

УДК: 546.57+546.18+546.23+544.016

¹Сабов В.І., н.с.; ¹Барчій І.С., д.х.н., проф.; ²П'ясецькі М., Dr.Sci, 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.

КВАЗІБІНАРНА СИСТЕМА $\text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{Ag}_2\text{Se}$

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

Напівпровідникові бінарні та тернарні селеніди аргентуму викликають значний практичний інтерес, зокрема як перспективні термоелектричні матеріали. До них відносяться зокрема вузькозонний напівпровідник Ag_2Se та Ag_7PSe_6 із розупорядкованою катіонною підґраткою та жорсткого аніонним каркасом, що спричиняє ефективне розсіювання фононів. Допінгування Ag_7PSe_6 вузькозонним напівпровідником Ag_2Se , має привести до підвищення його провідності, а Ag_2Se більш розупорядкованою аргіродитною фазою Ag_7PSe_6 до пониження теплопровідності. В обидвох випадках це має сприяти підвищенню термоелектричної добротності відповідних фаз. Водночас, встановлення умов одержання допінгованих фаз потребує вивчення умов їх існування в системі $\text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{Ag}_2\text{Se}$. Дана робота присвячена дослідженню фазових рівноваг у системі $\text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{Ag}_2\text{Se}$ в усьому концентраційному інтервалі. За результатами рентгенівського фазового та диференціального термічного аналізу побудовано відповідну фазову діаграму. Встановлено, що система $\text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{Ag}_2\text{Se}$ є квазібінарною. Вона характеризується чотирма процесами: двома евтектоїдними при 405 К та 433 К, спричиненими наявністю поліморфних модифікацій у Ag_2Se та Ag_7PSe_6 , відповідно; евтектичним при 893 К (координати евтектичної точки становлять 893 К і ~8 мол. % Ag_2Se) і монотектичним процесом при 977 К. Вище цієї температури в інтервалі концентрацій ~9 - ~87 мол.% спостерігається область незмішуваності в рідині. Області гомогенності вихідних компонентів становлять менше 5 мол. %.

Ключові слова: квазібінарна система; селеніди; фазові рівноваги; фазова діаграма.

В останні десятиліття аргентум (I) селеніду (Ag_2Se) приділяється велика увага завдяки його особливим електричним та оптичним властивостям, а також потенційним областям застосування. Ag_2Se зазнає поліморфного фазового переходу і має дві стабільні тверді фази: орторомбічна низькотемпературна модифікація (нТМ) ($\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$), та кубічна високотемпературна модифікація (вТМ) ($\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$). Фазовий перехід відбувається при температурі близько 409 К [1]. Низькотемпературна фаза поводить як напівпровідник, тоді як високотемпературна фаза демонструє властивості металу. Низькотемпературна фаза ($\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$) – це напівпровідник n-типу з вузькою забороненою зоною близько 0,07 еВ при 0 К [2]. $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ використовується як фотосенсибілізатор у фотоплівках або в

термохромних матеріалах та термоелектричних пристроях завдяки відносно високому коефіцієнту Зеебека, низькій теплопровідності ґратки та високій електропровідності [3,4]. Високотемпературна фаза (кубічна), $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$, є суперіонним провідником, яка може використовуватися як твердий електроліт у фотозарядних батареях, а також використовується як добавка у високопровідному композитному склі для акумуляторів, сенсорів та дисплеїв.

Ag_7PSe_6 є представником сімейства аргіродитів, що характеризуються, окрім розупорядкованої катіонної підґратки, наявністю низько- та високотемпературних модифікацій. Високотемпературні модифікації аргіродитів як правило є іонними провідниками [5]. Обидві модифікації

кристалізуються у кубічній сингонії. За кімнатних температур Ag_7PSe_6 кристалізується у просторовій групі (ПГ) P2_13 . Літературні дані щодо температури поліморфного перетворення неоднозначні, зокрема, наводяться різні значення в температурному діапазоні 430–453 К [5,6]. Високотемпературна модифікація сполуки Ag_7PSe_6 кристалізується також у кубічній сингонії, але у більш високосиметричній структурі із ПГ F4-3m [7]. По причині розупорядкування катіонної підґратки при наявності жорсткого аніонного каркасу, що спричиняє ефективне розсіювання фононів, аргіродити розглядаються як перспективні термоелектричні матеріали [8]. Однак, стосовно сполуки Ag_7PSe_6 слід зазначити, що вона належить до змішаних електронно – іонних провідників, але значення електропровідності відносно невисокі. Разом з тим, допінгування Ag_7PSe_6 вузькозонним напівпровідником Ag_2Se має привести до підвищення його провідності, тоді як допінгування Ag_2Se більш розупорядкованою аргіродитною фазою Ag_7PSe_6 спричинятиме пониження теплопровідності. В обох випадках це має сприяти підвищенню термоелектричної добротності відповідних фаз. Водночас, встановлення умов одержання допінгованих фаз потребує вивчення їх умов існування в системі $\text{Ag}_2\text{Se} - \text{Ag}_7\text{PSe}_6$, що і було метою даного дослідження.

Експериментальна частина

Дослідженню фізико-хімічної взаємодії в системі $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_7\text{PSe}_6$ передував синтез 10 зразків через 10 мол.% та складу 95 мол.% Ag_2Se . Синтез здійснювали із попередньо синтезованих бінарної та тернарної сполук у вакуумованих кварцових ампулах. Ag_7PSe_6 і Ag_2Se були синтезовані з елементарних компонентів високої чистоти, взятих у стехіометричному співвідношенні; максимальні температури синтезу становили 1030 і 1230 К, відповідно. Максимальна температура синтезу зразків системи становила 1230 К, гомогенізуючий відпал проводили при температурі 573 К протягом 120 годин. Як вихідні компоненти, так і зразки досліджувалися методами рентгенівського фазового (РФА) (ДРОН 4-07,

$\text{Cu-K}\alpha$ випромінювання) та диференціального термічного (ДТА) аналізів.

Результати та їх обговорення

За даними (РФА) встановлено, що у зразках системи $\text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{Ag}_2\text{Se}$ спостерігаються рефлекси вихідних сполук, що доводить її квазібінарність (Рис.1). Оскільки зразки відпалювалися при температурі вище температур поліморфного перетворення вихідних компонентів, а потім загартовувалися, слід було очікувати, що на порошкограмах проявляться рефлекси високотемпературних високосиметричних модифікацій, однак характер дифрактограм вказує на наявність низькотемпературних модифікацій Ag_7PSe_6 та Ag_2Se . Скоріше за все, це пов'язано із тим, що швидкість фазового перетворення обох сполук перевищує швидкість охолодження при загартуванні.

Не слід також виключати наявність у зразках і високотемпературних модифікацій вихідних сполук, але їх ідентифікація ускладнюється тим, що розташування основних рефлексів різних модифікацій сполук співпадають. Відмінність полягає в інтенсивності рефлексів і в тому, що оскільки симетрія низькотемпературних модифікацій нижча, на їх порошкограмах проявляється більша кількість рефлексів. Із врахуванням цього можна стверджувати, що у синтезованих зразках домінують низькотемпературні модифікації вихідних компонентів.

Підтвердженням наявності низькотемпературних поліморфних модифікацій у зразках системи є також результати диференціального термічного аналізу, а саме прояв ендотермічних ефектів на термограмах при 405 та 433 К (Рис.2), що близькі до температур поліморфних перетворень Ag_2Se і Ag_7PSe_6 , відповідно.

За результатами ДТА та РФА була побудована фазова діаграма системи (Рис.3). Дана діаграма відноситься до евтектичного типу. Евтектичний процес $\text{L} \leftrightarrow \alpha'' + \beta''$ проходить при 893 К, координати нонваріантної евтектичної точки становлять 893 К і ~8 мол. % Ag_2Se .

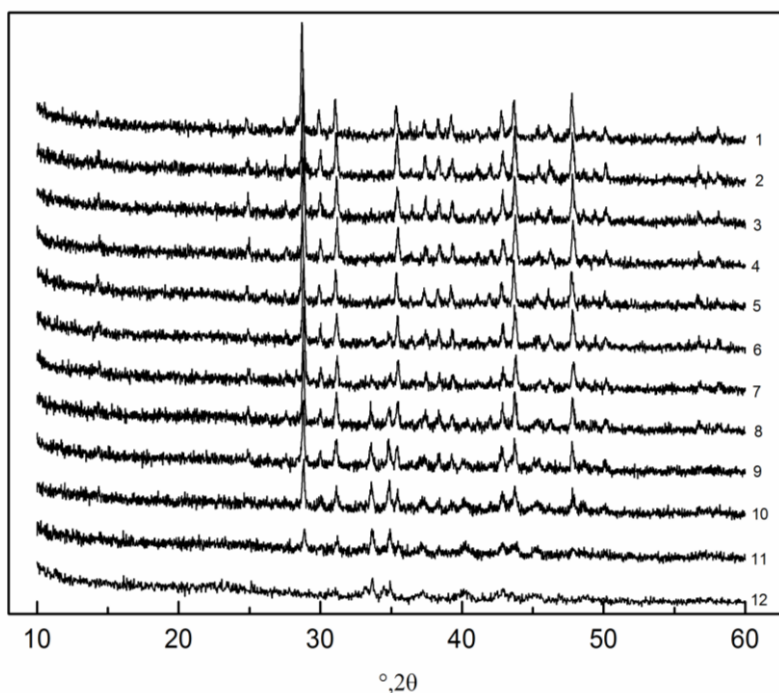


Рис.1. Дифрактограми зразків системи $\text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{Ag}_2\text{Se}$
 1 - Ag_7PSe_6 ; 2 - 10 мол.% Ag_2Se ; 3 - 20 мол.% Ag_2Se ; 4 - 30 мол.% Ag_2Se ; 5 - 40 мол.% Ag_2Se ; 6 - 50 мол.% Ag_2Se ; 7 - 60 мол.% Ag_2Se ; 8 - 70 мол.% Ag_2Se ; 9 - 80 мол.% Ag_2Se ; 10 - 90 мол.% Ag_2Se ; 11 - 95 мол.% Ag_2Se ; 12 - Ag_2Se .

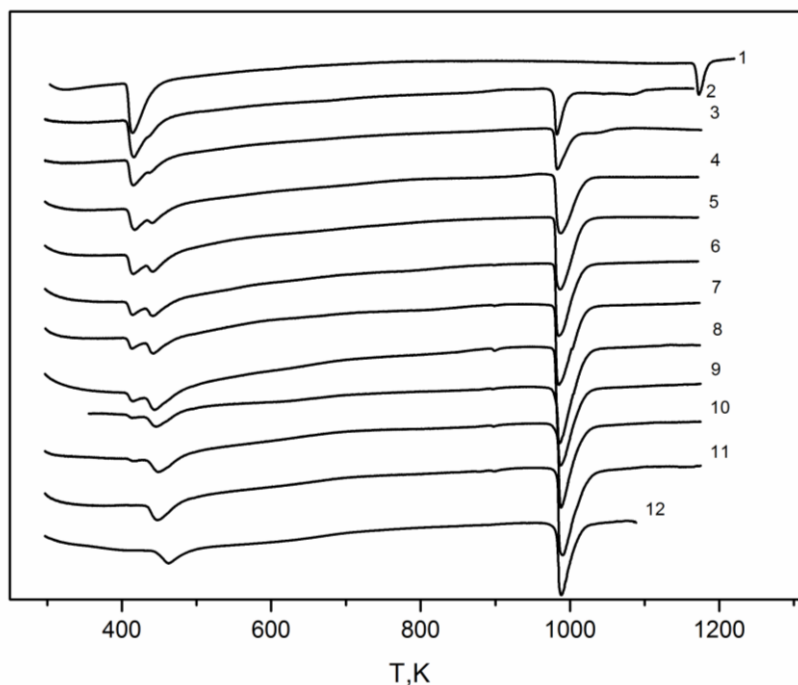


Рис. 2. Термограми зразків системи $\text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{Ag}_2\text{Se}$
 1 - Ag_2Se ; 2 - 95 мол.% Ag_2Se ; 3 - 90 мол.% Ag_2Se ; 4 - 80 мол.% Ag_2Se ; 5 - 70 мол.% Ag_2Se ; 6 - 60 мол.% Ag_2Se ; 7 - 50 мол.% Ag_2Se ; 8 - 40 мол.% Ag_2Se ; 9 - 30 мол.% Ag_2Se ; 10 - 20 мол.% Ag_2Se ; 11 - 10 мол.% Ag_2Se ; 12 - Ag_7PSe_6 .

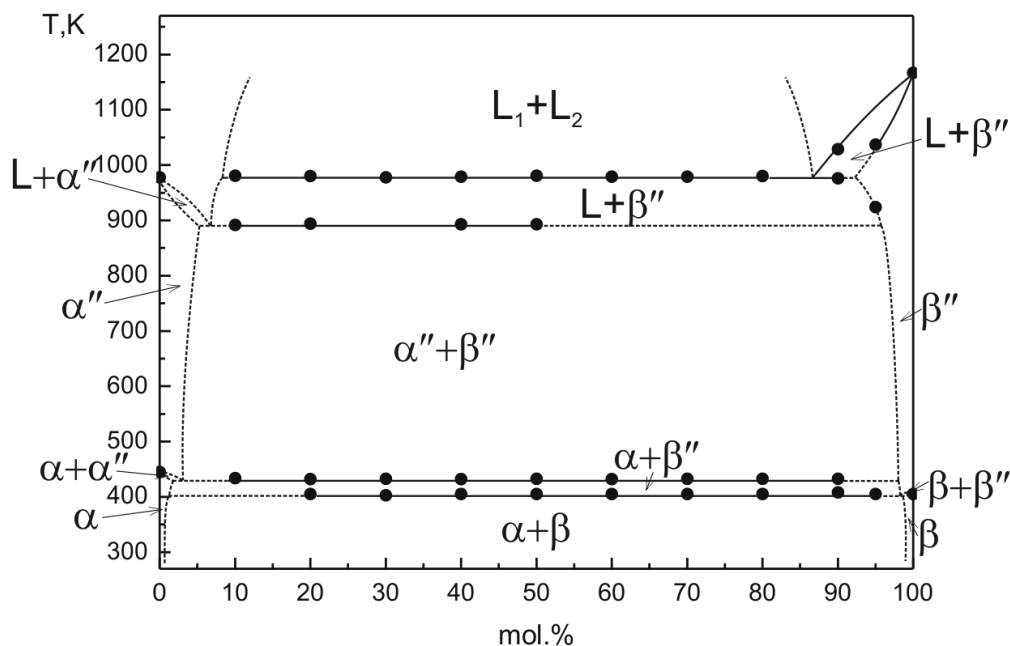


Рис.3. Діаграма стану системи $\text{Ag}_7\text{PSe}_6 - \text{Ag}_2\text{Se}$
 α - нтм Ag_7PSe_6 ; α'' - втм Ag_7PSe_6 ; β - нтм Ag_2Se ; β'' - втм Ag_2Se ; L- розплав.

Ефекти при низьких температурах (близько 404 К і 433 К) відповідають фазовим переходам Ag_2Se і Ag_7PSe_6 . При цих температурах проходять евтектоїдні процеси: $\beta'' \leftrightarrow \alpha + \beta$ (405 К) і $\alpha'' \leftrightarrow \alpha + \beta''$ (433 К). Також система характеризується монотектичним процесом при 977 К. Вище цієї температури в інтервалі концентрацій ~9 - ~87 мол.% спостерігається область незмішуваності в рідині. Области гомогенності на основі вихідних компонентів становлять менше 5 мол. %.

Список використаних джерел

1. Karakaya I., Thompson W. T. The Ag - Se (Silver - Selenium) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1990, 11(3), 266-271. Doi: 10.1007/BF03029297.
2. Delele Worku Ayele. A facile one-pot synthesis and characterization of Ag_2Se nanoparticles at low temperature. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2016, 3(2), 149-154. Doi: 10.1016/j.ejbas.2016.01.002.
3. 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.

4. Ferhat M., Nagao J. Thermoelectric and transport properties of beta- Ag_2Se compounds. *J Appl. Phys.* 2000, 88, 813-816.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.

Стаття надійшла до редакції: 13.06.2023.

QUASIBINARY SYSTEM Ag_7PSe_6 – Ag_2Se

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 St., 13/15, Częstochowa, Poland
e-mail: vitasabov@gmail.com*

Semiconductor binary and ternary argentum selenides are of considerable practical interest, particularly as promising thermoelectric materials. These include Ag_2Se , a narrow-band semiconductor, and Ag_7PSe_6 , with a disordered cationic sublattice and a rigid anionic framework that causes efficient phonon scattering. Doping of Ag_7PSe_6 with the narrow bandgap semiconductor Ag_2Se should increase its conductivity and Ag_2Se with a more disordered Ag_7PSe_6 argyrodite phase to a decrease in thermal conductivity. In both cases, this should increase the thermoelectric figure of merit of the respective phases. At the same time, establishing the conditions for obtaining doped phases requires studying the conditions of their existence in the Ag_7PSe_6 – Ag_2Se system. Present work studies phase equilibria in the Ag_7PSe_6 – Ag_2Se system in the entire concentration range. A corresponding phase diagram was constructed based on the X-ray phase and differential thermal analysis results. It was found that the Ag_7PSe_6 – Ag_2Se system is quasi-binary. It is characterized by four processes: two eutectoid processes at 405 K and 433 K, caused by the presence of two polymorphic modifications in Ag_2Se and Ag_7PSe_6 , respectively; eutectic process at 893 K (the coordinates of the eutectic point are 893 K and ~8 mol% Ag_2Se) and monotectic process at 977 K. Above this temperature, in the concentration range of ~9 - ~87 mol%, a region of immiscibility in the liquid is observed. The homogeneity regions of the initial components are less than 5 mol%.

Keywords: quasibinary system; selenides; phase equilibria; phase diagram.

References

1. Karakaya I., Thompson W. T. The Ag – Se (Silver – Selenium) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1990, 11(3), 266–271. Doi: 10.1007/BF03029297.
2. Delele Worku Ayele. A facile one-pot synthesis and characterization of Ag_2Se nanoparticles at low temperature. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2016, 3(2), 149–154. Doi: 10.1016/j.ejbas.2016.01.002.
3. 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.
4. Ferhat M., Nagao J. Thermoelectric and transport properties of beta- Ag_2Se compounds. *J Appl. Phys.* 2000, 88, 813–816.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.