



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.31:546.57'289'811/23'24

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9258>

**Калориметрическое определение фазовых переходов соединений  $Ag_8BX_6$  ( $B = Ge, Sn; X = S, Se$ )**

У. Р. Байрамова, А. Н. Поладова, Л. Ф. Машадиева, М. Б. Бабанлы✉

*Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку Az1143, Азербайджан*

**Аннотация**

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы тройные соединения  $Ag_8GeS_6$ ,  $Ag_8GeSe_6$ ,  $Ag_8SnS_6$  и  $Ag_8SnSe_6$ , имеющие полиморфные превращения при относительно низких температурах. Были исследованы два образца каждого соединения с различными массами навесок в интервале 20–40 мг, для которых были сняты по три кривых ДСК нагревания. На основании данных кривых ДСК определены температуры и энтальпии фазовых переходов исследуемых соединений от низкотемпературной ромбической модификации к высокотемпературной кубической. Данные ДСК для каждого образца на всех кривых нагревания отличались не более чем на 2 %. Из полученных данных были рассчитаны энтропии фазовых переходов и показано, что эти значения являются аномально высокими. Также был проведен сравнительный анализ полученных термодинамических данных для соединений  $Ag_8GeSe_6$  и  $Ag_8SnSe_6$  с результатами, полученными методом электродвижущих сил.

**Ключевые слова:**  $Ag_8GeS_6$ ,  $Ag_8GeSe_6$ ,  $Ag_8SnS_6$ ,  $Ag_8SnSe_6$ , фазовый переход, термодинамические функции, энтальпия, энтропия, дифференциально-сканирующая калориметрия

**Источник финансирования:** работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – в рамках гранта № EIF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-M-12.

**Для цитирования:** Байрамова У. Р., Поладова А. Н., Машадиева Л. Ф., Бабанлы М. Б. Калориметрическое определение фазовых переходов соединений  $Ag_8BX_6$  ( $B = Ge, Sn; X = S, Se$ ). *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 187–195. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9258>

**For citation:** Bayramova U. R., Poladova A. N., Mashadiyeva L. F., Babanly M. B. Calorimetric determination of phase transitions of  $Ag_8BX_6$  ( $B = Ge, Sn; X = S, Se$ ) compounds. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 187–195. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9258>

✉ Бабанлы Магомед, email: [babanlymb@gmail.com](mailto:babanlymb@gmail.com)

©Байрамова У. Р., Поладова А. Н., Машадиева Л. Ф., Бабанлы М. Б., 2022



### 1. Введение

Соединения семейства аргиродита с общей формулой  $A_8B^IVX_6$  (где А – Cu, Ag;  $B^{IV}$ -Si, Ge, Sn; X – S, Se, Te) обладают рядом ценных функциональных свойств и являются объектом исследования многих исследовательских групп [1–3]. Эти соединения привлекают все большее внимание как перспективные кандидаты в термоэлектрические материалы благодаря их превосходным транспортным свойствам и относительно низкой теплопроводности и, наряду с этим, низкой токсичности, а также широкой распространённости составляющих компонентов [4–13]. Многие из этих соединений имеют фазовые переходы при относительно низких температурах (310–520 К). Как правило, высокотемпературные модификации кристаллизуются в кубической структуре, а низкотемпературные фазы имеют более низкую симметрию. Большинство высокотемпературных фаз этих соединений благодаря особенностям кристаллической структуры обладают смешанной электронно-ионной проводимостью и демонстрируют высокие для твердых тел значения катионной проводимости и ионной диффузии за счет высокой мобильности ионов меди (или серебра) в «жидко-подобной» ионной подрешетке [14–20]. Это делает их перспективными материалами для ионоселективных электродов, твердых электролитов при разработке различных типов электрических батарей, датчиков и пр. [14–22].

Целью данной работы было определение термодинамических функций фазовых переходов

соединений  $Ag_8GeS_6$ ,  $Ag_8GeSe_6$ ,  $Ag_8SnS_6$  и  $Ag_8SnSe_6$  методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Этот метод считается одним из наиболее совершенных и высокочувствительных методов фазового анализа, а современные приборы ДСК обладают широким спектром возможностей, с помощью которых можно определять не только температуру и энтальпию фазовых превращений, теплоёмкость и её зависимость от термодинамических параметров, но и кинетические характеристики физико-химических процессов в условиях линейного изменения температуры [23].

Характер плавления и кристаллические структуры объектов нашего исследования достаточно подробно изучены. Халькогениды серебра-германия  $Ag_8GeS_6$  и  $Ag_8GeSe_6$  плавятся конгруэнтно при 1228 и 1175 К, и имеют полиморфные превращения при 493 и 321 К соответственно [24–26]. Соединения  $Ag_8SnS_6$  и  $Ag_8SnSe_6$  также плавятся конгруэнтно при 1112 и 1015 К, и имеют полиморфные превращения при температурах 445 и 356 К соответственно [24, 27]. Низкотемпературные модификации (НТ) всех исследуемых соединений имеют ромбическую, а высокотемпературные (ВТ) – кубическую структуру [24, 28–32]. Более детальная информация о параметрах кристаллической решетки вышеуказанных соединений приведена в табл. 1.

Термодинамические свойства исследуемых соединений были изучены в ряде работ [33–37]. В [33–35] методом ЭДС со стеклообразным  $Ag^+$

**Таблица 1.** Кристаллографические данные соединений  $Ag_8GeS_6$ ,  $Ag_8GeSe_6$ ,  $Ag_8SnS_6$  и  $Ag_8SnSe_6$

Соединение	Температура фазового перехода, К	Кристаллографические данные
$Ag_8GeS_6$	493	НТ ромбическая фаза; Пр.гр.: $Pna2_1$ ; $a = 15.149 \text{ \AA}$ ; $b = 7.476 \text{ \AA}$ ; $c = 10.589 \text{ \AA}$ [28]
		ВТ кубическая фаза; Пр.гр.: $F-43m$ ; $a = 10.70 \text{ \AA}$ [24]
$Ag_8GeSe_6$	321	НТ ромбическая фаза; Пр.гр.: $Pmn2_1$ ; $a = 7.823 \text{ \AA}$ , $b = 7.712 \text{ \AA}$ , $c = 10.885 \text{ \AA}$ [29]
		ВТ кубическая фаза; Пр.гр.: $F-43m$ ; $a = 10.99 \text{ \AA}$ [24]
$Ag_8SnS_6$	445	НТ ромбическая фаза; Пр.гр.: $Pna2_1$ ; $a = 15.2993(9)\text{ \AA}$ ; $b = 7.5479(4)$ ; $c = 10.7045(6)$ [31]
		ВТ кубическая фаза; Пр.гр.: $F-43m$ ; $a = 10.85 \text{ \AA}$ [24]
$Ag_8SnSe_6$	356	НТ ромбическая фаза; Пр.гр.: $Pmn2_1$ ; $a = 7.89052(6) \text{ \AA}$ ; $b = 7.78976(6) \text{ \AA}$ ; $c = 11.02717(8) \text{ \AA}$ [2]
		ВТ кубическая фаза; Пр.гр.: $F-43m$ ; $a = 11.12 \text{ \AA}$ [24, 32]

проводящим электролитом в интервале температур 400–520 К изучены системы Ag–Ge–Se и Ag–Sn–Se и определены термодинамические функции образования высокотемпературных модификаций соединений  $Ag_8GeSe_6$  и  $Ag_8SnSe_6$ . Несколько позже эти системы были исследованы нами [36, 37] в более низкотемпературной области (390–450 К) методом ЭДС с твердым электролитом  $Ag_4RbI_5$ . Из данных измерений ЭДС были вычислены стандартные интегральные термодинамические функции образования обоих кристаллических модификаций соединений  $Ag_8GeSe_6$  и  $Ag_8SnSe_6$  и комбинированием полученных данных рассчитаны термодинамические функции их полиморфных переходов.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез

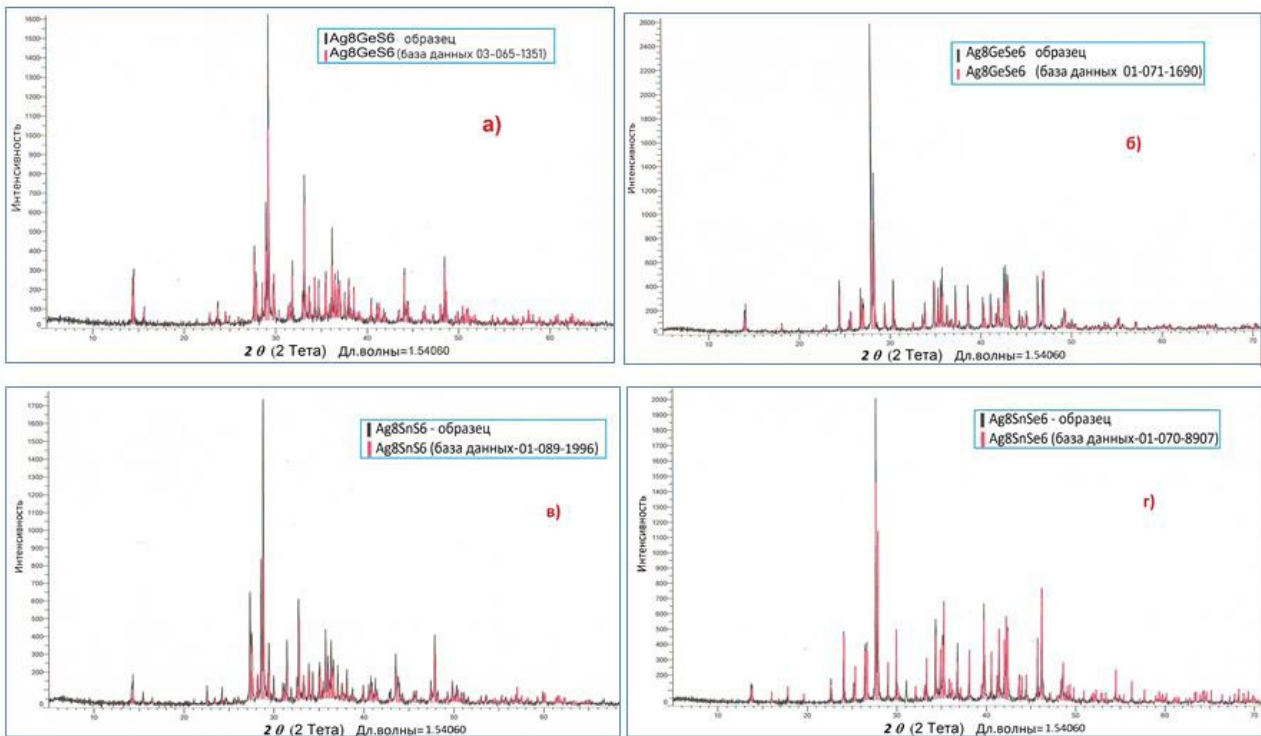
Соединения  $Ag_8GeS_6$ ,  $Ag_8GeSe_6$ ,  $Ag_8SnS_6$  и  $Ag_8SnSe_6$  были синтезированы для проведения исследований методом прямого сплавления элементарных компонентов высокой степени чистоты в вакуумированных ( $\sim 10^{-2}$  Па) и запаянных кварцевых ампулах. При синтезе использовали высокочистые элементарные компоненты производства Evochem Advanced Materials GmbH (Германия): серебро в гранулах (Ag-00047; 99.999 %), кусочки германия (Ge-00003; 99.9999 %), олово в гранулах (Sn-00005; 99.999 %), кусочки серы (S-00001; 99.999 %), селен в гранулах (Se-00002; 99.999 %). Учитывая высокую упругость паров серы и селена при температурах плавления синтезируемых соединений, синтез проводился в двухзонном режиме. Температурный режим синтеза для каждого соединения выбирался с учетом их температур плавления и фазового превращения. Ампулу с реакционной смесью нагревали в наклонной трубчатой печи до температуры, на  $\sim 50^\circ$  выше точки плавления синтезируемого соединения («горячая» зона). Часть ампулы ( $\sim 8$  см) находилась вне печи и охлаждалась водой для контроля давления паров серы или селена и предотвращения взрыва ампулы («холодная» зона). Для ускорения взаимодействия ампулу вращали вокруг продольной оси и подвергали вибрации. После взаимодействия основной массы серы или селена ампулу полностью вводили в печь и выдерживали в горячей зоне в течение 1 часа. Далее ампула охлаждалась (очень медленно в области температуры полиморфного превращения), а затем подвергалась термическому отжигу чуть ниже этих температур в течение

10–15 ч. Это было сделано с целью обеспечения полного перехода высокотемпературной фазы в низкотемпературную, чтобы максимально снизить погрешность при расчетах энтальпии. Были получены также высокотемпературные модификации каждого соединения нагреванием образцов в вакуумированных и запаянных ампулах до  $350^\circ\text{C}$  и дальнейшей закалкой вбрасыванием их в ледяную воду.

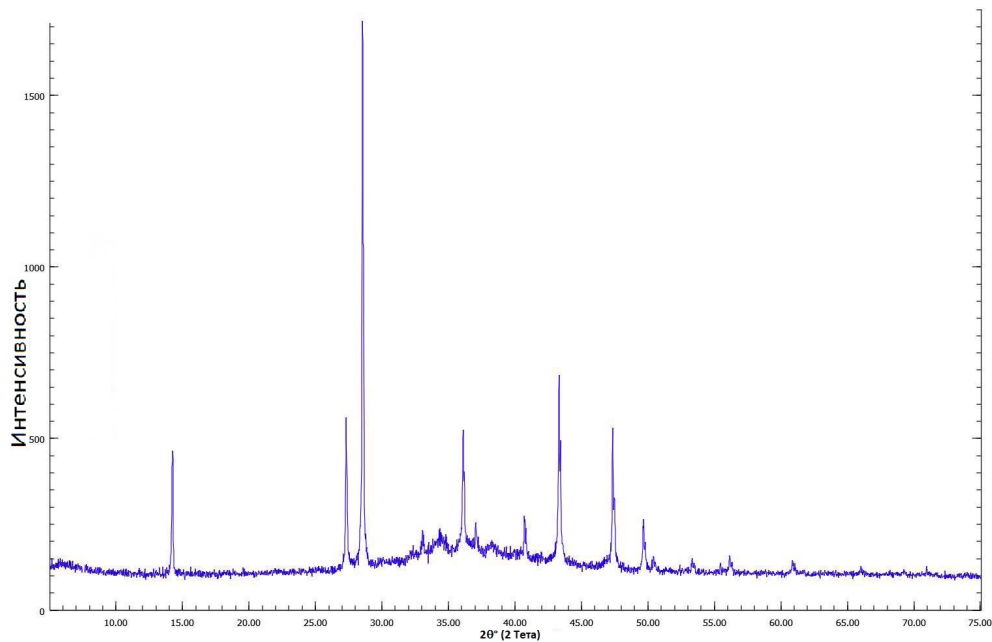
Синтезированные соединения были идентифицированы методом рентгенофазового анализа (РФА). РФА образцов был проведен на порошковом диффрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия) с  $CuK\alpha_1$ -излучением. Порошковые диффрактограммы, представленные на рис. 1, показывают, что дифракционные картины медленно охлажденных после синтеза соединений полностью совпадают с рентгеновскими данными (красные штрихи в онлайн версии) низкотемпературных ромбических модификаций из кристаллографической базы данных. Порошковые диффрактограммы закаленных образцов имели дифракционные картины, полностью индицирующиеся в кубической структуре. На рис. 2 в качестве примера представлена диффрактограмма закаленного образца  $Ag_8GeS_6$ . Таким образом, результаты РФА синтезированных образцов подтвердили их однофазность.

### 2.2. Методика эксперимента

Температуры и теплоты фазовых переходов исследуемых соединений были определены методом ДСК. Принцип этого метода основан на измерении температурной зависимости разности тепловых потоков в веществе и эталонном материале, подвергаемых воздействию температурной программы. В методе ДСК теплоту определяют через тепловой поток – производную теплоты по времени. Дифференциальные сканирующие калориметры имеют две измерительные ячейки: одна предназначена для исследуемого образца, в другую – эталонную ячейку – обычно помещают пустой тигель. Измеряемой величиной является разница температур между ячейками с образцом и эталоном в каждый момент времени. В хорошем приближении можно принять, что теплообмен между различными элементами измерительной системы осуществляется только по механизму теплопроводности. Согласно уравнению теплопроводности, разница температур, измеренная в двух точках в один момент времени, пропорциональна величине теплового потока между ними. Дифференциальный сигнал отображается в качестве базовой линии. Эффек-



**Рис. 1.** Порошковые диффрактограммы низкотемпературных модификаций соединений  $Ag_8GeS_6$  (а),  $Ag_8GeSe_6$  (б),  $Ag_8SnS_6$  (в) и  $Ag_8SnSe_6$  (г)



**Рис. 2.** Порошковая диффрактограмма образца  $Ag_8GeSe_6$ , закаленного от  $350\text{ }^\circ\text{C}$

ты, например, фазовые переходы первого рода, можно наблюдать в виде пика. Площадь пика дает количество энтальпии, а направление пика указывает направление теплового потока – эндотермический или экзотермический [23].

Три характеристические температуры можно использовать для описания пика на кривой

ДСК:  $T_{onset}$ ,  $T_{peak}$  и  $T_{end}$  (рис. 3). Начальная и конечная температура соответствуют пересечению экстраполированной в область пика базовой линии и касательных, проведенных через точку перегиба. Базовой линией называется виртуальная линия, проведенная через интервал, в котором протекает реакция или фазовый

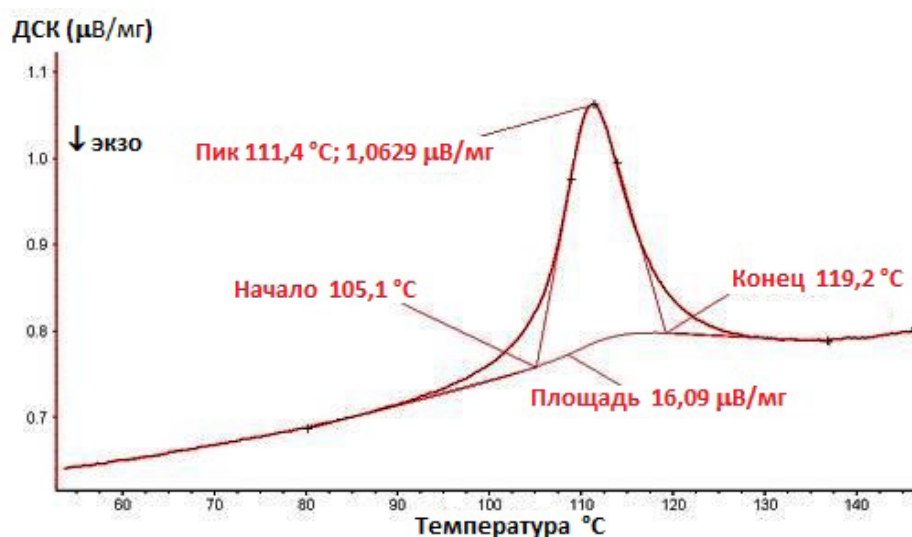


Рис. 3. Характеристики пика на кривой ДСК

переход в предположении, что теплота процесса равна нулю.

Наши эксперименты были проведены на дифференциально сканирующем калориметре DSC400 фирмы Linseis (Германия), который имеет следующие технические характеристики:

- Температурный интервал платиновой печи нагрева: от комнатной до 1600 °С.
- Скорость сканирования температуры: в диапазоне от 0.01 до 100 °С/мин.
- Термопары: платин-платинородиевые.
- Точность измерения температуры: 0.01°.
- Разрешение ДСК: 1 мкВт.
- Калориметрическая чувствительность: 17.6 мкВт.
- Точность измерения теплоты: ±1 %.

Измерения проводились с помощью программы Linseis TA V 2.3.1. Предварительно была проведена калибровка калориметра. Учитывая, что наши исследования проводились при низких температурах (300–550 К), для калибровки нашего прибора в качестве эталонов были использованы относительно легкоплавкие металлы: индий, олово, висмут и цинк, предоставленные фирмой Linseis для этой цели с соответствующими сертификатами. Температурный режим калибровки каждого из веществ был выбран нами в соответствии с рекомендациями, данными в руководстве по использованию прибора.

ДСК соединений и эталонов проводили с использованием алюминиевого тигля с крышкой. Учитывая, что исследуемые соединения – твердые поликристаллические образцы, перед измерением они предварительно были измельчены до порошкообразного состояния с целью обеспече-

ния максимально возможной площади контакта между исследуемым образцом и дном тигля. Ввиду того, что величина навески тестируемого методом ДСК препарата очень мала (порядка нескольких десятков мг), большая погрешность взвешивания приводит к весьма заметной относительной ошибке определения экстенсивных величин. Поэтому для взвешивания образцов применяли точные (1-й класс точности по ГОСТ) электронные аналитические весы фирмы Radwag (Польша) серии AS220 с диапазоном от 1 мг до 220 г и точностью измерения 0.01/0.1 мг. Режим исследования ДСК был выбран с учетом температуры фазового перехода исследуемого соединения. Скорость нагрева составляла 3 °/мин. Измерения проводились в потоке аргона.

### 3. Результаты и обсуждение

Для определения температур и энтальпий фазовых переходов соединений  $Ag_8GeSe_6$ ,  $Ag_8GeS_6$ ,  $Ag_8SnS_6$  и  $Ag_8SnSe_6$  нами были сняты кривые ДСК нагрева образцов. Были отобраны два образца каждого соединения с различными массами навесок в интервале 20–40 мг, для которых были сняты по 3 кривых ДСК нагрева. Таким образом, для каждого соединения было снято по 6 кривых ДСК. Далее кривые ДСК были обработаны с помощью программного обеспечения Linseis TA Evaluation V2.3.1 и получены значения температур начала и конца пика и энтальпии фазового перехода для 1 моля вещества. Эти значения для каждого образца почти совпадали на всех шести кривых ДСК и отличались не более чем на 2 %. Согласно [38], в таких случаях погрешность определения тепловых эффектов составляет не более ±4 %.

Ниже в качестве примера приводится ход исследования и расчетов для соединения  $Ag_8SnSe_6$ . Нами были отобраны две навески этого соединения с массами 25.56 и 33.72 мг. Учитывая, что температура фазового перехода соединения  $Ag_8SnSe_6$  равна 356 К [24], ДСК исследование было проведено в динамическом режиме нагревания от комнатной температуры до 400 К. Полученная ДСК кривая нагревания для образца  $Ag_8SnSe_6$  с массой 25.56 мг представлена на рис. 4. Были получены следующие средние значения энтальпий фазового перехода:  $\Delta H_{ф.п.} = 19.63$  кДж/моль

(25.56 мг);  $\Delta H_{ф.п.} = 19.71$  кДж/моль (33.72 мг). Среднее значение этих величин было принято, как конечное значение  $\Delta H_{ф.п.}$  соединения  $Ag_8SnSe_6$  (табл. 2).

В табл. 2 также приведены температуры и средние значения энтальпий фазовых переходов остальных исследуемых соединений. Используя полученные значения энтальпий и температур ( $T_{onset}$ ) фазовых переходов, вычисляли энтропии фазовых переходов (табл. 2) по формуле:

$$\Delta S_{ф.п.} = \Delta H_{ф.п.} / T_{ф.п.}$$

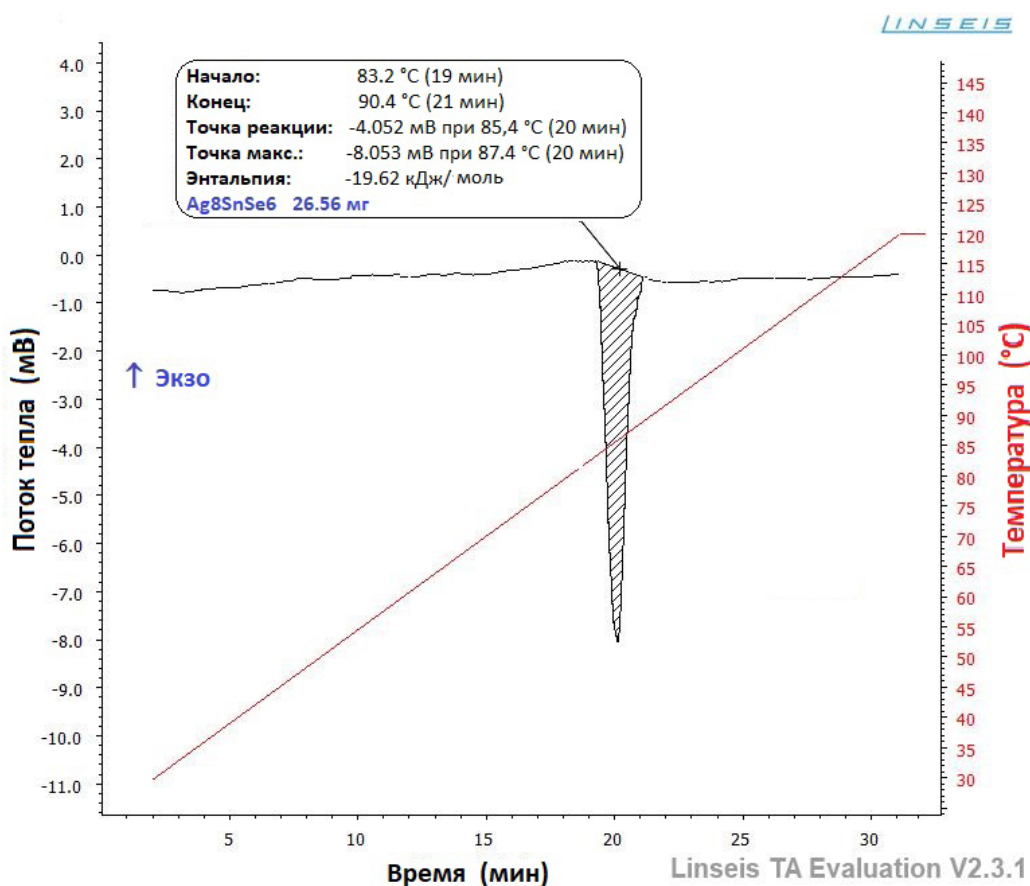


Рис. 4. Кривая ДСК нагревания соединения  $Ag_8SnSe_6$  с массой 26.56 мг

Таблица 2. Термодинамические данные фазовых переходов соединений  $Ag_8GeS_6$ ,  $Ag_8GeSe_6$ ,  $Ag_8SnS_6$  и  $Ag_8SnSe_6$

Соединение	Температура фазового перехода, К	$\Delta H_{ф.п.}$ , кДж/моль	$\Delta S_{ф.п.}$ , Дж/(моль×К)
$Ag_8GeS_6$	495	$9.46 \pm 0.38$	$19.11 \pm 0.76$
$Ag_8GeSe_6$	321	$16.95 \pm 0.68$	$52.80 \pm 2.11$
		$15.0 \pm 4.7$ [36]	$46.9 \pm 14.8$ [36]
$Ag_8SnS_6$	446	$8.77 \pm 0.35$	$19.66 \pm 0.79$
$Ag_8SnSe_6$	355	$19.67 \pm 0.6$	$55.41 \pm 2.22$
		$15.4 \pm 4.3$ [37]	$43.4 \pm 12.1$ [37]

Как видно из табл. 2, значения энтропий фазовых переходов двух сульфидных соединений очень близки. По видимому, это связано с тем, что эти величины относятся к одному и тому же типу изменения кристаллической структуры при фазовом переходе (от ромбического в кубическую решетку). Другими словами, степень разупорядочения при фазовом переходе примерно одинакова для обоих соединений. Аналогичная картина наблюдается и для селенидов. Следует также отметить значительно более высокие значения  $\Delta S_{\text{ф.п.}}$  селенидов по сравнению с сульфидами. Это косвенно указывает на большую разупорядоченность ионов серебра в кубической решетке селенидов по сравнению с сульфидами.

Отметим, что ранее полученные методом ЭДС значения  $\Delta H_{\text{ф.п.}}$  соединений  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  и  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  [36, 37] отличаются от результатов настоящей работы до 22 %, что находится в пределах погрешности данных, полученных методом ЭДС (табл. 2). Очевидно, что калориметрические данные являются более точными, так как в методе ЭДС теплота фазового перехода определяется из разностей наклонов прямых температурных зависимостей ЭДС для двух модификаций [39, 40].

Анализ литературных данных по термодинамическим функциям фазовых переходов халькогенидов [41] показывает, что значения таких функций для наших объектов исследования довольно высоки по сравнению со значениями термодинамических функций фазовых переходов 1-го рода. По-видимому это связано с более высокой степенью разупорядочения их структуры при фазовом превращении. При переходе в высокотемпературную модификацию соединений типа аргиродита  $\text{Ag}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$  в жестком анионном каркасе образуются много пустых позиций, за счет которых катионы серебра приобретают мобильность [14, 24]. Это приводит к дополнительному росту энтропии.

#### 4. Заключение

Нами приводятся новые данные по термодинамическим функциям фазовых переходов соединений  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ ,  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  и  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  – представителей семейства аргиродита, полученные методом ДСК. Аномально высокие значения энтропий фазовых переходов, характерные для этих соединений, могут быть объяснены сильным разупорядочением в катионной подрешетке высокотемпературных кубических модификаций, сопровождающейся увеличением мобильности ионов серебра.

#### Заявленный вклад авторов

Бабанлы М. Б. – научное руководство, концепция исследования, итоговые выводы. Машадиева Л. Ф. – концепция исследования, написание статьи, обсуждение результатов. Байрамова У. Р., Поладова А. Н. – синтез соединений, проведение исследований.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

#### Список литературы

1. Бабанлы М. Б., Юсубов Ю. А., Абишев В. Т. *Трехкомпонентные халькогениды на основе меди и серебра*. Баку: БГУ; 1993. 342 с.
2. Semkiv I., Ilchuk H., Pawlowski M., Kusnez V.  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electronics Review*. 2017;25(1): 37–40. <https://doi.org/10.1016/j.opelre.2017.04.002>
3. Studenyak I. P., Pogodin A. I., Studenyak V. I., Izai V. Y., Filep M. J., Kokhan O. P., Kúš P. Electrical properties of copper- and silver-containing superionic  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$  mixed crystals with argyrodite structure. *Solid State Ionics*. 2020;345: 115183. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.115183>
4. Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites. *Materials Today*. 2021;48:198–213. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.007>
5. Shen X., Yang C., Liu Y., Wang G., Tan H. A High temperature structural and thermoelectric study of argyrodite  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2019;11(2): 2168–2176. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b19819>
6. Jin M., Lin S., Li W., Chen Z., Li R., Wang X. Pei Y. Fabrication and thermoelectric properties of single-crystal argyrodite  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . *Chemistry of Materials*. 2019;31(7): 2603–2610. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00393>
7. Jiang B., Qiu P., Eikeland E., Chen H., Song Q., Ren D., Chen L.  $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ -based thermoelectric materials with an argyrodite structure. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017;5(4): 943–952. <https://doi.org/10.1039/C6TC05068A>
8. Jiang Q., Li S., Luo Y., Xin J., Li S., Li W., Yang J. Ecofriendly highly robust  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ -based thermoelectric composites with excellent performance near room temperature. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2020;12(49): 54653–54661. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15877>
9. Fan Y., 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

- $\text{Cu}_8\text{GeS}_6$  through Cu vacancy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;822: 153665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153665>
10. Yang C., Luo, Y., Li X., Cui J. N-type thermoelectric  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  with extremely low lattice thermal conductivity by replacing Ag with Cu. *RSC Advances*. 2021;11: 3732–3739. <https://doi.org/10.1039/D0RA10454J>
11. Li W., Lin S., Ge B., Yang J., Zhang W., Pei Y. Low sound velocity contributing to the high thermoelectric performance of  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$ . *Advanced Sciences*. 2016;3(11): 1600196–1600212. <https://doi.org/10.1002/advs.201600196>
12. Ghrib T., Al-Otaibi A. L., Almessiere M. A., Assaker I. B., Chtourou R. High thermoelectric figure of merit of  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  component prepared by electro-deposition technique. *Chinese Physics Letters*. 2015; 32(12): <https://doi.org/10.1088/0256-307X/32/12/127402>
13. Namiki H., Yahisa D., Kobayashi M., Shono A., Hayashi H. Enhancement and manipulation of the thermoelectric properties of n-type argyrodite  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  with ultralow thermal conductivity by controlling the carrier concentration through Ta doping. *AIP Advances*. 2021;11: 075125. <https://doi.org/10.1063/5.0056533>
14. Иванов Шциц А. К., Мурун И. В. *Ионика твердого тела. т. 1*. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та; 2000. 616 с.
15. Березин В. М., Вяткин Г. П. *Суперионные полупроводниковые халькогениды*. Челябинск: Изд. ЮУрГУ; 2001. 135 с.
16. Liu H., Shi X., Xu F. et al. Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nature Materials*. 2012;11(5): 422–425. <https://doi.org/10.1038/nmat3273>
17. Heep B. K., Weldert K. S., Krysiak Y., Day T. W., Zeier W. G., Kolb U., Snyder G. J., Tremel W. High electron mobility and disorder induced by silver ion migration lead to good thermoelectric performance in the argyrodite  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ . *Chemistry of Materials*. 2017;29(11): 4833–4839. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00767>
18. Lin Y., Fang S., Su D., Brinkman K. S. Enhancing grain boundary ionic conductivity in mixed ionic-electronic conductors. *Nature Communications*. 2015;6(1): 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms7824>
19. Boucher F., Evain M., Brec R. Distribution and ionic diffusion path of silver in  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$ : A temperature dependent anharmonic single crystal structure study. *Journal of Solid State Chemistry*. 1993;107(2): 332–346. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1356>
20. Heep B. K., Weldert K. S., Krysiak Y., Day T. W., Zeier W. G., Kolb U., Snyder G. J., Tremel W. High electron mobility and disorder induced by silver ion migration lead to good thermoelectric performance in the argyrodite  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ . *Chemistry of Materials*. 2017;29(11): 4833–4839. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00767>
21. Babanly M. B., Yusibov Yu. A., Babanly N. B. The EMF method with solid-state electrolyte in the thermodynamic investigation of ternary copper and silver chalcogenides. Electromotive force and measurement in several systems. *Electromotive Force and Measurement in Several Systems*. 2011;57-78: <https://doi.org/10.5772/28934>
22. Babanly M. B., Mashadiyeva L. F., Babanly D. M. et al. Some aspects of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenid systems involving EMF Measurements (Review). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2019;64(13): 1649–1671. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130035>
23. Menczel J., Grebowicz J. *The handbook of differential scanning calorimetry: Techniques and low molecular mass materials*. Elsevier Science; 2022. 858 p.
24. Gorochov O. Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  (M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te). *Bulletin de la Société chimique de France*. 1968; 2263–2275.
25. Prince A., *Silver-germanium-selenium, in Ternary Alloys: A Comprehensive Compendium of Evaluated Constitutional Data and Phase Diagrams*. Stuttgart: Max Plank Inst.; 1992. 492 p.
26. Юсубов Ю. Ф., Алвердиев И. Дж., Ибрагимова Ф. С., Мамедов А. Н., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Исследование и 3d моделирование фазовой диаграммы системы Ag-Ge Se. *Журнал неорганической химии*. 2017;62(9): 1332–1342. <https://doi.org/10.7868/s0044457x17090148>
27. Юсубов Ю. А., Алвердиев И. Дж., Машадиева Л. Ф., Бабанлы Д. М., Мамедов А. Н., Бабанлы М. Б. Экспериментальное исследование и 3D-моделирование фазовой диаграммы системы Ag–Sn–Se. *Журнал неорганической химии*. 2018;63(12): 1607–1621. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18120231>
28. Eulenberger G. Die kristallstruktur der tieftemperaturmodifikation von  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ . *Monatshefte Fur Chemie*. 1977;108(4): 901–913. <https://doi.org/10.1007/bf00898056>
29. Carré D., Ollitrault Fichet R., Flahaut J. Structure de  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ . *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1980;36(2): 245–249. <https://doi.org/10.1107/S0567740880003032>
30. Wang N. New data for  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$  (canfieldite) and  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$  (argyrodite). *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh*; 1978; 269–272.
31. Slade T. J., Gvozdetzkyi V., Wilde J. M., Kreysig A., Gati E., Wang L., Mudryk Y., Ribeiro R. A., Pecharsky V. K., Zaikina J. V., Bud'ko S. L., Canfield P. C. A low-temperature structural transition in canfieldite,  $\text{Ag}_8\text{SnS}_6$ , single crystals. *Inorganic Chemistry*.



2021;60(24): 19345–19355. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03158>

32. Gulay L. D., Olekseyuk I. D., Parasyuk O. V. Crystal structure of  $\beta$ - $Ag_8SnSe_6$ . *Journal of Alloys and Compounds*. 2002; 339(1): 113–117. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(01\)01970-3](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(01)01970-3)

33. Мороз Н. В., Прокопенко М. В. Определение термодинамических свойств насыщенных твердых растворов системы Ag–Ge–Se методом ЭДС. *Электрохимия*. 2015;51(7): 784 с. <https://doi.org/10.7868/S042485701507004X>

34. Мороз Н. В., Прохоренко М. В. Определение методом ЭДС термодинамических свойств насыщенных твердых растворов соединений системы Ag–Sn–Se. *Журнал физической химии*. 2015;89(8): 1199–1203. <https://doi.org/10.7868/s0044453715080221>

35. Moroz M. V., Prokhorenko M. V., Demchenko P. Yu., Reshetnyak O. V. Thermodynamic properties of saturated solid solutions of  $Ag_7SnSe_5Br$  and  $Ag_8SnSe_6$  compounds in the Ag–Sn–Se–Br system measured by the EMF method. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2017;106: 228–231. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.12.004>

36. Алвердиев И. Дж., Багхери С. М., Имамалиева С. З., Юсиров Ю. А., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование соединения  $Ag_8GeSe_6$  методом ЭДС с твердым электролитом  $Ag_4RbI_5$ . *Электрохимия*. 2017;53(5): 622–625. <https://doi.org/10.7868/S0424857017050036>

37. Алвердиев И. Дж., Имамалиева С. З., Бабанлы Д. М., Юсиров Ю. А., Тагиев Д. Б., Бабанлы М. Б. Термодинамическое исследование селенидов серебра-олова методом ЭДС с твердым электролитом  $Ag_4RbI_5$ . *Электрохимия*. 2019;55(5): 629–636. <https://doi.org/10.1134/S0424857019050025>

38. Hohne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J. *Differential Scanning Calorimetry*. Second Edition. Berlin: Springer; 2003. 300 p. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9_3)

39. Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдериш В. А., Куценок И. Б. *Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем*. М.: ИЦК «Академкнига»; 2003. 334 с.

40. Бабанлы М. Б., Юсиров Ю. А. *Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем*. Баку: Элм; 2011. 306 с.

41. *Физико-химические свойства полупроводниковых веществ*. Справочник. Под. ред. Новоселовой А.В. и Лазерева В.Б. М.: Наука, 1976, 339 с.

### Информация об авторах

*Байрамова Ульвия Рафик гызы*, диссертант, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5096-2513>

*Поладова Альбина Наджаф гызы*, м. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-9653-6675>

*Машадиева Лейла Фархад гызы*, к. х. н., доцент, с. н. с., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0003-2357-6195>

*Бабанлы Магомед Баба оглы*, д. х. н., профессор, член-корр. НАН Азербайджана, исполняющий директор, Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана (Баку, Азербайджан).

<https://orcid.org/0000-0001-5962-3710>

[babanlymb@gmail.com](mailto:babanlymb@gmail.com)

Поступила в редакцию 03.03.2022; одобрена после рецензирования 18.03.2022; принята к публикации 15.04.2022; опубликована онлайн 25.06.2022.