

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123/.123.8/9:546.56'81'86/23

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{CuSbSe}_2$

© 2019 г. Э. Н. Исмаилова¹, Л. Ф. Машадиева¹, *, И. Б. Бахтиярлы¹, М. Б. Бабанлы¹¹Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана,
пр-т Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

*E-mail: leylafm76@gmail.com

Поступила в редакцию 13.06.2018 г.

После доработки 15.11.2018 г.

Принята к публикации 23.11.2018 г.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа изучены фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{CuSbSe}_2$. Сплавы получены сплавлением предварительно синтезированных и идентифицированных исходных соединений в вакууме с последующим отжигом при 650 К в течение 500 ч. Построены политермические сечения $\text{SnSe}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se}-[\text{A}]$, $\text{CuSbSe}_2-[\text{B}]$, где [A] и [B] – сплавы состава $(\text{SnSe})_{0,5}(\text{CuSbSe}_2)_{0,5}$ и $(\text{Cu}_2\text{Se})_{0,5}(\text{SnSe})_{0,5}$ соответственно, и изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы, а также проекция поверхности ликвидуса. Показано, что данная система является квазитройной плоскостью четверной системы $\text{Cu}-\text{Sn}-\text{Sb}-\text{Se}$ и характеризуется неинвариантными переходными и эвтектическими равновесиями. Определены поля первичной кристаллизации фаз, типы и координаты не- и моновариантных равновесий. Выявлены широкие области твердых растворов на основе SnSe и CuSbSe_2 .

Ключевые слова: фазовая диаграмма, поверхность ликвидуса, селениды меди-сурьмы, моноселенид олова

DOI: 10.1134/S0044457X19060096

ВВЕДЕНИЕ

Тройные халькогениды меди и серебра на протяжении многих лет вызывают большой интерес благодаря тому, что многие из них проявляют фотоэлектрические, термоэлектрические, нелинейные оптические и др. свойства, а также смешанную электронно-ионную проводимость. Это делает их перспективными для применения в качестве преобразователей энергии, электродных материалов, составных элементов аналоговых интеграторов, твердотельных топливных элементов, ионисторов, электрохромных визуализаторов, ионоселективных электродов и т.д. [1–9]. В частности, системы $\text{Cu}-\text{Sb}-\text{Sn}-\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) представляют большой практический интерес в связи с возможностью разработки на их основе новых экологически безопасных термоэлектрических материалов. Согласно результатам исследований последних лет, некоторые фазы с общей формулой $\text{Cu}_{12-x}\text{M}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13-y}\text{Se}_y$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ и т.д.) – производные от синтетического аналога минерала тетраэдрита $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ – демонстрируют высокие значения коэффициента термоэлектрической добротности ($ZT = 1$) в среднетемпературном диапазоне (600–800 К), что сопоставимо или превышает значения ZT для классических коммерческих термоэлектриков на основе теллуридов свинца и висмута [10–20].

Для разработки научных основ синтеза новых многокомпонентных фаз и материалов целесообразно исследовать фазовые равновесия и термо-

динамические свойства соответствующих систем [21, 22]. Ранее нами [23–28] были проведены подобные комплексные исследования сложных систем на основе халькогенидов меди.

В настоящей работе представлены новые экспериментальные данные по фазовым равновесиям в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{CuSbSe}_2$ (I).

Все исходные компоненты системы I плавятся конгруэнтно. Соединение Cu_2Se плавится при 1403 К, претерпевая полиморфное превращение при 396 К [29] и имеет область гомогенности в сторону избытка селена, максимальную при 800 К (33.3–36.6 ат. % Se). Высокотемпературная модификация селенида меди кристаллизуется в кубической решетке (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром $a = 5.859(1)$ Å, а низкотемпературная имеет моноклинную решетку (пр. гр. $C2/c$) с параметрами: $a = 7.1379(4)$, $b = 12.3823(7)$, $c = 27.3904(9)$ Å, $\beta = 94.308^\circ$ [30]. Соединение SnSe плавится при 1153 К [29] и кристаллизуется в орторомбической решетке (пр. гр. $Pcmm$) с параметрами: $a = 4.44175(7)$, $b = 4.15096(5)$, $c = 11.49417(12)$ Å [31]. Соединение CuSbSe_2 плавится конгруэнтно при 760 К [2] (при 753 К по данным [32], при 765 К по данным [33]), имеет алмазоподобную структуру и кристаллизуется в орторомбической решетке (пр. гр. $Pnma$) с параметрами: $a = 6.467$, $b = 4.045$, $c = 15.048$ Å; $Z = 4$ [34].

Граничные квазибинарные системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}$, $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CuSbSe}_2$ и $\text{SnSe}-\text{CuSbSe}_2$ изучены в

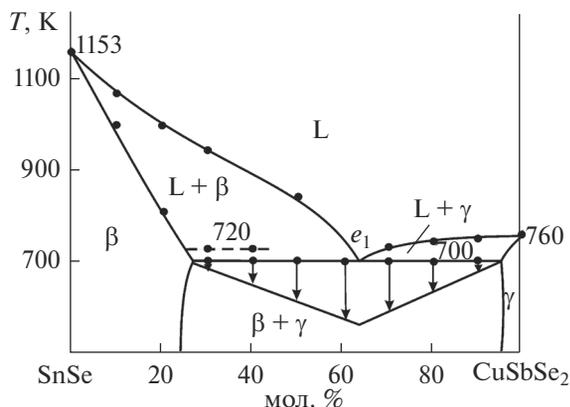


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{SnSe}-\text{CuSbSe}_2$ [38].

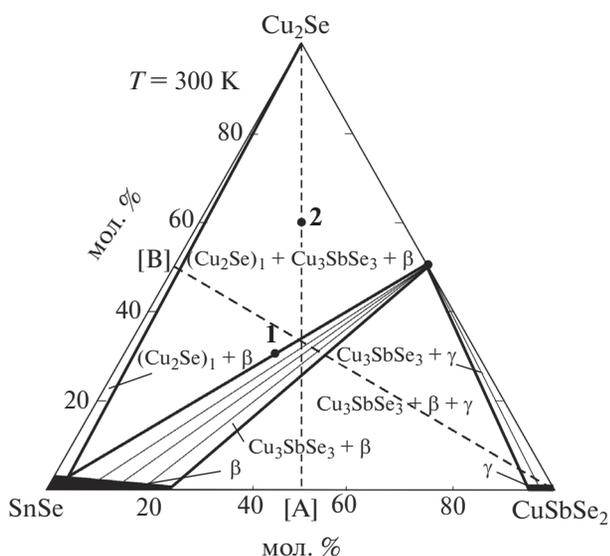


Рис. 2. Изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{CuSbSe}_2$. Пунктиры – разрезы $\text{Cu}_2\text{Se}-[\text{A}]$ и $\text{CuSbSe}_2-[\text{B}]$. 1 и 2 – сплавы, порошковые рентгенограммы которых представлены на рис. 3.

работах [2, 33, 35–38]. Система $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}$ имеет фазовую диаграмму простого эвтектического типа с координатами эвтектики 813 К и 46 мол. % Cu_2Se [35].

В системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{CuSbSe}_2$ образуется одно тройное соединение Cu_3SbSe_3 , плавящееся инконгруэнтно при 808 К [2, 33] (по данным [36], при 800 К) и кристаллизующееся в орторомбической решетке (пр. гр. *Pnma*) с параметрами: $a = 7.9865(8)$, $b = 10.6138(9)$, $c = 6.8372(7)$ Å, $Z = 4$ [37]. В системе при 748 К кристаллизуется эвтектический расплав состава 90 мол. % CuSbSe_2 [2, 33].

Фазовая диаграмма граничной системы $\text{SnSe}-\text{CuSbSe}_2$ (рис. 1) построена нами [38] на основании данных дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). Диаграмма системы эвтектического типа с ограни-

ченной растворимостью на основе исходных соединений. Эвтектика имеет состав ~63 мол. % CuSbSe_2 и кристаллизуется при 700 К. Растворимость на основе SnSe (β -фаза) и CuSbSe_2 (γ -фаза) максимальна при эвтектической температуре и составляет ~25 и 5 мол. % соответственно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов использовали простые вещества фирмы Evochem Advanced Materials GmbH (Германия) высокой степени чистоты: медь в гранулах ($\text{Cu}-00029$, 99.9999%), сурьму в гранулах ($\text{Sb}-00002$, 99.999%), олово в гранулах ($\text{Sn}-00005$, 99.999%), селен в гранулах ($\text{Se}-00002$, 99.999%). Бинарные и тройные соединения для исследования фазовых равновесий в системе I синтезировали сплавлением простых веществ в стехиометрических соотношениях в вакуумированных до $\sim 10^{-2}$ Па и запаянных кварцевых ампулах при температурах на 50° выше температур плавления синтезируемых соединений. При синтезе соединений CuSbSe_2 и Cu_3SbSe_3 ампулы с навесками нагревали до 800 и 850 К соответственно, полученные расплавы выдерживали при этих температурах в течение 3–4 ч. После синтеза ампулу с CuSbSe_2 охлаждали в режиме выключенной печи до 300 К. Учитывая инконгруэнтный характер плавления Cu_3SbSe_3 и рекомендации работы [39], после синтеза ампулу с этим соединением быстро охлаждали из расплава, а затем отжигали при 600–673 К. Синтез соединений Cu_2Se и SnSe проводили в двухзонной наклонной печи. Температура нижней “горячей” зоны для Cu_2Se и SnSe составляла 1420 и 1200 К соответственно, а верхней “холодной” – 900 К, что несколько ниже точки кипения селена (958 К [40]). Для получения однородного Cu_2Se стехиометрического состава после синтеза проводили закалку от температуры 1300 К в холодную воду [41].

Индивидуальность всех синтезированных соединений контролировали методами ДТА и РФА. Полученные температуры плавления и параметры кристаллических решеток всех синтезированных соединений в пределах погрешности (± 3 К и ± 0.0003 Å) были близки к вышеуказанным литературным значениям.

Для проведения экспериментов сплавлением исходных соединений в условиях вакуума были приготовлены 36 сплавов, составы которых находятся по разрезам $\text{SnSe}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se}-[\text{A}]$ и $\text{CuSbSe}_2-[\text{B}]$ ([A] и [B] – сплавы состава $(\text{SnSe})_{0.5}(\text{CuSbSe}_2)_{0.5}$ и $(\text{Cu}_2\text{Se})_{0.5}(\text{SnSe})_{0.5}$ соответственно), а также ряд дополнительных сплавов вне их. По данным ДТА литых неомогенизированных сплавов, их кристаллизация из расплавов завершается при 685 К. С учетом этого для достижения состояния, максимально близкого к равновесному, литые сплавы, полученные быстрым охлаждением расплавов, были отожжены при 650 К

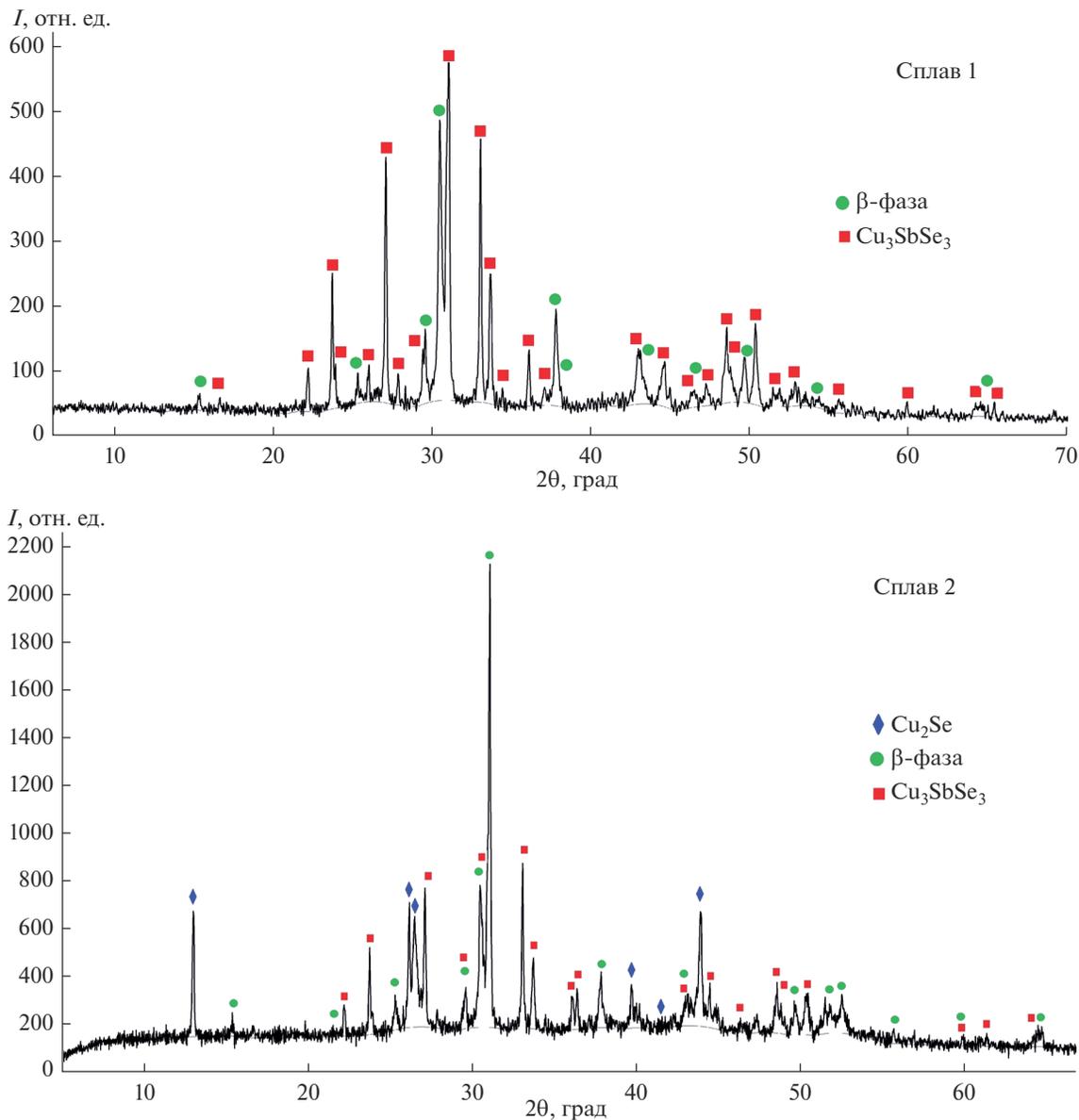


Рис. 3. Порошковые дифрактограммы сплавов **1** (40 мол. % SnSe–60 мол. % Cu₃SbSe₃) и **2** (60 мол. % Cu₂Se–20 мол. % SnSe–20 мол. % CuSbSe₂).

в течение 500 ч. При визуальном наблюдении отожженных образцов состава 90–95 мол. % Cu₂Se по разрезу Cu₂Se–[A] были обнаружены следы металлической меди, что связано с отклонением полуселенида меди от стехиометрии.

ДТА проводили в интервале температур от комнатной до 1400 К со скоростью нагревания 10 град/мин на дифференциальном сканирующем калориметре 404 F1 Pegasus System фирмы Netzsch. Результаты измерений обрабатывали с помощью программного обеспечения Netzsch Proteus Software. Точность измерения температуры составляла ±2 К.

РФА проводили при комнатной температуре на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с CuK_{α1}-излучением. Рентгенограммы индексировали с помощью программы Topas V3.0 Software Bruker.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Совместная обработка всех полученных экспериментальных результатов с использованием литературных данных по боковым системам Cu₂Se–SnSe [35], Cu₂Se–Sb₂Se₃ [2, 33] и SnSe–CuSbSe₂ [38] позволила получить взаимосогласованную картину фазовых равновесий в системе Cu₂Se–SnSe–CuSbSe₂.

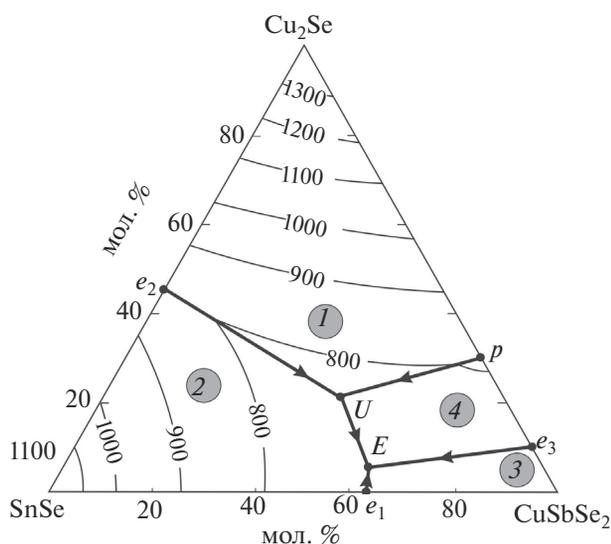


Рис. 4. Проекция поверхности ликвидуса системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{CuSbSe}_2$. Поля первичной кристаллизации: 1 – α , 2 – β , 3 – γ , 4 – Cu_3SbSe_3 .

Фазовые соотношения при комнатной температуре. На рис. 2 представлена диаграмма твердофазных равновесий в системе I, которая наглядно показывает расположение фазовых областей при комнатной температуре. β -Фаза образует коноды с низкотемпературной модификацией Cu_2Se и соединением Cu_3SbSe_3 , а γ -фаза – только с соединением Cu_3SbSe_3 . В результате концентрационный треугольник делится на три двухфазные и две трехфазные области. Фазовые составы сплавов подтверждены рентгенографически. В качестве примера на рис. 3 представлены порошковые дифрактограммы сплава 1 состава 40 мол. % $\text{SnSe}-60$ мол. % Cu_3SbSe_3 и сплава 2 состава 60 мол. % $\text{Cu}_2\text{Se}-20$ мол. % $\text{SnSe}-20$ мол. % CuSbSe_2 (рис. 2). Видно, что сплав 1 состоит из двухфазной смеси $\beta + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, а сплав 2 – из трехфазной смеси $(\text{Cu}_2\text{Se})_1 + \beta + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$. Из данных порошковых рентгенограмм вычислены следующие параметры элементарных ячеек соединений: Cu_2Se – моноклинная решетка, пр. гр. $C2/c$, $a = 7.1381(6)$, $b = 12.3819(5)$, $c = 27.3917(7)$ Å, $\beta = 94.308^\circ$; β (SnSe) – орторомбическая решетка, пр. гр. $Pcmm$, $a = 4.4416(5)$, $b = 4.1508(4)$, $c = 11.4941(9)$ Å; Cu_3SbSe_3 – орторомбическая решетка, пр. гр. $Pnma$, $a = 7.9867(6)$, $b = 10.6140(6)$, $c = 6.8374(5)$ Å, которые практически совпадают с результатами [30, 31, 34]. Незначительная разница между параметрами решетки β -фазы и SnSe стехиометрического состава обусловлена тем, что составы этих фаз отличаются не более чем на 2–3 мол. %.

Поверхность ликвидуса. Ликвидус системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{CuSbSe}_2$ (рис. 4) состоит из полей первичной кристаллизации α -, β - и γ -фаз, а также

тройного соединения Cu_3SbSe_3 (соответственно поля 1, 2, 3 и 4 на рис. 4). Наибольшую протяженность имеет поверхность ликвидуса α -фазы на основе самого тугоплавкого соединения системы. Поля первичной кристаллизации фаз разграничены одной перитектической (pU) и четырьмя эвтектическими (e_2U , UE , e_1E , e_3E) кривыми. Кривые, исходящие из перитектической точки p и эвтектической точки U , сходятся в переходной точке e_2 , отвечающей составу расплава, находящегося в невариантном равновесии $L + \alpha \leftrightarrow \beta + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$. В подсистеме $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ эта реакция завершается при избытке α -фазы и ниже солидуса образуется трехфазная область $\alpha + \beta + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$. В области составов $\text{SnSe}-\text{CuSbSe}_2-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ кристаллизация завершается эвтектическим процессом E и в результате формируется трехфазная область $\beta + \gamma + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$. Типы и координаты невариантных равновесий, а также температурные интервалы моновариантных равновесий приведены в табл. 1. Составы в точках U и E определены сопоставлением экспериментальных данных по трем политермическим разрезам, описание которых приведено ниже.

Политермические сечения

Ниже приведены и описаны в контексте с рис. 2 и 4 политермические разрезы $\text{SnSe}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se}-[A]$ и $\text{CuSbSe}_2-[B]$.

Разрез $\text{SnSe}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ (рис. 5). Результаты РФА отожженных сплавов этого разреза показали, что они являются двухфазными смесями исходных соединений. Это указывает на стабильность данного разреза ниже солидуса. На основании полученных данных ДТА построен политермический разрез $\text{SnSe}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ фазовой диаграммы системы I (рис. 5). Этот разрез является стабильным ниже солидуса сечением системы $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$, но неквазибинарным в силу инконгруэнтного характера плавления соединения Cu_3SbSe_3 . В системе наблюдается растворимость на основе SnSe (β -фаза) с протяженностью ~3 мол. %.

Ликвидус состоит из двух ветвей, характеризующих первичную кристаллизацию β -фазы и твердых растворов на основе высокотемпературной модификации соединения Cu_2Se (α -фаза). Ниже ликвидуса в интервале составов 0–30 мол. % SnSe наблюдаются термические эффекты, относящиеся к моновариантной перитектической реакции $L + \alpha \leftrightarrow \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$. В ходе этой реакции формируется трехфазная область $L + \alpha + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$. В интервале составов 30–95 мол. % SnSe происходит совместная кристаллизация α - и β -фаз. Горизонталь при 725 К отвечает невариантной переходной реакции (U): $L + \alpha \leftrightarrow$

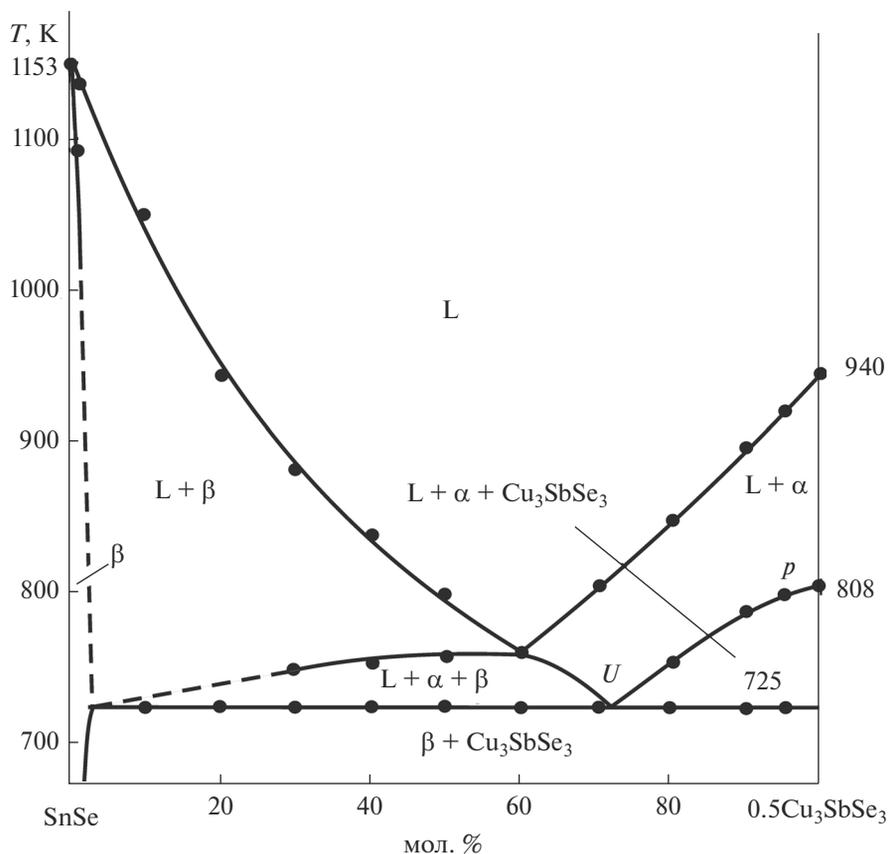


Рис. 5. Политермическое сечение SnSe–Cu₃SbSe₃ фазовой диаграммы системы I.

\leftrightarrow Cu₃SbSe₃ + β. Поскольку данный разрез стабилен ниже солидуса, в этой реакции обе исходные фазы полностью расходятся и образуется двухфазная смесь Cu₃SbSe₃ + β.

Разрез Cu₂Se–[A] (рис. 6). В субсолидусе этот разрез проходит через фазовые поля α + Cu₃SbSe₃ + β, Cu₃SbSe₃ + β и Cu₃SbSe₃ + β + γ (рис. 2). Ликвидус состоит из двух ветвей, отвечающих первичной

Таблица 1. Нон- и моновариантные равновесия в системе Cu₂Se–SnSe–CuSbSe₂

Точка или кривая на рис. 4	Равновесие	Состав, мол. %			T, K
		Cu ₂ Se	CuSbSe ₂	SnSe	
<i>e</i> ₁	L ↔ β + γ	–	63	37	700
<i>e</i> ₂	L ↔ α + β	46	–	54	815
<i>e</i> ₃	L ↔ γ + Cu ₃ SbSe ₃	10	90	–	748
<i>p</i>	L + γ ↔ Cu ₃ SbSe ₃	30	70	–	808
<i>U</i>	L + α ↔ β + Cu ₃ SbSe ₃	22	47	31	725
<i>E</i>	L ↔ β + γ + Cu ₃ SbSe ₃	6	60	34	685
<i>e</i> ₂ <i>U</i>	L ↔ α + β				815–725
<i>pU</i>	L + γ ↔ Cu ₃ SbSe ₃				808–725
<i>e</i> ₁ <i>E</i>	L ↔ β + γ				700–685
<i>e</i> ₃ <i>E</i>	L ↔ γ + Cu ₃ SbSe ₃				748–685
<i>UE</i>	L ↔ β + Cu ₃ SbSe ₃				725–685

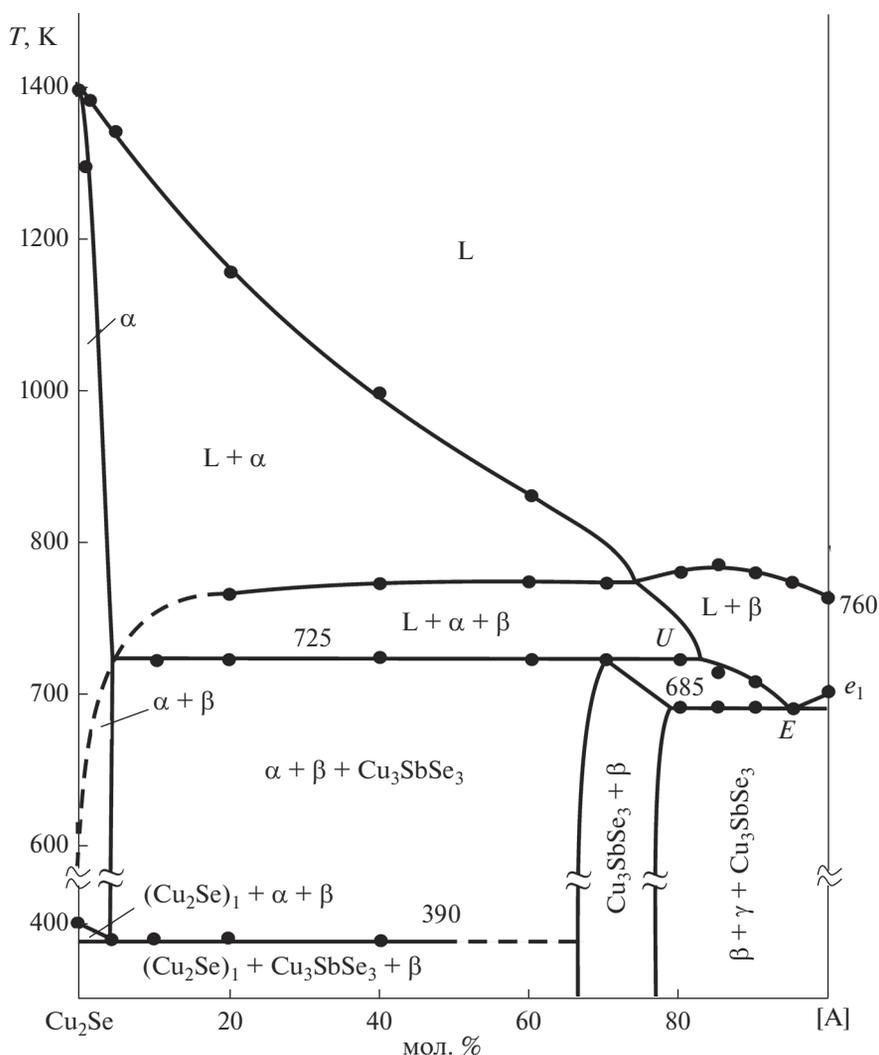
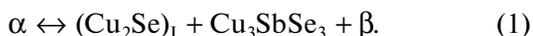


Рис. 6. Политермическое сечение Cu₂Se–[A] фазовой диаграммы системы I.

кристаллизации α-фазы на основе высокотемпературной модификации Cu₂Se и β-фазы на основе SnSe. После первичной кристаллизации α- и β-фаз наблюдается моновариантная кристаллизация эвтектической смеси α + β (в области составов 20–95 мол. % Cu₂Se). Кривые UE и e₁E относятся к моновариантным эвтектическим равновесиям. Горизонталь при 725 К характеризует невариантное переходное равновесие U, а при 685 К – кристаллизацию тройной эвтектики (табл. 1). После завершения этих процессов формируются трехфазные области α + β + Cu₃SbSe₃ и β + γ + Cu₃SbSe₃. Горизонталь при 390 К соответствует фазовому переходу Cu₂Se, который протекает по эвтектоидной реакции:



На рис. 7 представлены кривые ДТА нагревания некоторых сплавов по разрезу Cu₂Se–[A]. Их

сравнение с рис. 6 показывает, что термические эффекты по своим характеристикам (температура, интенсивность, четкость или размытость пиков) находятся в соответствии с фазовой диаграммой. Например, на термограмме сплава состава 60 мол. % Cu₂Se четкие эндоэффекты при 390 и 725 К соответствуют эвтектоидной реакции (1) и переходной реакции U, а размытые пики при ≤770 и ≤995 К – моновариантному эвтектическому процессу e₂U и концу плавления α-фазы.

Разрез CuSbSe₂–[B] (рис. 8). Этот разрез проходит через поля первичной кристаллизации α- и γ-фаз, а также тройного соединения Cu₃SbSe₃. Ниже линии ликвидуса расположены кривые, отвечающие моновариантным процессам e₂U (0–42 мол. % CuSbSe₂), pU (42–52 мол. % CuSbSe₂), UE (47–57 мол. % CuSbSe₂), e₃E (57–90 мол. % CuSbSe₂) и e₁E (90–95 мол. % CuSbSe₂). В интервале составов 3–35 мол. % CuSbSe₂ при завершении переходной

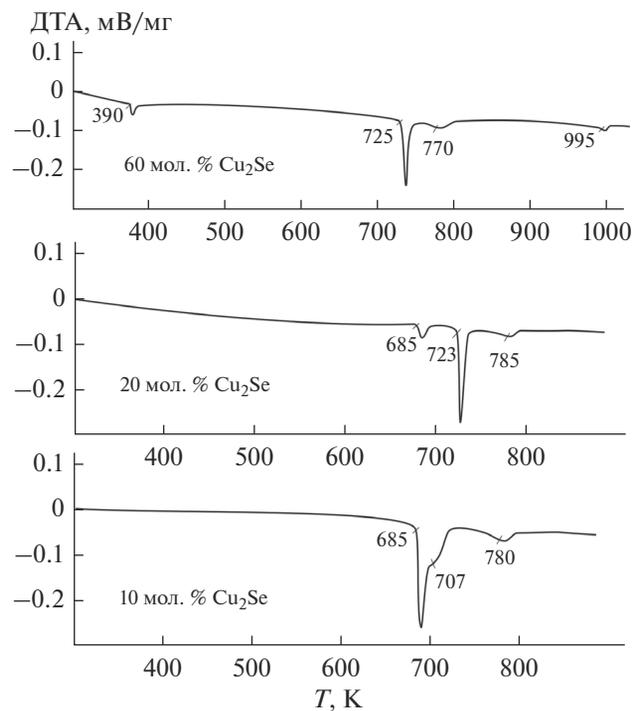


Рис. 7. Термограммы нагрева некоторых сплавов по разрезу Cu_2Se –[A].

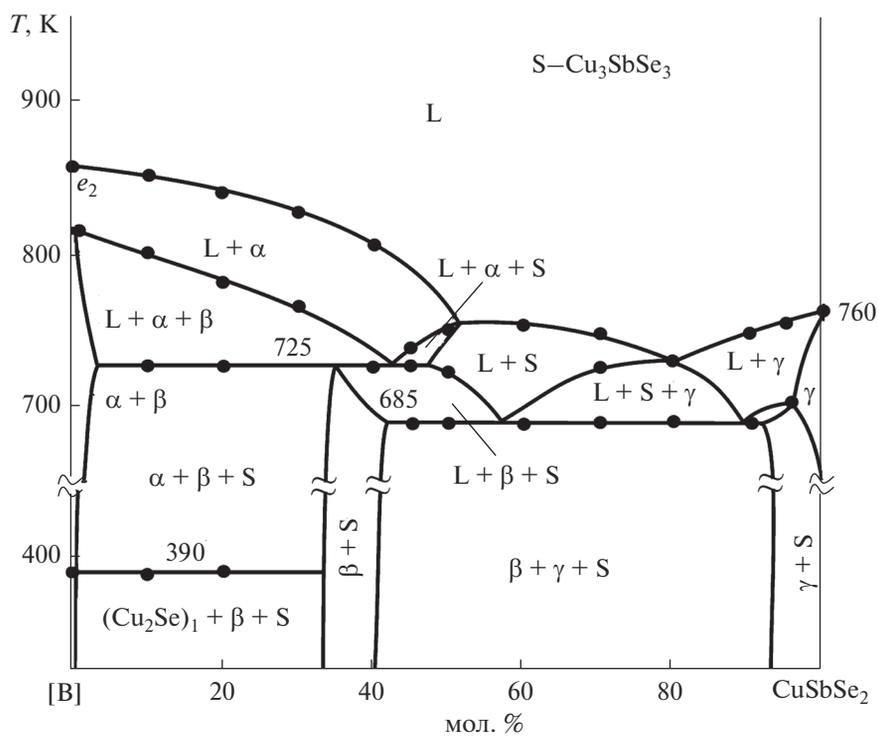


Рис. 8. Политермическое сечение CuSbSe_2 –[B] фазовой диаграммы системы I.

реакции U (табл. 1) α -фаза остается в избытке и формируется трехфазная область $\alpha + \beta + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, а в интервале 42–92 мол. % CuSbSe_2 кристаллизация завершается невариантным эвтектическим процессом E и образуется трехфазная область $\beta + \gamma + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$. На данном разрезе указаны также двухфазные области $\beta + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ и $\gamma + \text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, протяженности которых находятся в соответствии с диаграммой твердофазных равновесий (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые экспериментальные данные по фазовым равновесиям в квазитройной системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}-\text{CuSbSe}_2$, включающие политермические разрезы $\text{SnSe}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{Se}-[\text{A}]$ и $\text{CuSbSe}_2-[\text{B}]$, изотермическое сечение при 300 К фазовой диаграммы, а также проекцию поверхности ликвидуса. Установлено, что поверхность ликвидуса состоит из полей первичной кристаллизации α -, β - и γ -фаз, а также Cu_3SbSe_3 . Определены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. В системе выявлены широкие области твердых растворов на основе SnSe и CuSbSe_2 .

БЛАГОДАРНОСТЬ

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской республики (грант № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te / Ed. Ahluwalia G.K. 2016. Cham.: Springer, 461 p.
2. Бабанлы М.Б., Юсубов Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: Изд-во БГУ, 1993. 342 с.
3. Lin Y., Fang S., Su D. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. Article № 6824. doi 10.1038/ncomms7824
4. Yokota I., Miyatani S. // Solid State Ionics. 1981. V. 3–4. P. 17. doi 10.1016/0167-2738(81)90047-3
5. Xia Z., Fang H., Zhang X. et al. // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 3. P. 1121. doi 10.1021/acs.chemmater.7b05104
6. Chen D., Zhao Y., Chen Y. et al. // Adv. Electron. Mater. 2016. V. 2. № 6. P. 1500473. doi 10.1002/aelm.201500473
7. Wang Q., Li J., Li J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 3. P. 1460. doi 10.1039/C7CP06465A
8. Xiao Ch. Synthesis and Optimization of Chalcogenides Quantum Dots Thermoelectric Materials. Springer, 2016. 114 p.
9. Qiu P., Agne M.T., Liu Y. et al. // Nat. Commun. 2018. V. 9. Article № 2910. doi 10.1038/s41467-018-05248-8
10. Lu X., Morelli D.T., Wang Y. et al. // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 6. P. 1781. doi 10.1021/acs.chemmater.5b04796

11. Sun F.-H., Wu C.-F., Li Z. et al. // RSC Advances. 2017. V. 7. № 31. P. 18909. doi 10.1039/c7ra02564e
12. Wang L., Yang B., Xia Z. et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 144. P. 33. doi 10.1016/j.solmat.2015.08.016
13. Chetty R., Bali A., Mallik R.C. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 48. P. 12364. doi 10.1039/c5tc02537k
14. Prem-Kumar D.S., Ren M., Osipowicz T. // Sol. Energy. 2018. V. 174. P. 422. doi 10.1016/j.solener.2018.08.080
15. Weller D.P., Stevens D.L., Kunkel G.E. et al. // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 4. P. 1656. doi 10.1021/acs.chemmater.6b04950
16. Wang J., Gu M., Bao Y. et al. // J. Electron. Mater. 2016. V. 45. № 4. P. 2274. doi 10.1007/s11664-015-4301-8
17. Sun F.-H., Dong J., Dey S. et al. // Sci. China Mater. 2018. V. 61. № 9. P. 1209. doi 10.1007/s40843-018-9241-x
18. Suekuni K., Takabatake T. // Appl. Mater. 2016. V. 4. P. 104503. doi 10.1063/1.4955398
19. Nasonova D.I., Verchenko V.Yu., Tsirlin A.A., Shevelkov A.V. // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 6621. doi 10.1021/acs.chemmater.6b02720
20. Kim F.S., Suekuni K., Nishiate H. et al. // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 175105. doi 10.1063/1.4948475
21. Villars P., Prince A., Okamoto H. Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams (10 volume set). USA: ASM Int. Publ., 1995. 15000 p.
22. Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703. doi 10.1134/S0036023617130034
23. Alverdiyev I.J., Aliev Z.S., Bagheri S.M. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 691. P. 255. doi 10.1016/j.jallcom.2016.08.251
24. Mashadiyeva L.F., Gasanova Z.T., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 598. doi 10.1134/S0036023617050151 [Машадиева Л.Ф., Гасанова З.Т., Юсубов Ю.А., Бабанлы М.Б. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 599.]
25. Gasanova Z.T., Mashadiyeva L.F., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 5. P. 591. doi 10.1134/S0036023617050126 [Гасанова З.Т., Машадиева Л.Ф., Юсубов Ю.А., Бабанлы М.Б. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 5. С. 592.]
26. Mashadiyeva L.F., Gasanova Z.T., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 1. P. 8. doi 10.1134/S0020168518010090 [Машадиева Л.Ф., Гасанова З.Т., Юсубов Ю.А., Бабанлы М.Б. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 1. С. 11. doi 10.7868/S0044457X17050130]
27. Алвердиев И.Дж., Аббасова В.А., Юсубов Ю.А., Бабанлы М.Б. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19. № 1. С. 22.
28. Алвердиев И.Дж., Аббасова В.А., Юсубов Ю.А. и др. // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 2. С. 224. [Alverdiyev I.J., Abbasova V.A., Yusibov Yu.A. et al. // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 2. P. 153. doi 10.1134/S1023193518020027]

29. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. Massalski T.B. Second ed. Ohio: ASM International, Materials Park, 1990. P. 3589.
30. *Gulay L., Daszkiewicz M., Strok O., Pietraszko A.* // Chem. Met. Alloys. 2011. V. 4. P. 200.
31. *Sist M., Zhang J., Iversen B.* // Acta Crystallogr. 2016. V. 72B. P. 310. doi 10.1107/S2052520616003334
32. *Yang C., Wang Y., Li S. et al.* // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 7085. doi 10.1007/s10853-012-6385-3
33. *Головей М.И., Ткаченко В.И., Риган М.Ю., Стасюк И.П.* // Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 5. С. 933.
34. *Qiu W., Wu L., Ke X. et al.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. P. 13643.
35. *Tomashyk V., Lebrun N., Perrot P.* // Landolt-Börnstein Database, MSIT, New Series IV/11C1 / Eds. Effenberg G., Ilyenko S. 2006. P. 361.
36. *Ostapyuk T.A., Yermiychuk I.M., Zmiy O.F., Olekseyuk I.D.* // Chem. Met. Alloys. 2009. V. 2. P. 164.
37. *Pfützner A.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1995. V. 621. P. 685. doi 10.1002/zaac.19956210431
38. *Ismayilova E.N., Shukurova G.M., Mashadiyeva L.F.* // Azerbaijan Chem. J. 2018. V. 0. № 4. P. 29.
39. *Majsztzik P.W., Kirkham M., Garcia-Negron V. et al.* // J. Mater. Sci. 2013. V. 48. P. 2188. doi 10.1007/s10853-012-6994-x
40. *Эмсли Дж.* Элементы. М.: Мир, 1993. 256 с.
41. *Глазов В.М., Бурханов А.С., Салеева Н.М.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 5. С. 917.