

УДК 544.[344+228]:546.[56+57+29+18+81]'22

DOI <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-1>**Орися БЕРЕЗНЮК***аспірант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025, e-mail: bereznuk.orysia@vnu.edu.ua***Олександр СМІТЮХ***кандидат хімічних наук, старший лаборант кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025, e-mail: Smitiukh.Oleksandr@vnu.edu.ua***ORCID:** 0000-0003-1632-5849**Людмила ПІСКАЧ***кандидат хімічних наук, професор кафедри хімії та технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025, e-mail: piskach.lyudmyla@vnu.edu.ua***ORCID:** 0000-0003-3117-4006

Бібліографічний опис статті: Березнюк, О., Смітюх, О., Піскач, Л. (2022). Взаємодія по перерізах $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$. Проблеми хімії та сталого розвитку. *Проблеми хімії та сталого розвитку*, 4, 3–16, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-1>

ВЗАЄМОДІЯ ПО ПЕРЕРІЗАХ $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$

Взаємодію по перерізах $\text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6$ у системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ досліджено методами РФА, РСА, МСА та ДТА.

Переріз $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ при 300 К є квазібінарним і характеризується значними твердими розчинами: до 30 мол. % включно на основі НТ-модифікації Cu_7PS_6 та від ~9 до 32 мол. % Cu_8PS_6 – ВТМ обох сполук. Розчинність на основі НТМ Cu_8GeS_6 сягає не більше 5 мол. %. Однак в повному досліджуваному температурному інтервалі переріз не є квазібінарною системою через перитектичний характер плавлення обох вихідних сполук. Спочатку в межах 0-70 мол. % Cu_7PS_6 кристалізуються з розплаву тверді розчини ВТМ- Cu_2S ; далі процес кристалізації продовжується в певному температурному діапазоні реакцією формування однофазної області твердих розчинів $\text{Cu}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ кубічної структури (ПГ $F\bar{4}3m$) ВТМ з обох купрумівмісних аргіродитів. Двофазними при кімнатній температурі є області: 5-9 мол. % Cu_7PS_6 (ПГ $Pna2_1 + ПГ F\bar{4}3m$) та 32-69 мол. % Cu_7PS_6 (ПГ $P2_13 + ПГ F\bar{4}3m$).

Системи $\text{Ag}_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ є квазібінарними перерізами відповідних квазіпотрійних систем $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ і характеризуються повною взаємною розчинністю компонентів як у рідкому стані так і в твердому між високотемпературними кристалічними модифікаціями цих сполук ($\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}(\text{Sn})_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$) – германієвмісна відноситься до I типу за Розебомом, станумовмісна до III типу за Розебомом з мінімумом при ~65 мол. % Ag_7PS_6 . В підсолідусній області при 300 К між однофазними областями знаходяться двофазні області в системі $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ в межах: 25-65 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ $Pna2_1 + ПГ F\bar{4}3m$) та 75-85 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ $P2_13 + ПГ F\bar{4}3m$), в системі $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ в межах: ~25-42 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ $Pna2_1 + ПГ F\bar{4}3m$) та ~65-73 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ $P2_13 + ПГ F\bar{4}3m$).

Утворення твердих розчинів заміщення складів $\text{Cu}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}(\text{Sn})_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ зі зростанням температури розширює значно область високотемпературної кубічної фази (ПГ $F\bar{4}3m$).

Утворення НТМ твердих розчинів на кожному із трьох перерізів значно знижує температуру поліморфного переходу усіх вихідних сполук.

Ключові слова: рентгенофазовий аналіз, диференційно-термічний аналіз, граничний твердий розчин, евтектична точка.

Orysia BEREZNYUK*Graduate Student at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025, e-mail: bereznuk.orysia@vnu.edu.ua*

Oleksandr SMITIUKH

PhD in Chemistry, Head of Laboratory at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025, e-mail: Smitiukh.Oleksandr@vnu.edu.ua
ORCID: 0000-0003-1632-5849

Lyudmyla PISKACH

PhD in Chemistry, Professor at the Department of Chemistry and Technology, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Voli ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025, e-mail: piskach.lyudmyla@vnu.edu.ua
ORCID: 0000-0003-3117-4006

To cite this article: Bereznyuk, O., Smitiukh, O., Piskach, L. (2022). Vzaiemodiia po Pererizakh $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$. [Interaction in cross sections $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$]. *Problems of Chemistry and Sustainable Development*, 4, 3–16, doi: <https://doi.org/10.32782/pcsd-2022-4-1>

INTERACTION IN CROSS SECTIONS $\text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6$

The interaction along the $\text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6$ polythermal sections in the $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ and $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ systems were investigated by X-ray diffraction, microstructural method and differential thermal analysis.

The $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ section is quasi-binary at 300 K and characterized by significant solid solution ranges, up to 30 mol. % Cu_8GeS_6 based on HT modification of Cu_7PS_6 and from 9 to 32 mol. % Cu_7PS_6 between LT of both compounds. Solid solubility based on HT- Cu_8GeS_6 does not exceed ~5 mol. %. However, the section is not a quasi-binary system in the entire studied temperature range due to the peritectic melting of both starting compounds. First and 0-70 mol. % Cu_7PS_6 solid solutions of LT- Cu_2S crystallize from the melt; then the crystallization process continues in a certain temperature range by the reaction of the formation of a single-phase region of solid solutions $\text{Cu}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ of cubic structure (S.G. $F\bar{4}3m$) of LT of both copper-containing argyrodites. Two-phase regions at room temperature are 5-9 mol. % Cu_7PS_6 (S.G. $\text{Pna}2_1 + \text{S.G. } F\bar{4}3m$) and 32-69 mol. % Cu_7PS_6 (S.G. $\text{P}2_13 + \text{S.G. } F\bar{4}3m$).

The $\text{Ag}_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ systems are quasi-binary sections of the corresponding quasi-ternary systems $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ and are characterized by the complete mutual solubility of the components both in the liquid and in the solid state between the high-temperature modifications of these compounds ($\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}(\text{Sn})_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$). Germanium-containing system is Type I of Rosebohm classification, while tin-containing system is Type III of Rosebohm classification with a minimum at 65 mol. % Ag_7PS_6 . In the subsolidus region at 300 K, single-phase regions are separated by two-phase regions of 25-65 mol. % Ag_7PS_6 (S.G. $\text{Pna}2_1 + \text{S.G. } F\bar{4}3m$) and 75-85 mol. % Ag_7PS_6 (S.G. $\text{P}2_13 + \text{S.G. } F\bar{4}3m$) in the $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ system, and ~25-42 mol. % Ag_7PS_6 (S.G. $\text{Pna}2_1 + \text{S.G. } F\bar{4}3m$) and ~65-73 mol. % Ag_7PS_6 (S.G. $\text{P}2_13 + \text{S.G. } F\bar{4}3m$) in the $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ system.

The formation of substitution solid solutions of $\text{Cu}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ and $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}(\text{Sn})_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ compositions with increasing temperature expands the area of the high-temperature cubic phase (S.G. $F\bar{4}3m$).

The formation of HM solid solutions at each of the three sections significantly lowers the temperature of the polymorphous transitions of all starting compounds.

Key words: X-ray phase analysis, differential thermal analysis, boundary solid solution, eutectic point.

1. Вступ

Сполуки складу $\text{A}^1_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$ та A^1_7PX_6 ($\text{A}^1 - \text{Cu}, \text{Ag}, \text{B}^{\text{IV}} - \text{Ge}, \text{Sn}$), що належать до сімейства аргіродитів мають загальну рису – фазові переходи від низькотемпературних модифікацій (НТМ) впорядкованих до високотемпературних модифікацій (ВТМ) невпорядкованих структур. НТМ цих халькогенідів кристалізуються в різних структурних типах, а ВТМ – кубічній структурі, ПГ $F\bar{4}3m$ [1]. Із таких ізоструктурних тернарних сполук можуть утворюватися більш складні системи, які представляють певний інтерес, а саме – отримання широких областей твердих розчинів, властивості яких закономірно змінюються зі зміною співвідношення вихідних компонентів. Це є один із

шляхів керування властивостями матеріалів. Ці потрібні купрумо- та аргентумовмісні халькогеніди останніми десятиліттями активно досліджуються, оскільки є цінними напівпровідниковими матеріалами з нелінійно-оптичними, фотоелектричними, термоелектричними та іншими властивостями [1-5]. Деякі з цих сполук є твердими суперіонними провідниками, які знайшли використання в іонселективних електродах, твердих електролітах тощо [6, 7].

У системах $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ та $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ по перерізах $\text{Cu}(\text{Ag})_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6 - \text{Cu}(\text{Ag})_7\text{PS}_6$ між сполуками аргіродитного типу можливе утворення твердих розчинів, що і стало причиною дослідження для визначення концентраційних меж їх існування. Характер

утворення та кристалічна структура вихідних тернарних сполук, які утворюються в цих системах, досліджені.

Для Cu_8GeS_6 встановлений перитектичний тип плавлення при 1253 К [8, 9], 1243 К [10] та фазовий перехід при 328 К [8-10].

Аргентумовмісні сульфідно-германат і станат плавляться з відкритим максимумом: Ag_8GeS_6 при 1223 К [11], 1218 К [12]; Ag_8SnS_6 – 1125 К [13], 1121 К [14] з поліморфними переходами при 488 К [11], 496 К [12] (Ag_8GeS_6) та 444 К [13], 455 К [14] (Ag_8SnS_6).

Фосфоровмісні сполуки Cu_7PS_6 та Ag_7PS_6 згідно даних [15, 16] плавляться конгруентно при 1327 К та 1092 К відповідно. В роботі [17] стверджується, що характер утворення сполуки Cu_7PS_6 інконгруентний при 1300 К. Температури поліморфних переходів знаходяться при 515 К для Cu_7PS_6 та 573 К для Ag_7PS_6 згідно літературних даних [15, 16]. Основні кристалографічні характеристики тернарних сполук приведено в табл. 1.

Оскільки останні результати, отримані нами з використанням рентгенофазового аналізу по перерізах $Ag_8Ge(Sn)S_6 - Ag_7PS_6$ під час дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах $Ag_2S - Ge(Sn)S_2 - P_2S_5$, дещо відрізнялися від попередніх, наведених у [26, 27], ще раз детально було досліджено ці політермічні перерізи, а також переріз $Cu_8GeS_6 - Cu_7PS_6$.

Відомо значну кількість досліджень рівноваг між однотипними катіонно- чи аніоннозаміщеними халькогенідними аргіродитами – фосфоровмісними: $Ag_7PS_6 - Cu_7PS_6$ [28], германіє- чи станумовмісними: $Cu_8GeS_6 - Cu_8GeSe_6$ [29, 30],

$Cu_8GeS_6 - Ag_8GeS_6$ [31], $Cu_8GeSe_6 - Ag_8GeSe_6$ [32], $Ag_8GeS_6 - Ag_8GeSe_6$ [33], $Ag_8GeS_6 - Ag_8SnS_6$ [34], $Ag_8SnS_6 - Ag_8SnSe_6$ [35], $Ag_8GeSe_6 - Ag_8SnSe_6$ [36], $Cu_8GeS_6 - Cu_8GeTe_6$ [37], $Ag_8SiTe_6 - Ag_8GeTe_6$ [38], $Ag_8SiS(Se)_6 - Ag_8SiTe_6$ [39]. В усіх випадках між ВТ-кубічними модифікаціями вихідних сполук утворюються неперервні ряди твердих розчинів, якщо НТ модифікації ізоструктурні, то між ними також є необмежена розчинність; в інших випадках утворення твердих розчинів НТМ призводить до сильного пониження температури поліморфного переходу вихідних сполук. При взаємодії аргентумовмісних аргіродитів із бінарними халькогенідами Цинку та Кадмію [40] спостерігається значна максимальна розчинність при температурах нонваріантних процесів (від 24 до 96 мол. % $Zn(Cd, Hg)X$), яка суттєво зменшується зі зниженням температури (від 5 до 15 мол. % $Zn(Cd, Hg)X$ при кімнатній температурі). Евтектична взаємодія типова для цинковмісних систем, а серед кадмієвмісних систем зустрічається як перитектичний ($Ag_8Si(Ge)S_6 - CdS$, $Ag_8SiSe_6 - CdSe$), так і евтектичний ($Ag_8SnS_6 - CdS$, $Ag_8Ge(Sn)Se_6 - CdSe$) тип взаємодії. Температури переходів НТМ↔ВТМ аргіродитних сполук зростають чи знижуються незначно (зміна становить не більше 66 град).

2. Експериментальна частина

Для вивчення природи фізико-хімічної взаємодії по перерізах $Cu_8GeS_6 - Cu_7PS_6$ та $Ag_8Ge(Sn)S_6 - Ag_7PS_6$ синтезовано потрібні сполуки відповідних складів та по 9 сплавів між ними через 10 мол. %. Зразки отримували із простих речовин високого ступеня чистоти:

Таблиця 1

Кристалографічні характеристики сполук $Cu(Ag)_7PS_6$, $Cu(Ag)_8Ge(Sn)S_6$

Сполука	ВТМ- Cu_7PS_6	НТМ- Cu_7PS_6	НТМ- Ag_7PS_6	ВТМ- Ag_7PS_6	НТМ- Cu_8GeS_6
ПГ	$F\bar{4}3m$	$P2_13$	$P2_13$	$F\bar{4}3m$	$Pmn2_1$
Параметри гратки, нм	<i>a</i>	0,9713	0,96709	1,036	1,0485
	<i>b</i>	0,69661
	<i>c</i>	0,98699
Література	[18]	[18]	[19]	[20]	[21]
Сполука	НТМ- Cu_8GeS_6	ВТМ- Ag_8GeS_6	ВТМ- Ag_8GeS_6	НТМ- Ag_8SnS_6	ВТМ- Ag_8SnS_6
ПГ	$Pna2_1$	$F\bar{4}3m$	$F\bar{4}3m$	$Pna2_1$	$F\bar{4}3m$
Параметри гратки, нм	<i>a</i>	1,5149	0,99567	1,070	1,5298
	<i>b</i>	0,7476	0,7548
	<i>c</i>	1,0589	1,0699
Література	[22]	[23]	[24]	[25]	[24]

міді (99,99 мас. %); срібла (99,99 мас. %); германію (ГМО-1); олова (99,999 мас. %); фосфору червоного (99,998 мас. %) та сірки (99,997 мас. %) у вакуумованих до 10^{-2} Па кварцових ампулах. Сірка при температурах плавлення сполук має високий тиск насиченої пари, тому синтез сплавів проводився шляхом ступінчастого нагрівання одноступеневим високотемпературним методом в електричній муфельній печі МП-60 із програмованим мікропроцесорним керуванням регулятором температури ПР-04 протягом 200 год із зупинками від 670 К через кожні 100 град. Максимальна температура складала 1100-1200 К. Після 6 год витримки, температуру поступово знижували (~ 10 К/год) до 500 К. При цій температурі проводився відпал зразків протягом 500 год, далі сплави охолоджували в режимі виключеної печі до кімнатної температури.

Усі підготовлені зразки були проаналізовані з використанням ряду фізико-хімічних методів аналізу: рентгенофазового (РФА) та рентгеноструктурного (РСА) на дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK_α -випромінювання), мікроструктурного (МСА) на металографічному мікроскопі

Leica VMHT Auto ($\times 3811$), диференційно-термічного (ДТА) на дериватографі системи Паулік-Паулік-Ердеї (Pt/Pt-Rh термопари).

3. Результати та їх обговорення

Детально вивчено вихідні склади Cu_8GeS_6 , Ag_8GeS_6 , Ag_8SnS_6 , Cu_7PS_6 та Ag_7PS_6 . Сполука Cu_8GeS_6 плавиться інконгруентно при 1257 К, а всі інші: Cu_7PS_6 , Ag_8GeS_6 , Ag_8SnS_6 та Ag_7PS_6 конгруентно при 1327, 1223, 1123 і 1090 К з поліморфними переходами, що відбуваються при 333, 519, 493, 450, 545 К відповідно. Результати близькі до вищевказаних літературних даних.

Результати РФА сплавів перерізу $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ (рис. 1) показали, що дифракційні відбиття в межах 70-100 мол. % Cu_7PS_6 якісно аналогічні дифрактограмі НТМ вихідного купрум (I) фосфатосульфіду (ПГ $P2_13$), в межах складів 10-30 мол. % Cu_7PS_6 – кристалізується ВТМ обох сполук (ПГ $F\bar{4}3m$) і лише сплав складу купрум (I) германатосульфіду демонструє НТМ Cu_8GeS_6 (ПГ $Pmn2_1$). Із зміною складів проходить незначне зміщення ліній відбиття в межах твердих розчинів. Двофазними є сплави складів 40-60 мол. % Cu_7PS_6 та імовірно в межах $\sim 5-9$ мол. %.

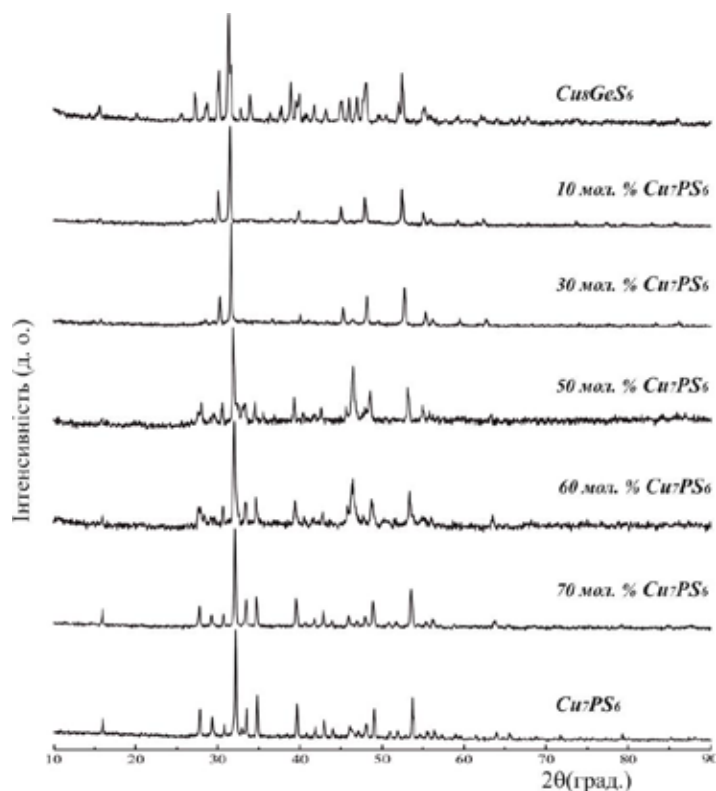


Рис. 1. Дифрактограми типових зразків перерізу $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$

Зміна параметрів елементарних комірок зразків перерізу $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ представлені на рис. 2 (а – НТМ Cu_8GeS_6 , ПГ $Pna2_1$; б – НТМ Cu_7PS_6 , ПГ $P2_13$; в – ВТМ $\text{Cu}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, ПГ $F\bar{4}3m$).

Згідно з даними ДТА переріз $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$ (рис. 3) при 300 К є квазібінарним і характеризується значними твердими розчинами: до 30 мол. % включно на основі НТ-модифікації Cu_7PS_6 та від ~9 до 32 мол. % $\text{Cu}_7\text{PS}_6 - \text{ВТМ}$ обох сполук. Розчинність на основі НТМ Cu_8GeS_6 сягає не більше 5 мол. %. Однак в повному досліджуваному температурному інтервалі переріз не є квазібінарною системою через перитектичний характер плавлення Cu_8GeS_6 , що призводить до кристалізації твердого розчину на основі ВТМ- Cu_7S в інтервалі 0–~70 мол.% Cu_7PS_6 ; далі процес кристалізації в цьому концентраційному діапазоні продовжується утворенням трифазної області. В області складів більше 70 мол.% Cu_7PS_6 з розплаву первинно кристалізуються тверді розчини кубічної структури (ПГ $F\bar{4}3m$) ВТМ з обох купрумівмісних аргіродитів, які можна представити формулою $\text{Cu}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$.

Утворення НТМ твердих розчинів знижує температуру поліморфного переходу Cu_7PS_6 від 519 К до 329 К для сплаву складу 70 мол. % Cu_7PS_6 , а при ще нижчому складі Cu_7PS_6 цей перехід при температурі вище кімнатної взагалі не спостерігається. Поліморфний перехід Cu_8GeS_6 (333 К) уже не спостерігається навіть при 10 мол. % Cu_7PS_6 . Результати показують, що утворення твердих розчинів заміщення зі зростанням температури розширює область ВТ-кубічної фази, яка існує в межах ~10-32 мол. % Cu_7PS_6 при кімнатній температурі.

Результати РФА сплавів квазібінарної системи $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ (рис. 4) співпадають з даними мікроструктурного аналізу та підтверджують утворення областей твердих розчинів на основі вихідних компонентів, що в основному узгоджується з попередніми даними [27]. Проведені дослідження показали, що на дифрактограмах твердих розчинів на основі НТМ- Ag_8GeS_6 присутні рефлекси, характерні для ромбічної структури (зразки складів 80-100 мол. % Ag_8GeS_6 ; ПГ $Pna2_1$). У твердих розчинах на основі Ag_7PS_6 присутні рефлекси, характерні для кубічної структури (зразки скла-

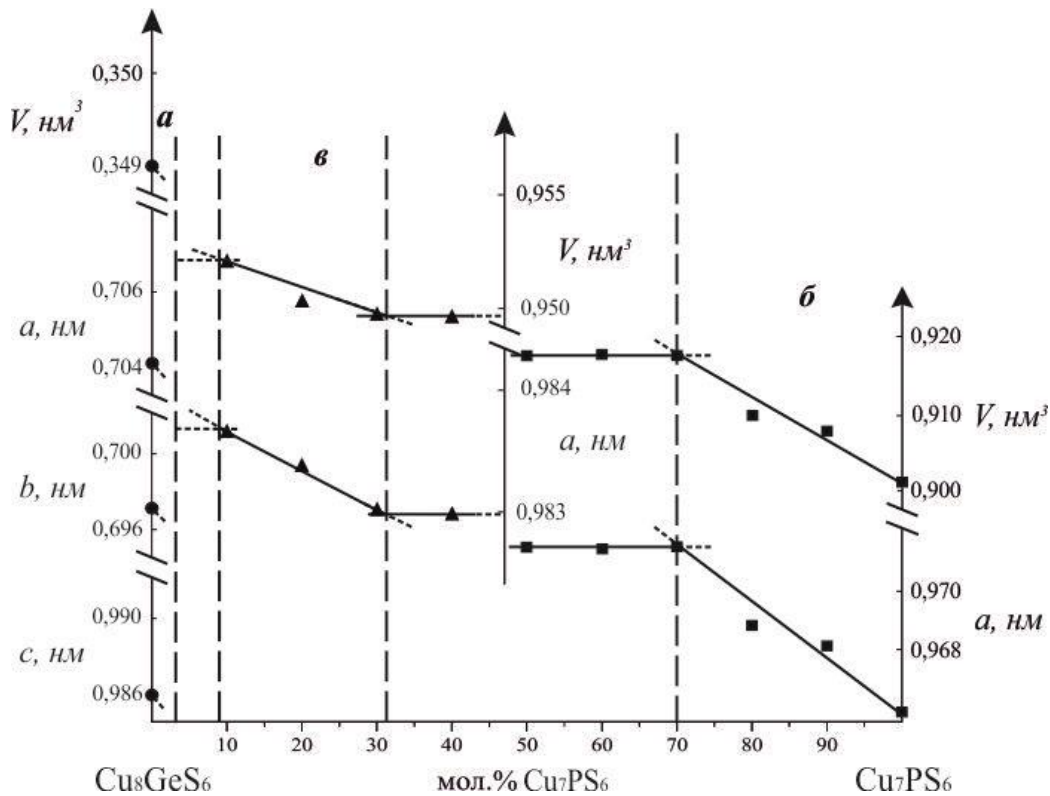


Рис. 2. Зміна параметрів елементарних комірок зразків перерізу $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$

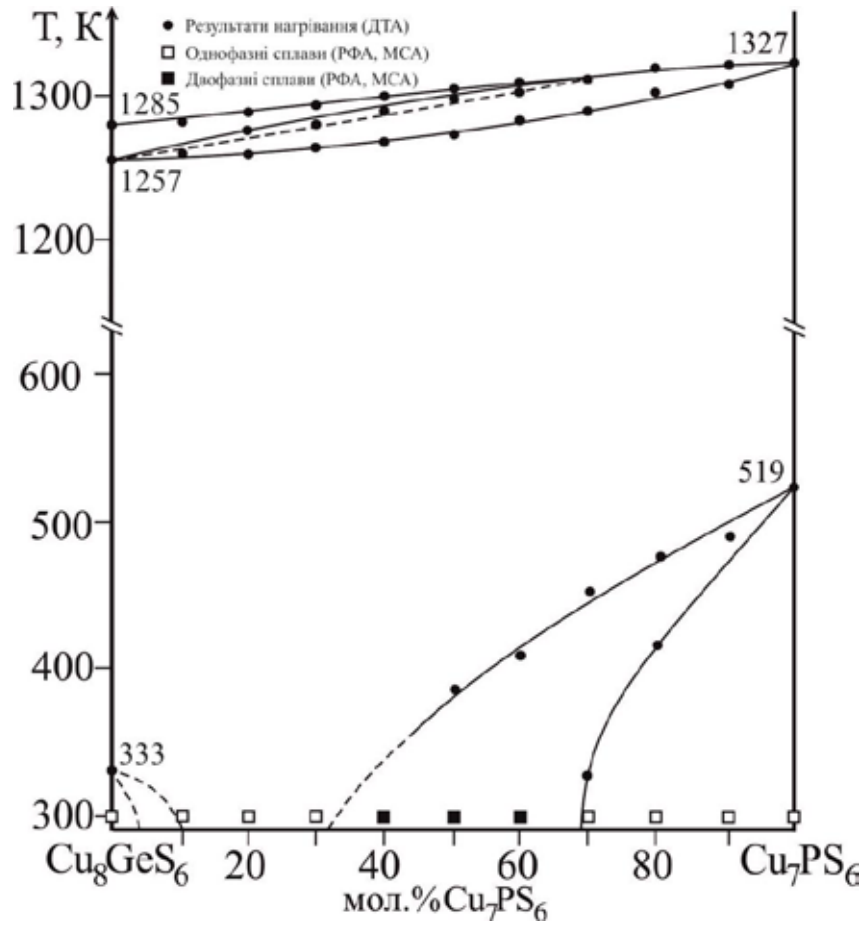


Рис. 3. Діаграма стану перерізу $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$

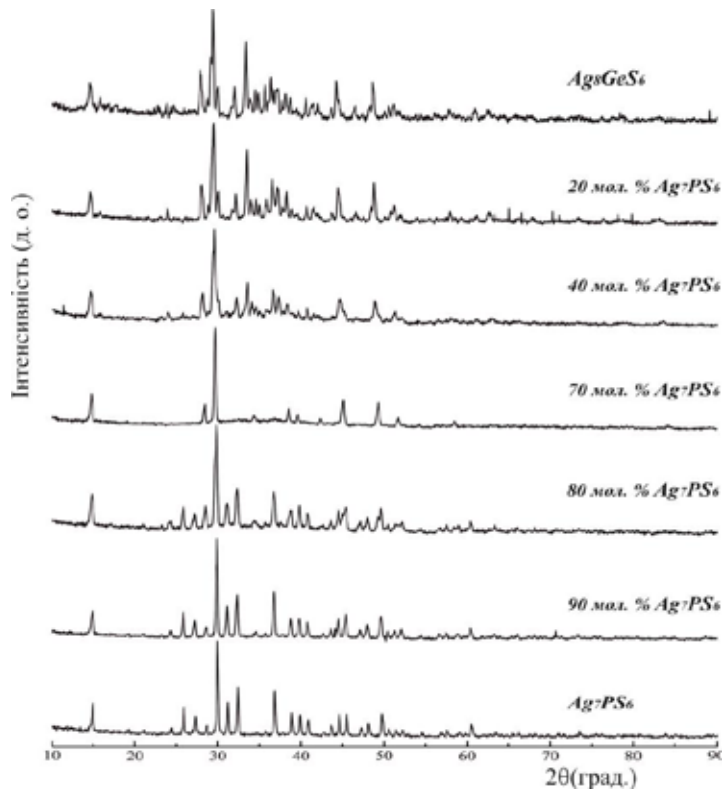


Рис. 4. Дифрактограми типових зразків перерізу $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$

дів 90, 100 мол. % Ag_7PS_6 ; ПГ $P2_13$), лише один сплав складу 70 мол. % Ag_7PS_6 найбільш близький до однофазового кубічної структури ВТМ аргіродитів (ПГ $F\bar{4}3m$).

Дифрактограми проміжних сплавів є двофазними та складаються із наборів відбить цих трьох однофазних областей: 25-65 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ $Pna2_1$ + ПГ $F\bar{4}3m$) та 75-85 мол. % Ag_7PS_6 (ПГ $P2_13$ + ПГ $F\bar{4}3m$). Залежність періодів кристалічних ґраток зразків системи наведено на рис. 5 (а – НТМ Ag_8GeS_6 , ПГ $Pna2_1$; б – НТМ Ag_7PS_6 , ПГ $P2_13$; в – ВТМ $Ag_{8-x}Ge_{1-x}P_xS_6$, ПГ $F\bar{4}3m$). Утворення твердих розчинів на основі НТМ вихідних сульфідів різко знижує температуру поліморфного перетворення обох сполук. Поліморфне перетворення Ag_8GeS_6 знижується від 493 до 382 К в діапазоні концентрацій 0-20 мол. % Ag_7PS_6 , а далі зміщується в область нижче 300 К. Поліморфне перетворення сполуки Ag_7PS_6 знижується від 545 до 450 К для 80 мол. % Ag_7PS_6 . ВТМ кубічна фаза є термічно стабільною від кривої солідусу у всьому концентраційному інтервалі до кімнатної температури в межах 65-75 мол. % Ag_7PS_6 .

Результати ДТА вказують на те, що система $Ag_8GeS_6 - Ag_7PS_6$ (рис. 6) є квазібінарним перерізом квазіпотрійної системи $Ag_2S - GeS_2 - P_2S_5$ і характеризується повною взаємною розчинністю компонентів між ВТ кристалічними модифікаціями цих сполук ($Ag_{8-x}Ge_{1-x}P_xS_6$). На кривих ліквідусу та солідусу немає точок екстремуму (I тип за Розебомом). Як видно з цієї діаграми стану при 500 К двофазною є лише область в невеликому концентраційному інтервалі від 90 мол. % до ~95 мол. % Ag_7PS_6 між твердими розчинами ВТ модифікації $Ag_{8-x}Ge_{1-x}P_xS_6$ (ПГ $F\bar{4}3m$) та НТ модифікації Ag_7PS_6 (ПГ $P2_13$), а не між НТ модифікаціями вихідних сполук, як було вказано в роботі [27].

Система $Ag_8SnS_6 - Ag_7PS_6$ по характеру взаємодії подібна до попередніх. Дані РФА повільно охолоджених після відпалу сплавів (рис. 7) показують, що дифракційні картини зразків твердих розчинів є якісно подібними до НТ-модифікацій цих вихідних сполук в межах майже до 70 мол. % Ag_8SnS_6 та Ag_7PS_6 .

В твердих розчинах на основі Ag_8SnS_6 присутні рефлекси, характерні для ромбічної структури, ПГ $Pna2_1$, а на основі Ag_7PS_6 –

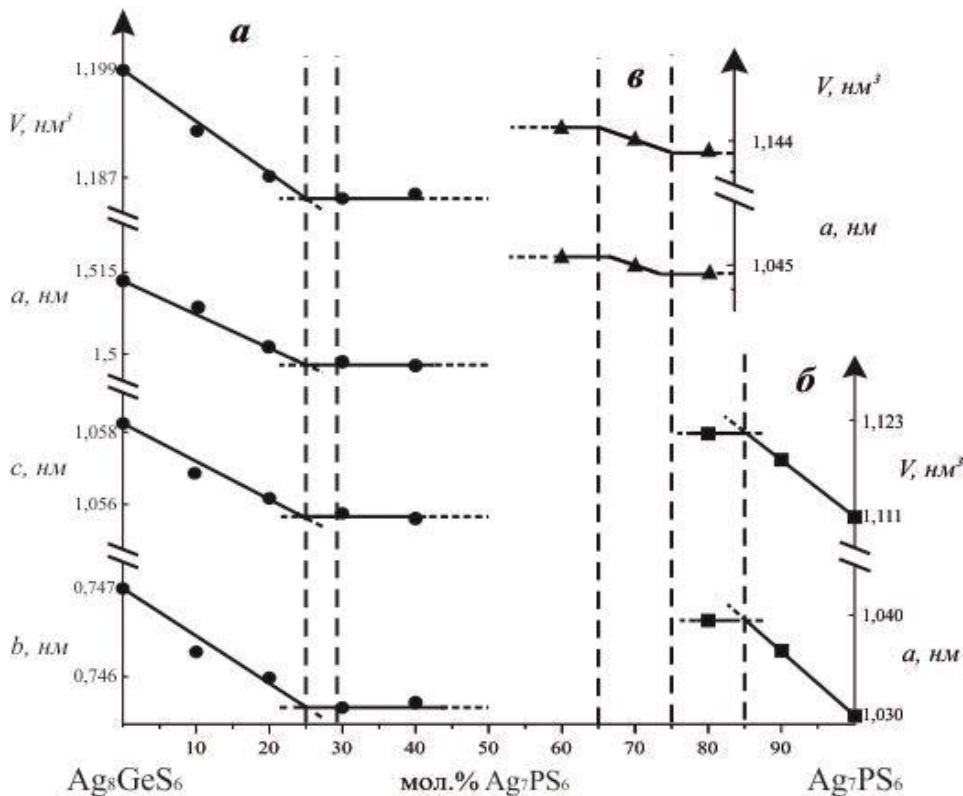
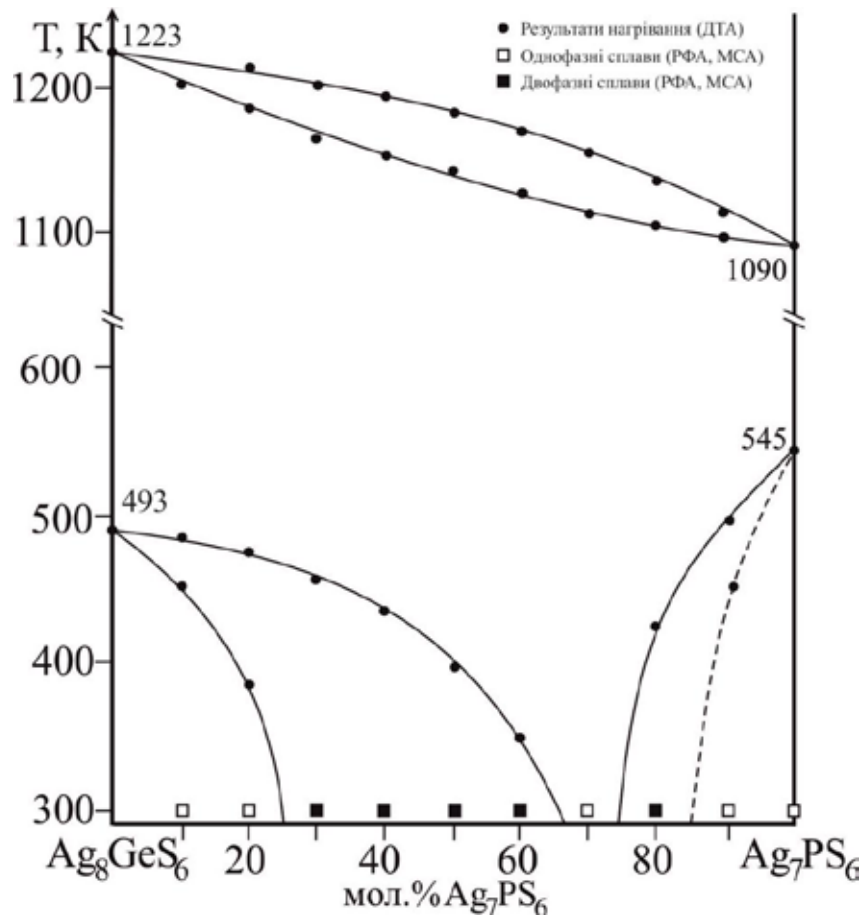


Рис. 5. Зміна параметрів елементарних комірок зразків перерізу $Ag_8GeS_6 - Ag_7PS_6$


 Рис. 6. Діаграма стану системи $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$

кубічної структури, ПГ $P2_13$. Зразки складів 50 та 60 мол. % Ag_7PS_6 кристалізуються в кубічній структурі ВТМ цих аргіродитів (ПГ $F\bar{4}3m$).

Рентгенограми проміжних сплавів є двофазними та складаються з набору ліній відбиття трьох цих фаз (30, 40 мол. % Ag_7PS_6 , ПГ $Pna2_1 +$ ПГ $F\bar{4}3m$) та 70 мол. % Ag_7PS_6 , ПГ $P2_13 +$ ПГ $F\bar{4}3m$), що узгоджується з даними [26].

Зміщення дифракційних ліній у бік малих кутів добре спостерігається при заміні $\text{P} + \text{Ag} \rightarrow 2\text{Sn}$. Це пов'язано з тим що іонний радіус Стануму ($r(\text{Sn}^{4+}) = 0,067$ нм) значно більший порівняно з іонним радіусом Фосфору ($r(\text{P}^{5+}) = 0,035$ нм). Як видно, параметри ґраток в межах твердих розчинів лінійно зменшуються зі збільшенням вмісту Фосфору (рис. 8) (a – НТМ Ag_8SnS_6 , ПГ $Pna2_1$; b – НТМ Ag_7PS_6 , ПГ $P2_13$; c – ВТМ $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, ПГ $F\bar{4}3m$).

Квазіподвійна система $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ згідно результатів ДТА (рис. 9) характеризується утворенням неперервного ряду твердих

розчинів ($\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$) між ВТ-модифікаціями вихідних сполук (ПГ $F\bar{4}3m$). Криві ліквідусу та солідусу мають мінімум при ~ 65 мол. % Ag_7PS_6 (III тип за Розебомом). В підсолідусній області нижче температур фазових перетворень обох вихідних сульфідів між однофазними областями знаходяться двофазні області в межах ~ 25 -42 мол. % та ~ 65 -73 мол. % Ag_7PS_6 .

Як і в аналогічній системі з Германієм, ця діаграма відрізняється від представленої в роботі [26]. При обраній температурі відпалу (500 К) на ізотермічному перерізі квазіпотрійної системи $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$, двофазною між аргіродитами має бути лише область 82-90 мол. % Ag_7PS_6 , де в рівновазі знаходяться тверді розчини ВТ модифікації $\text{Ag}_{8-x}\text{Sn}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, (ПГ $F\bar{4}3m$) та НТ модифікації Ag_7PS_6 , (ПГ $P2_13$). При охолодженні до кімнатної температури НТ модифікації вихідних сполук утворюються двофазні області, що не є більшими 18 мол. % (рис. 9).

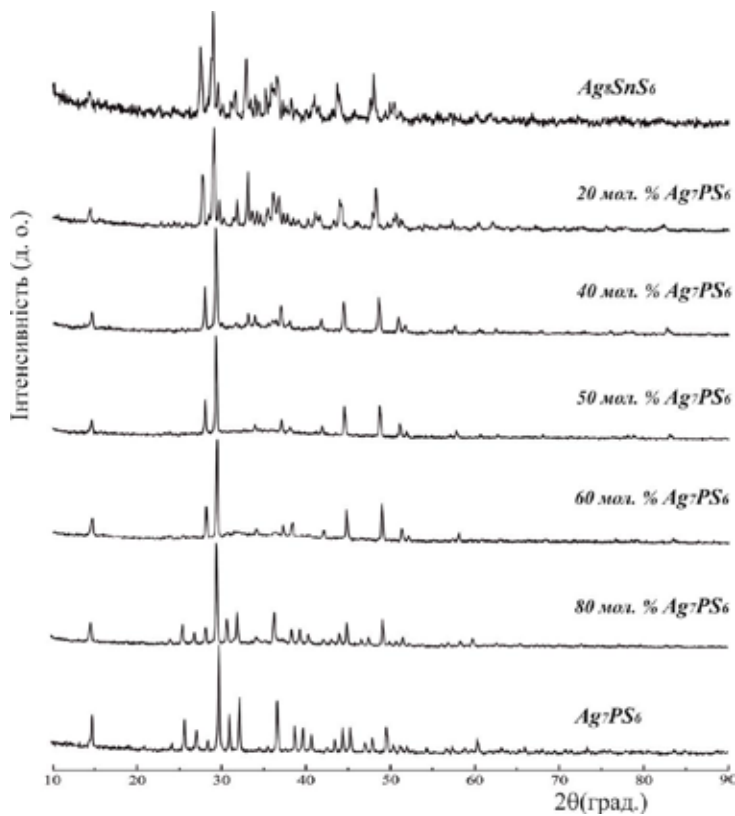


Рис. 7. Дифрактограми типових зразків системи $Ag_8SnS_6 - Ag_7PS_6$

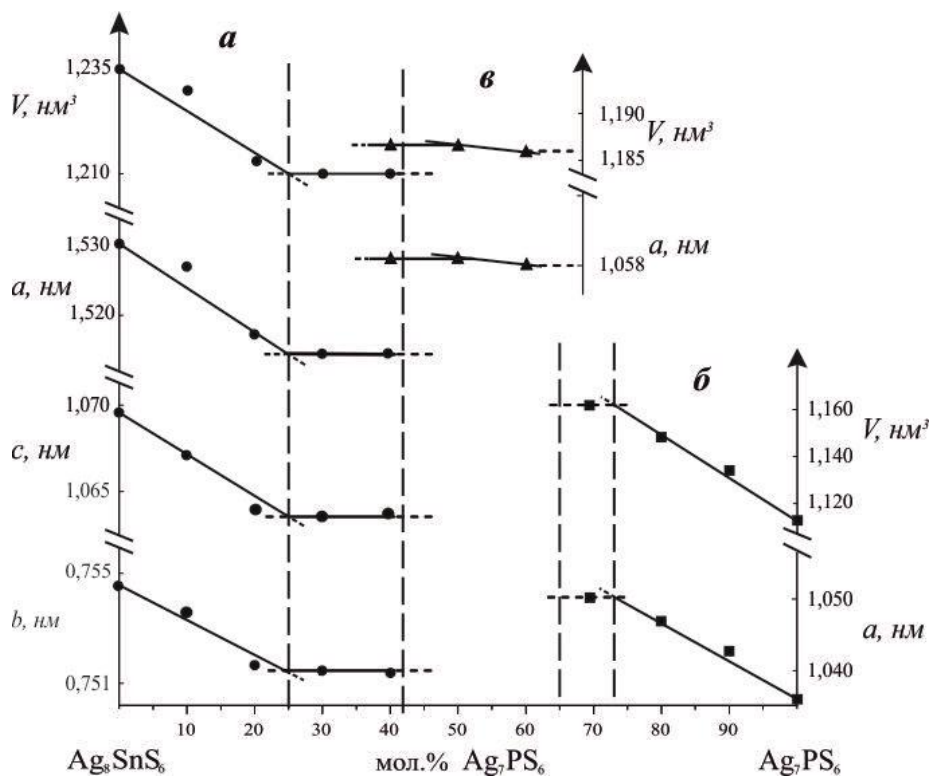
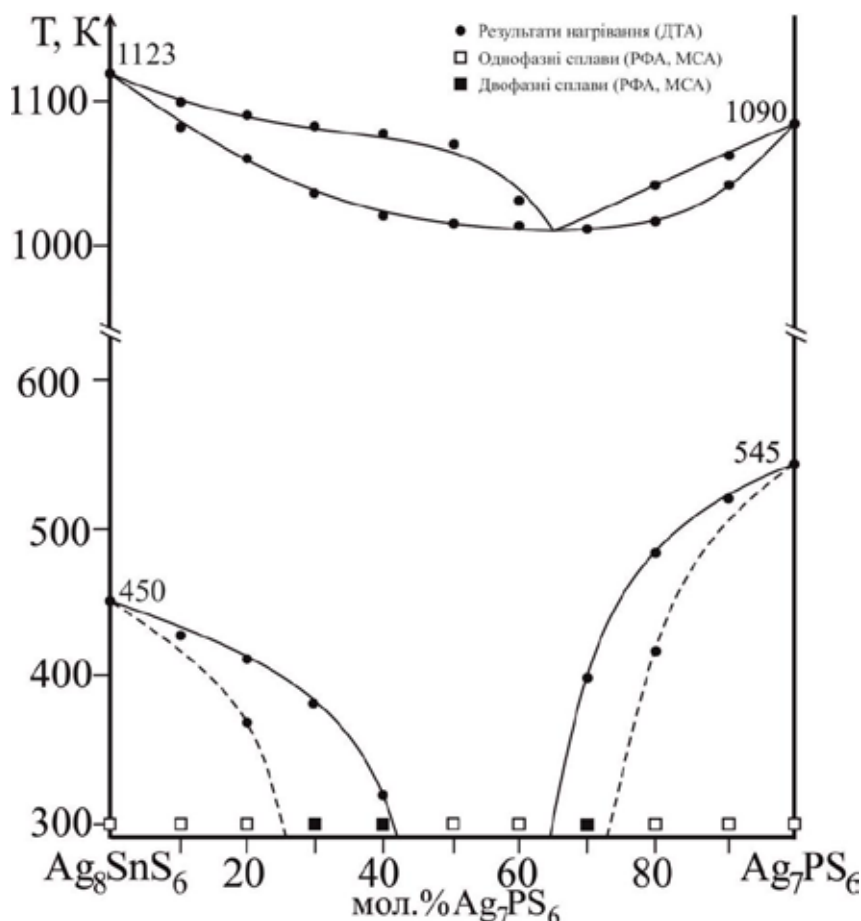


Рис. 8. Зміна параметрів елементарних комірок зразків системи $Ag_8SnS_6 - Ag_7PS_6$

Рис. 9. Діаграма стану системи $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$

4. Висновки

Отже, згідно даних РФА, РСА, ДТА (твердофазні перетворення фіксуються слабо) та вивченням мікроструктури встановлено, що між сполуками перерізів $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_7\text{PS}_6$, $\text{Ag}_8\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_6 - \text{Ag}_7\text{PS}_6$ вище кімнатної температури стійкими є НТМ усіх аргіродитів до температур їх фазових перетворень в певних концентраційних та температурних

інтервалах. Встановлена необмежена розчинність між їх ВТ-модифікаціями складів $\text{Cu}_{8-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$ та $\text{Ag}_{8-x}\text{Ge}(\text{Sn})_{1-x}\text{P}_x\text{S}_6$, які існують у значному температурному та концентраційному інтервалах. Твердофазний розпад між однофазними областями на кожному із трьох перерізів носить евтектоїдний характер і не фіксується, так як знаходиться нижче кімнатної температури.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Materials Today*. 2021. Vol. 48. P. 198-213. doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007
2. Semkiv I.V., Ilchuk H., Pawlowski M., Kusnezv V. Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electronics Review*. 2017. Vol. 25. № 1. P. 37-40. doi: 10.1016/j.opelre.2017.04.002
3. Yijing F., Wang G., Wang R., Zhang B., Shen X., Jiang P., Zhang X., Gu H., Lu X., Zhou X. Enhanced thermoelectric properties of p-type argyrodites Cu_8GeS_6 through Cu vacancy. *Journals of Alloys and Compounds*. 2020. № 822. P. 2168-2176. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153665
4. Shen X., Xia Y., Yang C. C., Zhang Z., Li S., Tung Y. H., Benton A., Zhang X., Lu X., Wang G., He J., Zhou X. High Thermoelectric Performance in Sulfide-Type Argyrodites Compound $\text{Ag}_8\text{Sn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ Enabled by Ultralow Lattice Thermal Conductivity and Extended Cubic Phase Regime. *Advanced Functional Materials*. 2020. Vol. 30. № 21. doi: 10.1002/adfm.202000526

5. Yang C., Luo Y., Xia Y., Fang T., Du Z., Li X., Cui J. Improved Thermoelectric Performance of p-Type Argyrodite Cu_8GeSe_6 via the Simultaneous Engineering of the Electronic and Phonon Transports. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022. Vol. 14. № 14. P. 16330-16337. doi: 10.1021/acsami.2c02625
6. Chen H.M., Maohua C., Adams S. Stability and ionic mobility in argyrodite-related lithium-ion solid electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics journal*. 2015. Vol. 17. P. 16494-16506. doi: 10.1039/C5CP01841B
7. Lin Y., Fang S., Su D., Brinkman K.S., Chen F. Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic-electronic conductors. *Nature Communications*. 2015. Vol. 6. P. 6824. doi: 10.1038/ncomms7824
8. Khanafer M., Rivet J., Flahaut J. Étude du système $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$. Surstructure du composé Cu_2GeS_3 . Transition de phases du composé Cu_8GeS_6 . *Bulletin de la Société chimique de France*. 1973. Vol. 3. P. 859-862.
9. Khanafer M., Gorochov O., Rivet J. Etude des propriétés électriques de phases Cu_2GeS_3 , Cu_2SnS_3 , Cu_8GeS_6 et Cu_4SnS_4 . *Materials Research Bulletin*. 1974. Vol. 9. P. 1543-1552. doi: 10.1016/0025-5408(74)90102-0
10. Зотова Т.В., Карагодін Ю.А. Исследование характера фазового равновесия в тройных системах $\text{Cu} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{S}$ по разрезам $\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$: сборник научных трудов по проблемам микроэлектроники. Серия технология спецматериалов и интегральных схем. Москва: МИЭТ, 1976. С. 174-181.
11. Prince A. Silver-germanium-sulfur. *Ternary Alloys*. 1988. Vol. 2. P. 196-202.
12. Chbani N., Cai X., Loireau-Lozac'h A.M., Guiltard M. Ternaire argent-germanium-sulfure. Quasibinaire disulfure de germanium-sulfure d'argent. Conductivité électrique du verre le plus riche en argent. *Materials Research Bulletin*. 1992. Vol. 27. P. 1355-1361. doi: 10.1016/0025-5408(92)90101-5
13. Wang N., Fan A.K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ pseudobinary join. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*. 1989. Vol. 160. P. 33-36.
14. Кохан О. П. Взаємодія в системах $\text{Ag}_2\text{X} - \text{B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} - \text{Si, Ge, Sn}$; $\text{X} - \text{S, Se}$) і властивості сполук: дис. ... канд. хім. наук. 02.00.01. Ужгород, 1996. 21 с.
15. Andrae H., Blachnik R. Metal sulphidetetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *Journals of Alloys and Compounds*. 1992. Vol. 189. P. 209-215. doi: 10.1016/0925-8388(92)90709-I
16. Blachnik R., Wickel U. Phasenbeziehungen im System $\text{Ag}-\text{As}-\text{S}$ und thermochemisches Verhalten von Ag_7MX_6 -Verbindungen ($\text{M} = \text{P, As, Sb}$; $\text{X} = \text{S, Se}$). *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1980. Vol. 35. Issue 10. P. 1268-1271. doi: 10.1515/znb-1980-1019
17. Галаговец И.В., Поторий М.В. Получение и свойства сложных полупроводниковых халькогенидов. Киев: УМК ВО, 1991. С. 51-56.
18. Kuhs W.F., Schulte-Kellinghaus M., Kramer V., Nitsche R. Darstellung und Kristalldaten der isomorphen Kupferthio(seleno)phosphate Cu_7PS_6 und Cu_7PSe_6 . *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1977. Vol. 32. S. 1100-1101.
19. Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. The argyrodites – A new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Materials Research Bulletin*. 1979. Vol. 14. Issue 2. P. 241-248. doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9
20. Blachnik R., Wickel U. Phasenbeziehungen im System $\text{Ag}-\text{As}-\text{S}$ und thermochemisches Verhalten von Ag_7MX_6 -Verbindungen ($\text{M} = \text{P, As, Sb}$; $\text{X} = \text{S, Se}$). *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1980. Vol. 35. P. 1268-1271. doi: 10.1515/znb-1980-1019.
21. Ishii M., Onoda M., Shibata K. Structure and vibrational spectra of argyrodite family compounds Cu_8SiX_6 ($\text{X} - \text{S, Se}$) and Cu_8GeS_6 . *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 121. P. 11-18. doi: 10.1016/S0167-2738(98)00305-1
22. Eulenberger G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag_8GeS_6 . *Monatshefte für Chemie*. 1977. Vol. 108. P.901-913. doi: 10.1007/BF00898056.
23. Бабанлы М.Б., Юсиров Ю.А., Абишев В.Т. Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра. Баку: БГУ, 1993. 342 с.
24. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ et $\text{X} = \text{S, Se, Te}$). *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1968. Vol. 6. P. 2263-2275.
25. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*. 1978. P. 269-272.
26. Березнюк О.П., Олексеюк І.Д., Петрусь І.І., Смітюх О.В. Система $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$. *Вісник Одеського національного університету. Серія «Хімія»*. 2020. Вип. 25. С. 32-44. doi: 10.18524/2304-0947.2020.4(76).216923
27. Berezniuk O.P., Petrus' I.I., Olekseyuk I.D., Smityukh O.V., Zamuruyeva O.V., Nakhod V.V. The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ system at 500 K. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. Vol. 313. doi: 10.1016/j.jssc.2022.123340
28. Blachnik R., Gather B., Andrae E. Ternary chalcogenide systems X: The quasiternary system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$. *Journal of Thermal Analysis*. 1991. Vol. 37. P. 1289-1298. doi: 10.1007/BF0191386
29. Bagheri S.M., Alverdiyev I.J., Imamaliyeva S.Z., Babanly M.B. The Phase equilibria in the $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ System and Thermodynamic Properties of Solid Solutions. *Chemistry Journal*. 2014. Vol. 4. № 2. P. 26-31.

30. Alverdiyev I.J., Aliev Z.S., Bagheri S.M., Mashadiyeva L.F., Yusibov Y.A., Babanly M.B. Study of the $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se} + \text{GeS}_2$ recip-rocal system and thermodynamic properties of the $\text{Cu}_8\text{GeS}_{6-x}\text{Se}_x$ solid solutions. *Journals of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 691. P. 255–262.
31. Abbasova V.A., Alverdiyev I.J., Rahimoglu E., Mirzoyeva R.J., Babanly M.B. Phase relations in the $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ system and some properties of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2017. Vol. 2. P. 25–29.
32. Abbasova V.A., Alverdiyev I.J., Mashadiyeva L.F., Yusibov Y.A., Babanly M.B. Phase relations in the $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ system and some properties of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2017. Vol. 1. P. 30–33.
33. Bagheri S.M., Alverdiyev İ.C., Babanly M.B. $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ sistem in dəfazatarazlıqlarivəbərək. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2014. № 3. S. 13–21.
34. Aliyeva Z.M., Bagheri S.M., Aliev Z.S., Alverdiyev I.J., Yusibov Yu.A. Babanly M.B. The phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ system. *Journals of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 611. P. 395–400. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.112
35. Bagheri S.M., Imamaliyeva S.Z., Mashadiyeva L.F., Babanly M.B. Phase equilibria in the $\text{Ag}_8\text{SnS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ system. *International Journal of Advanced Technology & Science*. 2014. Vol. 4. № 2. P. 291–296.
36. Алиева З.М., Багхери С.М., Алвердиев И.Дж., Юсиров Ю.А., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в квазитройной системе $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_8\text{SnSe}_6$. *Неорганические материалы*. 2014. Vol. 50. № 10. С. 1063–1068.
37. Schwarzmüller S., Souchay D., Günther D., Gocke A., Dovgaliuk I., Miller S.A., Snyder G.J., Oeckler O. Argyrodite-Type $\text{Cu}_8\text{GeSe}_{6-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 2$): Temperature-Dependent Crystal Structure and Thermoelectric Properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2018. Vol. 644. № 24. P. 1915–1922. doi: 10.1002/zaac.201800453
38. Ashirov G.M. Phase equilibria in the $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6 - \text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2022. Vol. 1. P. 89–93. doi: 10.32737/0005-2531-2022-1-89-93
39. Əmiraslanova A.C., Babanlı K.N., Alverdiyev I.J., Yusibov Y.Ə. $\text{Ag}_8\text{SiS}_6(\text{Se}_6) - \text{Ag}_8\text{SiTe}_6$ sistemlərində faza tarazlıqları: Actual problems of modern nature and economic sciences, Ganja, 6-7 may 2021. Ganja, 2021. P. 27–29.
40. Piskach L.V., Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D. Interaction of argyrodite family compounds with the chalcogenides of II-b elements. *Journals of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 421. № 1-2. P. 98–104.

REFERENCES:

1. Lin, S., Li, W., Pei, Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Materials Today*. 2021. Vol. 48. P. 198-213. doi: 10.1016/j.mattod.2021.01.007 [in English].
2. Semkiv, I.V., Ilchuk, H., Pawlowski, M., Kusnezh, V. Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electronics Review*. 2017. Vol. 25. № 1. P. 37-40. doi: 10.1016/j.opelre.2017.04.002 [in English].
3. Yijing, F., Wang, G., Wang, R., Zhang, B., Shen, X., Jiang, P., Zhang, X., Gu, H., Lu, X., Zhou, X. Enhanced thermoelectric properties of p-type argyrodites Cu_8GeS_6 through Cu vacancy. *Journals of Alloys and Compounds*. 2020. № 822. P. 2168-2176. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.153665 [in English].
4. Shen, X., Xia, Y., Yang, C.C., Zhang, Z., Li, S., Tung, Y.H., Benton, A., Zhang, X., Lu, X., Wang, G., He, J., Zhou, X. High Thermoelectric Performance in Sulfide-Type Argyrodites Compound $\text{Ag}_8\text{Sn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_6$ Enabled by Ultralow Lattice Thermal Conductivity and Extended Cubic Phase Regime. *Advanced Functional Materials*. 2020. Vol. 30. № 21. doi: 10.1002/adfm.202000526 [in English].
5. Yang, C., Luo, Y., Xia, Y., Fang, T., Du, Z., Li, X., Cui, J. Improved Thermoelectric Performance of p-Type Argyrodite Cu_8GeSe_6 via the Simultaneous Engineering of the Electronic and Phonon Transports. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022. Vol. 14. № 14. P. 16330-16337. doi: 10.1021/acsmi.2c02625 [in English].
6. Chen, H.M., Maohua, C., Adams, S. Stability and ionic mobility in argyrodite-related lithium-ion solid electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics journal*. 2015. Vol. 17. P. 16494-16506. doi: 10.1039/C5CP01841B [in English].
7. Lin, Y., Fang, S., Su, D., Brinkman, K.S., Chen, F. Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic-electronic conductors. *Nature Communications*. 2015. Vol. 6. P. 6824 doi: 10.1038/ncomms7824 [in English].
8. Khanafer, M., Rivet, J., Flahaut, J. Étude du système $\text{Cu}_2\text{S} - \text{GeS}_2$. Surstructure du composé Cu_2GeS_3 . Transition de phases du composé Cu_8GeS_6 . *Bulletin de la Société chimique de France*. 1973. Vol. 3. P. 859-862. [in English].
9. Khanafer, M., Gorochoy, O., Rivet, J. Etude des propriétés électriques de phases Cu_2GeS_3 , Cu_2SnS_3 , Cu_8GeS_6 et Cu_4SnS_4 . *Materials Research Bulletin*. 1974. Vol. 9. P. 1543-1552. doi: 10.1016/0025-5408(74)90102-0 [in English].
10. Zotova, T.V., & Karagodin, Yu.A. (1976). Issledovanie haraktera fazovogo ravnovesiya v troyniyh sistemah $\text{Cu} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{S}$ po razrezam $\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$ [Investigation of the character of phase equilibrium in ternary systems $\text{Cu} - \text{Ge}(\text{Sn}) - \text{S}$ along sections $\text{Ge}(\text{Sn})\text{S}_2 - \text{Cu}_2\text{S}$]. *Tehnologiya spetsmaterialov i integralnykh shem [Technology of special materials and integrated circuits]*. Moskva: Moskovskiy institut elektronnoy tehniki [in Russian].
11. Prince, A. Silver-germanium-sulfur. *Ternary Alloys*. 1988. Vol. 2. P. 196-202 [in English].

12. Chbani, N., Cai, X., Loireau-Lozac'h, A.M., Guiltard, M. Ternaire argent-germanium-sulfure. Quasibinaire disulfure de germanium-sulfure d'argent. Conductivite electrique du verre le plus riche en argent. *Materials Research Bulletin*. 1992. Vol. 27. P. 1355-1361. doi: 10.1016/0025-5408(92)90101-5 [in English].
13. Wang, N., Fan, A.K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2$ pseudobinary join. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*. 1989. Vol. 160. P. 33-36 [in English].
14. 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].
15. Andrae, H., Blachnik, R. Metal sulphidetetraphosphorusdekasulphide phase diagrams. *Journals of Alloys and Compounds*. 1992. Vol. 189. P. 209-215. doi: 10.1016/0925-8388(92)90709-I [in English].
16. Blachnik, R., Wickel, U. Phasenbeziehungen im System $\text{Ag}-\text{As}-\text{S}$ und thermochemisches Verhalten von Ag_7MX_6 -Verbindungen ($\text{M} = \text{P, As, Sb; X} = \text{S, Se}$). *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1980. Vol. 35. Issue 10. P. 1268-1271. doi: 10.1515/znb-1980-1019 [in English].
17. Galagovets, I.V., & Potoriy, M.V. (1991). *Poluchenie i svoystva slozhnykh poluprovodnikovyykh halkogenidov [Preparation and properties of complex semiconductor chalcogenides]*. Kiev: UMK VO [in Russian].
18. Kuhs, W.F., Schulte-Kellinghaus, M., Kramer, V., Nitsche, R. Darstellung und Kristalldaten der isomorphen Kupferthio(seleno)phosphate Cu_7PS_6 und Cu_7PSe_6 . *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1977. Vol. 32. S. 1100-1101 [in German].
19. Kuhs, W.F., Nitsche, R., Scheunemann, K. The argyrodites – A new family of the tetrahedrally close-packed structures. *Materials Research Bulletin*. 1979. Vol. 14. Issue 2. P. 241-248. doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9 [in English].
20. Blachnik, R., Wickel, U. Phasenbeziehungen im System $\text{Ag}-\text{As}-\text{S}$ und thermochemisches Verhalten von Ag_7MX_6 -Verbindungen ($\text{M} = \text{P, As, Sb; X} = \text{S, Se}$). *Zeitschrift für Naturforschung B*. 1980. Vol. 35. P. 1268-1271. doi: 10.1515/znb-1980-1019 [in German].
21. Ishii, M., Onoda, M., Shibata, K. Structure and vibrational spectra of argyrodite family compounds Cu_8SiX_6 ($\text{X} = \text{S, Se}$) and Cu_8GeS_6 . *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 121. P. 11-18. doi: 10.1016/S0167-2738(98)00305-1 [in English].
22. Eulenberger, G. Die Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikation von Ag_8GeS_6 . *Monatshefte für Chemie*. 1977. Vol. 108. P. 901-913. doi: 10.1007/BF00898056 [in German].
23. Babanlyi, M.B., Yusibov, Yu.A., & Abishev, V.T. (1993). *Trehkomponentnyie halkogenidy na osnove medi i serebra [Ternary chalcogenides based on copper and silver]*. Baku: BGU [in Russian].
24. Gorochov, O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn et X} = \text{S, Se, Te}$). *Bulletin de la Société Chimique de France*. 1968. Vol. 6. P. 2263-2275 [in French].
25. Wang, N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeldite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*. 1978. P. 269-272 [in English].
26. Bereznyuk, O.P., Olekseyuk, I.D., Petrus, I.I., Smityuh, O.V. (2020). Sistema $\text{Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ [$\text{System Ag}_2\text{S} - \text{SnS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$]. *Visnik Odeskogo natsionalnogo universitetu – Bulletin of Odessa National University*, 25, 32-44 [in Ukrainian].
27. Berezniuk, O.P., Petrus', I.I., Olekseyuk, I.D., Smitiukh, O.V., Zamuruyeva, O.V., Nakhod, V.V. The $\text{Ag}_2\text{S} - \text{GeS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5$ system at 500 K. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. Vol. 313. doi: 10.1016/j.jssc.2022.123340 [in English].
28. Blachnik, R., Gather, B., Andrae, E. Ternary chalcogenide systems X: The quasiternary system $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Cu}_2\text{S} - \text{P}_4\text{S}_{10}$. *Journal of Thermal Analysis*. 1991. Vol. 37. P. 1289-1298. doi: 10.1007/BF0191386 [in English].
29. Bagheri, S.M., Alverdiyev, I.J., Imamaliyeva, S.Z., Babanly, M.B. The Phase equilibria in the $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ System and Thermodynamic Properties of Solid Solutions. *Chemistry Journal*. 2014. Vol. 4. № 2. P. 26-31 [in English].
30. Alverdiyev, I.J., Aliev, Z.S., Bagheri, S.M., Mashadiyeva, L.F., Yusibov, Y.A., Babanly, M.B. Study of the $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{Se} + \text{GeS}_2$ recip-rocal system and thermodynamic properties of the $\text{Cu}_8\text{GeS}_{6-x}\text{Se}_x$ solid solutions. *Journals of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 691. P. 255-262 [in English].
31. Abbasova, V.A., Alverdiyev, I.J., Rahimoglu, E., Mirzoyeva, R.J., Babanly, M.B. Phase relations in the $\text{Cu}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeS}_6$ system and some properties of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2017. Vol. 2. P. 25-29 [in English].
32. Abbasova, V.A., Alverdiyev, I.J., Mashadiyeva, L.F., Yusibov, Y.A., Babanly, M.B. Phase relations in the $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ system and some properties of solid solutions. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2017. Vol. 1. P. 30-33 [in English].
33. Bagheri, S.M., Alverdiyev, I.C., Babanly, M.B. $\text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ sistem in dəfəzatarazliqlarivəbərək. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2014. № 3. S. 13-21 [in Azerbaijan].
34. Aliyeva, Z.M., Bagheri, S.M., Aliev, Z.S., Alverdiyev, I.J., Yusibov, Yu.A., Babanly, M.B. The phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}_8\text{GeS}_6 - \text{Ag}_8\text{SnS}_6$ system. *Journals of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 611. P. 395-400. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.05.112 [in English].

35. Bagheri, S.M., Imamaliyeva, S.Z., Mashadiyeva, L.F., Babanly, M.B. Phase equilibria in the Ag_8SnS_6 – Ag_8SnSe_6 system. *International Journal of Advanced Technology & Science*. 2014. Vol. 4. № 2. P. 291-296 [in English].
36. Alieva, Z.M., Bagheri, S.M., Alverdiev, I. Dzh., Yusibov, Yu.A., Babanly, M.B. Fazovyye ravnovesiya v kvazitroynoy sisteme Ag_2Se – Ag_8GeSe_6 – Ag_8SnSe_6 [Phase equilibria in a quasi-ternary system Ag_2Se – Ag_8GeSe_6 – Ag_8SnSe_6]. *Neorganicheskie materialy* – Inorganic materials, 50, 1063-1068 [in Russia].
37. Schwarzmüller, S., Souchay, D., Günther, D., Gocke, A., Dovgaliuk, I., Miller, S.A., Snyder, G.J., Oeckler, O. Argyrodite-Type $\text{Cu}_8\text{GeSe}_{6-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 2$): Temperature-Dependent Crystal Structure and Thermoelectric Properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2018. Vol. 644. № 24. P. 1915-1922. doi: 10.1002/zaac.201800453 [in English].
38. Ashirov, G.M. Phase equilibria in the Ag_8SiTe_6 – Ag_8GeTe_6 system. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2022. Vol. 1. P. 89-93. doi: 10.32737/0005-2531-2022-1-89-93 [in English].
39. Əmiraslanova, A.C., Babanlı, K.N., Alverdiyev, I.J., Yusibov, Y.Ə. $\text{Ag}_8\text{SiS}_6(\text{Se}_6)$ – Ag_8SiTe_6 sistemlərində faza tarazlıqları: Actual problems of modern nature and economic sciences, Ganja, 6-7 may 2021. Ganja, 2021. P. 27-29 [in Azerbaijan].
40. Piskach, L.V., Parasyuk, O.V., Olekseyuk, I.D. Interaction of argyrodite family compounds with the chalcogenides of II-b elements. *Journals of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 421. № 1-2. P. 98-104 [in English].