

УДК 546.571+546.18+546.28+546.221+544.344

¹Погодін А.І., к.х.н., доц., ^{1,2}Філеп М.Й., к.х.н., доц., ¹Жукова Ю.П., к.х.н., с.лаб.,
¹Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с., ¹Росоха І.В., асп., ¹Кохан О.П., к.х.н., доц.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМІ $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{-Ag}_8\text{SiS}_6$

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

²Закарпатський угорський інститут ім. Ф. Ракоці II, 90202,
м. Берегово, пл. Кошута, 6;
e-mail: artempogodin88@gmail.com

Тернарні халькогеніди срібла (I) зі структурою аргіродиту представляють значний науково-практичний інтерес як перспективні термоелектричні, оптичні та суперіонні матеріали. Функціональні параметри даних фаз обумовлені мотивом кристалічної структури: тетраедрична щільна упаковка та велике число пустот, що можуть бути зайняті мобільними катіонами. Результатом є значна електрична провідність, низька фононна теплопровідність. Однак постійне зростання вимог до параметрів функціональних матеріалів зумовлює їх постійне удосконалення шляхом збільшення їх компонентного складу. Сплави системи $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{-Ag}_8\text{SiS}_6$ одержані сплавленням у вакуумованих кварцових ампулах тернарних сульфідів у відповідних стехіометричних співвідношеннях. Максимальна температура синтезу становила 1015°C . Всі одержані полікристалічні сплави системи $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{-Ag}_8\text{SiS}_6$ досліджували методами ДТА та РФА. За результатами досліджень сплавів системи $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{-Ag}_8\text{SiS}_6$ побудовано відповідну діаграму стану та встановлено, що система $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{-Ag}_8\text{SiS}_6$ є квазібінарною. Встановлено, що високотемпературні модифікації сполук Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 , які кристалізуються у гранецентрованій кубічній ПГ F-43m утворюють неперервний ряд твердих розчинів (НРТР). При зменшенні температури, область НРТР звужується. Области двофазної рівноваги між ВТ і НТ-модифікаціями реалізуються окремо та незалежно для кожного з вихідних компонентів. При температурі відпалу, область граничних твердих розчинів на основі НТ- Ag_7PS_6 не перевищує 25 мол.%, а НТ- Ag_8SiS_6 45 мол.%.

Ключові слова: аргіродити; діаграма стану; тверді розчини; фазовий аналіз

Тернарні халькогеніди срібла (I) із загальною формулою $\text{Ag}_{(12-n)}\text{E}^{n+}\text{Ch}_6$ (E^{n+} - багатозарядний катіон - Ga^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} , Ch - S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}) представляють значний науково-практичний інтерес як перспективні термоелектричні [1], оптичні [2] та суперіонні [3,4] матеріали. Функціональні параметри даних фаз обумовлені мотивом кристалічної структури: тетраедрична щільна упаковка та велике число пустот, що можуть бути зайняті мобільними катіонами [5]. Результатом є значна електрична провідність, низька фононна теплопровідність. Однак постійне зростання вимог до параметрів функціональних матеріалів зумовлює їх постійне удосконалення шляхом збільшення їх компонентного складу.

З огляду на сказане, метою даної роботи є дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{-Ag}_8\text{SiS}_6$ та

встановлення областей гомогенності вихідних компонентів

Сполука Ag_7PS_6 характеризується конгруентним характером плавлення 819°C та формується на перерізі $\text{Ag}_2\text{S-P}_4\text{S}_{10}$ [6]. Ag_7PS_6 характеризується фазовим перетворення, що супроводжується переходом із низькотемпературної модифікації НТ- Ag_7PS_6 (ПГ P_{213}) у високотемпературну модифікацію ВТ- Ag_7PS_6 (ПГ F-43m) при температурі 266°C [7].

Ag_8SiS_6 формується на перерізі $\text{Ag}_2\text{S-SiS}_2$ та характеризується конгруентним характером плавлення 958°C [8]. Температура поліморфного перетворення ($\text{Pna}2_1 \leftrightarrow \text{F-43m}$) характерного для Ag_8SiS_6 становить 256°C [8]. Параметри ґратки поліморфних модифікацій Ag_7PS_6 , Ag_8SiS_6 представлені у Табл.1.

Таблиця 1. Параметри ґратки тернарних Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6

Фаза	Просторова група (ПГ)	Параметри комірки			Література
		a, Å	b, Å	c, Å	
HT- Ag_7PS_6	P2_13	10.42	–	–	[9]
HT- Ag_8SiS_6	$\text{Pna}2_1$	15.024	7.428 Å,	10.533 Å	[10]
BT- Ag_7PS_6	F-43m	10.485	–	–	[7]
BT- Ag_8SiS_6	F-43m	10.63	–	–	[11]

Експериментальна частина

Сплави системи $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{--Ag}_8\text{SiS}_6$ одержані сплавлянням у вакуумованих кварцових ампулах тернарних сульфідів у відповідних стехіометричних співвідношеннях. Вихідні Ag_7PS_6 , Ag_8SiS_6 синтезували з елементарних компонентів високої чистоти Ag (99.995%), Si (99.9999%), P (99.9999%) та S (99.999%) взятих у необхідних кількостях. Режим синтезу Ag_7PS_6 описано у [12], а Ag_8SiS_6 одержувався за подібною процедурою. Максимальна температура була на 50 °C вище температури плавлення відповідної сполуки. Максимальна температура синтезу сплавів системи $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{--Ag}_8\text{SiS}_6$ становила 1015°C. Відпал здійснювали при 150°C протягом 7 діб. У всіх випадках витримка при максимальній температурі синтезу складала 72 год, швидкість нагрівання та охолодження становила 50°C/год. Всі одержані полікристалічні сплави системи $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{--Ag}_8\text{SiS}_6$ досліджували методами диференційного термічного (ДТА, комбінована Pt/PtRh термопара) та рентгенівського фазового (РФА, дифрактометр ДРОН-4.07, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр, діапазон сканування кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ із кроком $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, 0,5 с експозиція) аналізів. Фазовий аналіз здійснювали з використанням програми PowderCell2.4 [13].

Результати

Експериментальні термограми сполук Ag_7PS_6 , Ag_8SiS_6 характеризуються двома ендотермічними ефектами на кривій нагріву (рис.1). Одержані температури добре узгоджуються з літературними даними [7,8] та підтверджують наявність поліморфного перетворення у обох вихідних сполук.

Термограми сплавів всередині системи $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{--Ag}_8\text{SiS}_6$ характеризуються збільшенням кількості ендотермічних ефектів. Для сплавів з молярним співвідношенням компонентів $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{:Ag}_8\text{SiS}_6 = 90 : 10, 75 : 25$ та $25 : 75$ фіксуються фазові перетворення у твердому стані. Для еквімолярного сплаву (50 : 50) ендотермічні ефекти спостерігаються лише у високотемпературній області. Це вказує на ускладнення фізико-хімічної взаємодії у системі $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{--Ag}_8\text{SiS}_6$.

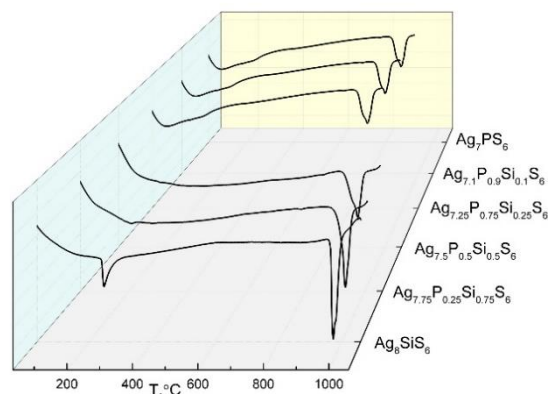


Рис.1. Термограми сплавів системи $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{--Ag}_8\text{SiS}_6$

За результатами РФА здійснено фазовий склад сплавів. Однофазними є лише зразки із вмістом 10 мол. % (ПГ P2_13) та 90 мол.% (ПГ $\text{Pna}2_1$) Ag_8SiS_6 . Сплави, що містять 25 мол.% та 50 мол.% є двофазними. Так у зразку, що містить 25 мол.% Ag_8SiS_6 присутніми є рефлекси як примітивної P2_13 так і гранецентрованої (F-43m) кубічної сингонії. В той час як зразок, що містить 50 мол.% Ag_8SiS_6 характеризується наявністю ромбічної ($\text{Pna}2_1$) та гранецентрованої (F-43m) кубічної сингоній (Рис.2). За результатами досліджень сплавів системи $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{--Ag}_8\text{SiS}_6$ методами ДТА та РФА побудовано відповідну діаграму стану та встановлено, що система $\text{Ag}_7\text{PS}_6\text{--Ag}_8\text{SiS}_6$ є квазібінарною.

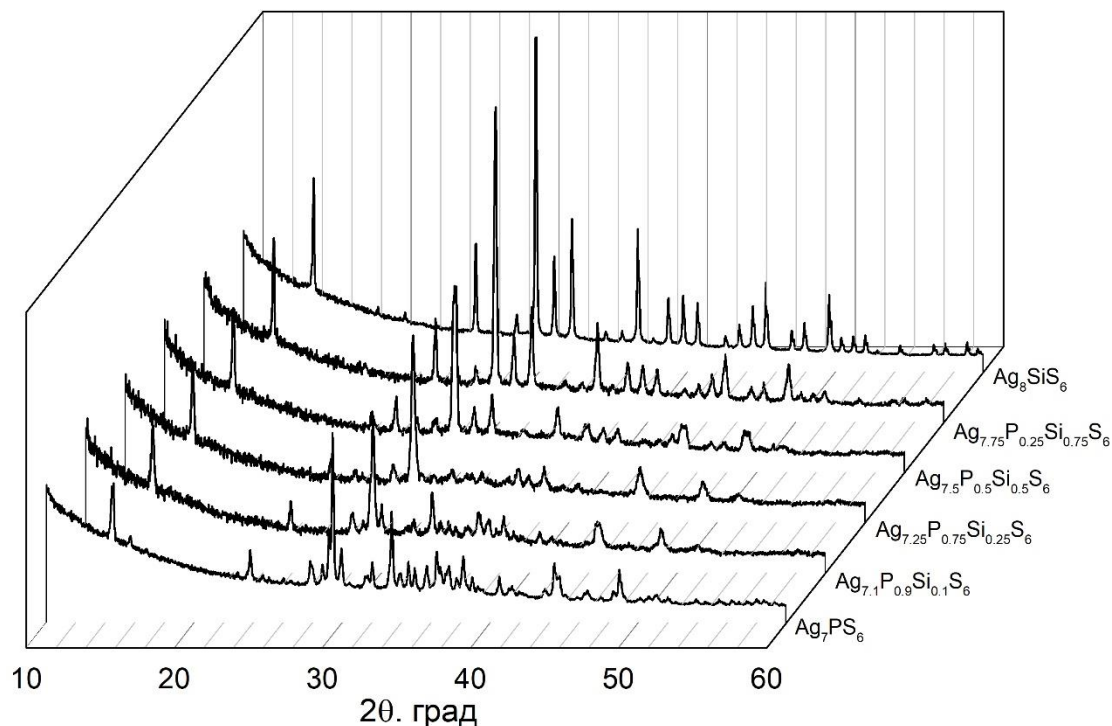


Рис.2. Дифрактограми системи $Ag_7PS_6-Ag_8SiS_6$

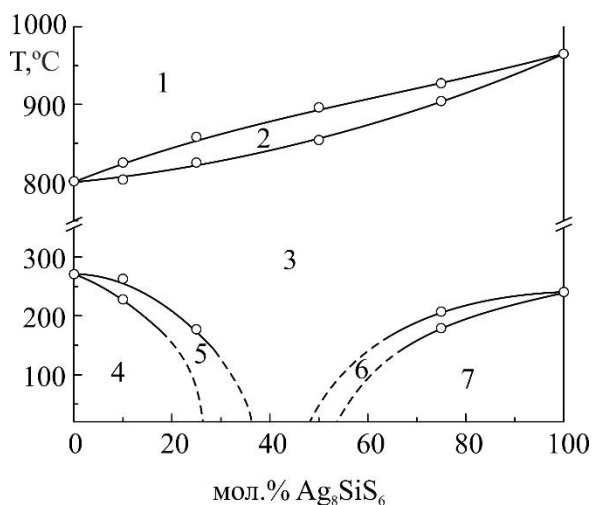


Рис.3. Діаграма стану системи $Ag_7PS_6-Ag_8SiS_6$.
 1- L; 2- L + VT- $Ag_{7+x}P_{1-x}Si_xS_6$; 3- $Ag_{7+x}P_{1-x}Si_xS_6$,
 4- HT- Ag_7PS_6 ; 5- HT- Ag_7PS_6 + VT- $Ag_{7+x}P_{1-x}Si_xS_6$;
 6- HT- Ag_8SiS_6 + VT- $Ag_{7+x}P_{1-x}Si_xS_6$; 7- HT- Ag_8SiS_6

Встановлено, що високотемпературні модифікації сполук Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 , які кристалізуються у гранцетрованій кубічній ПГ F-43m утворюють неперервний ряд твердих розчинів (НРТР). При зменшенні температури, область НРТР звужується. У рівновазі з рідиною перебувають лише високотемпературні модифікації Ag_7PS_6 та Ag_8SiS_6 . Области двофазної рівноваги між VT і HT-модифікаціями реалізуються окремо та

незалежно для кожного з вихідних компонентів. Для обох вихідних фаз додавання іншого компоненту спричиняє зменшення температури фазового перетворення. При температурі відпау, область граничних твердих розчинів на основі HT- Ag_7PS_6 не перевищує 25 мол.%, а HT- Ag_8SiS_6 45 мол.%. Спостережувана різниця у областях гомогенності вихідних фаз зумовлена направленістю ізоморфізму, оскільки іонний радіус P^{5+} (17 пм) є меншим, ніж для Si^{4+} (26 пм) [14].

Висновки

Полікристалічні сплави системи $Ag_7PS_6-Ag_8SiS_6$ одержано синтезом у розплаві із стехіометричних кількостей тернарних сульфідів. Методами ДТА та РФА досліджено фізико-хімічну взаємодію у квазібінарній системі $Ag_7PS_6-Ag_8SiS_6$. Встановлено межі граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів.

Дослідження здійснені в рамках науково-дослідних проєктів, що фінансуються в межах фонду державного бюджету ДР №0122U000934 та ДР №0124U000386.

Список використаних джерел

- Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Mater. Today*. 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
- Zhu L., Xu Y., Zheng H., Liu G., Xu X., Pan X., Dai S. Application of facile solution-processed ternary sulfide Ag_8SnS_6 as light absorber in thin film solar cells. *Sci. China Mater.* 61 (2018) 1549–1556. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9272-3>.
- Філеп М.Й., Погодін А.І., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Чундак С.Ю., Кайла М.І., Скубеніч К.В. Дослідження електричних властивостей монокристалічного Ag_8GeS_6 . *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія*. 2023, 1(49), 10–14. Doi: 10.24144/2414-0260.2023.1.10-14.
- Pogodin A.I., Filep M.J., Izai V.Yu., Kokhan O.P., Kúš P. Crystal growth and electrical conductivity of Ag_7PS_6 and Ag_8GeS_6 argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2022, 168, 110828, Doi: 10.1016/j.jpcs.2022.110828.
- Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites - a new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14, 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
- Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide-tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *J. Alloys Compd.* 1992, 189 (2), 209–215. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90709-1.
- Blachnik R., Wickel U. Phasenbeziehungen im System Ag-As-S und thermochemisches Verhalten von Ag_7MX_6 -Verbindungen (M = P, As, Sb; X = S, Se) / Phase Relations in the System Ag-As-S and Thermal Behaviour of Ag_7MX_6 Compounds. *Z. Naturforsch. B.* 1980, 35 (10), 1268–1271. Doi: 10.1515/znb-1980-1019.
- Boivin J.-C., Thomas D., Tridot G. Contribution a l'etude des Systems: sulfure de silizium et sulfure de cuivre on d'argent. *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C.* 1967, 264, 1286–1289.
- Toffoli P., Khodadad P. Sur les composés Ag_7PS_6 et Ag_7PSe_6 , *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C.* 1978, 286, 349–351.
- Krebs B., Mandt J. Zur Kenntnis des Argyrodit-Strukturtyps: Die Kristallstruktur von Ag_8SiS_6 / The Argyrodite Structure Type: The Crystal Structure of Ag_8SiS_6 . *Z. Naturforsch. B.* 1977, 32, 373–379. Doi: 10.1515/znb-1977-0404.
- Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M= Si, Ge, Sn et X= S, Se, Te). *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 101, 2263–2275.
- Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., Кохан О.П., Чундак С.Ю. Вирощування монокристалів Ag_7PS_6 методом спрямованої кристалізації. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія*. 2022, 1(47), 28–32. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.28-32.
- Kraus W., Nolze G. Powder cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.* 1996, 29, 301–303. Doi: 10.1107/S0021889895014920.
- Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. A.* 1976, 32, 751–767. Doi:10.1107/S0567739476001551.

Стаття надійшла до редакції: 30.04.2024

PHASE EQUILIBRIA IN THE Ag_7PS_6 – Ag_8SiS_6 SYSTEM

¹Pogodin A.I., ^{1,2}Filep M.J., ¹Zhukova Yu.P. ¹Malakhovska T.O., ¹Rosokha I.V., ¹Kokhan O.P.

¹Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,

²Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian College of Higher Education, Kossuth Sq. 6, 90200, Beregovo, Ukraine
artempogodin88@gmail.com

Ternary silver (I) chalcogenides with an argyrodite structure are of considerable scientific and practical interest as promising thermoelectric, optical, and superionic materials. The functional parameters of these phases are determined by the motif of the crystal structure: tetrahedral close packing and a large number of voids that can be occupied by mobile cations. The result is a significant electrical conductivity and low phonon thermal conductivity. However, the constant growth of requirements for the parameters of functional materials leads to their continuous improvement by increasing their component composition. The alloys of the Ag_7PS_6 - Ag_8SiS_6 system were obtained by

melting ternary sulfides in vacuumed quartz ampoules in appropriate stoichiometric ratios. The maximum synthesis temperature was 1015°C. All the obtained polycrystalline alloys of the Ag_7PS_6 - Ag_8SiS_6 system were studied by DTA and XRD methods. Based on the results of the study of the alloys of the Ag_7PS_6 - Ag_8SiS_6 system, a corresponding phase diagram was built and it was found that the Ag_7PS_6 - Ag_8SiS_6 system is quasi-binary. It was found that high-temperature modifications of Ag_7PS_6 and Ag_8SiS_6 compounds crystallizing in the face-centered cubic SG F-43m form a continuous series of solid solutions. At a lower temperature, the region of the solid solutions region narrows. The areas of two-phase equilibrium between the high and low temperature modifications are realized separately and independently for each of the initial components. At the annealing temperature, the region of boundary solid solutions based on HT- Ag_7PS_6 does not exceed 25 mol%, and HT- Ag_8SiS_6 45 mol%.

Keywords: argyrodites; phase diagram; solid solutions; phase analysis.

References

1. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Mater. Today*. 2021, 48, 198–213. Doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007.
2. Zhu L., Xu Y., Zheng H., Liu G., Xu X., Pan X., Dai S. Application of facile solution-processed ternary sulfide Ag_8SnS_6 as light absorber in thin film solar cells. *Sci. China Mater.* 61 (2018) 1549–1556. <https://doi.org/10.1007/s40843-018-9272-3>.
3. Filep M.I., Pohodin A.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Chundak S.Iu., Kaila M.I., Skubenych K.V. Doslidzhennia elektrychnykh vlastyvoستي monokystalichnoho Ag_8GeS_6 . *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia*. 2023, 1(49), 10–14. Doi: 10.24144/2414-0260.2023.1.10-14.
4. Pogodin A.I., Filep M.J., Izai V.Yu., Kokhan O.P., Kúš P. Crystal growth and electrical conductivity of Ag_7PS_6 and Ag_8GeS_6 argyrodites. *J. Phys. Chem. Solids*. 2022, 168, 110828, Doi: 10.1016/j.jpcs.2022.110828.
5. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites - a new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Mat. Res. Bull.* 1979, 14, 241–248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
6. Andrae H., Blachnik R. Metal sulphide-tetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *J. Alloys Compd.* 1992, 189 (2), 209–215. Doi: 10.1016/0925-8388(92)90709-I.
7. Blachnik R., Wickel U. Phasenbeziehungen im System Ag-As-S und thermochemisches Verhalten von Ag_7MX_6 -Verbindungen (M = P, As, Sb; X = S, Se) / Phase Relations in the System Ag-As-S and Thermal Behaviour of Ag_7MX_6 Compounds. *Z. Naturforsch B*. 1980, 35 (10), 1268–1271. Doi: 10.1515/znb-1980-1019.
8. Boivin J.-C., Thomas D., Tridot G. Contribution a l'etude des Systems: sulfure de silizium et sulfure de cuivre on d'argent. *C. R. Acad. Sc. Ser. C*. 1967, 264, 1286–1289.
9. Toffoli P., Khodadad P. Sur les composés Ag_7PS_6 et Ag_7PSe_6 . *C. R. Acad. Sc. Paris, Serie C*. 1978, 286, 349–351.
10. Krebs B., Mandt J. Zur Kenntnis des Argyrodit-Strukturtyps: Die Kristallstruktur von Ag_8SiS_6 / The Argyrodite Structure Type: The Crystal Structure of Ag_8SiS_6 . *Z. Naturforsch B*, 1977, 32, 373–379. Doi: 10.1515/znb-1977-0404.
11. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M= Si, Ge, Sn et X= S, Se, Te). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, 101, 2263–2275.
12. Pohodin A.I., Filep M.I., Malakhovska T.O., Kokhan O.P., Chundak S.Iu. Vyroshchuvannia monokystaliv Ag_7PS_6 metodom spriamovanoi krystalizatsii. *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu. Ser. Khimiia*. 2022, 1(47), 28–32. Doi: 10.24144/2414-0260.2022.1.28-32. (In Ukr.)
13. Kraus W., Nolze G. Powder cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.* 1996, 29, 301–303. Doi: 10.1107/S0021889895014920.
14. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*. 1976, 32, 751–767. Doi:10.1107/S0567739476001551.