

УДК: 546.55+546.86+546.18+546.23+544.016

<sup>1</sup>Сабов В.І., н.с.; <sup>1</sup>Поторій М.В., д.х.н., проф.; <sup>2</sup>П'ясецькі М., PhD, 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>1</sup>Сабов М.Ю., к.х.н., доц.

## ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ



<sup>1</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Кафедра неорганічної хімії,  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

<sup>2</sup>Університет ім. Яна Длугоша,  
42200, Ченстохова, вул. Армії Крайової 13/15, Польща  
e-mail: vitasabov@gmail.com

### Вступ

У почетверній системі Ag–Sb–P–Se формується ряд термічно стабільних фаз з цікавими та перспективними в практичному аспекті властивостями. Серед них, представники сімейства гексатіо-(селено)дифосфатівтернарні  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  і  $\text{Sb}_4(\text{P}_2\text{Se}_3)_3$  та тетрарна  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ , які характеризуються цілим спектром перспективних властивостей: нелінійно оптичними, сцинтиляційними, фотокаталітичними, тощо [1-3]. Сполука  $\text{AgSbSe}_2$ , що належить до напівпровідників типу  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{X}^{\text{VI}}_2$  ( $\text{A}^{\text{I}}$  – лужний метал, Ag, Cu, Tl;  $\text{B}^{\text{V}}$  – As, Sb, Bi;  $\text{C}^{\text{VI}}$  – халькоген) є перспективним термоелектричним матеріалом [4-6]. Для сполук  $\text{Ag}_2\text{Se}$  та  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$ , окрім високої іонної провідності, притаманна значна термоелектрична ефективність [7, 8]. Можливість поєднання різноманітних фізичних характеристик в одній речовині спонукає до вивчення фазових рівноваг за участю названих матеріалів, зокрема у системі  $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_{2x}\text{Se}_{(1+5x)}$  ( $0 < x < 1$ ), на основі бінарної сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}$  та тетрарної  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ , що становило мету даного дослідження.

### Експериментальна частина

Вихідними компонентами для синтезу зразків у системі були попередньо синтезовані  $\text{Ag}_2\text{Se}$  та  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ . Згідно літературних даних,  $\text{Ag}_2\text{Se}$  та  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  плавляться конгруентно при 1170 К та 741 К, відповідно [9-14]. Як для  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , так і  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  відомі дві поліморфні модифікації. Низькотемпературна модифікація  $\text{Ag}_2\text{Se}$

кристалізується в орторомбічній елементарній комірці (ПГ  $\text{P}2_12_12_1$ ,  $a=4.333 \text{ \AA}$ ,  $b=7.062 \text{ \AA}$ ,  $c=7.764 \text{ \AA}$ ,  $Z=4$ ) [12], а високотемпературна у кубічній (ПГ  $\text{Im}3m$ ,  $a=4.983 \text{ \AA}$ ,  $Z=2$ ) [13]. В літературі відомі дві кристалічні структури  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ , які ідентифіковані: перша в моноклінній сингонії, просторова група  $\text{C}2/m$  з параметрами комірки  $a=6.20 \text{ \AA}$ ;  $b=10.733 \text{ \AA}$ ;  $c=6.90 \text{ \AA}$ ,  $\beta=107.34$  [2,14]; друга належить до тригональної сингонії, просторова група  $\text{R}3$  з параметрами комірки  $a=6.60 \text{ \AA}$ ;  $c=39.742 \text{ \AA}$  [10, 11].

Синтез вихідних сполук  $\text{Ag}_2\text{Se}$  та  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  здійснювали із елементарних компонентів високої чистоти (99.999%) взятих у стехіометричних співвідношеннях. Було використано прямий одно-температурний метод синтезу. Вихідні компоненти поміщали в кварцові ампули, вакуумували до 0,13 Па і запаювали. Режим синтезу підбирали на основі Т-х діаграми стану компонентів, які приймали участь у хімічній взаємодії. Температура синтезу була на 40-50 К вище температури плавлення компонентів, включно з проміжними продуктами.

Ідентифікацію сполук здійснювали диференціальним термічним (ДТА) та рентгенівським фазовим (РФА) аналізами. На термограмі сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}$  спостерігалось два ендотермічні ефекти: при  $402 \pm 5 \text{ K}$ , що відповідає поліморфному перетворенню  $\text{Ag}_2\text{Se}$  та при  $1165 \text{ K}$ , що свідчило про конгруентний характер плавлення  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . На термограмі  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  спостерігався один ендотермічний ефект при  $740 \pm 5 \text{ K}$ . Дані ДТА

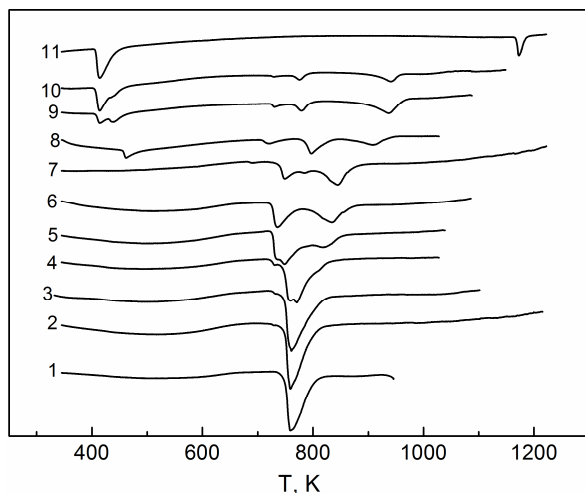
для обох сполук добре узгоджувалися із літературними та підтверджували конгруентний характер їх плавлення.

За результати РФА встановлено, що нами одержано тригональну модифікацію  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  та низькотемпературну –  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Одержані дифрактограми повністю узгоджувалися із розрахованими за літературними даними дифрактограмами.

Синтез дев'яти зразків ( $x =$  із 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 0.9, 0.95) здійснювали за подібною до синтезу вихідних сполук методикою із попередньо синтезованих  $\text{Ag}_2\text{Se}$  та  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ . Максимальна температура синтезу становила 1250 К, і витримка при цій температурі – 72 години. До температури відпалу (573 К) охолодження здійснювали із швидкістю 70 К/год. Тривалість відпалу становила 240 годин. Отримані зразки досліджували методами ДТА та РФА (ДРОН 4.07,  $\text{CuK}_\alpha$  випромінювання).

### Результати та їх обговорення

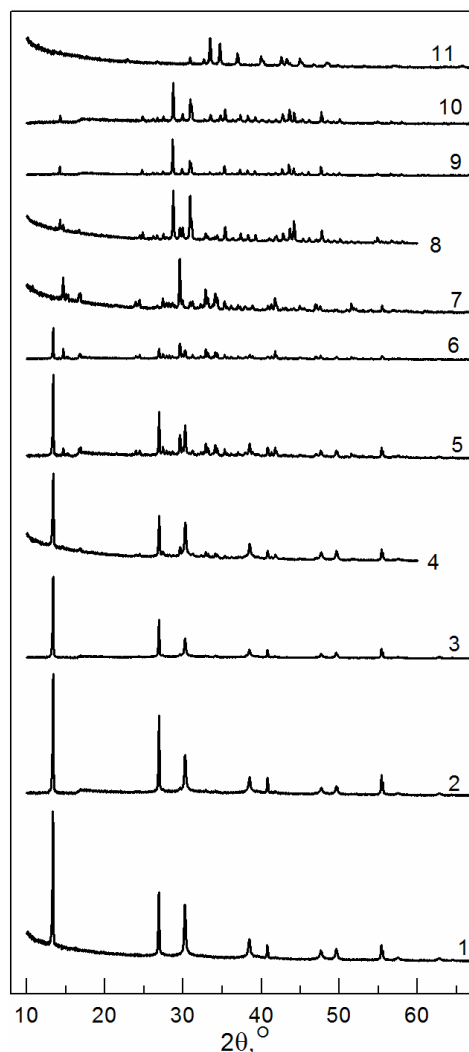
Термограми зразків досліджуваної системи  $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_2\text{Se}_{(1+5x)}$  ( $0 < x < 1$ ) (рис. 1) характеризуються значною кількістю термічних ефектів, що є свідченням складної фізико-хімічної взаємодії в досліджуваній системі.



**Рис. 1.** Криві нагрівання зразків системи  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6\text{-Ag}_2\text{Se}$ : 1 -  $x=1$ ; 2 -  $x=0.95$ ; 3 -  $x=0.9$ ; 4 -  $x=0.8$ ; 5 -  $x=0.6$ ; 6 -  $x=0.5$ ; 7 -  $x=0.4$ ; 8 -  $x=0.2$ ; 9 -  $x=0.1$ ; 10 -  $x=0.5$ ; 11 -  $x=0$ .

Доказом цього є і те, що ендотермічний ефект поліморфного перетворення  $\text{Ag}_2\text{Se}$  простежується лише при  $x < 2$ .

Результати РФА показали, що дифрактограми (рис. 2) зразків характеризуються наявністю рефлексів, що не належать вихідним компонентам, а для зразку з  $x = 0.2$  взагалі відсутні рефлекси вихідних компонентів.



**Рис. 2.** Експериментальні дифрактограми зразків системи  $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_2\text{Se}_{(1+5x)}$ : 1 -  $x=1$ ; 2 -  $x=0.95$ ; 3 -  $x=0.9$ ; 4 -  $x=0.8$ ; 5 -  $x=0.6$ ; 6 -  $x=0.5$ ; 7 -  $x=0.4$ ; 8 -  $x=0.2$ ; 9 -  $x=0.1$ ; 10 -  $x=0.5$ ; 11 -  $x=0$ .

Експериментальні дифрактограми зразків системи  $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_2\text{Se}_{(1+5x)}$  порівнювалися із розрахованими на основі літературних даних (табл. 1) для бінарних та тетрарних сполук, що формуються у початковій системі  $\text{Ag-Sb-P-Se}$ .

**Таблиця 1.** Кристалохімічні характеристики бінарних та тернарних сполук системи Ag–Sb–P–Se

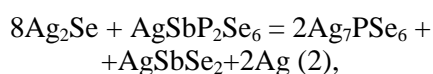
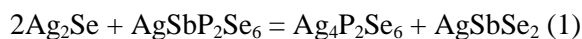
Сполука	ПГ	Параметри комірки, Å			Z	Літ.
		a	b	c		
AgSbSe <sub>2</sub>	Fm3m	5.790	–	–	2	[15]
Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	11.597	14.169	6,585	4	[16]
Ag <sub>7</sub> PSe <sub>6</sub> (НТМ)	P2 <sub>1</sub> 3	10.772	–	–	4	[17]
Ag <sub>7</sub> PSe <sub>6</sub> (ВТМ)	F43m	10.838	–	–	4	[17]
Ag <sub>3</sub> PSe <sub>4</sub>	Pmn2 <sub>1</sub>	7.689	6.660	6.379	2	[18]

За результатами аналізу отриманих даних було встановлено фазовий склад зразків досліджуваної системи (табл. 2).

**Таблиця 2.** Фазовий склад зразків системи Ag<sub>(2-x)</sub>Sb<sub>x</sub>P<sub>2x</sub>Se<sub>(1+5x)</sub> (0 ≤ x ≤ 1)

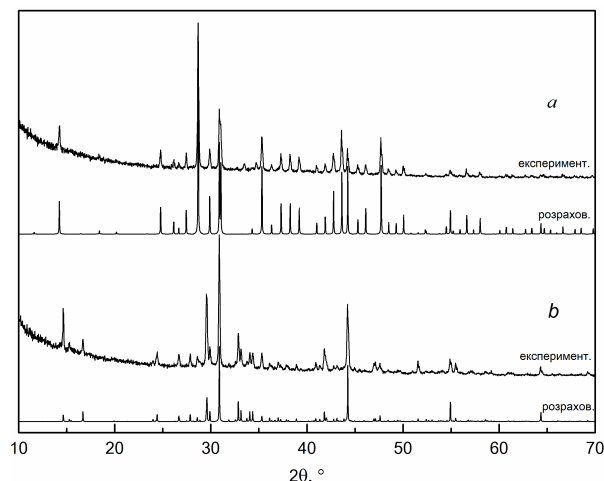
x	Фазовий склад				
	Ag <sub>2</sub> Se	AgSbP <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	Ag <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	Ag <sub>7</sub> PSe <sub>6</sub>	AgSbSe <sub>2</sub>
0.00	+	-	-	-	-
0.05	+	-	-	+	+
0.10	+	-	-	+	+
0.20	-	-	+	+	+
0.40	-	+	+	-	+
0.50	-	+	+	-	+
0.60	-	+	+	-	+
0.80	-	+	+	-	+
0.90	-	+	+	-	+
0.95	-	+	+	-	+
1.00	-	+	-	-	-

Відсутність зразків із сумісним існуванням вихідних сполук Ag<sub>2</sub>Se та AgSbP<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, а також трьохфазність одержаних зразків однозначно вказує на те, що в процесі синтезу відбуваються обмінні реакції за участю вихідних компонентів, в результаті яких утворюються термодинамічно більш стабільні сполуки почотверної системи Ag–Sb–P–Se (Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, Ag<sub>7</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>, AgSbSe<sub>2</sub>). Це є можливим за умови, що за участі вихідних компонентів відбуваються наступні обмінні реакції:



що відповідають зразкам досліджуваної системи Ag<sub>(2-x)</sub>Sb<sub>x</sub>P<sub>2x</sub>Se<sub>(1+5x)</sub> з x = 0.33 та x = 0.11.

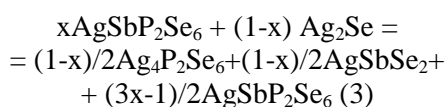
Для підтвердження цього висновку було додатково синтезовано зразки системи Ag<sub>(2-x)</sub>Sb<sub>x</sub>P<sub>2x</sub>Se<sub>(1+5x)</sub> з x = 0.33 та x = 0.11. Умови синтезу були аналогічні умовам синтезу інших зразків цієї системи. Дифрактограми отриманих зразків порівнювались з розрахованими дифрактограмами передбачуваного фазового складу (рис. 3).



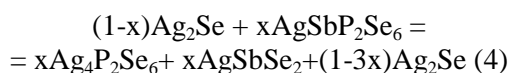
**Рис. 3.** Дифрактограми: *a* - Ag<sub>1.67</sub>Sb<sub>0.33</sub>P<sub>0.66</sub>Se<sub>2.65</sub> (експериментальна та розрахована для складу (Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>0.5</sub>(AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.5</sub>), *b* - Ag<sub>1.89</sub>Sb<sub>0.11</sub>P<sub>0.22</sub>Se<sub>1.55</sub> (експериментальна та розрахована для складу (Ag<sub>7</sub>PSe<sub>6</sub>)<sub>0.4</sub>(AgSbSe<sub>2</sub>)<sub>0.2</sub>(Ag)<sub>0.4</sub>).

Ідентичність експериментальних та розрахованих дифрактограм доводить проходження реакцій (1) та (2) у системі  $Ag_{(2-x)}Sb_xP_{2x}Se_{(1+5x)}$ . Враховуючи наведені дані, можна зробити висновок, що зразки складу  $Ag_{1.67}Sb_{0.33}P_{0.66}Se_{2.65}$  та  $Ag_{1.89}Sb_{0.11}P_{0.22}Se_{1.55}$  поділяють систему  $Ag_{(2-x)}Sb_xP_{2x}Se_{(1+5x)}$  ( $0 < x < 1$ ) на три різні за складом фазові області.

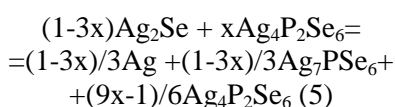
При  $0.33 < x < 1$  у системі відбувається взаємодія згідно рівняння (1). Враховуючи, що при таких співвідношеннях вихідних компонентів,  $Ag_2Se$  перебуває в недостатці, взаємодія відбувається згідно рівняння:



Якщо  $0.11 < x < 0.33$ , то  $Ag_2Se$  буде у надлишку, а відтак реакція відбувається за рівнянням:



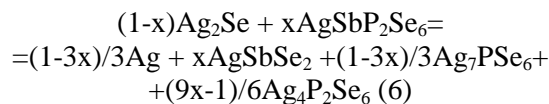
Однак, це не узгоджується з даними фазового аналізу, адже у цьому концентраційному інтервалі відсутня фаза  $Ag_2Se$ , натомість на дифрактограмах наявні рефлекси  $Ag_7PSe_6$ . Це означає, що взаємодія продовжується уже поміж новоутвореним  $Ag_4P_2Se_6$  та залишками  $Ag_2Se$ :



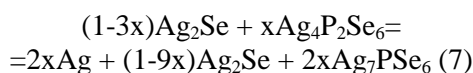
Причиною того, що при фазовому аналізі зразків елементарне срібло не ідентифікувалося, найімовірніше є той факт, що у кутовому діапазоні  $10 < 2\theta < 60$ , при використанні  $CuK_\alpha$  випромінювання у срібла проявляються два рефлекси при  $38.2$  та  $44.59$   $2\theta$ , які співпадають із рефлексами тернарних фаз, що присутні серед продуктів взаємодії ( $Ag_7PSe_6$  та  $AgSbSe_2$ , відповідно). Разом з тим, висока інтенсивність цих рефлексів в отриманих зразках у порівнянні із їх інтенсивностями у чистих тернарних сполуках свідчить про те, що відбувається їх накладання один на другий, що доводить

наявність срібла у зразках у концентраційному інтервалі  $0 < x < 0.33$ .

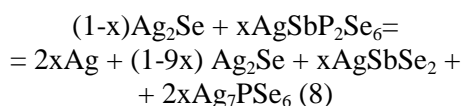
Отже, при  $0.11 < x < 0.33$  відбувається реакція у два етапи. Сумарний процес можна представити рівнянням:



При  $0 < x < 0.11$  на першому етапі взаємодії реакція відбувається згідно рівняння (4). Однак, на другому етапі слід врахувати, що у надлишку перебуватиме  $Ag_2Se$ , що спричиняє повне перетворення  $Ag_4P_2Se_6$  згідно рівняння:



Сумарний процес для  $0 < x < 0.11$  можна описати рівнянням:



Таким чином, було встановлено, що у системі  $Ag_{(2-x)}Sb_xP_{2x}Se_{(1+5x)}$  ( $0 < x < 1$ ) наявні п'ять багатофазних областей (рис. 4).

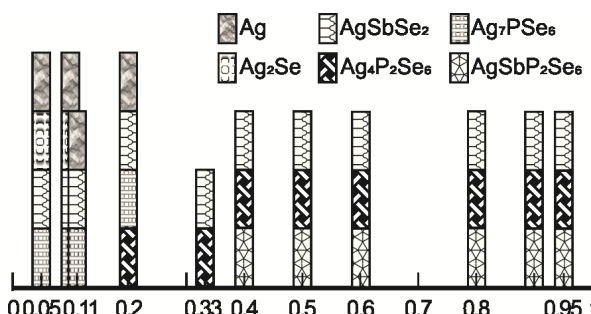


Рис. 4. Залежність «x/фазовий склад» у системі  $Ag_{(2-x)}Sb_xP_{2x}Se_{(1+5x)}$  ( $0 < x < 1$ ).

Внаслідок взаємодії вихідних компонентів по реакціям обміну в системі  $Ag_{(2-x)}Sb_xP_{2x}Se_{(1+5x)}$  реалізуються наступні фазові поля:

- ◇ при  $0 < x < 0.11$  у рівновазі знаходяться фази  $Ag$ ,  $Ag_2Se$ ,  $Ag_7PSe_6$  та  $AgSbSe_2$ ;
- ◇ при  $x=0.11$  у рівновазі знаходяться фази  $Ag$ ,  $Ag_7PSe_6$  та  $AgSbSe_2$ ;

- ◇ при  $0.11 < x < 0.33$  у рівновазі знаходяться фази  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  та  $\text{AgSbSe}_2$ ;  
 ◇ при  $x=0.33$  у рівновазі знаходяться фази  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  та  $\text{AgSbSe}_2$ ;  
 ◇ при  $0.33 < x < 1$  у рівновазі знаходяться фази  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgSbSe}_2$  та  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ .

### Список використаних джерел

- Susner M.A., Chyasnavichyus M., McGuire M.A., Ganesh P., Maksymovych P. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials. *Advanced Materials*. 2017, 29, 1602852. Doi: 10.1002/adma.201602852.
- 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. Doi: 10.1016/S0025-5408(03)00068-0.
- Tuan V.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vo Dat D., Sabov V.I., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Piasecki M., Khyzhun O.Y. Highly anisotropic layered selenophosphate  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ : The electronic structure and optical properties by experimental measurements and first principles calculations. *Chemical Physics*. 2020, 536, 110813. Doi: 10.1016/j.chemphys.2020.110813.
- 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. Doi: 10.1016/0254-0584(96)80069-1.
- 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. Doi: 10.1007/s11664-009-1008-8.
- Wojciechowski K.T., Schmid M. Structural and thermoelectric properties of  $\text{AgSbTe}_2$ - $\text{AgSbSe}_2$  pseudobinary system. *Physical Review B*. 2009, 79, 184202. Doi: 10.1103/PhysRevB.79.184202.
- Xingchen Shena, Chun-Chuen Yang, Yamei Liu, Guiwen Wang, Huan Tan, Yung-Hsiang Tung, Guoyu Wang, Xu Lu, Jian He, Xiaoyuan Zhou. A High Temperature Structural and Thermoelectric study of Argyrodite  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019, 11(2), 2168–2176. Doi: 10.1021/acami.8b19819.

- Priyanka Jood, Raju Chetty, Michihiro Ohta. Structural stability enables high thermoelectric performance in room temperature  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . *J. Mater. Chem. A*. 2020, 8, 13024–13037. Doi: 10.1039/D0TA02614J.
- Karakaya I., Thompson W. T. The Ag-Se (Silver-Selenium) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1990, 11(3), 266–271. Doi: 10.1007/BF03029297.
- Seidlmayer S. Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. *Dissertation*. 2009. Doi: 10.13140/RG.2.2.15263.00162.
- Сабов В.І., Погодін А.І., Поторій М.В., Сабов М.Ю. Вирощування монокристалів сполук  $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  та  $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ . Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія». 2017, 1(37), 17–19.
- Wieggers G.A. The Crystal Structure of the Low-Temperature form of Silver Selenide. *American Mineralogist*. 1971, 56(11-12), 1882–1888.
- Oliveria M., McMullan R.K., Wuensch B.J. Single Crystal Neutron Diffraction Analysis of the Cation Distribution in the High-Temperature Phases  $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$ ,  $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ , and  $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ . *Solid State Ionics*. 1988, 28-30, 1332–1337. Doi: 10.1016/0167-2738(88)90382-7.
- Pfeiff R., Kniep R. Quaternary selenodiphosphates(IV):  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}[\text{P}_2\text{Se}_6]$ , ( $\text{M}^{\text{I}}=\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ;  $\text{M}^{\text{III}}=\text{Cr}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ). *J. Alloys Comp.* 1992, 186, 111–133. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90626-K.
- Geller S, Wernick I. H. Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure. *Acta Crystall.* 1959, 12, 46–54. Doi: 10.1107/S0365110X59000135.
- Toffoli P., Khodadad P., Rodier N. Structure Cristalline de l'Hexaseleno hypodiphosphate d'Argent,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ . *Acta Cryst.* 1978, B34, 1779–1781. Doi: 10.1107/S056774087800669X.
- Evain M., Gaudin E., Boucher F., Petricek V., Taulelle F. Structures and Phase Transitions of the  $\text{A}_7\text{PSe}_6$  ( $\text{A}=\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ) Argyrodite-Type Ionic Conductors. III.  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$ . *Acta Crystallographica. Section B*. 2001, 56(6), 972–979. Doi: 10.1107/S0108768100010260.
- Ma Hongwei, Guo Guocong, Chen Wentong, Deng Lei, Zhou Guowei, Dong Zhenchao, Huang Jinshun. Synthesis and structure of  $\text{Ag}_3\text{PSe}_4$ . *Chinese Journal of Structural Chemistry*. (2003), 22(2), 161–164.

**INTERACTION IN THE  $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_{2x}\text{Se}_{(1+5x)}$  ( $0 < x < 1$ ) SYSTEM****Sabov V.I., Potorij M.V., Piasecki M., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu.***Uzhhorod National University, Department of inorganic chemistry,  
88000, Uzhhorod, Pidhirna str. 46;**J. Dlugosz University, 42200, Armii Krajowej St., 13/15, Częstochowa, Poland  
e-mail: vitasabov@gmail.com*

The system  $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_{2x}\text{Se}_{(1+5x)}$  ( $0 < x < 1$ ), based on  $\text{Ag}_2\text{Se}$  and  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  is realized in the quaternary system Ag – Sb – P – Se. Pre-synthesized  $\text{Ag}_2\text{Se}$  and  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  were the starting components for the synthesis of samples in the system. The initial components were synthesized from elementary components of high purity taken in stoichiometric ratios by the direct single-temperature method in evacuated up to 0.13 Pa quartz ampoules. The synthesis temperature was 40-50 K higher than the melting points of the components, including intermediates.

The compounds were identified by differential thermal (DTA) and X-ray powder diffraction (XRD) analyzes. Two endothermic effects were observed on the thermogram of the  $\text{Ag}_2\text{Se}$  compound: at  $402 \pm 5$  K, which corresponds to the polymorphic transformation of  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , and at 1165 K, which corresponds to the melting of  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . One endothermic effect was observed on the  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  thermogram at  $740 \pm 5$  K. The DTA data for both compounds were in good agreement with the literature and confirmed the congruent nature of their melting.

According to the X-ray diffraction results, it was established that we obtained a trigonal modification of  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  and a low-temperature modification of  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . The obtained powder patterns were completely consistent with the powder patterns calculated according to the literature data.

The synthesis of nine samples ( $x =$  from 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 0.9, 0.95) was carried out by a method similar to the synthesis of the starting compounds from previously synthesized  $\text{Ag}_2\text{Se}$  and  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ . The maximum synthesis temperature was 1250 K, and exposure at this temperature was 72 hours. To the annealing temperature (573 K) cooling was carried out at a rate of 70 K/h. The duration of annealing was 240 hours. The obtained samples were investigated by DTA and XRD methods (DRON 4.07, Cu  $K\alpha$  radiation).

Thermograms of samples of the  $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_{2x}\text{Se}_{(1+5x)}$  ( $0 < x < 1$ ) system was characterized by a significant number of thermal effects, which is evidence of a complex physicochemical interaction in the studied system. The X-ray diffraction results showed that the powder patterns of the samples are characterized by the presence of reflexes that do not belong to the original components. To clarify the nature of the interaction in the system  $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_{2x}\text{Se}_{(1+5x)}$ , samples with  $x = 0.11$  and  $x = 0.33$  were additionally synthesized. By comparing the experimental powder patterns with the calculated for the compounds realized in the quaternary Ag – Sb – P – Se system by literature data and for the corresponding phase mixtures, the phase composition was established and the mechanism of interaction during synthesis with  $\text{Ag}_2\text{Se}$  and  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$  in the  $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_{2x}\text{Se}_{(1+5x)}$  ( $0 < x < 1$ ) system was proposed.

According to the obtained data in the system  $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_{2x}\text{Se}_{(1+5x)}$  ( $0 < x < 1$ ) five phase regions are realized: one two-phase ( $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  and  $\text{AgSbSe}_2$ , at  $x = 0.33$ ), two three-phase ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$  and  $\text{AgSbSe}_2$ , at  $x = 0.11$  and  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ ,  $\text{AgSbSe}_2$  and  $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ , at  $0.33 < x < 1$ ), two four-phase ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$  and  $\text{AgSbSe}_2$ , at  $0 < x < 0.11$  and  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$ ,  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$  and  $\text{AgSbSe}_2$ , at  $0.11 < x < 0.33$ ).

**Keywords:** selenophosphates; DTA; XRD; phase composition.

**References**

1. Susner M.A., Chyasnavichyus M., McGuire M.A., Ganesh P., Maksymovych P. Metal Thio- and Selenophosphates as Multifunctional van der Waals Layered Materials. *Advanced Materials*. 2017, 29, 1602852. Doi: 10.1002/adma.201602852.

2. Galdamez A., Manríquez V., Kasaneva J., Avila R.E., Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates:  $AMP_2Se_6$  with  $A=Cu, Ag$  and  $M=Bi, Sb$ . *Materials Research Bulletin*. 2003, 38, 1063–1072. Doi: 10.1016/S0025-5408(03)00068-0.
3. Tuan V.V., Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vo Dat D., Sabov V.I., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Piasecki M., Khyzhun O.Y. Highly anisotropic layered selenophosphate  $AgSbP_2Se_6$ : The electronic structure and optical properties by experimental measurements and first principles calculations. *Chemical Physics*. 2020, 536, 110813. Doi: 10.1016/j.chemphys.2020.110813.
4. Abdelghany A., Elsayed S.N., Abdelwahab D.M., Abou El Ela A.H., Mousa N.H. Electrical conductivity and thermoelectric power of  $AgSbSe_2$  in the solid and liquid state. *Mater. Chem. Phys.* 1996, 44, 277–280. Doi: 10.1016/0254-0584(96)80069-1.
5. Wojciechowski K., Schmidt M., Tobola J., Koza M., Olech A., Zybala R. Influence of Doping on Structural and Thermoelectric Properties of  $AgSbSe_2$ . *Journal of Electronic Materials*. 2010, 39(9), 2053–2058. Doi: 10.1007/s11664-009-1008-8.
6. Wojciechowski K.T., Schmid M. Structural and thermoelectric properties of  $AgSbTe_2$ - $AgSbSe_2$  pseudobinary system. *Physical Review B*. 2009, 79, 184202. Doi: 10.1103/PhysRevB.79.184202.
7. Xingchen Shena, Chun-Chuen Yang, Yamei Liu, Guiwen Wang, Huan Tan, Yung-Hsiang Tung, Guoyu Wang, Xu Lu, Jian He, Xiaoyuan Zhou. A High Temperature Structural and Thermoelectric study of Argyrodite  $Ag_8GeSe_6$ . *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019, 11(2), 2168–2176. Doi: 10.1021/acsami.8b19819.
8. Priyanka Jood, Raju Chetty, Michihiro Ohta. Structural stability enables high thermoelectric performance in room temperature  $Ag_2Se$ . *J. Mater. Chem. A*. 2020, 8, 13024–13037. Doi: 10.1039/D0TA02614J.
9. Karakaya I., Thompson W. T. The Ag-Se (Silver-Selenium) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1990, 11(3), 266–271. Doi: 10.1007/BF03029297.
10. Seidlmayer S. Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. *Dissertation*. 2009. Doi: 10.13140/RG.2.2.15263.00162.
11. Sabov V.I., Pogodin A.I., Potorij M.V., Sabov M.Yu. Single crystal growth of the  $TlSbP_2Se_6$ ,  $AgSbP_2Se_6$  and  $AgBiP_2Se_6$  compounds. *Scientific Bulletin of the Uzhgorod University. Series «Chemistry»*. 2017, 1(37), 17–19 (in Ukr.).
12. Wieggers G.A. The Crystal Structure of the Low-Temperature form of Silver Selenide. *American Mineralogist*. 1971, 56(11-12), 1882–1888.
13. Oliveria M., McMullan R.K., Wuensch B.J. Single Crystal Neutron Diffraction Analysis of the Cation Distribution in the High-Temperature Phases  $\alpha$ - $Cu_{2-x}S$ ,  $\alpha$ - $Cu_{2-x}Se$ , and  $\alpha$ - $Ag_2Se$ . *Solid State Ionics*. 1988, 28-30, 1332–1337. Doi: 10.1016/0167-2738(88)90382-7.
14. Pfeiff R., Kniep R. Quaternary selenodiphosphates(IV):  $M^I M^{III} [P_2Se_6]$ , ( $M^I = Cu, Ag$ ;  $M^{III} = Cr, Al, Ga, In$ ). *J. Alloys Comp.* 1992, 186, 111–133. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90626-K.
15. Geller S, Wernick I. H. Ternary semiconducting compounds with sodium chloride-like structure. *Acta Crystall.* 1959, 12, 46–54. Doi: 10.1107/S0365110X59000135.
16. Toffoli P., Khodadad P., Rodier N. Structure Cristalline de l'Hexaséno hypodiphosphate d'Argent,  $Ag_4P_2Se_6$ . *Acta Cryst.* 1978, B34, 1779–1781. Doi: 10.1107/S056774087800669X.
17. Evain M., Gaudin E., Boucher F., Petricek V., Taulelle F. Structures and Phase Transitions of the  $A_7PSe_6$  ( $A = Ag, Cu$ ) Argyrodite-Type Ionic Conductors. III.  $Ag_7PSe_6$ . *Acta Crystallographica. Section B*. 2001, 56(6), 972–979. Doi: 10.1107/S0108768100010260.
18. Ma Hongwei, Guo Guocong, Chen Wentong, Deng Lei, Zhou Guowei, Dong Zhenchao, Huang Jinshun. Synthesis and structure of  $Ag_3PSe_4$ . *Chinese Journal of Structural Chemistry*. (2003), 22(2), 161–164.