

УДК 544.[344+228]:546.[57+28+18]’23
DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2023-4-3>

Людмила ПИСКАЧ

кандидат хімічних наук, професор кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025
ORCID: 0000-0003-3117-4006

Ірина СТЕЦА

магістер хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

Любомир ГУЛАЙ

доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025
ORCID: 0000-0003-3495-5027

Бібліографічний опис статті: Піскач, Л., Стеца, І., Гулай, Л. (2023). Фазові рівноваги в системі $Ag_8SiSe_6-Ag_7PSe_6$. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 4, 20–29, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2023-4-3>

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $Ag_8SiSe_6-Ag_7PSe_6$

Досліджено взаємодію в квазібінарній системі $Ag_8SiSe_6-Ag_7PSe_6$.

Сплави системи отримували із простих речовин високого ступеня чистоти (не менше як 99,99 мол.% основної речовини) прямим одномоментним методом в автоматичній муфельній печі МП-60 (максимальна температура синтезу складала 1220 К). Ідентифікацію вихідних сполук та дослідження отриманих сплавів здійснювали методами РФА, РСА та ДТА.

Система $Ag_8SiSe_6-Ag_7PSe_6$ є квазібінарним перерізом у квазіпотрійній системі $Ag_2Se-SiSe_2-P_2Se_5$ і характеризуються повною взаємною розчинністю компонентів як у рідкому стані так і в твердому між високотемпературними кристалічними модифікаціями цих сполук і відноситься до I типу за Розебомом. В підсолідусній області при 300 К між трьома однофазними областями знаходиться дві двофазні області: одна невелика в межах ~2-4 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ P2,3 + ПГ F-43т), а інша доволі значна від ~37 до 78 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ P2,3 + ПГ F-43т).

Утворення твердих розчинів заміщення складів $Ag_{8-x}Si_{1-x}P_xSe_6$ ($x=0-1$) зі зростанням температури розширює область високотемпературної кубічної фази (ПГ F-43т).

Утворення НТМ твердих розчинів значно знижує температуру поліморфного переходу обох вихідних селенідів.

Методом порошку досліджено структуру двох окремих складів з твердих розчинів: $Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se_6$ та $Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$. При переході від складу Ag_7PSe_6 до $Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se_6$ має місце заміщення P(V) → Si(IV) + Ag(I), тобто відбувається заміщення одного атома (P) двома атомами (Si і Ag). Атоми Si заміщують атоми P і утворюється статистична суміш M (P + Si). В той же час виникає додаткове положення атомів Ag (Ag4). При переході від складу Ag_8SiSe_6 до $Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$ має місце заміщення Si(IV) + Ag(I) → P(V), тобто відбувається заміщення двох атомів (Si і Ag) одним атомом (P). Атоми P заміщують атоми Si і утворюється статистична суміш M (Si + P). В той же час зростає дефектність положень атомів Ag.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, граничний твердий розчин, необмежена розчинність.

Lюдмила PISKACH

PhD in Chemistry, Professor, Department inorganic and physical chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025
ORCID: 0000-0003-3117-4006

Iryna STETSA

M. S. (Chemistry), Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

Liubomyr HULAI

Doctor of Science in Chemistry, Professor, Head of the Department of inorganic and physical chemistry, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya Ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID: 0000-0003-3495-5027

To cite this article: Piskach, L. Stetsa, I., Hulai, L. (2023). Fazovi rovnovahy v systemi Ag_8SiSe_6 – Ag_7PSe_6 [Phase equilibria in the Ag_8SiSe_6 – Ag_7PSe_6 system]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 4, 20–29, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2023-4-3>

PHASE EQUILIBRIA IN THE Ag_8SiSe_6 – Ag_7PSe_6 SYSTEM

Interactions in the quasi-binary system Ag_8SiSe_6 – Ag_7PSe_6 were investigated. Alloys of the system were obtained from high purity elements (at least 99.99 mol.% of the principal) by a direct single-temperature method in an MP-60 automatic muffle furnace. The maximum synthesis temperature was 1220 K. The starting compounds and obtained alloys were identified by X-ray phase analysis, X-ray structure analysis and DTA methods.

The Ag_8SiSe_6 – Ag_7PSe_6 system is a quasi-binary section of the quasi-ternary system Ag_2Se – SiSe_2 – P_2Se_5 and is characterized by continuous mutual solubility of the high-temperature modifications of these compounds in both liquid and solid state. The phase diagram belongs to Type I of Roseboom classification. The sub-solidus region at 300 K features two two-phase regions between three single-phase regions, a small one in the range of 2–4 mol. % Ag_7PSe_6 (SG $P2_13$ + SG $F-43m$), and a quite significant one from 37 to 78 mol. % Ag_7PSe_6 (SG $P2_13$ + SG $F-43m$).

The formation of continuous solid solutions of substitution expressed as $\text{Ag}_{8-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{Se}_6$ ($x=0-1$) with increasing temperature expands the region of the high-temperature cubic phase (SG $F-43m$). The formation of the solid solutions of low-temperature modifications significantly lowers the temperature of the polymorphous transition of both starting selenides.

The crystal structure of two separate compositions of the solid solutions, $\text{Ag}_{7.2}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{Se}_6$ and $\text{Ag}_{7.7}\text{Si}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{Se}_6$, was investigated by X-ray powder method. The transition from Ag_7PSe_6 to $\text{Ag}_{7.2}\text{P}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{Se}_6$ features the substitution $P(V) \rightarrow \text{Si}(IV) + \text{Ag}(I)$, i.e. one atom (P) is replaced by two atoms (Si and Ag). Si atoms replace P atoms to form a statistical mixture M (P + Si). An additional site of Ag atoms (Ag4) appears at the same time. In the transition from Ag_8SiSe_6 to $\text{Ag}_{7.7}\text{Si}_{0.7}\text{P}_{0.3}\text{Se}_6$ $\text{Si}(IV) + \text{Ag}(I) \rightarrow P(V)$ substitution takes place, i.e. two atoms (Si and Ag) are replaced by one atom (P). As P atoms replace Si atoms, a statistical mixture M (Si + P) is formed. At the same time, the occupation of the sites of Ag atoms decreases.

Key words: X-ray phase analysis, differential thermal analysis, boundary solid solution, unlimited solid solubility.

Вступ. Одним із етапів систематичного дослідження взаємодії халькогенідів є вивчення фазових рівноваг у багатокомпонентних системах за участю складних речовин, встановлення меж існування твердих розчинів на їх основі. Важливе місце займають системи типу $\text{A}_2^1\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2-\text{C}^{\text{V}}\text{X}_5$, де A^1 – Cu, Ag; D^{IV} – Si, Ge, Sn; C^{V} – P; X – S, Se, Te.

Системи $\text{A}_2^1\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ та $\text{A}_2^1\text{X}-\text{P}_2\text{X}_5$, в яких існують вихідні аргіродіти, в основному досліджені. Вони є квазібінарними. В системах $\text{A}_2^1\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ утворюється значна кількість сполук. Однак найбільшу зацікавленість в цих системах проявляється до таких сполук як $\text{A}_8^1\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_6$ та $\text{A}_2^1\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3$, які вже знайшли широке застосування (Ahluwalia, 2017; Babanly, 1993).

Тернарна сполука Ag_8SiSe_6 , що існує на перетині Ag_2Se – SiSe_2 (Кохан, 1996; Gorochoy, 1968; Venkatraman, 1995), плавиться конгруентно при 1203 (Кохан, 1996; Gorochoy, 1968), 1258 (Venkatraman, 1995), чи 1268 К (Piskach,

2006) та має два поліморфних перетворення: при 283 К (Gorochoy, 1968) та 313 К (Кохан, 1996; Gorochoy, 1968). Через гідроліз зразків, близьких до сіліцій диселеніду, діаграма стану Ag_2Se – SiSe_2 побудована в роботах (Кохан, 1996; Gorochoy, 1968) частково, повністю лише в роботі (Venkatraman, 1995). Модифікації Ag_8SiSe_6 вище і нижче 313 К кристалізується в кубічній сингонії, ВТ в ПГ $F-43m$ ($a=1,09700$ нм), СТ в ПГ $P2_13$ ($a=1,08700$ нм) (Gorochoy, 1968). В фосфоровмісних системах утворюються сполуки A_7^1PX_6 також зі структурою аргіродиту (Kuhs, 1979). Дослідження фазових рівноваг у системі Ag – P – Se наведено в роботі (Поторій, 2016), однак в доступних літературних джерелах не виявлено взаємодії по перерізу Ag_2Se – P_2Se_5 , хоча є дані про конгруентний спосіб утворення Ag_7PSe_6 . Згідно (Поторій, 2016) вона плавиться при 973 К, а (Blachnik, 1980) – при 975 К. Ag_7PSe_6 при кімнатній температурі кристалізується в кубічній

структурі, що відповідає просторовій групі $P2_13$ ($a=1,0785$ нм). Відомо, що в діапазоні 406-453 К спостерігається поліморфне перетворення (Evain, 1998) у більш симетричну кубічну структуру з ПГ $F-43m$ ($a=1,0859$ нм): в (Beeken, 2008) воно зафіксовано при 406 К, у (Francisco, 1994) становить 435 К, а в (Evain, 1998) – 453 К.

Тернарні сполуки $A^I_8B^IVX_6$ та $A^I_7PX_6$, є перспективними для практичного використання і викликають особливий інтерес як матеріали з іонно-електронною провідністю на основі суперіонних провідників зі структурою аргіродиту. Матеріали на основі $A^I_8B^IVX_6$ знайшли використання у твердотільній іоніці, оскільки, мають значну катіонну провідність у твердому стані, а також володіють цінними фізико-хімічними і електро-фізичними властивостями (Ahluwalia, 2017; Babanly, 1993; Patsorn, 2018; Ishii, 2000). Ag_7PSe_6 є змішаним електронно-іонним провідником (Поторій, 2016). Останнім часом фосфоровмісні аргіродити купруму та аргентуму ($A^I_7C^VX_6$) активно досліджуються як високоефективні термоелектричні матеріали (Beeken, 2008; Reissig, 2019).

Тому перспективним є вивчення систем за участю аргіродитних селенідів різного типу у стабільному стані, яке дозволить встановити температурні та концентраційні межі існування нових твердих розчинів на основі вихідних сполук із подальшим вивченням їх властивостей та прогнозуванням практичного застосування.

Експериментальна частина. Для синтезу зразків використовували прості речовини високого ступеня чистоти: Ag (99,99 мас. %); Si (монокристалічний); P червоний (99,998 мас. %) та Se (99,999 мас. %).

Зважування розрахованих кількостей вихідних речовин проводили на терезах ВЛА-200 з точністю до $\pm 0,0005$ г з розрахунку на 1,5 г шихти в контейнери, які були виготовлені з кварцових трубок діаметром 8-10 мм і товщиною стінки $\sim 1,5$ мм. Їх вакуумували до залишкового тиску $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па.

Синтез зразків проводили прямим однотемпературним методом в автоматичній муфельній печі МП-60 з програмним регулятором температури ПР-04 за режимом: нагрів до температури 1220 К зі швидкістю 20 К/год; після 6 год витримки, температуру поступово понижували (~ 10 К/год) до 670 К. При цій температурі про-

водили відпал зразків протягом 200 год, далі сплави охолоджували в режимі виключеної печі.

Усі підготовлені зразки були проаналізовані з використанням ряду фізико-хімічних методів (РФА, РСА (окремі), ДТА). Порошкові рентгенограми отримували з використанням дифрактометра ДРОН 4-13 (CuK_α -випромінювання) з наступними параметрами: діапазон кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, крок – $0,05^\circ$, час експозиції в кожній точці – 4 с.

Дослідження кристалічної структури твердих розчинів виконано методом порошку за масивами експериментальних даних, отриманих за допомогою дифрактометра ДРОН 4-13 (CuK_α -випромінювання, інтервал кутів $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція в кожній точці 20 с). Всі обчислення виконано за допомогою програми WinCSD (Akselrud, 2014).

ДТА проводили на установці, яка складалася з печі із регульованим нагрівом «Термодент-03» фірми НТФ Прогрет, блоку підсилення сигналу термодари. використовували попередньо прожарений протягом 10 год при 1170 К Al_2O_3 . Датчиком температури слугувала комбінована Pt/Pt-Rh термодара. Як еталон у ролі реперних речовин використовували Bi, Cd, Sn, Te, Sb, Ag, Cu (чистотою не менше 99,99 ат. %) та NaCl. Рівномірне нагрівання печі здійснювалося програмним управлінням зі швидкістю 10 К/хв, охолодження – в інерційному режимі. Максимальна температура нагріву становила не більше 1300 К. Точність реєстрації температурних ефектів становила ± 5 К.

Результати та їх обговорення. Фазові рівноваги по перетину Ag_8SiSe_6 – Ag_7PSe_6 всередині квазіпотрійної системи Ag_2Se – $SiSe_2$ – P_2Se_5 вивчалися по 10 сплавах для побудови політермічного перерізу (рис. 2). При 300 К згідно РФА двофазними є сплави складів 40-70 мол.% Ag_7PSe_6 .

За умов експерименту в системі Ag_2Se – $SiSe_2$ – P_2Se_5 підтверджено існування тернарних сполук Ag_8GeS_6 , Ag_7PS_6 . Результати РФА відпалених при 670 К і повільно охолоджених до 300 К сплавів (рис. 1) показали, що дифракційні відбиття в межах 80-100 мол. % Ag_7PSe_6 якісно аналогічні дифрактограмі НТМ вихідного аргентум(I) фосфатоселеніду (ПГ $P2_13$), в межах складів 5-30 мол. % Ag_7PS_6 – вказують на кристалізацію ВТМ обох сполук (ПГ $F-43m$). Сплав складу аргентум(I) сіліцій селеніду

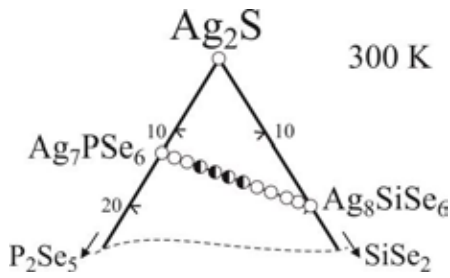


Рис. 1. Хімічний та фазовий склад сплавів по перетину $Ag_8SiSe_6 - Ag_7PSe_6$

демонструє суміш НТМ (ПГ $P2_13$ (незначний вміст)) та ВТМ Ag_8SiSe_6 (ПГ $F-43m$).

Із зміною складів проходить безперервне незначне зміщення ліній відбиття в межах

твердих розчинів. За даними порошкових дифрактограм розраховано параметри кристалічної решітки отриманих твердих розчинів, їх зміна має лінійну залежність від складу. Двофазними є сплави складів від 40 до 70 мол. % Ag_7PSe_6 .

Як видно, параметри ґраток в межах твердих розчинів лінійно зменшуються зі збільшенням вмісту Фосфору (рис. 3) (a – НТМ- Ag_8SiSe_6 , ПГ $P2_13$; b – НТМ- Ag_7PSe_6 , ПГ $P2_13$; v – ВТМ- $Ag_{8-x}Si_{1-x}P_xSe_6$, ПГ $F-43m$).

Також було досліджено структури двох окремих складів з твердих розчинів. Кристалічні структури фаз $Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se_6$ та $Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$ вивчені методом порошку і є окремими складами твердих розчинів на основі сполуки

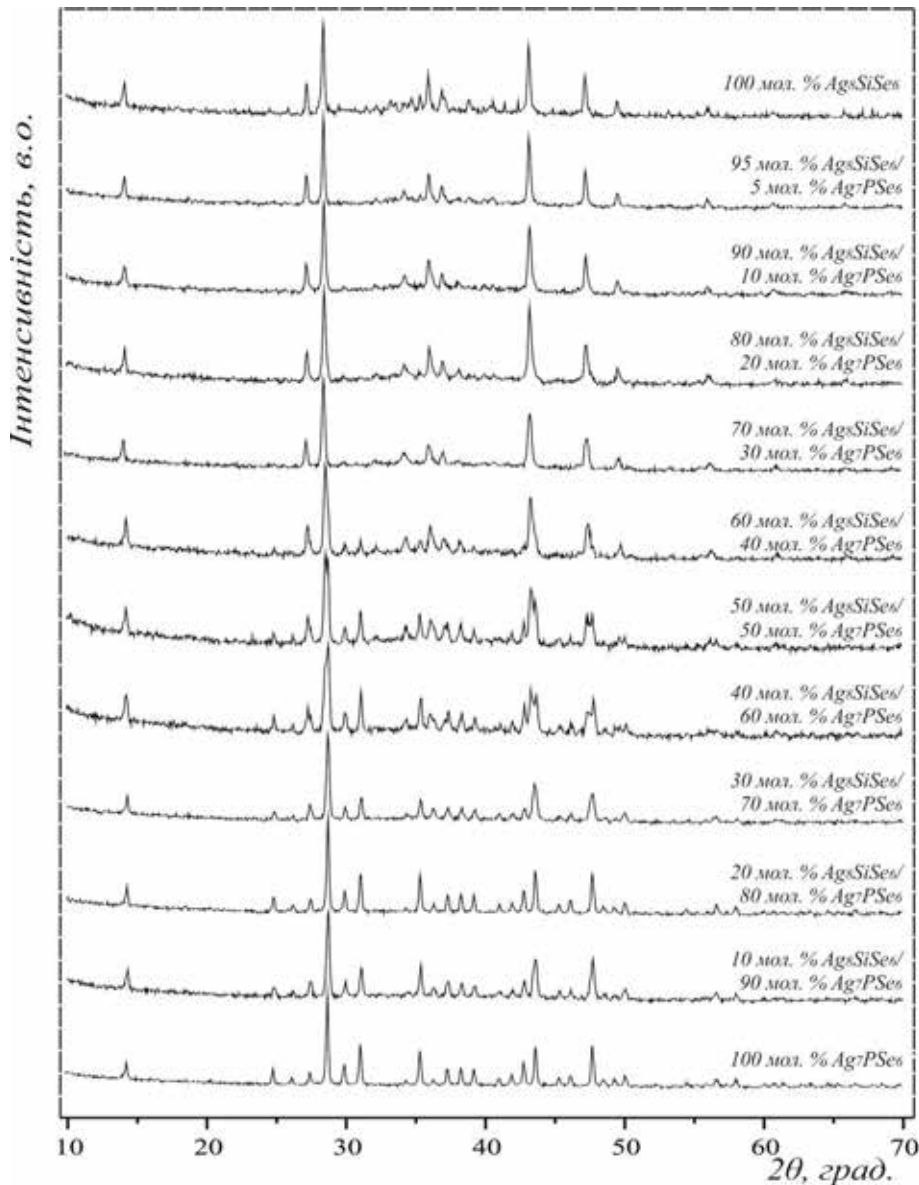


Рис. 2. Порошкограми сплавів системи $Ag_8SiSe_6 - Ag_7PSe_6$

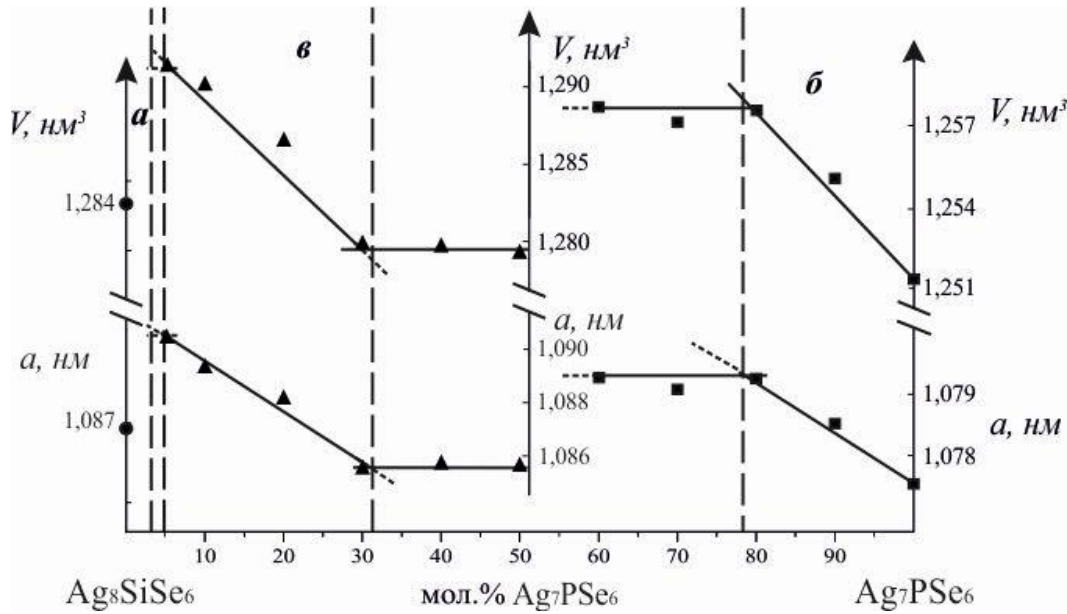


Рис. 3. Зміна параметрів елементарної ґратки у твердих розчинах системи Ag₈SiSe₆-Ag₇PSe₆

Ag₇PSe₆ (ПГ P2₁3) та ВТМ обох тернарних сполук (ПГ F-43m).

Результати дослідження кристалічної структури Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se₆ наведено в табл. 1, координати атомів та ізотропні теплові параметри подано в табл. 2. Експериментальна і розрахована дифрактограми та різниця між ними для Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se₆ показані на рис. 4. Досліджуванний склад Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se₆ є окремим складом твердого розчину на основі низькотемпературної модифікації Ag₇PSe₆. При переході від складу Ag₇PSe₆ до Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se₆ має місце заміщення P(V) → Si(IV) + Ag(I), тобто відбувається заміщення одного атома (P) двома атомами (Si і Ag). Атоми Si заміщують атоми P і утворюється статистична суміш M (P + Si). В той же час виникає додаткове положення атомів Ag (Ag4).

Таблиця 1

Результати дослідження кристалічної структури Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se₆

Емпірична формула	Ag _{7,2} P _{0,8} Si _{0,2} Se ₆
Число формульних одиниць	4
Просторова група	P2 ₁ 3
а (нм)	1,07703(3)
Об'єм комірки (нм ³)	1,2494(1)
Кількість атомів в комірці	56,8
Розрахована густина (г/см ³)	6,8088
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	WinCSD
R _p , R _w	0,0799, 0,2557

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Ag і M (P + Si) для Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se₆ наведені в табл. 3. Міжатомні відстані добре узго-

Таблиця 2

Координати атомів та ізотропні теплові параметри для Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se₆

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Заповнення	B _{ізо} x 10 ² (нм ²)
Ag1	12b	0,0723(6)	0,9007(6)	0,7284(5)	1	1,76(9)
Ag2	12b	0,0140(6)	0,0079(6)	0,2782(5)	1	1,57(9)
Ag3	4a	0,3495(5)	x	x	1	2,6(2)
Ag4	4a	0,997(3)	x	x	0,2	4,5(7)
M	4a	0,752(2)	x	x	0,8P + 0,2Si	1,6(7)
Se1	4a	0,8737(6)	x	x	1	0,4(3)
Se2	12b	0,3596(6)	0,3772(7)	0,8763(7)	1	0,77(12)
Se3	4a	0,2166(7)	x	x	1	2,1(3)
Se4	4a	0,4879(8)	x	x	1	1,4(3)

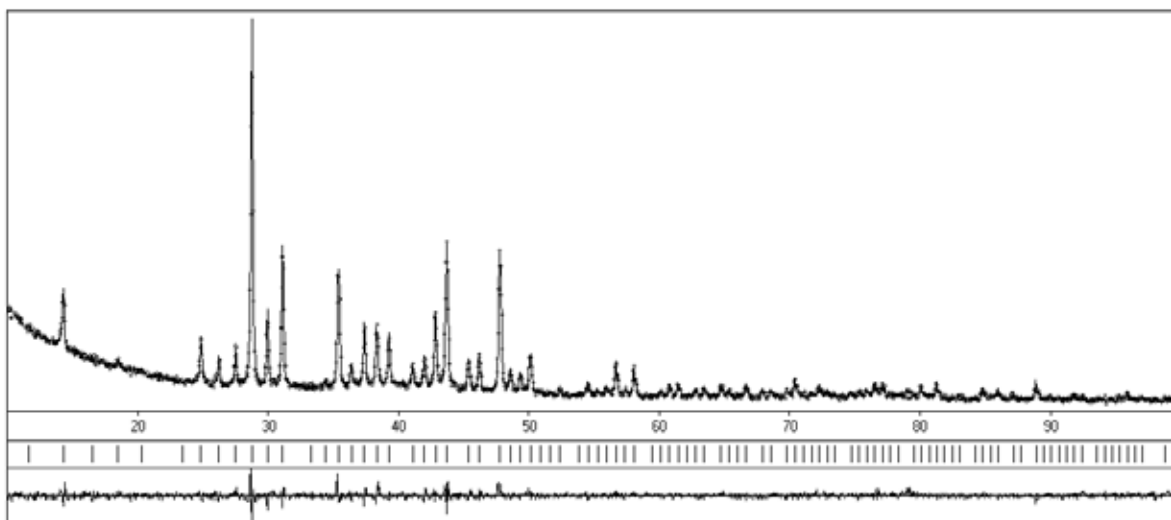


Рис. 4. Експериментальна і розрахована дифрактограми та різницєва між ними для $Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se_6$

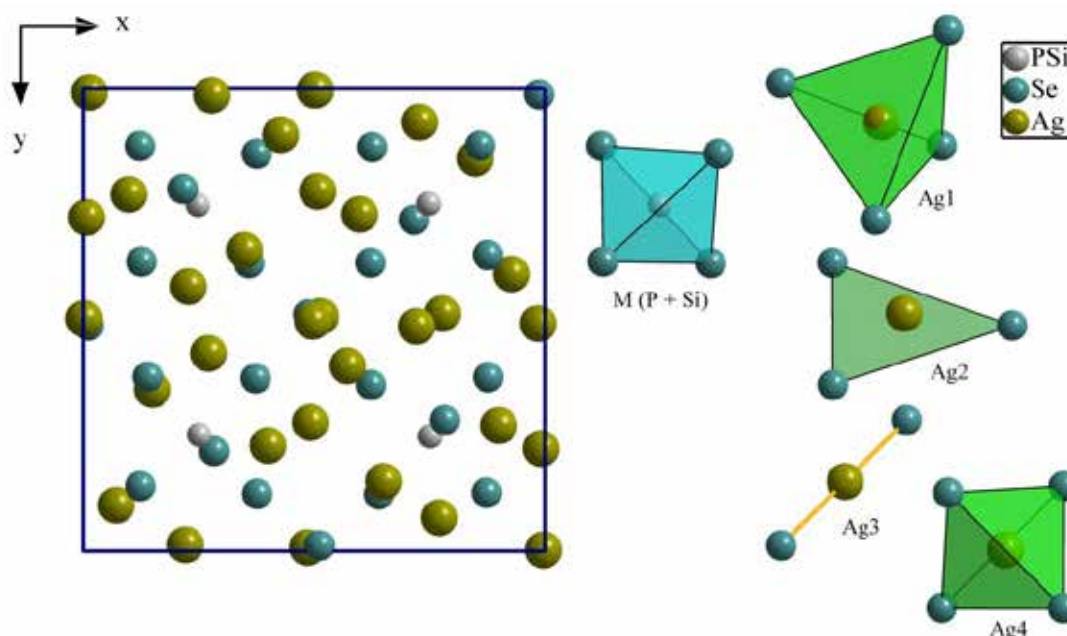


Рис. 5. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ag і M (P + Si) у структурі $Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se_6$

джуються з сумою іонних радіусів. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ag і M (P + Si) у структурі $Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se_6$ наведені на рис. 5. Для атомів Ag1, Ag4 і атомів статистичної суміші M (P + Si) існує тетрадричне оточення з атомів Se. Найближчими сусідами атомів Ag2 є три атоми Se, які формують трикутник. Атоми Ag2 розміщені поза площиною цього трикутника. Найближчими сусідами атомів Ag3 є два атоми Se.

Результати дослідження кристалічної структури $Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$ наведено в табл. 4, координати атомів та ізотропні теплові пара-

метри подано в табл. 5. Експериментальна і розрахована дифрактограми та різницєва між ними для $Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$ показані на рис. 6. Досліджуваний склад $Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$ є окремим складом твердого розчину на основі високотемпературної модифікації Ag_8SiSe_6 . При переході від складу Ag_8SiSe_6 до $Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$ має місце заміщення $Si(IV) + Ag(I) \rightarrow P(V)$, тобто відбувається заміщення двох атомів (Si і Ag) одним атомом (P). Атоми P заміщують атоми Si і утворюється статистична суміш M (Si + P). В той же час зростає дефектність положень атомів Ag.

Таблиця 3

Міжатомні відстані δ (нм)
та координаційні числа (К.Ч.)
атомів Ag і М (P + Si) для $Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se_6$

Атоми		δ , нм	К.Ч.
Ag1	-1 Se3	0,2605(10)	4
	-1 Se1	0,2666(9)	
	-1 Se4	0,2774(10)	
	-1 Se2	0,2839(9)	
Ag2	-1 Se4	0,2535(10)	3
	-1 Se2	0,2598(9)	
	-1 Se2	0,2658(9)	
Ag3	-1 Se3	0,2480(9)	2
	-1 Se4	0,2582(10)	
Ag4	-1 Se1	0,230(3)	4
	-3 Se2	0,243(3)	
M	-3 Se2	0,227(2)	4
	-1 Se1	0,228(2)	

Таблиця 4

Результати дослідження
кристалічної структури $Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$

Емпірична формула	$Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$
Число формульних одиниць	4
Просторова група	$F-43m$
a (нм)	1,08339(7)
Об'єм комірки (нм ³)	1,2716(3)
Кількість атомів в комірни	58,8
Розрахована густина (г/см ³)	6,962
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Програма для обрахунку	WinCSD
R_p, R_w	0,0868, 0,3739

Міжатомні відстані та координаційні числа атомів Ag і М (Si + P) для $Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$ наведені в табл. 6. Міжатомні відстані добре узгоджуються з сумою іонних радіусів. Елемен-

Таблиця 5

Координати атомів та ізотропні теплові параметри для $Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$

Атом	ПСТ	x/a	y/b	z/c	Заповнення	$B_{iso} \times 10^2$ (нм ²)
Ag1	48h	0,4421(10)	x	0,2228(13)	0,188(5)	1,2(4)
Ag2	48h	0,4831(11)	x	0,2082(8)	0,251(4)	1,8(3)
Ag3	96i	0,390(2)	0,409(3)	0,2581(13)	0,101(3)	2,2(4)
M	4d	3/4	3/4	3/4	0,7Si + 0,3P	0,8(8)
Se1	4a	0	0	0	1	2,4(4)
Se2	4c	1/4	1/4	1/4	1	2,8(4)
Se3	16e	0,6322(5)	x	x	1	1,43(14)

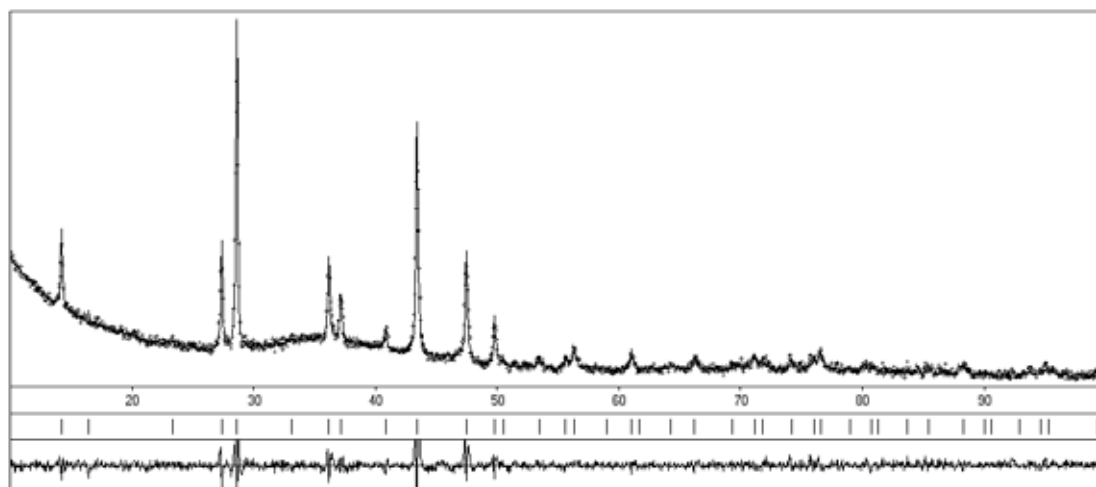


Рис. 6. Експериментальна і розрахована дифрактограми та різницєва між ними для $Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$

тарна комірка та координаційні многогранники атомів Ag і M (Si + P) у структурі $Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$ наведені на рис. 7. Для атомів Ag1, Ag3 і атомів статистичної суміші M (Si + P) існує тетраедричне оточення з атомів Se. Найближчими сусідами атомів Ag2 є три атоми Se, які формують трикутник. Атоми Ag2 розміщені поза площиною цього трикутника.

Таблиця 6
Міжатомні відстані δ (нм)
та координаційні числа (К.Ч.)
атомів Ag і M (Si + P) для $Ag_{7,2}P_{0,8}Si_{0,2}Se_6$

Атоми		δ , нм	К.Ч.
Ag1	-1 Se1	0,2571(14)	4
	-2 Se3	0,2712(13)	
	-1 Se2	0,2959(10)	
Ag2	-1 Se1	0,2270(8)	3
	-2 Se3	0,2676(11)	
Ag3	-1 Se2	0,230(2)	4
	-1 Se3	0,270(2)	
	-1 Se3	0,291(2)	
	-1 Se1	0,320(2)	
M	-4 Se3	0,2211(5)	4

Результати РФА добре узгоджуються із даними ДТА. Переріз Ag_8SiSe_6 - Ag_7PSe_6 є квазібінарним (рис. 8) і характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів без екстремальних точок на кривих ліквідусу та солідусу між ВТМ- Ag_8SiSe_6 та ВТМ- Ag_8PSe_6 . Утворення γ -необмеженого ряду твердих розчинів (I тип за Розебомом) зумовлюється ізоструктурністю кристалічних ґраток ($PIF-43m$) і близькістю параметрів елементарних комірок високотемпературних модифікацій вихідних тернарних сполук.

Температура поліморфного переходу Ag_8PSe_6 знижується, а НТМ Ag_8SiSe_6 при даних умовах синтезу проявляється лише на складі сіліцієвмісного аргіродіту. Це призводить до стабілізації кубічної фази ($PIF-43m$), що є g-твердим розчином $Ag_{8-x}Si_{1-x}P_xSe_6$ ($x=0-1$) на основі високотемпературних модифікацій обох вихідних сполук, в області складів 5-37 мол. % Ag_8PSe_6 при 300 К і вищій температурі. Область гомогенності на основі НТМ- Ag_8SiSe_6 становить менше 5 мол.%, а на основі НТМ- Ag_8PSe_6 є трохи більшою за 20 мол. %.

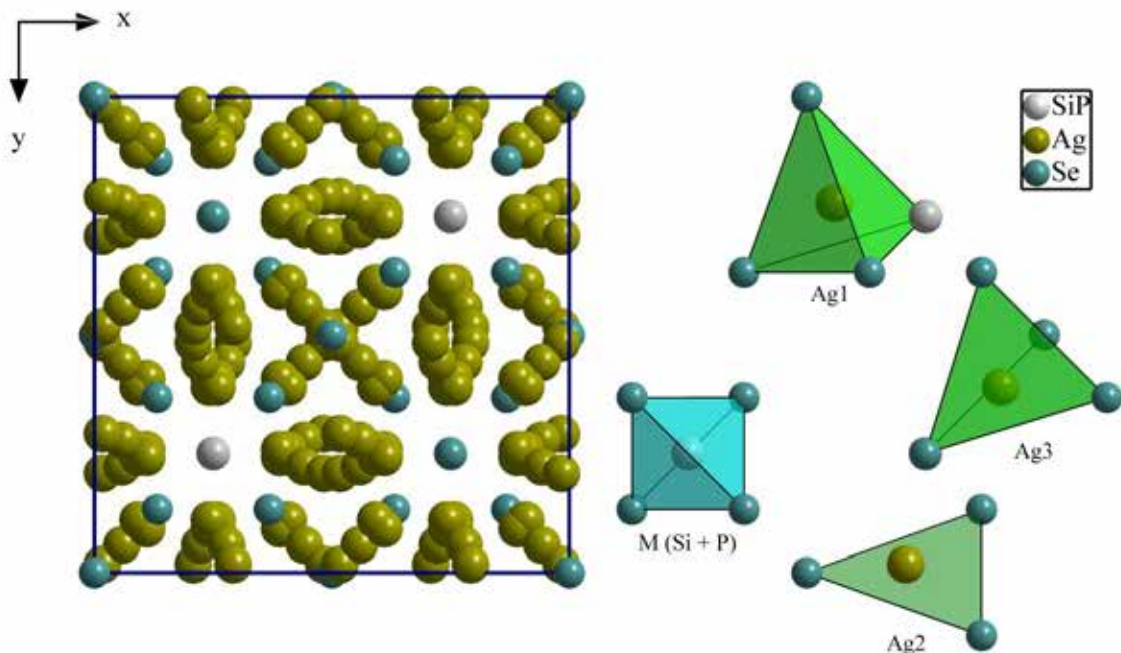


Рис. 7. Елементарна комірка та координаційні многогранники атомів Ag і M (Si + P) у структурі $Ag_{7,7}Si_{0,7}P_{0,3}Se_6$

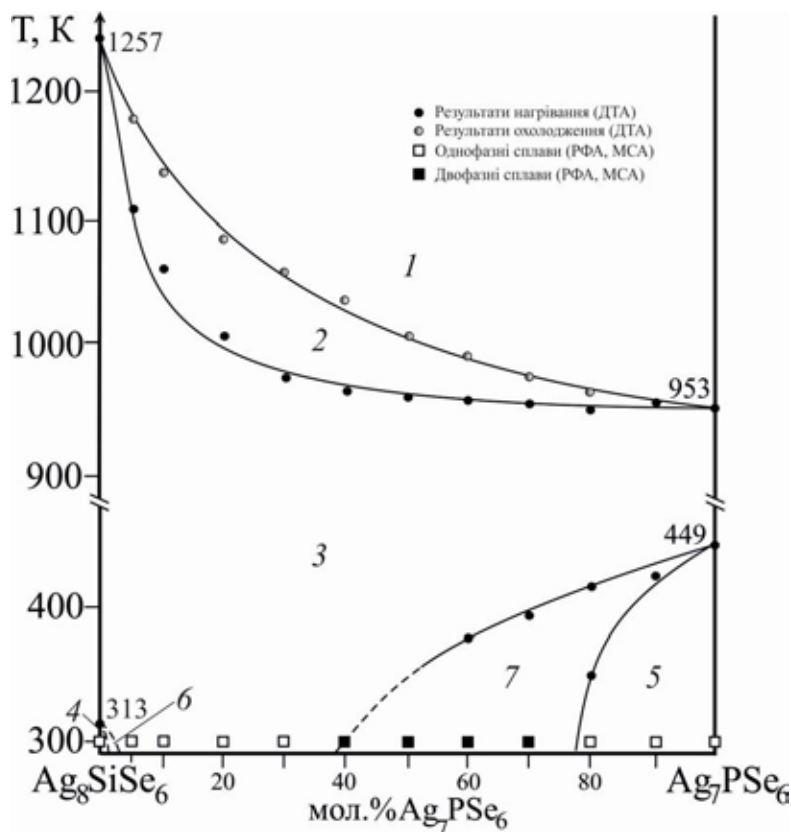


Рис. 8. Діаграма стану системи Ag_8SiSe_6 - Ag_7PSe_6 (1 – L; 2 – L+ γ ; 3 – γ ; 4 – α ; 5 – β ; 6 – $\alpha+\gamma$; 7 – $\beta+\gamma$)

Висновки. Досліджена взаємодія між аргентумовмісними аргіродитними селенідними фазами від кімнатної до їх температур плавлення. Переріз Ag_8SiSe_6 – Ag_7PSe_6 квазібінарний у всьому кон-

центраційному інтервалі. В системі існують обмежені тверді розчини на основі НТ-модифікацій та необмежені тверді розчини кубічної сингонії між ВТ-модифікаціями (ПГ F-43m).

ЛІТЕРАТУРА:

1. Ahluwalia G. K. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te : book. Switzerland: Springer, 2017. 474 p.
2. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Abishev V. T. Ternary Chalcogenides Based on Copper and Silver. Baku : BSU Publisher, 1993. 341 p.
3. Кохан О. П. Взаємодія в системах $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ (B^{IV} – Si, Ge, Sn; X – S, Se) і властивості сполук : дис. ... канд. хім. наук : 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
4. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 (M=Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te). *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1968. Vol. 6. P. 2263-2275.
5. Venkatraman M., Blachnik R., Schlieper A. The phase diagrams of $\text{M}_2\text{X}-\text{SiX}_2$ (M is Cu, Ag; X is S, Se) // *Thermochimica Acta*. 1995. Vol. 249. P. 13-20. Doi:10.1016/0040-6031(95)90666-5
6. Piskach L. V., Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D. Interaction of argyrodite family compounds with the chalcogenides of II-b elements. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 421(1-2). P. 98-104. Doi: 10.1016/j.jallcom.2005.11.056
7. Kuhs W.R., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Materials Research Bulletin*. 1979. Vol. 14(2). P. 241-248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
8. Поторій М.В., Мілян П.М. Закономірності та особливості взаємодії компонентів в системах Me–P–S(Se), де Me – Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi. *Український Хімічний журнал*. 2016. Т. 82(2). С. 71-78.
9. 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). *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1980. Vol. 35 b(10). P. 1268-1271. Doi: <https://doi.org/10.1515/znb-1980-1019>
10. 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 Crystallographica*. 1998. B 54, P. 376-383. Doi:10.1107/S0108768197019654

11. 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. Vol. 179. P. 1058-1060. Doi: 10.1016/j.ssi.2008.01.014
12. Francisco R.H.P., Eckert H. Compound Formation and Local Structure in Ternary Metal-Phosphorus-Selenium Systems // *Journal of Solid State Chemistry*. 112(2). 1994. P. 270-276. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1303>
13. Patsorn Boon-on, Belete Asefa Aragaw, Chun-Yen Lee, Jen-Bin Shic, Ming-Way Lee. Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap. *RSC Advances*. 2018. № 8. P. 39470-39476. <https://doi.org/10.1039/C8RA08734B>
14. Ishii M., Onoda M., Chen Xue-an, Wada H., Shibata K. Vibrational spectra and phase transitions of Cu_8MX_6 (M – Si, Ge; X – S, Se) and Cu_4GeS_4 . *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 136-137(1-2). P. 403-407. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00469-0
15. 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 Transactions*. 2019. Vol. 48. P. 15822-15829. <https://doi.org/10.1039/C9DT03247A>
16. Akselrud L. G., Grin' Yu. N., Zavalij P. Yu. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *Journal of Applied Crystallography*. 2014. Vol. 47(2). P. 803–805. <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>

REFERENCES:

1. Ahluwalia G. K. Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te : book. *Switzerland*: Springer, 2017. 474 p.
2. Babanly M. B., Yusibov Y. A., Abishev V. T. Ternary Chalcogenides Based on Copper and Silver. *Baku : BSU Publisher*, 1993. 341 p. [in Azerbaijan]
3. Kohan, O.P. (1996). Vzaemodiya v sistemah $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn; X} - \text{S, Se}$) i vlastivosti spolk [Interaction in $\text{Ag}_2\text{X}-\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ systems ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn; X} - \text{S, Se}$) and properties of compounds]. Candidate's thesis. Uzhgorod: UNU [in Ukrainian]
4. Gorochov O. Les composes Ag_8MX_6 (M=Si, Ge, Sn et X=S, Se, Te). *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1968. 6. 2263–2275. [in France]
5. Venkatraman M., Blachnik R., Schlieper A. The phase diagrams of $\text{M}_2\text{X}-\text{SiX}_2$ (M is Cu, Ag; X is S, Se) // *Thermochimica Acta*. 1995. 249. 13-20. Doi:10.1016/0040-6031(95)90666-5.
6. Piskach L. V., Parasyuk O. V., Olekseyuk I. D. Interaction of argyrodite family compounds with the chalcogenides of II-b elements. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. 421. 98–104. Doi: 10.1016/j.jallcom.2005.11.056.
7. Kuhs W.R., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – a new family of tetrahedrally close-packed structures. *Materials Research Bulletin*. 1979. 14(2). 241-248. Doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.
8. Potorii M.V., Milian P.M. Zakonomirnosti ta osoblyvosti vzaemodii komponentiv v systemakh $\text{Me}-\text{P}-\text{S}(\text{Se})$, de $\text{Me} - \text{Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi}$. [Regularities and features of the interaction of components in $\text{Me}-\text{P}-\text{S}(\text{Se})$ systems, where Me is Cu, Ag, Zn, Cd, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi]. *Ukrainian Chemical Journal*. 2016. 82(2). 71-78. [in Ukrainian]
9. Blachnik R., Wickel U. Phasenbeziehungen im System $\text{Ag}-\text{As}-\text{S}$ und thermochemisches Verhalten von Ag_7MX_6 -Verbindungen (M = P, As, Sb; X = S, Se). *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1980. 35 b(10). 1268-1271. Doi: <https://doi.org/10.1515/znb-1980-1019>.
10. 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 Crystallographica*. 1998. 54. 376-383. Doi:10.1107/S0108768197019654.
11. 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.
12. R.H.P. Francisco, H. Eckert Compound Formation and Local Structure in Ternary Metal-Phosphorus-Selenium Systems // *Journal of Solid State Chemistry*. 112. 1994(2). 270-276. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1303>.
13. Patsorn Boon-on, Belete Asefa Aragaw, Chun-Yen Lee, Jen-Bin Shic, Ming-Way Lee. Ag_8SnS_6 : a new IR solar absorber material with a near optimal bandgap. *RSC Advances*. 2018. 8. 39470-39476. <https://doi.org/10.1039/C8RA08734B>.
14. Ishii M., Onoda M., Chen Xue-an, Wada H., Shibata K. Vibrational spectra and phase transitions of Cu_8MX_6 (M – Si, Ge; X – S, Se) and Cu_4GeS_4 . *Solid State Ionics*. 2000. 136-137(1-2). 403-407. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00469-0.
15. 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 Transactions*. 2019. 48. 15822-15829. <https://doi.org/10.1039/C9DT03247A>.
16. Akselrud L. G., Grin' Yu. N., Zavalij P. Yu. WinCSD: Software package for crystallographic calculations (Version 4). *Journal of Applied Crystallography*. 2014. 47(2). 803-805. <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>.