

УДК: 546.544.016+546.55+546.86+546.18+546.23

<sup>1,2</sup>Сабов В.І., н.с.; <sup>2</sup>Поторій М.В., д.х.н., проф.; <sup>3</sup>Кітик І.В., д.ф.-м.н., проф.;  
<sup>1</sup>Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с.; <sup>1</sup>Погодін А.І., к.х.н., с.н.с.; <sup>2</sup>Сабов М.Ю., к.х.н., доц.

## ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМАХ AgSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> – AgSbSe<sub>2</sub> (Sb<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ Фізики і хімії твердого тіла,  
 88000, м. Ужгород, вул. Волошина 54;

<sup>2</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Кафедра неорганічної хімії,  
 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

<sup>3</sup>Faculty of Electrical Engineering, Czestochowa University Technology, Armii Krajowej  
 17, PL-42201, Czestochowa, Poland  
 e-mail: vitasabov@gmail.com

### Вступ

Система Ag–Sb–P–Se характеризується наявністю в ній ряду складних напівпровідникових фаз. Серед них AgSbSe<sub>2</sub>, що утворюється у системі Ag<sub>2</sub>Se – Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> і відноситься до відомого класу напівпровідникових сполук Me<sup>I</sup>V<sup>C</sup>VI<sub>2</sub> (Me<sup>I</sup> – Tl, Cu, Ag; V<sup>C</sup> – Sb, Bi; C<sup>VI</sup> – S, Se, Te). AgSbSe<sub>2</sub> є вузькозонним напівпровідником, з високим коефіцієнтом термо-ЕРС та низькою теплопровідністю, кристалізується у структурному типі NaCl (просторова група (ПГ) *Fm-3m*), де позиції атомів металу статистично заповнюють атоми аргентуму та стибію, плавиться конгруентно при 883 К [1, 2]. Останні роки значний практичний інтерес викликають тверді розчини на основі AgSbSe<sub>2</sub>, оскільки модифікацією елементного складу, зокрема частковою заміною стибію на станум чи плюмбум або селен на телур вдається покращити термоелектричну потужність матеріалів та/або змінити температурний інтервал максимального термоелектричного ефекту [3-5].

Згідно літературних даних у системі Ag–Sb–P–Se також утворюються термічно стабільні сполуки AgSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> та Sb<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, які належать до сімейства селеногіподифосфатів. Для них характерним є утворення тернарних Me<sup>I</sup><sub>4</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, Me<sup>II</sup><sub>2</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, Me<sup>III</sup><sub>4</sub>(P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>3</sub> та тетрарних Me<sup>I</sup>Me<sup>III</sup>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> сполук, де Me<sup>I</sup> – Ag, Cu, Tl; Me<sup>II</sup> – Ti, Sn, Pb; Me<sup>III</sup> – In, Sb, Bi. Об'єднуючим фактором для них є наявність селеногіподифосфатного [P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> структур-

ного фрагменту та шарувата 2D-структура. Широка варіативність складових компонентів та особливості кристалічної структури зумовлюють наявність у них різноманітних фізичних властивостей, пов'язаних із такими явищами як спонтанна поляризація, магнітні, іонного транспорту [6]. Сполука AgSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> плавиться конгруентно при 741 К [7]. Стосовно її кристалічної структури є певні незгодженості в літературі. Згідно [8] вона кристалізується в моноклінній сингонії, ПГ *C2/m* з параметрами ґратки: a=6.20(2) Å, b=10.73(3) Å, c=6.90(2) Å, β=107.34<sup>0</sup>(9). У літературі, також є відомості щодо ромбоєдричної модифікації (ПГ *R-3*, a = 6.601(1) Å, c = 39.742(3) Å) [7]. Sb<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>3</sub> плавиться конгруентно при 653 К, кристалічна структура належить до моноклінної сингонії (ПГ *P2<sub>1</sub>/c*, параметри елементарної комірки: a=20.7770(40) Å, b=7.4935(5) Å, c=9.4949(8) Å, β=90.91.25(1)) [9].

Слід також відмітити, що в науковому і практичному аспекті викликає інтерес поєднання різноманітних фізичних властивостей у функціональних матеріалах. Це досягається одержанням як гомогенних фаз шляхом варіювання стехіометричного складу (тверді розчини), так гетерогенних фаз – варіювання фазового складу (композити, зокрема евтектичні суміші).

Враховуючи сказане, метою даного дослідження було встановити умови співіснування фаз у системах на основі сполук AgSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub> та AgSbSe<sub>2</sub>(Sb<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>3</sub>).

### Експериментальна частина

Синтез вихідних сполук здійснювали з елементарних речовин високої чистоти: срібло (99.999 мас.%), сурма (99.999 мас.%), фосфор (99.999 мас.%) та селен (99.999 мас.%), взятих у стехіометричному співвідношенні. Синтез проводився у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах традиційним одното температурним методом. Температура синтезу була на 40-50 К вище температури плавлення найбільш тугоплавкого компоненту, включаючи продукти взаємодії. Нагрів здійснювали із швидкістю 80 К за годину. При температурі 670 К робили невелику витримку до повного зв'язування фосфору та селену. Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 573 К протягом 120 годин. Ідентифікацію вихідних компонентів здійснювали методами диференціального термічного (ДТА) (хромель/алюмелева комбінована термопара, швидкість нагрівання та охолодження 600 К/год.) та рентгенівського фазового (РФА) (ДРОН 4-07, випромінювання  $\text{Cu K}\alpha$ , швидкість сканування кута  $2\theta$  - 0.02 град., експозиція 0.5 с) аналізів. Результати ДТА та РФА підтвердили ідентичність потрібних вихідних компонентів.

Синтез сплавів здійснювали аналогічним методом. Максимальна температура синтезу становила 900 К. Нагрів проводили безперервно, із швидкістю 100 К за годину. Відпал здійснювали при 573 К протягом 240 годин. Зразки загартовували при 273 К.

### Результати та обговорення

Зразки систем  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  –  $\text{AgSbSe}_2(\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3)$  досліджували термографічно та методом порошкової дифрактометрії. Зазначимо, що інтерпретація порошкограм була ускладнена деякими факторами. Шаруватість структури  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{AgSbSe}_2$  приводить до того, що у зразків із їх високим вмістом, рефлексії, що відповідають площинам спайності подавляють менш інтенсивні, а схильність до сколювання  $(\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3)$  спричиняє високий фон на порошкограмах. Однак, незважаючи на це, поєднання методів ДТА та РФА дало

зможу визначити характер взаємодії у системах  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{AgSbSe}_2(\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3)$ .

Система  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  –  $\text{AgSbSe}_2$  належить до евтектичного типу із граничними твердими розчинами на основі вихідних компонентів. Розчинність на основі  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  близько 5 мол.%, а на основі  $\text{AgSbSe}_2$  близько 8 мол.%, що підтверджується даними РФА (рис. 1).

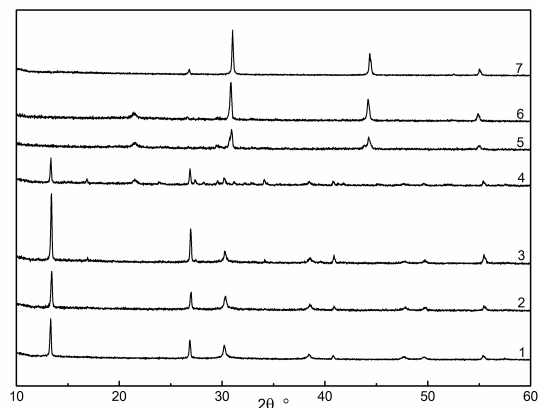


Рис. 1. Дифрактограми системи  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  –  $\text{AgSbSe}_2$ :

1 –  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ; 2 – 95 мол.%  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ; 3 – 90 мол.%  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ; 4 – 50 мол.%  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ; 5 – 10 мол.%  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ; 6 – 5 мол.%  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ; 7 –  $\text{AgSbSe}_2$ .

Гілки первинної кристалізації у системі перетинаються у точці евтектики із координатами 724 К, ~33 мол.%  $\text{AgSbSe}_2$  (рис. 2).

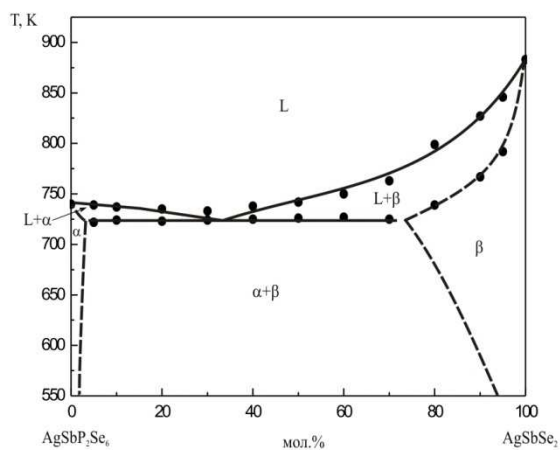


Рис. 2. Фазова діаграма системи  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  –  $\text{AgSbSe}_2$ .

Область гомогенності вихідної сполуки  $\text{AgSbSe}_2$  із зростанням температури сильно розширюється і при евтектичній температурі складає до 30 мол.%, тоді, як для  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  таке не спостерігається. Більша розчинність

стороннього компонента в  $\text{AgSbSe}_2$  пов'язана із особливостями її кристалічної структури. Незважаючи на те, що структура  $\text{AgSbSe}_2$  високосиметрична (кубічна сингонія, ПГ  $Fm\bar{3}m$ ), щодо заповнюваності позицій вона є розупорядкованою, адже атоми металів займають одну кристалографічну позицію. У свою чергу, будь-яке розупорядкування у кристалічній структурі збільшує схильність до формування твердих розчинів на основі таких структур.

У системі  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 - \text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ , аналогічно до попередньої, було синтезовано 13 зразків разом із вихідними сполуками. Одержані зразки являли собою компактні злитки із досить тьмяним металевим блиском. Результати РФА синтезованих зразків показали, що у всіх зразках, крім вихідних сполук, наявні системи рефлексів двох фаз, що відповідають  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  (рис. 3).

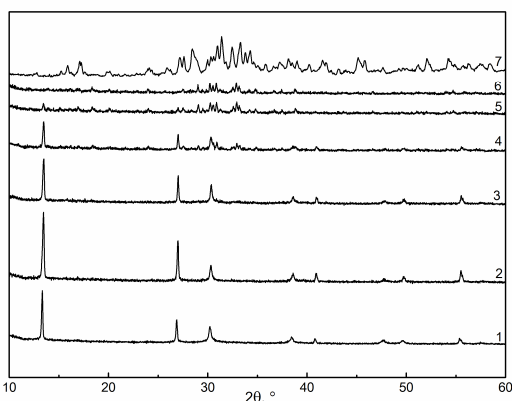


Рис. 3. Дифрактограми системи  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 - \text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ :

1 –  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ; 2 – 95 мол.%  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ; 3 – 90 мол.%  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ; 4 – 50 мол.%  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ; 5 – 10 мол.%  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ; 6 – 5 мол.%  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ; 7 –  $\text{AgSbSe}_2$ .

Рефлекси, що відповідали б стороннім фазам на дифрактограмах зразків системи  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 - \text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  не виявлено. На термограмах зразків всередині системи спостерігались по два ендотермічних ефекти. При цьому, температура низькотемпературного ендотермічного ефекту практично не змінювалась у всьому концентраційному інтервалі (5 – 95 мол.%), що свідчило про евтектичний характер взаємодії (рис. 4). Відсутність чіткого ендотермічного ефекту, що відповідає ліквідусу системи у зразках збагачених  $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  (90 та 95 мол.%

$\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ ) пов'язано із близькістю температур ліній солідусу та ліквідусу на цій ділянці діаграми стану.

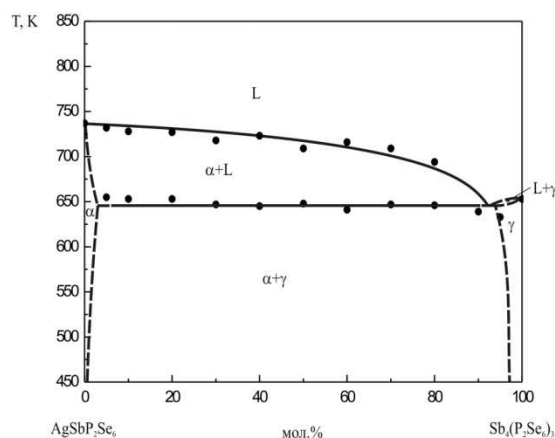


Рис. 4. Фазова діаграма системи  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 - \text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ .

Нонваріантна евтектична точка знаходиться зі сторони  $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ , координати її становлять 646 К, ~96 мол.%  $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  (рис. 4).

Області розчинності на основі вихідних компонентів при температурі відпалу не перевищують 5 мол.%.

## Висновки

Методами ДТА та РФА досліджено синтезовані із відповідних вихідних компонентів зразки систем  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 - \text{AgSbSe}_2(\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3)$ . Встановлено, що обидві системи відносяться до евтектичного типу із граничними твердими розчинами на основі вихідних компонентів. При температурі відпалу (573 К) значима розчинність спостерігається у системі  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 - \text{AgSbSe}_2$ , особливо зі сторони  $\text{AgSbSe}_2$  (близько 8 мол.%). Встановлено координати неваріантних евтектичних процесів, що становлять 724 К, ~33 мол.  $\text{AgSbSe}_2$  (система  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 - \text{AgSbSe}_2$ ) та 646 К, ~96 мол.%  $(\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3)$  (система  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 - \text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ ).

## Список використаних джерел

1. Лазарев В.Г., Беруль С.И., Салов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}$ . Москва: Наука, 1982.
2. Abdelghany A., Elsayed S.N., Abdelwahab D.M., Abou El Ela A.H., Mousa N.H. Electrical conductivity and thermoelectric power of  $\text{AgSbSe}_2$  in

the solid and liquid state. *Mater. Chem. Phys.* 1996, 44, 277–280.

3. Wojciechowski K., Schmidt M., Tobola J., Koza M., Olech A., Zybala R. Influence of Doping on Structural and Thermoelectric Properties of  $\text{AgSbSe}_2$ . *Journal of Electronic Materials.* 2010, 39(9), 2053–2058.

4. Schmidt Maksymilian, Zybala Rafal, Wojciechowski Krzysztof T. Structural and Thermoelectric Properties of  $\text{AgSbSe}_2$ - $\text{AgSbTe}_2$  System. *Ceramic Materials.* 2010, 62(4), 465–470.

5. Ragimov S.S., Saddinova A.A. Transport properties of  $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$ . *Azerbaijan Journal of Physics.* 2016, XXII(4), 13–15.

6. Susner M.A., Chyasnachyus M., McGuire M.A., Ganesh P., Maksymovych P. Metal Thio- and

Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials. *Advanced Materials.* 2017, 29, 1602852.

7. Seidlmayer Stefan. Strukturchemische Untersuchungen an hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. *Dissertation.* 2009, 301 p.

8. Galdamez A., Manriquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates:  $\text{AMP}_2\text{Se}_6$  with  $\text{A}=\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  and  $\text{M}=\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ . *Materials Research Bulletin.* 2003, 38, 1063–1072.

9. Ruck M. Darstellung und Kristallstruktur der Hexaselenodiphosphate(IV) von Antimon und Bismut. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1995, 621, 1344–1350.

Стаття надійшла до редакції: 09.04.2019.

## INTERACTION IN THE $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 - \text{AgSbSe}_2 (\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3)$ SYSTEM

<sup>1</sup>Sabov V.I., <sup>2</sup>Potorij M.V., <sup>3</sup>Kityk I.V., <sup>1</sup>Filep M.J., <sup>1</sup>Pogodin A.I., <sup>2</sup>Sabov M.Yu.

<sup>1</sup>*Uzhhorod National University, Research institute of physics and chemistry of solid states, 88000, Uzhhorod, Voloshyna str. 54;*

<sup>2</sup>*Uzhhorod National University, Department of inorganic chemistry, 88000, Uzhhorod, Pidhirna str. 46;*

<sup>3</sup>*Faculty of Electrical Engineering, Czestochowa University Technology, Armii Krajowej 17, PL-42201, Czestochowa, Poland  
e-mail: vitasabov@gmail.com*

The purpose of the study was to determine the interaction in the systems based on the compounds  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  and  $\text{AgSbSe}_2 (\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3)$ . To achieve the goal, 13 samples were synthesized in the  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 - \text{AgSbSe}_2 (\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3)$  systems. Synthesis was carried out in evacuated up to 0.13 Pa quartz ampoules. The initial materials were pre-synthesized  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgSbSe}_2$  and  $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ . Their synthesis was carried out from high purity elementary components taken in a stoichiometric ratio. The maximum temperature of synthesis was 40–50 K above the melting point of components, including the products of interaction. Homogenizing annealing was conducting at the temperature 573 K for 120 hours. The identification was carried out by differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction (XRD) (DRON 4.07,  $\text{Cu K}\alpha$  radiation). Synthesis of alloys was carried out in a similar way. The maximum temperature of the synthesis was 900 K. Annealing was carried out at 573 K for 240 hours. The obtained samples were investigated by DTA and XRD methods. The  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 - \text{AgSbSe}_2$  system belongs to the eutectic type with boundary solid solutions based on the starting components. The solubility on the  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  side is about 5 mol.%, and on  $\text{AgSbSe}_2$  – about 8 mol.%. The primary crystallization lines in the system intersect at the eutectic point with coordinates 724 K, ~ 33 mol.%  $\text{AgSbSe}_2$ . The homogeneity region of  $\text{AgSbSe}_2$  with increasing temperature is strongly expanding and at an eutectic temperature up to 30 mol.%, whereas this is not observed for  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ . The synthesized samples in  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6 - \text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  system were compact ingots with a rather dim metallic shine. The indexing of the X-ray powder diffractograms show that two phases  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  and  $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$  are exist in the system. On the thermograms of samples two endothermic effects were observed. The temperature of the low-temperature endothermic effect practically did not

change in the whole concentration range (5 – 95 mol.%), which indicated the eutectic interaction. Invariant eutectic point is located on the side of  $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ , its coordinates are 646 K, ~ 96 mol.%  $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_6)_3$ . The solubility areas based on the initial components at annealing temperature do not exceed 5 mol%.

**Keywords:** differential thermal analysis; X-ray powder diffraction; eutectic type system; boundary solid solution; eutectic point.

### References

1. Lazarev V.G., Berul S.I., Salov A.V. Troynye poluprovodnikovye soyedineniya v sistemakh  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}$ . Moskva: Nauka, 1982 (in Russ.).
2. Abdelghany A., Elsayed S.N., Abdelwahab D.M., Abou El Ela A.H., Mousa N.H. Electrical conductivity and thermoelectric power of  $\text{AgSbSe}_2$  in the solid and liquid state. *Mater. Chem. Phys.* 1996, 44, 277–280.
3. Wojciechowski K., Schmidt M., Tobola J., Koza M., Olech A., Zybala R. Influence of Doping on Structural and Thermoelectric Properties of  $\text{AgSbSe}_2$ . *Journal of Electronic Materials.* 2010, 39(9), 2053–2058.
4. Schmidt Maksymilian, Zybala Rafal, Wojciechowski Krzysztof T. Structural and Thermoelectric Properties of  $\text{AgSbSe}_2$ - $\text{AgSbTe}_2$  System. *Ceramic Materials.* 2010, 62(4), 465–470.
5. Ragimov S.S., Saddinova A.A. Transport properties of  $(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}(\text{PbTe})_{0.1}$ . *Azerbaijan Journal of Physics.* 2016, XXII(4), 13–15.
6. Susner M.A., Chyasnovichyus M., McGuire M.A., Ganesh P., Maksymovych P. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials. *Advanced Materials.* 2017, 29, 1602852.
7. Seidlmayer Stefan. Strukturchemische Untersuchungen an hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. *Dissertation.* 2009, 301 p.
8. Galdamez A., Manriquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates:  $\text{AMP}_2\text{Se}_6$  with  $\text{A}=\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$  and  $\text{M}=\text{Bi}$ ,  $\text{Sb}$ . *Materials Research Bulletin.* 2003, 38, 1063–1072.
9. Ruck M. Darstellung und Kristallstruktur der Hexaselenodiphosphate(IV) von Antimon und Bismut. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie.* 1995, 621, 1344–1350.