

УДК: 546.55+546.86+546.18+546.23+544.016

¹Сабов В.І., н.с.; ¹Барчій І.Є., д.х.н., проф.; ²П'ясецькі М., PhD, проф.;
¹Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с., ¹Погодін А.І., к.х.н., с.н.с., ¹Сабов М.Ю., к.х.н., доц.

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $\text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{AgSbP}_2\text{Se}_6$

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

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

Вступ

Сполука Ag_7PSe_6 належить до сімейства аргіродитів, що мають загальну формулу $\text{A}^{m+}_{(12-n-x)/m}\text{B}^{n+}\text{X}^{2-}_{6-x}\text{Y}^-_x$, де $\text{A}=\text{Cu}$, Ag , Cd , Hg ; $\text{B}=\text{Ga}$, Si , Ge , Sn , P , As ; $\text{X}=\text{S}$, Se , Te ; $\text{Y}=\text{Cl}$, Br , I і $0 \leq x \leq 1$. Для високих температур ці сполуки мають спільну гранецентровану кубічну структуру з невпорядкованою А-катіонною підґраткою [1-3]. Характер електропровідності в них змінюється у широкому діапазоні. Деякі з них демонструють по суті електронну, інші чисто іонну провідність. Сполука Ag_7PSe_6 при кімнатній температурі кристалізується в кубічній структурі, що відповідає просторовій групі (ПГ) $\text{P}2_13$. Відомо, що при вищих за кімнатну температурах спостерігається поліморфне перетворення у більш симетричну кубічну структуру (ПГ $\text{F}4-3\text{m}$) [3, 4]. Щодо температури фазового перетворення однозначності в літературі немає. Згідно літературних даних, вона лежить в діапазоні 430–453 К [3, 4]. Аргіродитна сполука Ag_7PSe_6 є змішаним електронно – іонним провідником. Зміна нахилу температурної залежності від електропровідності спостерігається при нижчій температурі, ніж та, при якій відбувається перетворення структури із ПГ $\text{P}2_13$ у структуру із ПГ $\text{F}4-3\text{m}$ [5]. Останні кілька років аргентум та купрум вміщуючі аргіродити активно досліджуються у якості високоефективних термоелектричних матеріалів, що пов'язано із наявністю однозарядних рухливих іонів у жорсткому ковалентному аніонному каркасі, що разом забезпечує ефективне розсіювання фононів [6]. Виходячи із вищевказаного, дослідження

можливості подальшого розупорядкування катіонної та аніонної підґраток має значний практичний інтерес, що зумовило мету даного дослідження: встановити закономірності фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{AgSbP}_2\text{Se}_6$.

Вибір другого компоненту став результатом урахування кількох факторів. З одного боку, вони близькі за якісним складом, а з іншого, відмінні за структурною організацією, що мало забезпечувати подальше розупорядкування у структурі вихідних компонентів. Літературні дані щодо кристалічної структури $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ неоднозначні. Згідно [7] вона моноклінна, ПГ $\text{C}2/\text{m}$, а щодо [8] – тригональна, ПГ $\text{R}3$. Обидві сполуки мають конгруентний характер плавлення, Ag_7PSe_6 при 975, а $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ при 741 К, відповідно [4, 8, 9]. Сполука $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ проявляє оптоелектричні властивості у ближній ІЧ області [13].

Експериментальна частина

Для вивчення фізико-хімічної взаємодії у системі $\text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ було синтезовано 9 зразків через 5-20 мол.%. Вихідними речовинами були попередньо синтезовані сполуки Ag_7PSe_6 та $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. Для їх одержання були використані елементарні компоненти високої чистоти (не менше 99.99 мас.%). Синтез проводився у горизонтальній печі опору одно-температурним методом за наступним режимом: вихідна шихта поступово нагрівалася до 670 К і витримувалася при цій температурі до повного зв'язування парів селену та фосфору; далі нагрів до максимальної температури, що на 50 К

перевищувала температуру плавлення цільового продукту: 1020-1025 К для Ag_7PSe_6 та 790-800 К для $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. При максимальній температурі здійснювалася витримка протягом 48 годин при періодичному перемішуванні вихідної шихти. Температура відпалу становила $573 \pm 5\text{K}$, охолоджували до температури відпалу із швидкістю приблизно 100 К/годину, час відпалу – 120 год. Охолодження до кімнатної температури проходило в режимі виключеної печі. Режим синтезу зразків системи Ag_7PSe_6 – $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ підбирали з урахуванням термічних властивостей вихідних компонентів. Шихту нагрівали до температури 1050 К і витримували при цій температурі протягом 72 годин. Охолодження до температури відпалу здійснювали із швидкістю приблизно 70 К/год. Відпал проводили при температурі 573 К протягом 240 годин, потім ампули загартовували в льодяну воду. Всі синтези здійснювали у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах.

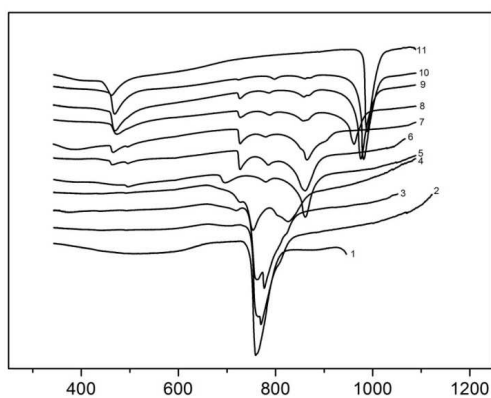
Результати та їх обговорення

Ідентифікацію вихідних сполук здійснювали диференціальним термічним (ДТА) та рентгенівським фазовим (РФА) аналізами. Термограма сполуки Ag_7PSe_6 характеризується двома ендотермічними ефектами при 445 К та 978 К, що відповідають поліморфному перетворенню та плавленню сполуки. Температури термічних ефектів добре узгоджуються із літературними даними [4]. Два ефекти на кривій охолодження відповідають кристалізації та фазовому переходу високотемпературна \rightarrow низькотемпературна кристалічна модифікація додатково свідчать про термічну стабільність сполуки. Нижча від температури плавлення температура кристалізації пов'язана із явищем переохолодження, що характерно для багатьох халькогенідних сполук. Співставлення експериментальної дифрактограми сполуки Ag_7PSe_6 та розрахованих за літературними даними для обох поліморфних модифікацій доводить, що одержано низькотемпературну модифікацію Ag_7PSe_6 , яка кристалізується в кубічній сингонії ПГ $\text{P}2_13$. Нами розраховано параметри комірки, які становлять

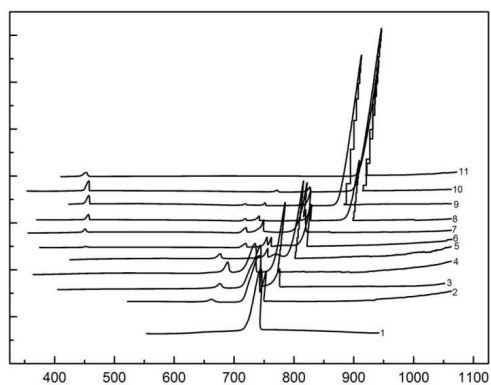
$a = 10.772(2) \text{ \AA}$, $V = 1231.5 \text{ \AA}^3$ та $Z = 4$. Однак, повністю виключити наявність високотемпературної фази у зразку ми не можемо з причини подібності систем рефлексів двох поліморфних модифікацій. На термограмі $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ спостерігається один ендотермічний ефект при $746 \pm 5\text{K}$, що відповідає її плавленню. Дані ДТА узгоджуються із літературними та підтверджують конгруентний характер їх плавлення. Співставлення дифрактограми синтезованої $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, з розрахованою для відомої в літературі тригональною модифікацією $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ доводить її гомогенність та належність до тригональної сингонії. Розраховані нами параметри елементарної комірки становлять $a = 6.5896 \text{ \AA}$, $c = 39.7616 \text{ \AA}$, $Z = 6$.

Синтезовані зразки системи Ag_7PSe_6 – $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ також досліджували методами ДТА та РФА. Термограми знімалися у режимі нагріву (рис. 1, а) та охолодження (рис. 1, б). Як на кривих нагрівання так і на кривих охолодження проявилась велика кількість ефектів, що вказує на складний характер фізико-хімічної взаємодії у системі. Узгодженість між ними доводить зворотність процесів, що супроводжуються термічними ефектами. За характером термограм досліджених зразків можна припустити, що за взаємодією компонентів система складається із трьох відмінних між собою частин. Так, термограма зразку 5 (40 мол.% Ag_7PSe_6) відрізняється від всіх інших, а термограми зразків 2-4 (5-20 мол.% Ag_7PSe_6) та 6-10 (50-95 мол.% Ag_7PSe_6) суттєво відрізняються один від одного. Зокрема, термічний ефект поліморфного перетворення Ag_7PSe_6 наявний лише для зразків в концентраційному інтервалі 50-95 мол. % Ag_7PSe_6 . Спільним для більшості термограм всередині системи є термічний ефект низької інтенсивності при температурі близько 500 К, що відповідає плавленню елементарного селену.

Результати РФА (рис. 2) добре узгоджуються із даними ДТА. Співставлення порошкограм синтезованих зразків із розрахованими за літературними даними для сполук, що реалізуються в почетвертній системі Ag-Sb-P-Se , ускладнювався тим, що деякі рефлекси різних фаз проявляються при близьких значеннях кута 2θ .



а)



б)

Рис. 1. Криві нагрівання (а) та охолодження (б) зразків системи $Ag_7PSe_6 - AgSbP_2Se_6$:

1 – $AgSbP_2Se_6$, 2 – 5 мол.% Ag_7PSe_6 , 3 – 10 мол.% Ag_7PSe_6 , 4 – 20 мол.% Ag_7PSe_6 , 5 – 40 мол.% Ag_7PSe_6 , 6 – 50 мол.% Ag_7PSe_6 , 7 – 60 мол.% Ag_7PSe_6 , 8 – 80 мол.% Ag_7PSe_6 , 9 – 90 мол.% Ag_7PSe_6 , 10 – 95 мол.% Ag_7PSe_6 , 11 – Ag_7PSe_6 .

Узагальнення результатів аналізу даних ДТА та РФА дало змогу встановити фазовий склад зразків системи (табл. 1).

Із даних табл. 1 випливає, що:

- ✓ у всіх зразках всередині системи присутні $Ag_4P_2Se_6$ та елементарний селен;
- ✓ у зразку, що містить 40 мол.% Ag_7PSe_6 відсутні фази за участі вихідних компонентів, натомість, окрім $Ag_4P_2Se_6$ наявні Sb_2Se_3 та $AgSbSe_2$;
- ✓ у концентраційному інтервалі 5-20 мол.% Ag_7PSe_6 , окрім $Ag_4P_2Se_6$ присутні Sb_2Se_3 та $AgSbP_2Se_6$;
- ✓ у концентраційному інтервалі 50-95 мол.% Ag_7PSe_6 разом із $Ag_4P_2Se_6$ наявні $AgSbSe_2$ та Ag_7PSe_6 .

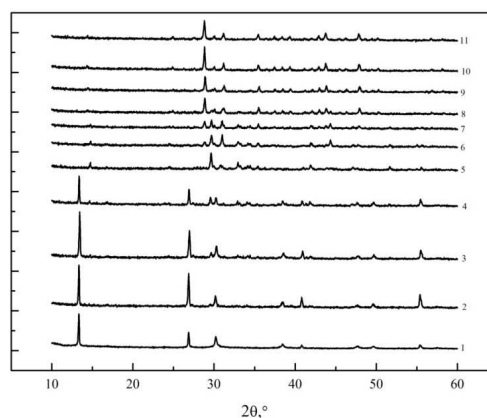


Рис. 2. Дифрактограми зразків системи $Ag_7PSe_6 - AgSbP_2Se_6$:

1 – $AgSbP_2Se_6$, 2 – 5 мол.% Ag_7PSe_6 , 3 – 10 мол.% Ag_7PSe_6 , 4 – 20 мол.% Ag_7PSe_6 , 5 – 40 мол.% Ag_7PSe_6 , 6 – 50 мол.% Ag_7PSe_6 , 7 – 60 мол.% Ag_7PSe_6 , 8 – 80 мол.% Ag_7PSe_6 , 9 – 90 мол.% Ag_7PSe_6 , 10 – 95 мол.% Ag_7PSe_6 , 11 – Ag_7PSe_6 .

Таблиця 1. Фазовий склад зразків перерізу $Ag_7PSe_6 - AgSbP_2Se_6$

№	Вихідні компоненти, мол.%		Фазовий склад					
	Ag_7PSe_6	$AgSbP_2Se_6$	Ag_7PSe_6	$AgSbP_2Se_6$	$Ag_4P_2Se_6$	$AgSbSe_2$	Sb_2Se_3	Se
1	0	100	-	+	-	-	-	-
2	5	95	-	+	+	-	+	+
3	10	90	-	+	+	-	+	+
4	20	80	-	+	+	-	+	+
5	40	60	-	-	+	+	+	+
6	50	50	+	-	+	+	-	+
7	60	40	+	-	+	+	-	+
8	80	20	+	-	+	+	-	+
9	90	10	+	-	+	+	-	+
10	95	5	+	-	+	+	-	+
11	100	0	+	-	-	-	-	-

Слід зазначити, що на відміну від бінарної, тернарних та тетрарної фази однозначно встановити наявність селену у зразках по результатам РФА не вдалося. Це викликано як незначним вмістом селену у порівнянні із іншими компонентами, так і умовами синтезу які сприяють формуванню аморфного, а не кристалічного селену.

Однак, при такому фазовому складі стехіометричне співвідношення можливе лише за наявності елементарного селену, крім того на кривих нагрівання зразків у концентраційному інтервалі 20-80 мол.% чітко проявляється малоінтенсивний ефект при 487 К, що відповідає плавленню селену. Мала інтенсивність та те, що цей ефект чітко не проявляються у зразках, які знаходяться у системі поблизу вихідних компонентів пов'язано із малим вмістом селену, особливо зі сторони системо формуючих сполук.

Результати фазового аналізу вказують на те, що переріз $Ag_7PSe_6 - AgSbP_2Se_6$ перетинає фазові області трьох різних почетверних систем та фазові поля двох потрійних систем, що реалізуються всередині почетверної системи $Ag-Sb-P-Se$ (рис. 3).

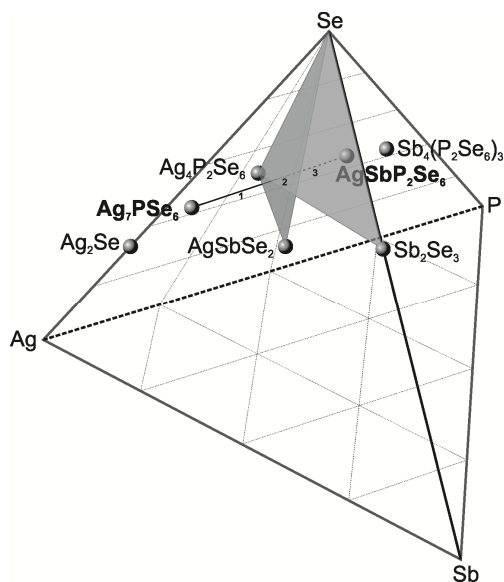
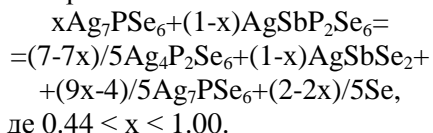
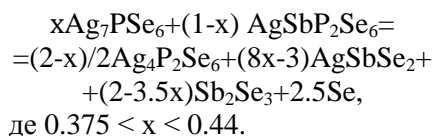


Рис. 3. Переріз $Ag_7PSe_6 - AgSbP_2Se_6$ у почетверній системі $Ag-Sb-P-Se$.

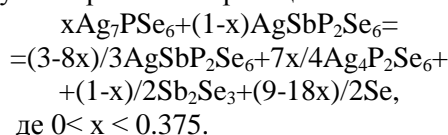
В області концентрацій 100 – 44 мол.% Ag_7PSe_6 , (ділянка 1 на рис. 3), до потрійної системи $Ag_4P_2Se_6 - AgSbSe_2 - Se$ відбувається хімічна реакція, що описується загальним рівнянням:



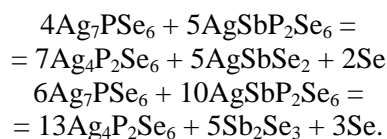
У концентраційному інтервалі 44 – 37.5 мол.% Ag_7PSe_6 , від потрійної системи $Ag_4P_2Se_6 - AgSbSe_2 - Se$ до потрійної системи $Ag_4P_2Se_6 - Sb_2Se_3 - Se$ (ділянка 2 на рис. 3), взаємодія відбувається за рівнянням реакції:



В області концентрацій 37,5 – 0 мол.% Ag_7PSe_6 , від потрійної системи $Ag_4P_2Se_6 - Sb_2Se_3 - Se$ (ділянка 3 на рис. 3), до $AgSbP_2Se_6$ спостерігається взаємодія, що описується рівнянням реакції:



Таким чином, переріз $Ag_7PSe_6 - AgSbP_2Se_6$ перетинає наступні почетверні системи: $Ag_7PSe_6 - Ag_4P_2Se_6 - AgSbSe_2 - Se$; $Ag_4P_2Se_6 - AgSbSe_2 - Sb_2Se_3 - Se$; $AgSbP_2Se_6 - Ag_4P_2Se_6 - Sb_2Se_3 - Se$ та дві потрійні системи. У точках перетину перерізу $Ag_7PSe_6 - AgSbP_2Se_6$ із потрійними системами $Ag_4P_2Se_6 - AgSbSe_2 - Se$ та $Ag_4P_2Se_6 - Sb_2Se_3 - Se$ відбуваються хімічні реакції:



Для уточнення характеру взаємодії було додатково синтезовано 3 зразки, із вмістом 30, 37.5, та 44,4 мол.% Ag_7PSe_6 . Одержані зразки досліджувалися методом ДТА (рис. 4), МСА (рис. 5) та РФА (рис. 6).

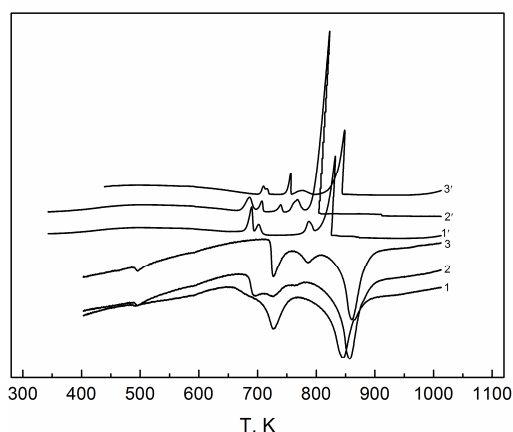
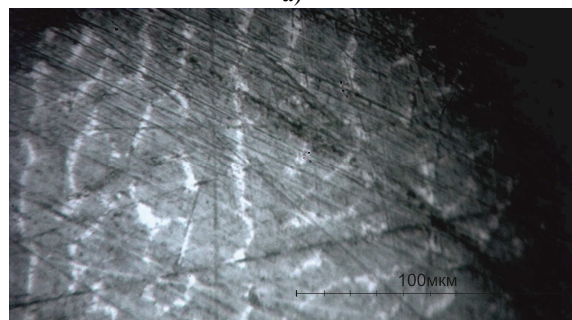


Рис. 4. Криві нагрівання (1,2,3) та охолодження (1',2',3') додатково синтезованих зразків системи $Ag_7PSe_6 - AgSbP_2Se_6$: 1, 1'- 30 мол.% Ag_7PSe_6 , 2, 2'- 37,5 мол.% Ag_7PSe_6 , 3, 3'- 44,4 мол.% Ag_7PSe_6 .

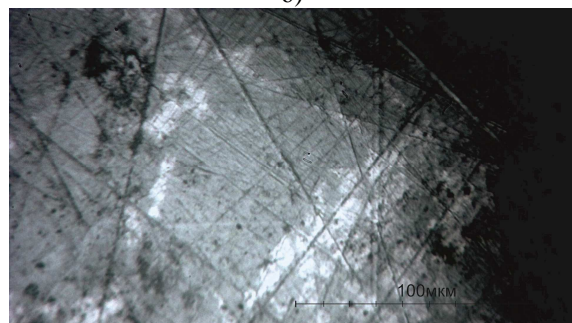
Дослідження мікроструктури доводить багатофазність всіх зразків (рис. 5).



а)



б)



в)

Рис. 5. Мікроструктура поверхні зразків складу:
а) 30% Ag_7PSe_6 – 70% $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$,
б) 37,5% Ag_7PSe_6 – 62,5% $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$,
в) 44,4% Ag_7PSe_6 – 55,6% $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$.

На порошкограмах всіх трьох зразків чітко прослідковуються рефлекси $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, а зразка із вмістом 30 мол.% Ag_7PSe_6 тетравної фази $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ та бінарної Sb_2Se_3 .

Дифрактограми зразків із вмістом 37,5 та 44,4 мол.% Ag_7PSe_6 , що відповідають точкам перетину перерізу Ag_7PSe_6 – $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ та потрійних систем $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – Sb_2Se_3 – Se та $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – AgSbSe_2 – Se співставлялись із розрахованими для трьохкомпонентних сумішей у відповідних співвідношеннях (рис.7, 8).

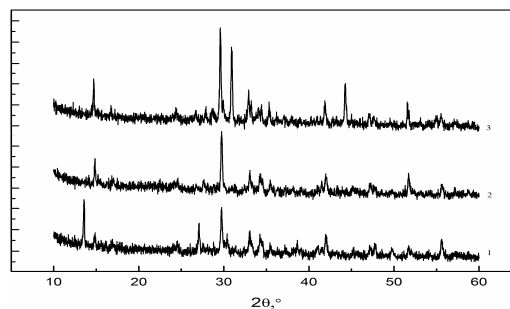


Рис. 6. Дифрактограми зразків системи Ag_7PSe_6 – $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$:
1- 30 мол.% Ag_7PSe_6 , 2-37,5 мол.% Ag_7PSe_6 ,
3- 44,4 мол.% Ag_7PSe_6 .

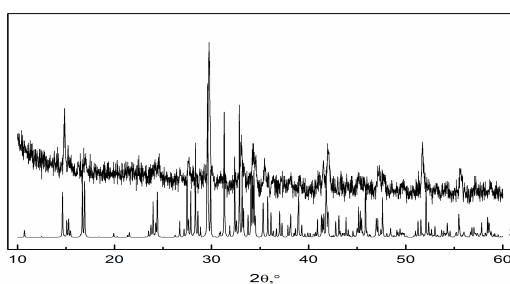


Рис. 7. Експериментальна порошкограма зразку 37,5 мол.% Ag_7PSe_6 (1) та розрахована для суміші складу: 65,14 мас.% $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, 33,33 мас.% Sb_2Se_3 , 1,52 мас.% Se (2).

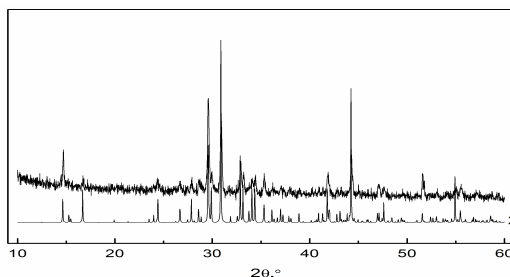


Рис. 8. Експериментальна порошкограма зразку 44,4 мол.% Ag_7PSe_6 (1) та розрахована для суміші складу: 76,41 мас.% $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, 21,88 мас.% AgSbSe_2 , 1,71 мас.% Se (2).

Як видно із рис. 7 і 8, розраховані за літературними даними дифрактограми трьохкомпонентних сумішей повністю узгоджуються з експериментальними, що доводить правильність припущення, що за умов експерименту переріз Ag_7PSe_6 – $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ перетинає квазіпотрійні системи $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – Sb_2Se_3 – Se та $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – AgSbSe_2 – Se, а також почетверні системи Ag_7PSe_6 – $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – AgSbSe_2 – Se; $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – AgSbSe_2 – Sb_2Se_3 – Se; $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ – $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – Sb_2Se_3 – Se.

Список використаних джерел

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type Cu_6PS_5Hal (Hal = Cl, Br, I). *Materials Research Bulletin*. 1976, 11, 1115–1123. Doi: 10.1016/0025-5408(76)90010-6.
2. Grieshaber E., Nitsche R., Bubenzer A. New compounds with icosahedral structures of the type $Cd_{14-x}P_4S_{24-2x}I_{2x}$. *Materials Research Bulletin*. 1976, 11, 1169–1177. Doi: 10.1016/0025-5408(76)90017-9.
3. Kuhs W.R., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Materials Research Bulletin*. 1979, 14, 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
4. 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. I. Ag_7PSe_6 . *Acta Cryst.* 1998, B54, 376–383. Doi: 10.1107/S0108768197019654.
5. Beeken R.B., Driessen C.R., Hinaus B.M., Pawlisch D.E. Electrical conductivity of Ag_7PSe_6 and Cu_7PSe_6 . *Solid State Ionics*. 2008, 179, 1058–1060. Doi: 10.1016/j.ssi.2008.01.014.
6. Reissig F., Heep B., Panthöfer M., Wood M., Anand S., Snyder G.J., Tremel W. Effect of anion substitution on the structural and transport properties of argyrodites $Cu_7PSe_{6-x}S_x$. *Dalton Trans.* 2019, 48, 15822–15829. Doi: 10.1039/C9DT03247A.
7. Galdamez A., Manriquez 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. *Mater. Res. Bull.* 2003, 38, 1063–1072. Doi: 10.1016/S0025-5408(03)00068-0.
8. Seidlmayer Stefan. Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. *Dissertation*. 2009, 301. Doi: 10.13140/RG.2.2.15263.00162.
9. Сабов В.І., Погодін А.І., Поторій М.В., Сабов М.Ю. Вирощування монокристалів сполук $TlSbP_2Se_6$, $AgSbP_2Se_6$ та $AgBiP_2Se_6$. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2017, 1(37), 17–19.
10. Tuan V. Vu, 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.

Стаття надійшла до редакції: 13.11.2021 р.

PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION IN THE Ag_7PSe_6 – $AgSbP_2Se_6$ SYSTEM

Sabov V.I., Barchiy I.Ye. M.B., Piasecki M., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu.

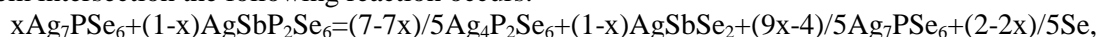
*Uzhhorod National University, Department of Inorganic Chemistry,
88000, Uzhhorod, Pidhirna Str., 46*

*J. Dlugosz University, 42200, Armii Krajowej Str., 13/15, Częstochowa, Poland
e-mail: vitasabov@gmail.com*

The study of physicochemical interaction was carried out by investigation of 12 samples within the Ag_7PSe_6 – $AgSbP_2Se_6$ system by DTA and XRD methods. The starting materials: Ag_7PSe_6 and $AgSbP_2Se_6$ were pre-synthesized from the elementary components of high purity. The thermal effects temperatures on the thermograms and X-ray diffraction data of compounds are in good agreement with the literature data. It was found that a cubic (SG $P2_13$) low-temperature modification of Ag_7PSe_6 and a trigonal (SG R3) modification of $AgSbP_2Se_6$, was obtained.

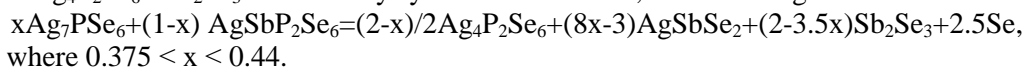
A large number of effects appeared on the heating and cooling curves of the system samples, indicated that the physicochemical interaction in the Ag_7PSe_6 – $AgSbP_2Se_6$ system is complex. The thermograms show that the system consists of three distinct parts. X-ray diffraction results are in good agreement with DTA data. According to the results it is established:

1. In the concentration range 100 – 44 mol.% Ag_7PSe_6 , up to the $Ag_4P_2Se_6$ – $AgSbSe_2$ –Se ternary system intersection the following reaction occurs:

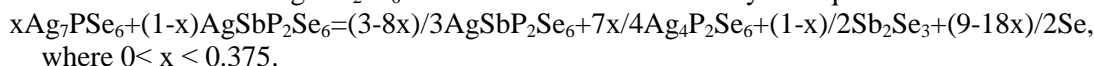


where $0.44 < x < 1.00$. 2.

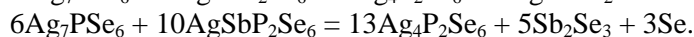
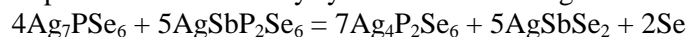
In the concentrations range 44 – 37.5 mol.% Ag_7PSe_6 , from $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ – Se ternary system to $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – Sb_2Se_3 – Se ternary system intersections, the following reaction occurs:



3. In the concentrations range 37.5 – 0 mol.% Ag_7PSe_6 , from the $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – Sb_2Se_3 – Se ternary system intersection with to $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ the interaction is described by the equation:



At the intersection points with the ternary systems the following chemical reactions take:



To clarify the nature of the interaction, 3 samples were additionally synthesized, with 30, 37.5, and 44.4 mol.% Ag_7PSe_6 . The obtained samples were investigated by DTA, MSA and XRD. In the thermograms the absence of Ag_7PSe_6 polymorphic transformation effect and the presence of the selenium melting thermal effect were established. The study of the microstructure proved that all samples are multiphase. In the powder patterns of the sample with 30 mol.% Ag_7PSe_6 reflexes of $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ and Sb_2Se_3 also. Diffractograms of samples with 37.5 and 44.4 mol.% Ag_7PSe_6 , which correspond to the intersection points of Ag_7PSe_6 – $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ with ternary systems $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – Sb_2Se_3 – Se and $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – AgSbSe_2 – Se , were compared with the calculated for three-component mixtures in appropriate ratios. The calculated diffractograms are completely consistent with the experimental ones, which proves that the cross section Ag_7PSe_6 – $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ intersects $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – Sb_2Se_3 – Se and $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – AgSbSe_2 – Se ternary, and Ag_7PSe_6 – $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – AgSbSe_2 – Se , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – AgSbSe_2 – Sb_2Se_3 – Se , $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ – $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ – Sb_2Se_3 – Se quaternary systems.

Keywords: physic-chemical interaction; DTA; XRD; phase composition.

References

1. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Hal}$ (Hal = Cl, Br, I). *Materials Research Bulletin*. 1976, 11, 1115–1123. Doi: 10.1016/0025-5408(76)90010-6.
2. Grieshaber E., Nitsche R., Bubenzer A. New compounds with icosahedral structures of the type $\text{Cd}_{14-x}\text{P}_4\text{S}_{24-2x}\text{I}_{2x}$. *Materials Research Bulletin*. 1976, 11, 1169–1177. Doi: 10.1016/0025-5408(76)90017-9.
3. Kuhs W.R., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Materials Research Bulletin*. 1979, 14, 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
4. 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. I. Ag_7PSe_6 . *Acta Cryst.* 1998, B54, 376–383. Doi: 10.1107/S0108768197019654.
5. Beeken R.B., Driessen C.R., Hinaus B.M., Pawlisch D.E. Electrical conductivity of Ag_7PSe_6 and Cu_7PSe_6 . *Solid State Ionics*. 2008, 179, 1058–1060. Doi: 10.1016/j.ssi.2008.01.014.
6. Reissig F., Heep B., Panthöfer M., Wood M., Anand S., Snyder G.J., Tremel W. Effect of anion substitution on the structural and transport properties of argyrodites $\text{Cu}_7\text{PSe}_{6-x}\text{S}_x$. *Dalton Trans.* 2019, 48, 15822–15829. Doi: 10.1039/C9DT03247A.
7. Galdamez A., Manriquez 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. *Mater. Res. Bull.* 2003, 38, 1063–1072. Doi: 10.1016/S0025-5408(03)00068-0.
8. Seidlmayer Stefan. Strukturchemische Untersuchungen an Hexachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. *Dissertation*. 2009, 301. Doi: 10.13140/RG.2.2.15263.00162.
9. Sabov V.I., Pohodin A.I., Potorii M.V., Sabov M.Iu. Vyroshchuvannia monokystaliv spoluk $\text{TISbP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ta $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Seriiia "Khimiiia"*. 2017, 1(37), 17–19. (in Ukr.).
10. Tuan V. Vu, 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.