

М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук, Н.А. Українець
**Фазові перетворення в процесі нагрівання шихти систем
Ge-Se, Ag-Ge-Se**

Національний університет «Львівська політехніка», вул.С.Бандери, 12, м. Львів, 79013,
тел.(032) 258 23 42, chekaylo@polynet.lviv.ua

З використанням методу диференціального термічного аналізу (ДТА) вперше комплексно досліджено процеси фазових перетворень (ФП) та протікання хімічних реакцій (ХР), що супроводжують нагрівання шихти Ag-Ge-Se та Ge-Se, взятої у стехіометричних співвідношеннях, що відповідають сполукам аргіродиту (Ag_8GeSe_6) та GeSe_2 . Ідентифіковано основні типи ФП і ХР утворення сполук Ag_8GeSe_6 , GeSe_2 та визначено температурні діапазони протікання ХР і характерні теплоти. Дослідженнями ДТА при охолодженні та рентгенофазового аналізу синтезованих речовин продемонстровано утворення сполук Ag_8GeSe_6 та GeSe_2 .

Ключові слова: синтез, аргіродит Ag_8GeSe_6 , диференціальний термічний аналіз, фазові переходи, ентальпія.

Стаття поступила до редакції 15.08.2010; прийнята до друку 15.09.2010.

Вступ

Потрійні напівпровідникові сполуки аргіродитів Ag_8XSe_6 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) привертають до себе увагу можливістю контролювати фундаментальні властивості фаз за рахунок зміни природи і характеру позиційного впорядкування утворюючих їх атомів.

Утворення кристалічної структури аргіродиту Ag_8GeSe_6 вперше ідентифіковано в [1,2].

Структура низькотемпературної (β -) модифікації аргіродиту Ag_8GeSe_6 , особливості його термічного розширення, температурного ходу ентальпії і теплоємності γ - Ag_8GeSe_6 досліджені в [3-5]. Термічні процеси, що супроводжують синтез аргіродиту Ag_8XSe_6 , де $\text{X} = \text{Ge}$, не досліджувались.

Мета даної роботи полягала у вивченні методом ДТА явищ (ФП та ХР), що виникають в процесі нагрівання шихти трьохкомпонентного складу Ag-Ge-Se, синтезу аргіродиту (Ag_8GeSe_6) та процесів охолодження утворюваних розплавів і їх твердих фаз. Для ідентифікації теплових явищ, що виникають, проведено також ДТА шихти бінарного складу Ge-Se, яка є складовою шихти Ag-Ge-Se. Співвідношення компонент шихти Ag-Ge-Se відповідало стехіометрії сполуки Ag_8GeSe_6 , а шихти Ge-Se – сполуці GeSe_2 .

I. Методика досліджень

Для досліджень використана установка диференціального термічного аналізу, описана нами

в [6]. Досліджувані зразки готувались у виді шихти Ag-Ge-Se та Ge-Se з компонент напівпровідникової чистоти. Шихта поміщалась в кварцеві ампули, які вакуумувались ($P \approx 10^{-2}$ Па) та відпаювались. Як еталон порівняння в процесі вимірювань ДТА використовували ампули з порошком Al_2O_3 ($m = 1-2$ г.). Швидкість нагріву (охолодження) становила 0,12 К/с.

Визначення зміни теплового вмісту (ентальпії) ΔH фазового переходу або хімічної реакції здійснювалось вимірюванням площ S під відповідними піками експериментальних термограм ДТА та за відомою масою m зважки з використанням формули [7]:

$$\Delta H \cdot m = K \cdot S \quad (1)$$

Тут ΔH – ентальпія, S – площа піку, m – маса зважки, K – калібрувальний коефіцієнт приладу [8]. Використано залежність калібрувального коефіцієнту K від температури $K = f(T)$ побудовану нами в [6].

Для ідентифікації теплових явищ, що виникають при нагріванні шихти Ag-Ge-Se, в порівняльному плані, методом ДТА досліджено також нагрівання шихти бінарного складу Ge-Se. Проведено співставлення одержаних термограм між собою та з ДТА-термограмами нагрівання шихти Ag-Se і елементарного Se, наведеними в [6]. Рентгенофазовий аналіз продуктів синтезу системи Ge-Se виконано з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-4 з випромінюванням $\text{CuK}\alpha$.

II. Результати та обговорення

Одержані термограми нагрівання (ДТА↑) шихти Ag-Ge-Se наведені на рис. 1-а, а шихти Ge-Se на

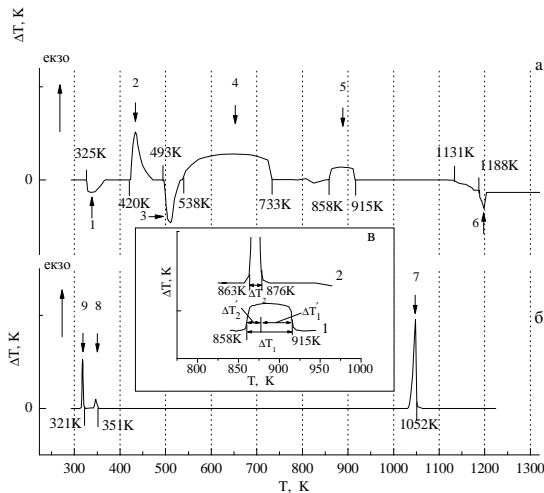


Рис. 1. Залежність диференціального сигналу ΔT термопар від температури T вакуумованої шихти Ag-Ge-Se стехіометричного складу при синтезі методом ДТА сполуки Ag_8GeSe_6 : (а – крива ДТА↑, б – крива ДТА↓). На вставці в – крива 1 – фрагмент термограми ДТА↑ з піком 5 (шириною ΔT_1) системи Ag-Ge-Se, та фрагмент термограми ДТА↑ з піком 4 (шириною ΔT_2 , крива 2) системи Ge-Se. ΔT_2 і ΔT_1 – умовно виділені області протікання реакцій (2) і (3), відповідно.

рис.2-а. Термограми зворотніх процесів – охолодження (ДТА↓) розплаву шихти Ag-Ge-Se наведені на рис. 1-б, а розплаву шихти Ge-Se – на рис. 2-б.

На термограмі ДТА↑ шихти Ag-Ge-Se (рис. 1-а) спостерігається шість (1-6) температурних інтервалів порушення рівномірності зміни сигналу ΔT (піків), які можна згрупувати у три температурних області фазових змін: I– $T = (298-538)$ К; II– $T = (538-915)$ К; III– $T = (1131K-1223)$ К.

На термограмі ДТА↑ бінарної шихти Ge-Se (рис. 2-а) спостерігаються п'ять (1-5) піків, які можна згрупувати у температурні області фазових змін: I– $T = (293-543)$ К; II– $T = (543-876)$ К; III– $T = (876-1173)$ К.

Співставлення першої температурної області (I– $T = (293-543)$ К) ДТА↑ термограми бінарної шихти Ge-Se (рис. 2-а) і першої температурної області (I– $T = (298-538)$ К) ДТА↑ термограми шихти Ag-Ge-Se дозволяє побачити їх повну ідентичність, зумовлену проходженням ФП в елементарному селені ($T_{фп1} = 325K$ – склування аморфного Se[9]; $T_{фп2} = 420K$ – кристалізація у гексагональну модифікацію γ -Se (сірого Se); $T_{фп3} = 493$ К – плавлення γ -Se) [6,9], який є компонентом шихти обох складів.

В другій температурній області II– $T = (543-$

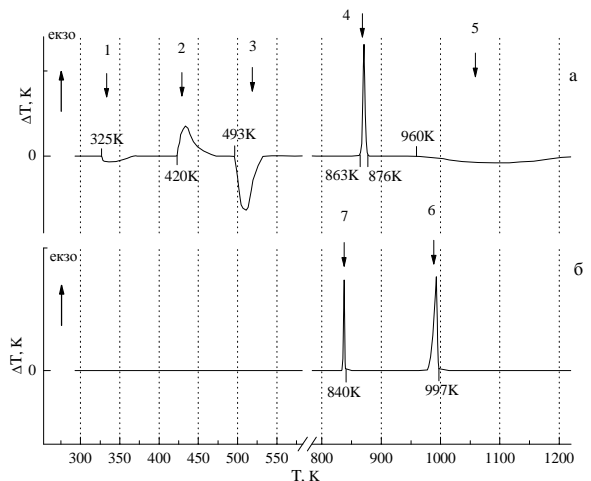


Рис. 2. Залежності диференціального сигналу термопар ΔT від температури T вакуумованої шихти Ge-Se при синтезі бінарної сполуки $GeSe_2$ (а – крива ДТА↑, б – крива ДТА↓).

876) К термограми ДТА↑ бінарної шихти Ge-Se (рис. 2-а) фазові зміни починаються при $T = 863$ К і пов'язані з початком реакції між $Ge_{тв}$ і рідким селеном, яка супроводжується виділенням теплоти у вузькому ($\Delta T = 13$ К) температурному проміжку, а температура початку цієї реакції корелює з температурою ($T = (858-915$ К)) піку 5 ДТА↑ шихти Ag-Ge-Se (рис. 1-а).

В третій температурній області III– $T = (876-1173)$ К після $T = 963$ К термограма ДТА↑ шихти Ge-Se (рис. 2-а) іде вниз (слабко виражений пік 5) і відображає ендотермічний процес. З іншого боку, відомо [10], що при нагріванні в вакуумі $GeSe_2$ сублімує з утворенням в паровій фазі $GeSe_2$, $GeSe$ і Se. Оскільки при подальшому нагріванні шихти Ge-Se, при температурах $T_{пл}(GeSe_2) = 1013 \pm 5$ К або 980 К і $T_{пл}(GeSe) = 943$ К або 940 К [10,11] ми піків плавлення потенційно можливої сполуки $GeSe_2$ не виявили, то робимо висновок, що пік 5 ймовірно відображає сублімацію та плавлення сполуки $GeSe_2$. Відсутність чіткого піку плавлення сполуки $GeSe_2$ дозволяє припустити, що в результаті хімічної реакції між Ge і Se при $T = 863$ К утворилась аморфна сполука, яка при подальшому нагріванні дає слабко виражений пік 5. Висновок про аморфність утвореної сполуки $GeSe_2$ додатково підтверджується також тим, що плавлення $GeSe_2$ (пік 5, рис. 2-а) починається при температурі нижчій ніж відома ($940-943$ К) температура плавлення кристалічної сполуки $GeSe_2$.

Термограма охолодження (ДТА↓) утвореного розплаву системи Ge-Se (рис. 2-б) відображає процеси кристалізації розплаву сполуки $GeSe_2$ (пік 6, $T = 997$ К) і фазовий перехід β - $GeSe_2 \rightarrow \alpha$ - $GeSe_2$ високотемпературної фази β - $GeSe_2$ в низькотемпературну α - $GeSe_2$ (пік 7, $T = 840$ К). При порівнянні чисельного значення одержаної нами температури кристалізації $GeSe_2$ ($T_{кр} = 997$ К, рис. 2-б) з літературними даними температури плавлення сполуки $GeSe_2$ [10,11] величина переохолодження

розплаву становить $\Delta T = 16$ К. Літературні данні щодо температури фазового переходу $\alpha\text{-GeSe}_2 \rightarrow \beta\text{-GeSe}_2$ ($T_{\text{фп}} = 598\text{-}698$ К [13,14]) характеризуються суттєвою розбіжністю, а одержане нами значення ($T_{\text{фп}} = 840$ К) значно виходить за цей інтервал.

Для уточнення природи 7-го піку термограми ДТА↓ розплаву Ge-Se (рис. 2-б) проведено рентгенофазовий аналіз різних частин зливку охолодженого розплаву Ge-Se (рис. 3, вставка-а).

Співставлення дифрактограми (рис. 3, крива 1) нижньої частини (1) зливку (рис. 3-а) з даними [15] дозволяє зробити висновок, що нижня частина (1) зливку є однофазною системою і належить низькотемпературній (α -) модифікації сполуки GeSe_2 .

Верхня частина (2) зливку (рис. 3-а) складалась з двох, не однорідних по кольору, шарів (верхній оплавлений, склоподібний, чорного кольору, а нижній – жовтий, з світлими і темними відтінками). По фазовому складу верхня частина (2) зливку (рис.3, крива 2) складається з фази $\alpha\text{-GeSe}_2$ і, ймовірно, аморфної фази GeSe_2 , оскільки її дифрактограма крім ліній спектру містить ще і аморфні гала, максимуми яких локалізовані при кутах $2\theta = 12^\circ, 28^\circ, 50^\circ$.

Дифрактограма речовини, яка осіла на стінках верхньої частини ампули у вигляді окремих острівців ($d_{\text{max}} \approx 4$ мм), переважно овальної форми, чорного кольору (рис. 3, крива 3) містить лише гало від аморфної фази GeSe_2 . В усіх досліджуваних взірцях не було виявлено кристалічних фаз GeSe і Se. Це дозволяє зробити висновок, що сполука GeSe_2 сублимувала і плавилась без розкладу.

Повертаючись до термограми ДТА↑ шихти Ag-Ge-Se (рис. 1-а), робимо висновок, що пік 4 другої температурної області пов'язаний з ХР твердого Ag з розплавленим $\text{Se}_{\text{рід}}$ і утворенням бінарної сполуки $\text{Ag}_2\text{Se}_{\text{тв}}$, як показано нами в [6]. Очевидно, що ХР відбувається завдяки дифузії Se до поверхні металевого срібла через шар продуктів реакції ($\text{Ag}_2\text{Se}_{\text{тв}}$) і тому, внаслідок малої площі контакту реагентів та малої швидкості дифузії Se, пік 4 є розтягнутим по температурній шкалі.

Пік 5 другої температурної області термограми ДТА↑ шихти Ag-Ge-Se (рис. 1-а) зумовлений реакцією між $\text{Ag}_2\text{Se}_{\text{тв}}$, $\text{Ge}_{\text{тв}}$ і розплавленим Se.

Як показано вище, реакція утворення GeSe_2 (пік 4, рис. 2-а) відбувається при температурі 863 К, а поки що нерозпізнаний пік 5 (рис. 1-а) починається при $T = 858$ К.

Ці температури є дуже близькими і співставлення

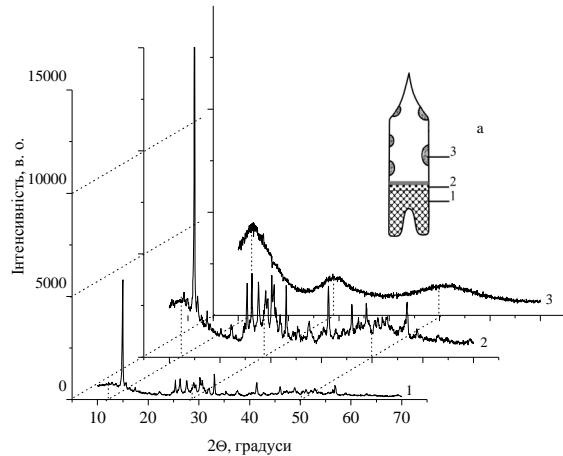
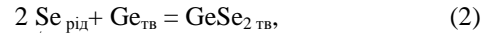


Рис. 3. Дифрактограми різних частин зливку Ge-Se: 1 – нижньої частини, 2 – верхньої частини, 3 – острівців, осаджених сублимацією в верхній частині ампули (вставка – а).

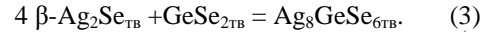
піків пік 4 (рис. 2-а) і піку 5 (рис. 1-а) виконано на вставці в (рис. 1). Проведене співставлення схиляє до думки, що пік 5 відображає протікання двох послідовних реакцій :

1) утворення бінарної сполуки GeSe_2 тв:



(в інтервалі $\Delta T'_2$, крива 1 на вставці в, рис. 1),

2) хімічна реакція між бінарними компонентами $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}_{\text{тв}}$ та GeSe_2 тв з утворення аргіродиту Ag_8GeSe_6 тв, ймовірно γ -фази (в інтервалі $\Delta T'_1$, крива 1 на вставці в, рис. 1).



Реальний температурний інтервал $\Delta T'_2$, протіканні реакції (2), очевидно, повинен бути значно менший ніж інтервал ΔT_2 , реакції (2), оскільки маса Ge в шихті Ag-Ge-Se значно менша (5.1%) ніж в шихті Ge-Se (31.5%).

В третьому температурному діапазоні ($III-T = 1131\text{-}1223$ К) термограми ДТА↑ шихти Ag-Ge-Se при температурі 1131 К (рис. 1-а) спостерігається деяке відхилення ДТА від нульової лінії з подальшим проявом слабкого ендотермічного піку 6, який ймовірно пов'язаний з плавленням при $T = 1188$ К синтезованої сполуки Ag_8GeSe_6 аргіродиту. Хімічна взаємодія в системах Ge-Se (рис. 2) і Ag-Se, як показано нами в [6], призводить до утворення продуктів реакції у твердому стані, GeSe_2 тв і $\text{Ag}_2\text{Se}_{\text{тв}}$, відповідно. Закінчення реакцій утворення сполук відбувається при температурах $T = 915$ К для GeSe_2 тв

Таблиця 1

Стандартні теплоти реакцій утворення сполук

Сполука	ΔH_{298}° екс., кДж/моль	ΔH_{298}° літ., кДж/моль
GeSe_2 кристалічний	—	-113 [11]
GeSe_2 кристалічний	—	-84,4 [16]
GeSe_2 аморфний	-30	-76,5 [16]
Ag_8GeSe_6 кристалічний	-324	—

$T = 733 \text{ K}$ для $\text{Ag}_2\text{Se}_{2\text{тв}}$.

На термограмі ДТА↓ розплаву системи Ag-Ge-Se пік 7 (рис. 1 б) при $T_{\text{кр}} = 1052 \text{ K}$ чітко проявляється пік кристалізації Ag_8GeSe_6 з величиною переохолодження $\Delta T = 136 \text{ K}$, який набагато потужніший ніж той, що спостерігається при плавленні. Крім цього при температурах 351K і 321K на термограмі ДТА↓ системи Ag-Ge-Se (рис.1 б) спостерігаються ще два ФП, характерні для сполуки Ag_8GeSe_6 [2]. Ці обставини є доказом проходження синтезу Ag_8GeSe_6 в процесі ДТА↑ нагрівання системи Ag-Ge-Se.

Проведено обчислення ентальпій (ΔH_{298}° екс.) реакцій утворення бінарної ($\text{GeSe}_{2\text{тв}}$) і потрібної (β' - $\text{Ag}_8\text{GeSe}_{6\text{тв}}$) сполук з використанням законів Кірхгофа і Гесса аналогічно [6], та їх співставлення з літературними даними (ΔH_{298}° літ) (табл. 1).

Розбіжність значень ΔH_{298}° екс. = -30 кДж/моль і ΔH_{298}° літ. = -76,5 кДж/моль для аморфного GeSe_2 може бути зумовлена специфікою термічної передісторії зразка.

процеси фазових перетворень та хімічних реакцій, що супроводжують нагрівання вакуумованої ($P \approx 10^{-2}$ Па) шихти складів Ag-Ge-Se і Ge-Se та їх хімічної взаємодії при наступному синтезі сполук аргіродиту (Ag_8GeSe_6) і GeSe_2 . Показано, що в проміжку $T = (858-915) \text{ K}$ проходить спочатку реакція утворення $\text{GeSe}_{2\text{тв}}$ а після цього – реакція між твердими реагентами Ag_2Se і GeSe_2 з утворенням потрібної сполуки аргіродиту Ag_8GeSe_6 . Ідентифіковано основні типи ФП при температурах $T = 325 \text{ K}$, 420 K , 493 K (в селені) $T = 840 \text{ K}$, 997 K (в GeSe_2), та $T = 321 \text{ K}$, 351 K , 1152 K , 1188 K (в Ag_8GeSe_6) та види хімічних реакцій. Закладено фізико-хімічні основи технології синтезу аргіродиту Ag_8GeSe_6 .

Чекайло М.В. – молодший науковий співробітник кафедри органічної хімії;

Українець В.О. – провідний науковий співробітник, кандидат фіз.-мат. наук, доцент;

Ільчук Г.А. – доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри фізики;

Українець Н.А. – кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики.

Висновки

Вперше методом ДТА комплексно досліджено

- [1] H. Hans, H. Schulze, L. Sechser. Über einige ternäre Chalkogenide vom Argyrodit-Typ// *Naturwissenschaften*, **52**, p.451 (1965).
- [2] O. Gorochov, Les composés Ag_8MX_6 (M=Si,Ge,Sn et X=S,Se,Te) // *Bulletin de la société chimique de France*, (6), pp. 2263-2275 (1968).
- [3] P.D. Carre, R. Ollitrault-Fichet, J. Flahaut. Structure de β' - Ag_8GeSe_6 // *Acta. Cryst.* **B 36**, pp. 245-249(1980).
- [4] P.D. Carre, R. Ollitrault-Fichet and J. Flahaut, *Acta Crystallogr.* **B36** p. 245 (1980).
- [5] М.В. Чекайло, Г.А. Ільчук, Н.А. Українець, А.Б. Данилов, В.О. Українець. Особливості теплового розширення аргіродиту Ag_8GeSe_6 // *Вісник НУ „Львівська політехніка”*. Сер. Електроніка, (558), сс. 102-107 (2006).
- [6] Jens Besser. Thermische Untersuchungen an Argyroditen vom Typ $A_{\frac{m}{12-n}}^{m+} B^{n+} X_6^{2-}$ mit einem Eigenbaudropkalorimeter und Diffusionsversuche. Dissertation. Universitat Osnabruck.Osnabruck (2001).
- [7] М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук, Ю.П. Павловський, Р.Ю. Петрусь, В.В. Кусьнеж. Диференціальний термічний аналіз шихти Se, Ag-Se, Sn-Se в процесі її нагрівання та синтезу сполук Ag_2Se , SnSe_2 , Ag_8SnSe_6 // *Фізика і хімія твердого тіла*, **9**(1), сс. 126-134 (2008).
- [8] У. Уэндландт. *Термодинамические методы анализа*. Мир, М. 513 с. (1978).
- [9] Я. Шестак. *Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ*: Пер. с англ. Мир, М. 456 с. (1987).
- [10] Cz Górecki and T Górecki, Structural transformations in amorphous selenium as studied by the differential thermal analysis and exoelectron emission technique. XIII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, IOP Publishing // *J. Phys.: Conf. Ser.*, **79**, 012039(2007).
- [11] Ф.А. Шанк. Структура двойных сплавов. Металлургия, М. 760 с. (1973).
- [12] Landolt-Börnstein. Numerical data and Functional Relationship in Science and Technology, Group III, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 17, (1986).
- [13] D.I. Bletskan. Glass formstion in binary and ternary chalcogenide systems//*Chalcogenide Letters*, **3**(11), pp. 81-119(2006).
- [14] G. Dittmar and H. Schäfer. Pressure-induced amorphization of germanium diselenide // *Acta Cryst.*, **B32**, pp.2726-2728 (1976)
- [15] Z.V. Popovic, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, Z. Jaksic. Pressure-induced amorphization of germanium diselenide // *Journal of Non-Crystalline Solids*, **227-230**(2), pp. 794-798(1998).

- [16] М.И. Караханова, Л.П. Соколова, А.В. Новоселова, А.С. Пашинкин. Изучение системы Ge-S-Se по разрезу $\text{GeS}_2\text{-GeSe}_2$ // *Неорганические материалы*, **12**(8), сс. 1486-1487 (1976).
- [17] S. Boone, and O.J. Kleppa. Enthalpies of formation for Group IV selenides (GeSe_2 , $\text{GeSe}_2(\text{am})$, SnSe , SnSe_2 , PbSe) by direct-combination drop calorimetry // *Thermochimica Acta*, **197**, pp.109-121(1992).

M.V. Chekaylo, V.O. Ukrainets', G.A. Il'chuk, N.A. Ukrainets'

Phase Transformations of Ag-Ge-Se, Ge-Se Systems Materials Charge in the Process of its Heating

Lviv Polytechnic National University, Bandera Street 12, Lviv, 79013, Ukraine
Phone (032) 258 23 42, chekaylo@polynet.lviv.ua

The processes of phase transformations (PT) and the course of the chemical reactions (CR) which accompany the Ge-Se and Ag-Ge-Se charge material heating have been for the first time in complex way investigated by means of differential thermal analysis (DTA) method for the stoichiometric proportions which correspond to the compounds of argyrodite (Ag_8GeSe_6) and GeSe_2 . The main types of PT and CR of the Ag_8GeSe_6 , GeSe_2 compounds formation are identified. Their enthalpies of formation and temperature ranges of reaction process are determined.

Ag_8GeSe_6 and GeSe_2 compounds formation has been experimentally demonstrated due to the DTA and X-ray analysis.

Key words: differential thermal analysis, synthesis, argyrodite Ag_8GeSe_6 , GeSe_2 , phase transformations, enthalpy.