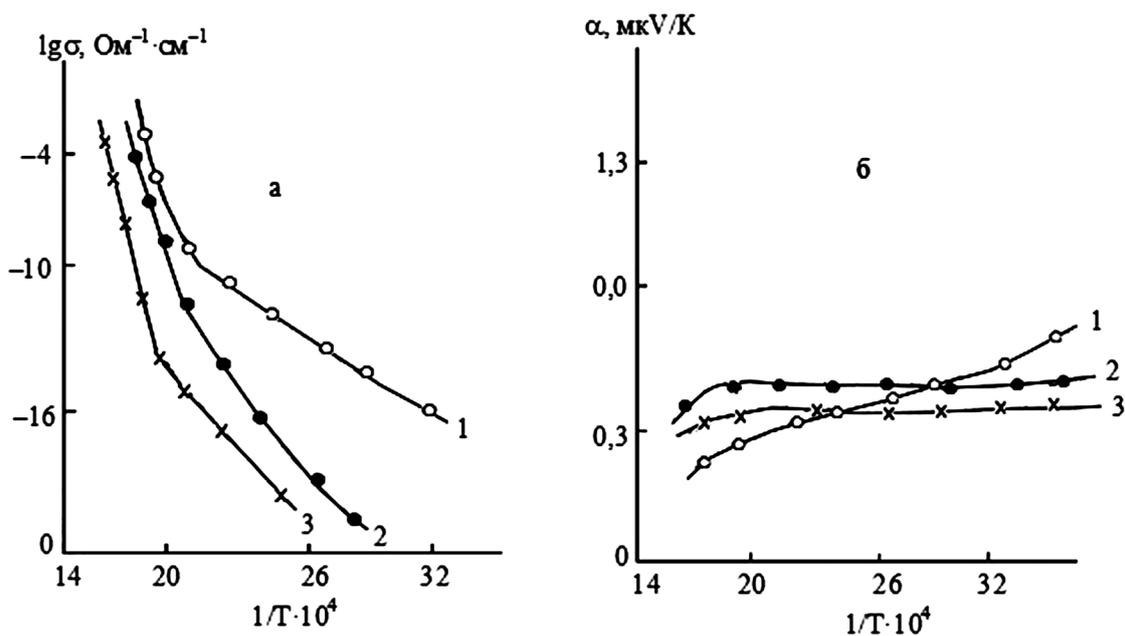
Результаты измерения показали, что для указанных кристаллов характерна зависимость, присущая примесным полупроводникам. В примесной области (315–343 K) электропроводность постепенно увеличивается и при переходе в собственную область (450–525 K) увеличивается скачкообразно. Ширина запрещенной зоны, вычисленная из этой области, растет в ряду Cu<sub>2</sub>LaSb<sub>3</sub>S<sub>7</sub> – Cu<sub>2</sub>GdSb<sub>3</sub>S<sub>7</sub> от ΔE = 0.53 (для Cu<sub>2</sub>LaSb<sub>3</sub>S<sub>7</sub>) до ΔE = 0.80 эВ (для Cu<sub>2</sub>GdSb<sub>3</sub>S<sub>7</sub>) и ΔE = 0.38 эВ (для Cu<sub>2</sub>LaBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub>) до ΔE = 0.90 эВ (для Cu<sub>2</sub>LuBi<sub>3</sub>S<sub>7</sub>),

**Таблица 1.** Кристаллографические и некоторые физико-химические свойства соединений типа  $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$  и  $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$ 

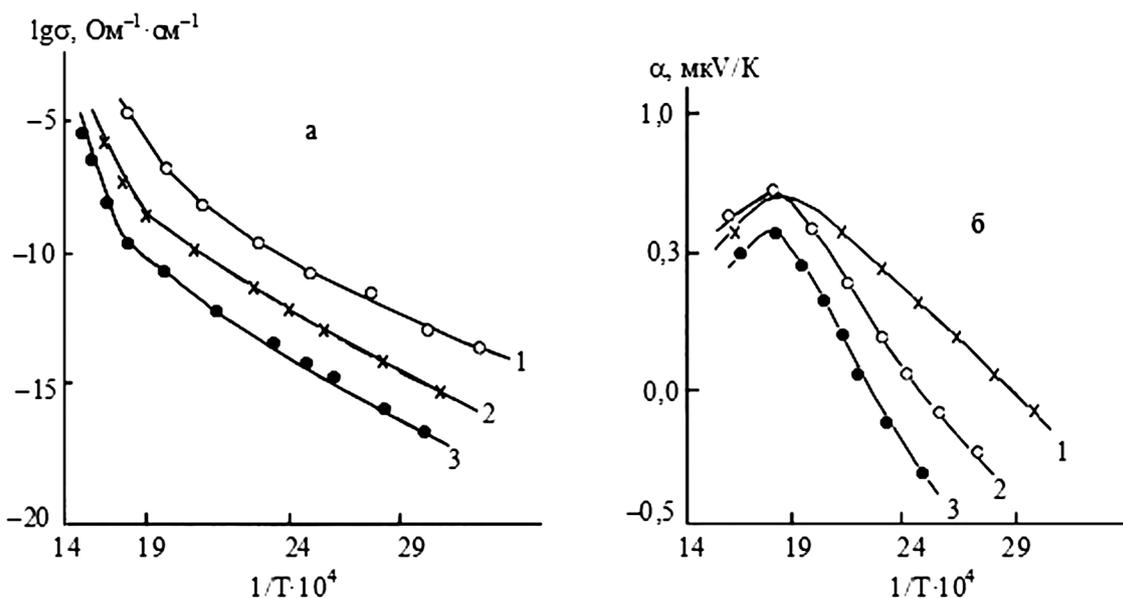
Соединение	Параметры решетки, Å			$V, \text{Å}^3$	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микротвердость, МПа	$\Delta E, \text{эВ}$
	$a$	$b$	$c$				
$\text{Cu}_2\text{LaSb}_3\text{S}_7$	1.4490	21.422	3.902	1232.92	4.38	1950	0.53
$\text{Cu}_2\text{CeSb}_3\text{S}_7$	14.462	21.414	3.972	1230.08	4.46	2000	–
$\text{Cu}_2\text{PrSb}_3\text{S}_7$	14.441	21.460	3.931	1218.23	4.512	2010	–
$\text{Cu}_2\text{NdSb}_3\text{S}_7$	14.460	21.406	3.964	1226.98	4.64	2100	0.60
$\text{Cu}_2\text{SmSb}_3\text{S}_7$	14.392	21.362	3.940	1211.32	4.82	2200	0.73
$\text{Cu}_2\text{GdSb}_3\text{S}_7$	14.362	21.454	3.922	1208.45	4.78	2370	0.80
$\text{Cu}_2\text{ErSb}_3\text{S}_7$	14.303	21.284	3.884	1182.39	4.90	2350	–
$\text{Cu}_2\text{YbSb}_3\text{S}_7$	14.271	21.252	3.842	1152.86	4.96	2400	–
$\text{Cu}_2\text{LuSb}_3\text{S}_7$	14.264	21.206	3.804	1150.64	5.36	2450	–
$\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$	14.722	21.864	4.142	1333.23	5.70	1850	0.38
$\text{Cu}_2\text{CeBi}_3\text{S}_7$	14.704	21.806	4.104	1315.89	5.92	1900	–
$\text{Cu}_2\text{NdBi}_3\text{S}_7$	14.661	21.784	4.046	1292.19	6.16	1940	0.40
$\text{Cu}_2\text{SmBi}_3\text{S}_7$	14.606	21.706	4.022	1275.3	6.32	2080	0.45
$\text{Cu}_2\text{GdBi}_3\text{S}_7$	14.584	21.664	4.00	1263.79	6.54	2150	0.69
$\text{Cu}_2\text{ErBi}_3\text{S}_7$	14.522	21.606	3.486	1093.77	6.70	2200	0.86
$\text{Cu}_2\text{LuBi}_3\text{S}_7$	14.506	21.564	3.464	1083.56	6.83	2360	0.90

**Таблица 2.** Расчет рентгенограмм соединений  $\text{Cu}_2\text{GdSb}_3\text{S}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{LuSb}_3\text{S}_7$  и  $\text{Cu}_2\text{NdBi}_3\text{S}_7$ 

$\text{Cu}_2\text{GdSb}_3\text{S}_7$				$\text{Cu}_2\text{LuSb}_3\text{S}_7$				$\text{Cu}_2\text{NdBi}_3\text{S}_7$			
$d_{\text{экс}}$	$I/I_0$	$hkl$	$d_{\text{выч}}$	$d_{\text{экс}}$	$I/I_0$	$hkl$	$d_{\text{выч}}$	$d_{\text{экс}}$	$I/I_0$	$hkl$	$d_{\text{выч}}$
7.184	20	200	7.182	7.134	10	200	7.132	7.336	18	200	7.331
4.373	10	320	4.372	5.918	10	230	5.918	5.110	18	230	5.109
3.980	8	330	4.979	4.340	8	320	4.338	4.174	10	150	4.176
3.684	30	250	3.684	4.066	8	150	4.065	4.054	10	330	4.054
3.577	15	060	3.575	3.638	15	250	3.645	3.662	15	400	3.664
3.440	10	031	3.434	3.537	15	060	3.535	3.631	15	060	3.633
3.280	5	221	3.278	3.356	10	201	3.358	3.432	10	131	3.434
3.193	5	260	3.192	3.208	7	221	3.201	3.269	34	430	3.272
3.062	100	141	3.062	3.166	20	280	3.167	3.172	100	141	3.172
2.984	30	440	2.984	3.130	100	147	3.139	3.041	75	440	3.042
2.898	5	241	2.896	2.954	30	440	2.958	2.798	30	450	2.805
2.794	60	331	2.793	2.941	10	241	2.939	2.369	20	470	2.373
2.649	28	401	2.648	2.861	45	331	2.861	2.334	40	271	2.338
2.310	8	511	2.304	2.601	30	401	2.602	2.280	25	560	2.281
2.240	30	560	2.239	2.550	8	161	2.547	2.120	5	650	2.120
2.122	12	1.10.0	2.122	2.271	10	511	2.269	2.093	8	601	2.092
2.034	12	611	2.034	2.226	40	560	2.220	2.050	15	720	2.057
1.958	80	002	1.961	2.120	25	371	2.118	2.023	10	002	2.023
1.875	35	132	1.875	2.100	6	0.10.0	2.098	1.860	30	312	1.862
1.827	8	142	1.827	2.009	8	611	2.007	1.848	35	711	1.853
1.689	12	690	1.689	1.900	10	002	1.902	1.774	25	830	1.778
1.619	8	362	1.618	1.838	6	202	1.837	1.716	8	352	1.718
1.574	5	452	1.597	1.819	30	222	1.811	1.581	8	691	1.583
1.530	10	940	1.530	1.776	8	142	1.776	1.335	26	113	1.333
1.479	5	901	1.478	1.748	20	491	1.747	1.310	10	692	1.310
				1.703	10	741	1.701				
				1.693	10	840	1.690				
				1.670	8	690	1.673				
				1.580	8	362	1.580				
				1.560	10	452	1.560				
				1.520	5	940	1.519				



**Рис. 3.** Температурные зависимости электропроводности (а) и термо-э.д.с. (б) соединений  $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$  (1),  $\text{Cu}_2\text{NdBi}_3\text{S}_7$  (2) и  $\text{Cu}_2\text{GdBi}_3\text{S}_7$  (3)



**Рис. 4.** Температурные зависимости электропроводности (а) и термо-э.д.с. (б) соединений  $\text{Cu}_2\text{SmBi}_3\text{S}_7$  (1),  $\text{Cu}_2\text{ErBi}_3\text{S}_7$  (2) и  $\text{Cu}_2\text{LuBi}_3\text{S}_7$  (3)

Характер изменения термо-эдс ( $\alpha$ ) для соединений  $\text{Cu}_2\text{LaBi}_3\text{S}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{NdBi}_3\text{S}_7$  и  $\text{Cu}_2\text{GdBi}_3\text{S}_7$  подобен изменению электропроводности, т. е. в собственной области  $\alpha$  резко уменьшается. В случае соединений  $\text{Cu}_2\text{SmBi}_3\text{S}_7$ ,  $\text{Cu}_2\text{ErBi}_3\text{S}_7$  и  $\text{Cu}_2\text{LuBi}_3\text{S}_7$  с увеличением электропроводности увеличивается и термо-эдс, а в собственной области проводимости она уменьшается, что видимо связано с их сложной зонной структурой.

#### 4. Выводы

Разработаны технологические условия и синтезированы соединения типа  $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$  и  $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$ . Установлено, что они изоструктурны, кристаллизуются в орторомбической сингонии ( $\text{Cu}_2\text{LnSb}_3\text{S}_7$  -  $a = 14.490 \div 14.264$ ,  $b = 21.422 \div 21.206$ ,  $c = 3.902 - 3.804$  Å;  $\text{Cu}_2\text{LnBi}_3\text{S}_7$  -  $a = 14.722 \div 14.506$ ,  $b = 21.864 \div 21.564$ ,  $c = 4.142 \div 3.464$  Å;  $Z = 4$ , про-

странственная группа  $Pbnm$  или  $Pbn2_1$ ) и относятся к структурному типу наффильдита.

Вычислены параметры кристаллических решеток полученных соединений и изучены некоторые физико-химические и электрофизические свойства. Установлено, что они являются полупроводники р-типа проводимости.

### Заявленный вклад авторов

Мамедов Ш. Г. – написание статьи и руководитель научного исследования. Алиев О. М. – идея научной работы и написание статьи. Аждарова Д. С. – научное редактирование текста, итоговые выводы. Агаева Р. М. – исполнитель научного исследования. Рагимова В. М. – исполнитель научного исследования.

### 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. Рустамов П. Г., Алиев О. М., Эйнуллаев А. В., Алиев И. П. *Хальколантанаты редких элементов*. М.: Наука, 1989. 238 с.
2. Levine V. F., Bethea C. G., Lambrecht Y. G., Robbins M. Nonlinear optical properties of  $Zn_3AgInS_7$  and  $Zn_5AgInS_7$ . *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 2013;40(2): 258–259. <https://doi.org/10.1109/JQE.1973.1077477>
3. Frumar M., Kalat, Norak J. Growth and some physical properties of semiconducting  $CuPbSbS_3$  crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2011;62(3): 239–244. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(73\)90011-0](https://doi.org/10.1016/0022-0248(73)90011-0)
4. Kohatsu I., Wuensch B. J. The crystal structure of nuffieldite,  $Pb_2Cu(Pb, Bi)Bi_2S_7$ . *Zeitschrift fur Kristallographie B*. 1973;138: 343–365. <https://doi.org/10.1524/zkri.1973.138.1-4.343>
5. Kohatsu I., Wuensch B. J. The crystal structure of aikinite,  $PbCuBiS_3$ . *Acta Crystallographica Section B*. 1975;27(7): 1245–1252. <https://doi.org/10.1107/S0567740871003819>
6. Орлова А. Ю., Гайнов Р. Р., Дуглав А. В., Пеньков И. Н. Электронная структура и косвенные спиновые взаимодействия в бурноните ( $CuPbSbS_3$ ) по данным ЯКР сурьмы. *Письма в ЖЭТФ*. 2013; 97(7): 479–484. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20920410>
7. Петрова И. В., Каплунник Л. Н., Бортников Н. С. и др. Кристаллическая структура синтетического робинсонита. *Доклады Академии наук СССР*. 1978;241(1): 88–90. Режим доступа: <http://www.mathnet.ru/links/25023945c613505eda5b0c048a6f26b7/dan41834.pdf>
8. Петрова И. В., Кузнецова А. И., Белоконова Е. Л. и др. О кристаллической структуре буланженита. *Доклады Академии наук СССР*. 1979;242(20): 337–340. Режим доступа: [http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=dan&paperid=41989&option\\_lang=rus](http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=dan&paperid=41989&option_lang=rus)
9. Петрова И. В., Бортников Н. С., Победимская Е. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура новой синтетической  $Pb, Sb$  сульфосоли. *Доклады Академии наук СССР*. 1979;244(3): 607–609. Режим доступа: [http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=dan&paperid=42281&option\\_lang=rus](http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=dan&paperid=42281&option_lang=rus)
10. Победимская Е. А., Каплунник Л. Н. Кристаллохимия сульфидов. *Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия*. М.: 1983;17: 61–62.
11. Костов И., Минчева-Стефанова И. *Сульфидные минералы*. М.: Мир; 1984. 229 с.
12. Елисеев А. А., Кузьмичева Г. М. О реализации закона простых постоянных кратных отношений в кристаллохимии халькогенидов редкоземельных элементов. *Журнал неорганической химии*. 1979;24(1): 68–73.
13. Aгаева Р. М., Kasumov V. A., Aliev O. M. Synthesis and X-ray diffraction characterization of  $Cu_2LnSb_3S_7$  ( $Ln = La, Nd$ ). *Inorganic Materials*. 2002;38(7): 645–646. <https://doi.org/10.1023/A:1016219820562>
14. Агаева Р. М., Алиев О. М. Диаграммы состояния систем  $CuBiS_2-LnBiS_3$  ( $Ln = La, Nd$ ). *Неорганические материалы*. 2005;41(9): 1051–1053. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9152240>
15. Гасымов В. А., Гасымова Г. Н., Алиев О. М. Синтез и рентгенографическое исследование  $FeNdSbS_4$  – аналога бертьерита. *Неорганические материалы*. 2004;40(10): 1247–1248. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17651259>
16. Алиев О. М., Аждарова Д. С., Рагимова В. М., Максудова Т. Ф. Синтез и физико-химические свойства лантансодержащего аналога минерала бертьерита  $FeSb_2S_4$ . *Журнал неорганической химии*. 2018;63(3): 358–361. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18030169>
17. Алиев О. М., Аждарова Д. С., Агаева Р. М., Максудова Т. Ф., Мамедов Ш. Г. Фазообразование на разрезах  $Cu_2S(Sb_2, S_5, PbSb_2S_4, Pb_5Sb_4S_{11})-PbCuSbS_3$  квазитройной системы  $Cu_2S-PbS-Sb_2S_3$  и физические свойства твердых растворов  $(Sb_2S_3)_{1-x}(PbCuSbS_3)_x$ . *Неорганические материалы*. 2018;54(12): 1275–1280. <https://doi.org/10.1134/s0002337x18120011>
18. Алиева Р. А., Байрамова С. Т., Рагимова В. М., Алиев О. М., Багиева М. Р. Диаграммы состояния систем  $CuSbS_2-MeS$  ( $Me = Sb, Eu, Yb$ ). *Неорганические материалы*. 2010;46: 783–787. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15108820>

19. Байрамова С. Т., Багиева М. Р., Агапашаева С. М., Алиев О. М. Взаимодействие в системах  $\text{CuAsS}_2\text{-MeS}$  (Me – Pb, Eu, Yb). *Неорганические материалы*. 2011;47(3): 280–283. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15598551>

20. Байрамова С. Т., Багиева М. Р., Алиев О. М. Синтез и свойства структурных аналогов минерала бурнонита. *Неорганические материалы*. 2011;47(4): 399–402. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16311211>

21. Бабанлы М. Б., Юсиров Ю. А., Абышов В. Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*. Баку: Изд-во БГУ. 1993. 341 с.

22. Лазарев В. Б., Беруль С. И., Салаов А. В. *Тройные полупроводниковые соединения в системах  $A^I\text{-}B^V\text{-}C^VI$* . М.: Наука; 1982. 150 с.

23. 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. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/2365>

#### Информация об авторах

Агаева Рейхан, к. х. н., доцент, Азербайджанский государственный педагогический университет (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-2924-3204>;  
[agayeva.reyhan@mail.ru](mailto:agayeva.reyhan@mail.ru)

Мамедов Шарафат Гаджиага оглы, доктор PhD по химии, доцент, с. н. с., институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Ф. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-1624-7345>  
[azxim@mail.ru](mailto:azxim@mail.ru)

Аждарова Дильбар Самед, д. х. н., институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Ф. Нагиева Национальной академии наук азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-8119-733X>  
[dilbarazhdarova@gmail.com](mailto:dilbarazhdarova@gmail.com)

Рагимова Валида Мурад, к. х. н., институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Ф. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-6974-9966>

Алиев Озбек Мисирхан, д. х. н., профессор, институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Ф. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0002-6411-108X>  
[алиевозбек@gmail.com](mailto:алиевозбек@gmail.com)

Поступила в редакцию 06.10.2021; одобрена после рецензирования 15.12.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.