

УДК: 546.55+546.86+546.18+546.23+544.016

¹Сабов В.І., н.с.; ¹Поторій М.В., 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.

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ У СИСТЕМІ



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

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 AgSbSe_2 , що належить до напівпровідників типу $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{X}^{\text{VI}}_2$ (A^{I} – лужний метал, Ag, Cu, Tl; B^{V} – As, Sb, Bi; C^{VI} – халькоген) є перспективним термоелектричним матеріалом [4-6]. Для сполук Ag_2Se та Ag_7PSe_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 Ag_2Se 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 Ag_2Se та $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$. Згідно літературних даних, Ag_2Se та $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ плавляться конгруентно при 1170 К та 741 К, відповідно [9-14]. Як для Ag_2Se , так і $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ відомі дві поліморфні модифікації. Низькотемпературна модифікація Ag_2Se

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 Ag_2Se та $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ здійснювали із елементарних компонентів високої чистоти (99.999%) взятих у стехіометричних співвідношеннях. Було використано прямий одноконтинентальний 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 Ag_2Se спостерігалось два ендотермічні ефекти: при $402 \pm 5 \text{ K}$, що відповідає поліморфному перетворенню Ag_2Se та при 1165 K , що свідчило про конгруентний характер плавлення Ag_2Se . 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 – Ag_2Se . 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 Ag_2Se 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, CuK_α 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.

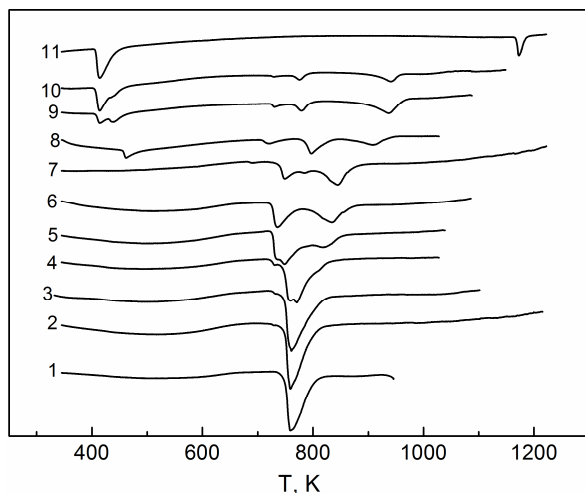


Рис. 1. Криві нагрівання зразків системи $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6\text{-Ag}_2\text{Se}$: 1 - $x=1$; 2 - $x=0.95$; 3 - $x=0.9$; 4 - $x=0.8$; 5 - $x=0.6$; 6 - $x=0.5$; 7 - $x=0.4$; 8 - $x=0.2$; 9 - $x=0.1$; 10 - $x=0.5$; 11 - $x=0$.

Доказом цього є і те, що ендотермічний ефект поліморфного перетворення Ag_2Se 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.

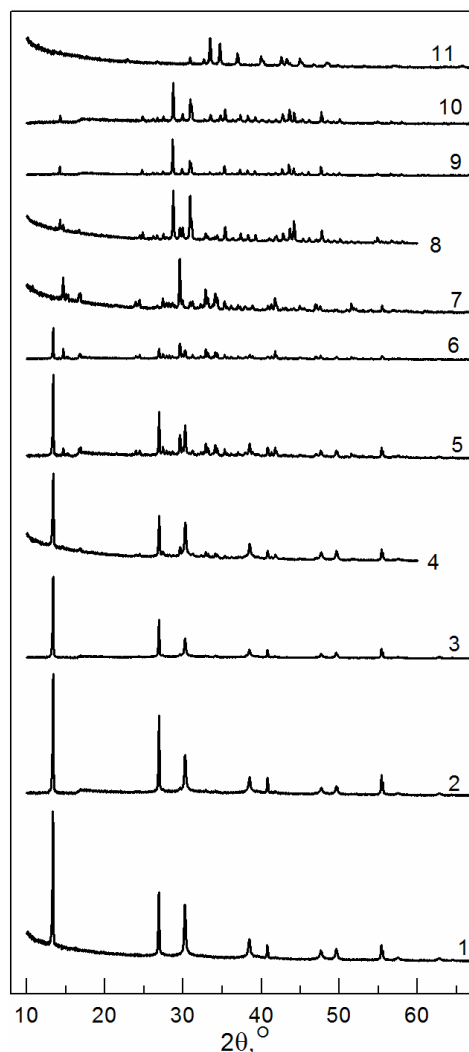


Рис. 2. Експериментальні дифрактограми зразків системи $\text{Ag}_{(2-x)}\text{Sb}_x\text{P}_2\text{Se}_{(1+5x)}$: 1 - $x=1$; 2 - $x=0.95$; 3 - $x=0.9$; 4 - $x=0.8$; 5 - $x=0.6$; 6 - $x=0.5$; 7 - $x=0.4$; 8 - $x=0.2$; 9 - $x=0.1$; 10 - $x=0.5$; 11 - $x=0$.

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 Ag-Sb-P-Se .

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

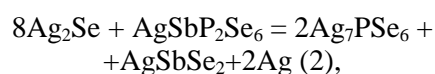
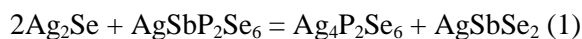
Сполука	ПГ	Параметри комірки, Å			Z	Літ.
		a	b	c		
AgSbSe ₂	Fm3m	5.790	–	–	2	[15]
Ag ₄ P ₂ Se ₆	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	11.597	14.169	6,585	4	[16]
Ag ₇ PSe ₆ (НТМ)	P2 ₁ 3	10.772	–	–	4	[17]
Ag ₇ PSe ₆ (ВТМ)	F43m	10.838	–	–	4	[17]
Ag ₃ PSe ₄	Pmn2 ₁	7.689	6.660	6.379	2	[18]

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

Таблиця 2. Фазовий склад зразків системи Ag_(2-x)Sb_xP_{2x}Se_(1+5x) (0 ≤ x ≤ 1)

x	Фазовий склад				
	Ag ₂ Se	AgSbP ₂ Se ₆	Ag ₄ P ₂ Se ₆	Ag ₇ PSe ₆	AgSbSe ₂
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 Ag₂Se та AgSbP₂Se₆, 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 (Ag₄P₂Se₆, Ag₇P₂Se₆, AgSbSe₂). Це є можливим за умови, що за участі вихідних компонентів відбуваються наступні обмінні реакції:



що відповідають зразкам досліджуваної системи Ag_(2-x)Sb_xP_{2x}Se_(1+5x) з x = 0.33 та x = 0.11.

Для підтвердження цього висновку було додатково синтезовано зразки системи Ag_(2-x)Sb_xP_{2x}Se_(1+5x) 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).

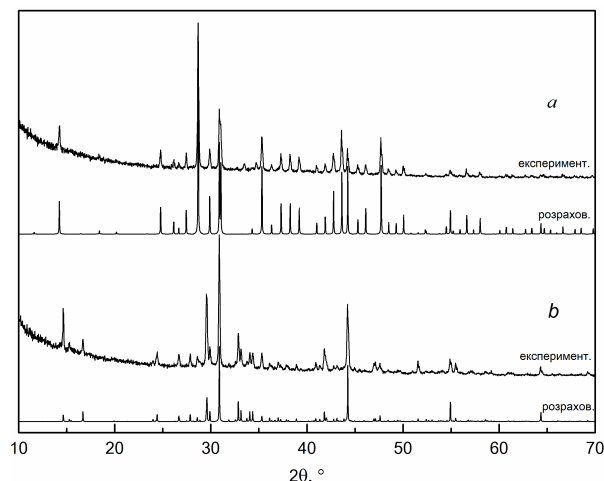
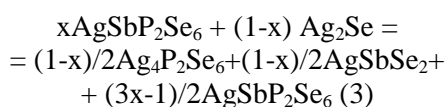


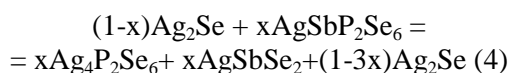
Рис. 3. Дифрактограми: *a* - Ag_{1.67}Sb_{0.33}P_{0.66}Se_{2.65} (експериментальна та розрахована для складу (Ag₄P₂Se₆)_{0.5}(AgSbSe₂)_{0.5}), *b* - Ag_{1.89}Sb_{0.11}P_{0.22}Se_{1.55} (експериментальна та розрахована для складу (Ag₇PSe₆)_{0.4}(AgSbSe₂)_{0.2}(Ag)_{0.4}).

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.

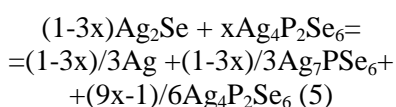
При $0.33 < x < 1$ у системі відбувається взаємодія згідно рівняння (1). Враховуючи, що при таких співвідношеннях вихідних компонентів, Ag_2Se перебуває в недостатці, взаємодія відбувається згідно рівняння:



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



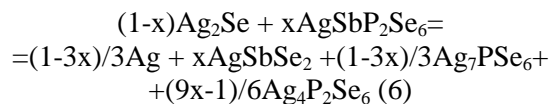
Однак, це не узгоджується з даними фазового аналізу, адже у цьому концентраційному інтервалі відсутня фаза Ag_2Se , натомість на дифрактограмах наявні рефлекси Ag_7PSe_6 . Це означає, що взаємодія продовжується уже поміж новоутвореним $Ag_4P_2Se_6$ та залишками Ag_2Se :



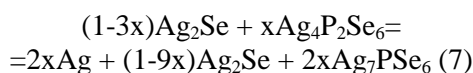
Причиною того, що при фазовому аналізі зразків елементарне срібло не ідентифікувалося, найімовірніше є той факт, що у кутовому діапазоні $10 < 2\theta < 60$, при використанні CuK_α випромінювання у срібла проявляються два рефлекси при 38.2 та 44.59 2θ , які співпадають із рефлексами тернарних фаз, що 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 $0 < x < 0.33$.

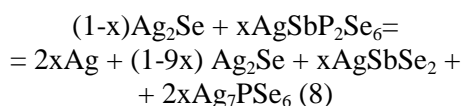
Отже, при $0.11 < x < 0.33$ відбувається реакція у два етапи. Сумарний процес можна представити рівнянням:



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 багатозонних областей (рис. 4).

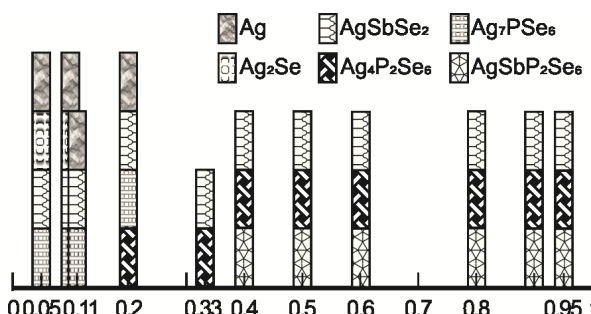


Рис. 4. Залежність «x/фазовий склад» у системі $Ag_{(2-x)}Sb_xP_{2x}Se_{(1+5x)}$ ($0 < x < 1$).

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 Ag , Ag_7PSe_6 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ та AgSbSe_2 ;
 ◇ при $x=0.33$ у рівновазі знаходяться фази $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ та AgSbSe_2 ;
 ◇ при $0.33 < x < 1$ у рівновазі знаходяться фази $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, 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: AMP_2Se_6 with $A=\text{Cu}$, Ag and $M=\text{Bi}$, 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 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 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 AgSbTe_2 - 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 Ag_8GeSe_6 . *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019, 11(2), 2168–2176. Doi: 10.1021/acsami.8b19819.

- 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.
- 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): $\text{M}^I\text{M}^{III}[\text{P}_2\text{Se}_6]$, ($\text{M}^I = \text{Cu}$, Ag ; $\text{M}^{III} = \text{Cr}$, Al , Ga , 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 A_7PSe_6 ($A = \text{Ag}$, Cu) Argyrodite-Type Ionic Conductors. III. Ag_7PSe_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 Ag_3PSe_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 Ag_2Se and $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ is realized in the quaternary system $\text{Ag} - \text{Sb} - \text{P} - \text{Se}$. Pre-synthesized Ag_2Se 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 Ag_2Se compound: at 402 ± 5 K, which corresponds to the polymorphic transformation of Ag_2Se , and at 1165 K, which corresponds to the melting of Ag_2Se . One endothermic effect was observed on the $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ thermogram at 740 ± 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 Ag_2Se . 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 Ag_2Se 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, $\text{Cu K}\alpha$ 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 $\text{Ag} - \text{Sb} - \text{P} - \text{Se}$ system by literature data and for the corresponding phase mixtures, the phase composition was established and the mechanism of interaction during synthesis with Ag_2Se 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 AgSbSe_2 , at $x = 0.33$), two three-phase (Ag , Ag_7PSe_6 and AgSbSe_2 , at $x = 0.11$ and $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$, AgSbSe_2 and $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$, at $0.33 < x < 1$), two four-phase (Ag , Ag_2Se , Ag_7PSe_6 and AgSbSe_2 , at $0 < x < 0.11$ and Ag , Ag_7PSe_6 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{Se}_6$ and 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 α - $Cu_{2-x}S$, α - $Cu_{2-x}Se$, and α - Ag_2Se . *Solid State Ionics*. 1988, 28-30, 1332–1337. Doi: 10.1016/0167-2738(88)90382-7.
14. Pfeiff R., Knier 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.