

М.В.Чекайло<sup>1</sup>, В.О.Українець<sup>2</sup>, Г.А.Ільчук<sup>2</sup>, Ю.П.Павловський<sup>3</sup>,  
Р.Ю.Петрусь<sup>2</sup>, В.В.Кусьнеж<sup>2</sup>, Б.С.Вус<sup>4</sup>

## Диференціальний термічний аналіз шихти Se, Ag-Se, Sn-Se в процесі її нагрівання та синтезу сполук Ag<sub>2</sub>Se, SnSe<sub>2</sub>, Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>

Національний університет «Львівська політехніка», вул.С.Бандери, 12, м.Львів, 79013

<sup>1</sup>Кафедра органічної хімії, <sup>2</sup>кафедра фізики, <sup>3</sup>кафедра фізичної та колоїдної хімії,

<sup>4</sup>Кафедра електронних засобів інформаційно-комунікаційних технологій

З використанням методу диференціального термічного аналізу (ДТА) вперше комплексно досліджено процеси фазових перетворень (ФП), що супроводжують нагрівання шихти Ag-Sn-Se а також шихти селену (Se) та шихти бінарних складів Ag-Se, Sn-Se у стехіометричних співвідношеннях, що відповідають сполукам аргіродиту (Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>), Ag<sub>2</sub>Se, SnSe<sub>2</sub>. Ідентифіковано основні типи ФП і хімічних реакцій утворення сполук Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>, Ag<sub>2</sub>Se, SnSe<sub>2</sub> та визначено їх характерні теплоти, температурні діапазони протікання реакцій. Дослідженням ДТА при охолодженні експериментально продемонстровано утворення сполук Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>, Ag<sub>2</sub>Se.

**Ключові слова:** синтез, аргіродит Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>, диференціальний термічний аналіз, фазові переходи, ентальпія

*Стаття постуила до редакції 10.07.2005; прийнята до друку 15.15.2005.*

### Вступ

Потрійні напівпровідникові сполуки привертають до себе увагу можливістю контролювати фундаментальні властивості фаз за рахунок зміни природи і характеру позиційного впорядкування утворюючих їх атомів. Фізико-хімічні процеси їх утворення, структура, фазові переходи, фізичні властивості, застосування в приладах залишаються сьогодні об'єктами наукових досліджень [1-4].

Потрійні сполуки Ag<sub>8</sub>XSe<sub>6</sub> (X = Si, Ge, Sn) групи A<sup>IV</sup>B<sup>IV</sup>C<sup>VI</sup> одержали назву аргіродитів по назві представника цієї групи природного мінералу Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>. Серед перших робіт, присвячених дослідженням сполук аргіродиту, а саме Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>, були [5,6], де утворення кристалічної структури синтезованої речовини ідентифіковано диференціально-термічним і рентгеноструктурним аналізами. Порошкова рентгенівська дифрактометрія низько-температурної модифікації β-Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub> та уточнення параметрів цієї структури відносно недавно зроблено в [7]. Особливості термічного розширення вздовж кристалографічного напрямку (111) Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub> досліджені в [8].

Поряд з вивченням кристалічної структури аргіродитів Ag<sub>8</sub>XSe<sub>6</sub> (X = Si, Ge, Sn) в літературі прослідковується інтерес до суперіонних систем Ag-X-Se аморфних складів, який стимулюється можливістю практичного використання цих

матеріалів як твердих електролітів. Для цього аморфні склади сплавів (Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>)<sub>100-y</sub>Ag<sub>y</sub> (y = 10, 15, 20 і 25 ат %), були одержані з використанням техніки водяного охолодження розплаву [9,10]. В той же час термічні процеси, які супроводжують синтез Ag<sub>8</sub>XSe<sub>6</sub> (X = Si, Ge, Sn), не досліджувались.

Метою даної роботи є вивчення методом диференціального термічного аналізу (ДТА) явищ, що виникають в процесі нагрівання шихти (механічної суміші елементарних хімічних речовин) трьохкомпонентного складу Ag-Sn-Se, та їх хімічної взаємодії при наступному синтезі потрійної сполуки аргіродиту (Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>). Для ідентифікації комплексу цих теплових явищ проведено також ДТА шихти Se та бінарних складів Ag-Se, Sn-Se, які є складовими шихти Ag-Sn-Se, у співвідношеннях, що відповідають стехіометрії сполук Ag<sub>2</sub>Se, SnSe<sub>2</sub>.

### I. Методика експерименту

Для досліджень використана вимірювальна установка ДТА (рис.1). Досліджувані зразки готувались у виді шихти складів Ag-Sn-Se, Ag-Se, Sn-Se, у пропорції, що відповідає стехіометрії сполук Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>, Ag<sub>2</sub>Se, SnSe<sub>2</sub>, або шихти гранул сірого аморфного Se напівпровідникової чистоти (99,999%, марка В4). З міркувань збереження напівпровідникової чистоти заважки подрібнення компонент не проводилось. Шихта поміщались в

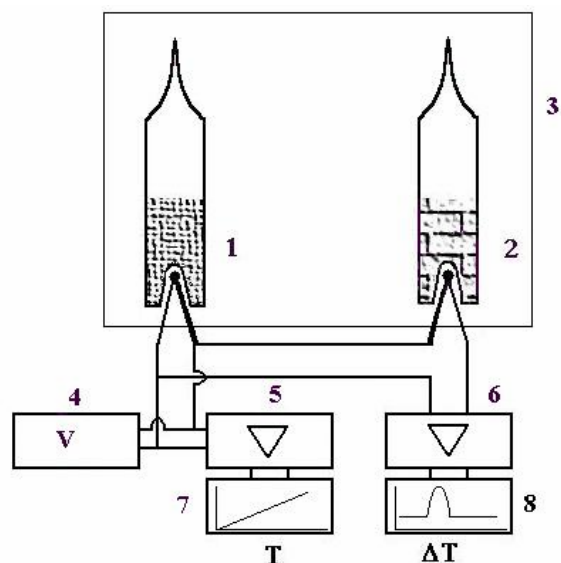
кварцеву ампулу, яка відкачувалась ( $P \approx 10^{-2}$  Па) та відпаювалася. Конструктивно дно ампул містило заглиблення для встановлення термопари та забезпечення теплового контакту з нею. Як еталон порівняння в цих експериментах використовували порошок  $Al_2O_3$  або Cu ( $m = 1-1,5$  г.), що поміщався в ампулу аналогічної конструкції.

Вимірювався підсилений сигнал диференціально включених термопар хромель-алюмель, що перебували в тепловому контакті з ампулами досліджуваної речовини і еталону порівняння, та температура ампули-еталону. Сигнали термопар ( $T$ ,  $\Delta T$ ) фіксувались синхронізованими між собою двома самописцями з одночасним нанесенням міток на діаграмних стрічках через кожен градус а сигнал  $T$  додатково контролювався вольтметром. Точність вимірювання температури становила  $\pm 0,2$  К. Термограми ДТА нормалізувались до верхньої межі підсиленого сигналу самописця 15 мв.

Визначення з експериментально одержаних термограм зміни теплового вмісту (ентальпії  $\Delta H$ ) переходу або хімічної реакції здійснювалось вимірюванням площ  $S$  під відповідними піками кривої ДТА та за відомою масою  $m$  реагуючого зразка з застосуванням формули [11]

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

Тут  $\Delta H$  вимірюється в кДж/кг,  $S$  – в кг,  $m$  – в кг. Вимірювання площ під піками термограм ДТА проводилась методом зважування [12]. Для визначення величини калібрувального коефіцієнту приладу  $K$  в формулі (1) та його залежності від



**Рис. 1.** Схема установки диференціального термічного аналізу: 1-еталон; 2-досліджуваний матеріал; 3- нагрівник; 4-вольтметр В7-16; 5,6- підсилювач постійного струму Ф359; 7,8- самописці Н391.

температури проведено вимірювання теплот плавлення ряду речовин-еталонів, температури плавлення яких лежать в інтервалі температур нагрівання шихти, а термодинамічні дані відомі з літератури. Ампула з порошком еталонної речовини ( $Al_2O_3$  або Cu) в процесі калібрування приладу

**Таблиця 1**

Теплоти плавлення  $\Delta H$  (літературні дані), використаних як еталони речовин (галій (Ga), дифеніл ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>, бензойна кислота ( $C_6H_5CO_2H$ ), індій (In), олово (Sn), сурма (Sb)); значення площ  $S$  піків плавлення цих речовин та розраховані калібрувальні коефіцієнти  $K$  приладу

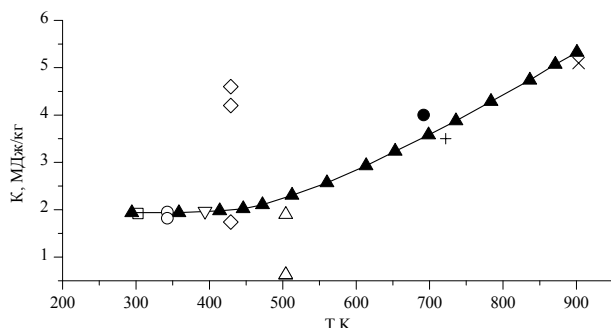
Еталони теплот плавлення	$m$ , •10-3кг	$T_{пл}$ , К [13]	$\Delta H_{пл}$ , кДж/кг [13]	Еталони порівняння	$v_{наг}$ , град/с	$S$ , •10 <sup>-6</sup> кг	$K$ , МДж/кг
Ga	2,9628	302,78	81,2	Cu *	0,13	125,4	1,92
$(C_2H_5)_2$	1,3376	342,8	127,2	$Al_2O_3$ *	0,14	87,1	1,95*
	1,316			$Al_2O_3$ **	0,16	92,2	1,82*
$C_6H_5CO_2H$	1,017	394,8	141,8	$Al_2O_3$ **	0,13	73,1	1,97*
In	3,8475	429,4	28,4	$Al_2O_3$ *	0,13	23,7	4,6
	3,8475			$Al_2O_3$ *	0,14	26,1	4,2
	3,4695			Cu*	0,14	56,6	1,74
Sn	4,057	504,9	60,66	Cu *	0,15	129,8	1,9
	4,057			$Al_2O_3$ **	0,15	94,8	0,62
	4,057			Cu **	0,13	93	0,63
Zn	6,0082	692,5	110,7	$Al_2O_3$ **	0,12	166,8	4,0
Te	4,3915	722,8	137,1	$Al_2O_3$ **	0,13	172,5	3,5
Sb	3,4804	903,5	165,1	Cu **	0,13	112,2	5,1

\* ампула відкрита;

\*\* ампула вакуумована і запаяна.

залишалась відкритою (в частині експериментів), або ж була вакуумована та відпаяна в інших експериментах. Одержані дані калібрування приладу наведені в табл. 1, а в графічному виді узагальнені на рис. 2.

Обчислення із експериментальних термограм



**Рис. 2.** Залежність калібрувального коефіцієнта К від температури, побудована по результатах експериментальних вимірювань теплот плавлення речовин: □- галій (Ga), ○-дифеніл (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, ▽-бензойна кислота (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H), ▴-індій (In), Δ-олово (Sn), ●-цинк(Zn), +-телур(Tl), ×-сурма (Sb).

ДТА шихти Ag-Sn-Se, Ag-Se, Sn-Se, Se зміни ентальпії речовини ΔH в процесі ФП проводили за одержаною з (1) формулою:

$$\Delta H = \frac{K S}{m} \quad (2)$$

Для цього значення калібрувального коефіцієнта К визначали із графіка його температурної залежності (рис. 2).

Теоретичну оцінку теплового ефекту термохімічної реакції утворення сполуки проводили використанням інтегральної форми закону Кірхгофа:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{296}^T \Delta \sum C_p dT \quad (3)$$

Тут  $\Delta_r H_T^\circ$  - тепловий ефект реакції утворення сполуки при температурі Т,  $\Delta_r H_{298}^\circ$  – тепловий ефект реакції за стандартних умов (Т = 298 К),  $\Delta \sum C_p = \sum C_{p, \text{прод. реак.}} - \sum C_{p, \text{вих. реч.}}$  – зміна теплоємності речовин (продуктів реакції ( $\sum C_{p, \text{прод. реак.}}$ ) і вихідних речовин ( $\sum C_{p, \text{вих. реч.}}$ ) внаслідок протікання реакції.

Якщо в досліджуваному інтервалі температур (наприклад, при температурі T<sub>фп</sub>) відбувається ФП в одному з реагентів з величиною ентальпії переходу ΔH<sub>фп</sub>, то інтеграл в (3) розіб'ється на три частини і запишеться у виді :

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{T_{фп}} \Delta \sum C_p \cdot dT + \int_{T_{фп}}^T \Delta \sum C_p' \cdot dT + \Delta H_{фп} \quad (4)$$

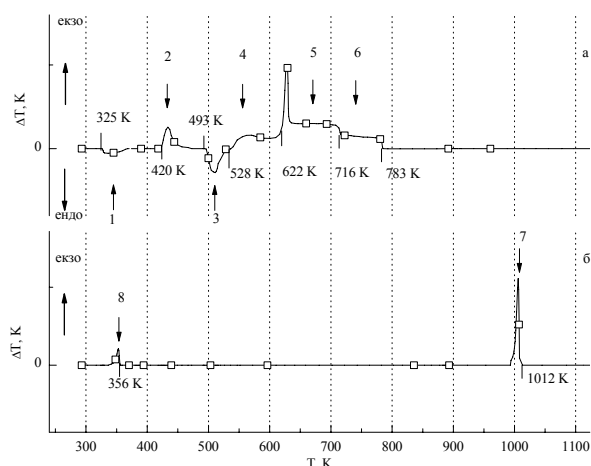
Кількісні оцінки другого і третього доданків в (4) виявили, що у випадках всіх розглянутих нами реакцій вони більш ніж на порядок менші від величини двох інших доданків. Тому в подальшому (4) трансформується у вираз:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_r H_T^\circ - (\sum \Delta H_{фп, \text{прод. реак.}} - \sum \Delta H_{фп, \text{вих. реч.}}) \quad (5)$$

Для того щоб провести порівняння визначеної з експериментів ентальпії реакції  $\Delta_r H_{298}^\circ$  з літературними даними, використовували закон Гесса:  $\Delta_r H_{298}^\circ$  рівний сумі стандартних теплот утворення продуктів реакції ( $\Delta_f H_{298}^\circ$  *прод. реак.*) за вирахуванням суми стандартних теплот утворення вихідних речовин ( $\Delta_f H_{298}^\circ$  *вих. реч.*)

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum \Delta_f H_{298}^\circ \text{ прод. реак.} - \sum \Delta_f H_{298}^\circ \text{ вих. реч.} \quad (6)$$

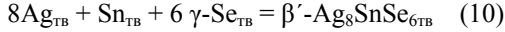
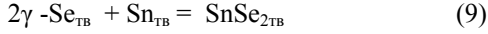
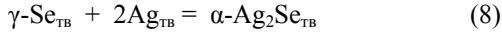
Оскільки для вихідних речовин  $\Delta_f H_{298}^\circ$  (Ag) = 0,  $\Delta_f H_{298}^\circ$  (Sn) = 0 і  $\Delta_f H_{298}^\circ$  (Se) = 0, то



**Рис. 3.** Схематичне зображення залежності диференціального сигналу термопар від температури для шихти Ag (0,9092·10<sup>-3</sup>кг) – Sn (0,1253·10<sup>-3</sup>кг)–Se (0,4995·10<sup>-3</sup>кг) у вакуумі при синтезі сполуки Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>. (а- крива нагрівання ДТА↑, б - крива охолодження ДТА↓). Швидкість нагріву 0,12 К/с. Еталон порівняння Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$\Delta_f H_{298}^\circ = \sum \Delta_f H_{298}^\circ \text{ прод. реак} \quad (7)$$

При визначенні ентальпій  $\Delta H$  реакцій утворення бінарних ( $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}_{\text{ТВ}}$ ,  $\text{SnSe}_{2\text{ТВ}}$ ) і потрійної ( $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_{6\text{ТВ}}$ ) сполук з використанням законів Кірхгофа і Гесса аналізувались реакції недоступні для безпосереднього спостереження (віртуальні), зокрема:

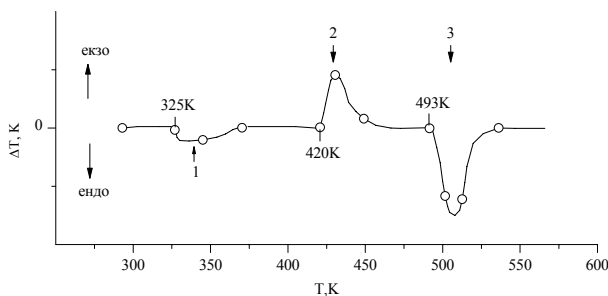


Оскільки в рівняннях (8-10) фігурує  $\gamma\text{-Se}_{\text{ТВ}}$ , а вихідною речовиною в наших експериментах був аморфний Se, то при розрахунку ентальпій реакцій врахували перехід кристалічної фази  $\gamma\text{-Se}$  в аморфний Se (зворотній тепловий ефект).

Скористатись алгоритмом закону Кірхгофа для обчислення ентальпії  $\Delta H$  реакції (10) утворення сполуки аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  немає можливості, оскільки при температурі реакції  $T = 663\text{ K}$  (рис. 3-б)  $\gamma\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$  перебуває в твердому стані а продукти реакції (рис. 3-а) при цій же температурі перебувають в рідкому стані. Тому для обчислення  $\Delta H$  реакції утворення аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SnSe}_6$  будували схему теплового балансу хімічних перетворень при взаємодії в системі Ag-Sn-Se та ФП і використовували закон Гесса.

## II. Результати експерименту та їх обговорення

На термограмі ДТА↑ шихти Ag-Sn-Se (рис. 3-а) спостерігається шість температурних інтервалів порушення рівномірності (піків) зміни сигналу  $\Delta T$ . З метою ідентифікації теплових явищ, що їх обумовлюють, досліджено методом ДТА шихту елементарного селену та бінарних складів Ag-Se, Sn-



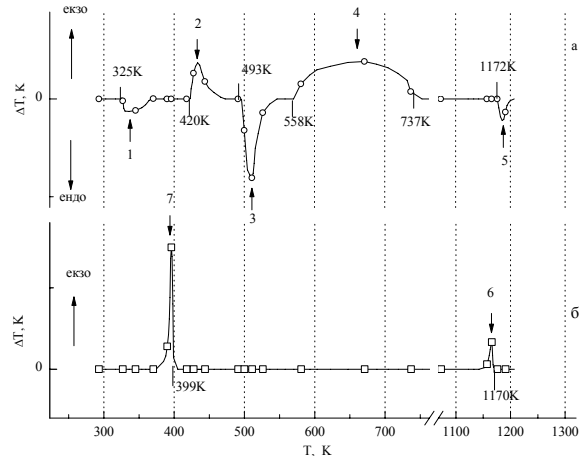
**Рис. 4.** Схематичне зображення залежності диференціального сигналу термопар від температури при нагріванні (крива ДТА↑) зразка Se ( $m=1,860 \cdot 10^{-3}\text{ кг}$ ) у вакуумі. Еталон порівняння  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Se, які є складовими частинами шихти Ag-Sn-Se.

Залежність сигналу  $\Delta T$  диференціально включених термопар від температури шихти Se при першому нагріванні (ДТА↑) в інтервалі  $T=293\text{...}573\text{ K}$  (рис.4) виявила існування трьох областей ФП, початки яких відповідають температурам  $T_{\text{ФП}} = 325\text{ K}, 420\text{ K}, 493\text{ K}$ . Добре

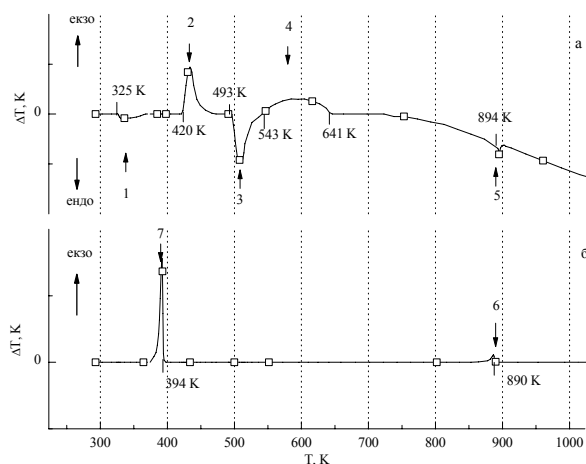
відтворюваний ендотермічний пік при  $T_{\text{ФП1}} = 325\text{ K}$  пов'язаний із розм'якшенням склоподібного Se та його наступною кристалізацією в інтервалі температур  $323\text{...}363\text{ K}$  у гексагональну модифікацію сірого  $\gamma\text{-Se}$  [14]. Екзотермічний пік в області другого ФП ( $T_{\text{ФП2}} = 420\text{ K}$ ) є фазовим переходом в метастабільну фазу моноклінного ( $\alpha\text{-Se}$ ), а ендотермічний пік при  $T_{\text{ФП3}} = 493\text{ K}$  є фазовим переходом плавлення Se [15,16]. При зворотному процесі охолодження Se термограма ДТА↓ (на рисунку не приведена) вирівнюється, так що навіть не завжди містить пік очікуваного процесу кристалізації і піки ФП. Якщо проводити повторне нагрівання (ДТА↑↑) Se, то процес може супроводжуватися зникненням першого і другого піку. Вид графіка ДТА↑↑ суттєво залежить від термічної передісторії зразка, зокрема швидкості і способу його попереднього охолодження. Така поведінка термограм є відображенням складної структури селену (нааявність циклічних структур, лабіринтів, переохолоджених станів і інших модифікацій) [14,16], яка сприяє впорядкуванню будови з наступним переходом циклічних структур і лабіринтів в кристалічну гексагональну модифікацію.

Термограма ДТА↑ двокомпонентної шихти Ag-Se (рис. 5-а) у своїй низькотемпературній частині демонструє повне повторення областей фазових змін характерних для ДТА↑ Se (рис. 4). У високотемпературній частині термограми ДТА↑ Se,



**Рис. 5.** Схематичне зображення залежності диференціального сигналу термопар від температури для шихти Ag ( $1,098 \cdot 10^{-3}\text{ кг}$ )–Se ( $0,402 \cdot 10^{-3}\text{ кг}$ ) при синтезі бінарної сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . (а- крива нагрівання ДТА↑, б - крива охолодження ДТА↓). Швидкість нагрівання  $0,12\text{ K/c}$ , Еталон порівняння  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

після розплаву Se ( $T = 558\text{ K}$ ), спостерігається широкий екзотермічний пік 4 (рис. 5-а), який пов'язується нами з протіканням реакції синтезу  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Фазові перетворення на термограмі ДТА↑ Ag-Se (рис. 5-а) закінчуються плавленням попередньо синтезованої сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}$  при  $T = 1172\text{ K}$ . При охолодженні розплаву  $\text{Ag}_2\text{Se}$  на термограмі ДТА↓ (рис. 5-б) проявляються лише два піки: кристалізації



**Рис. 6.** Схематичне зображення залежності диференціального сигналу термопар від температури для шихти Sn ( $0,6437 \cdot 10^{-3}$  кг) – Se ( $0,8562 \cdot 10^{-3}$  кг) у вакуумі при синтезі бінарної сполуки SnSe<sub>2</sub>. (а- крива нагрівання  $DTA\uparrow$ , б - крива охолодження  $DTA\downarrow$ ). Швидкість нагріву  $0,12$  К/с. Еталон порівняння Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

( $T = 1170$  K) і фазового переходу  $\beta \rightarrow \alpha$  ( $T = 399$  K), які одночасно можна вважати доказом синтезу сполуки Ag<sub>2</sub>Se. Співставлення одержаних значень температур фазових переходів для Ag<sub>2</sub>Se (рис. 6-а) з даними [15] дозволяє бачити, що температурні області локалізації ФП практично збігаються.

На термограмі  $DTA\uparrow$  другої бінарної шихти Sn-Se (рис. 6-а), як і у випадку  $DTA$  першої-двохкомпонентної шихти Ag-Se (рис. 5-а), спостерігаються три температурних області фазових перетворень: I–293-543 K; II–543-641 K; III–641-1023 K. На низькотемпературній ділянці, як і у випадку системи Ag-Se, спостерігаємо ФП шихти елементарного селену. Хоча температура плавлення Sn ( $T_{пл} = 505,06$  K [13]) лише на 10 K більша від температури плавлення Se на термограмі ми не спостерігаємо очікуваного ендотермічного піку. Причиною такої поведінки термограми  $DTA\uparrow$  Sn-Se, як можна думати, є майже одночасне проходження в цій області і екзотермічної реакції взаємодії Sn-Se. Нижня межа другої температурної області (543-641 K) співпадає з початком реакції синтезу SnSe<sub>2</sub>, який супроводжується виділенням теплоти і закінчується при температурі на 100 K меншій, ніж реакція утворення Ag<sub>2</sub>Se. Термограма  $DTA\uparrow$  шихти Sn-Se (рис. 6-а) після 773 K іде вниз і відображає ендотермічний процес сублімації сполуки SnSe<sub>2</sub>. В подальшому сполука дисоціює, оскільки спостережувана з  $DTA\uparrow$  температура плавлення, імовірно сплаву SnSe-Se, становить 894 K, в той час як температура плавлення сполуки SnSe<sub>2</sub> з літературних даних становить 948 K [17]. Термограма  $DTA\downarrow$  охолодження утвореного розплаву SnSe-Se (рис. 6-б) відображає процеси кристалізації (пік 6,  $T = 890$  K) уже дисоційованого сплаву і характеризується температурним гістерезисом  $\Delta T = 4$  K (у порівнянні з нагріванням) і ФП кристалізації Se (пік 7,  $T = 394$  K).

Повертаючись до аналізу термограми  $DTA\uparrow$  шихти Ag-Sn-Se (рис. 3-а) зауважимо, що температурні неоднорідності можна згрупувати у трьох температурних областях: I–293-528 K; II–528-783 K; III–783-1123 K. Піки 1,2,3 (перша область) характеризують ФП в Se, описані вище. Піки 4, 5 і 6 (друга область) пов'язані з процесами майже одночасного початку реакцій взаємодії Sn і Ag з розплавленим Se<sub>рід</sub> і утворення бінарних сполук SnSe<sub>2тв</sub> і Ag<sub>2</sub>Se<sub>тв</sub>, відповідно. Взаємне перекривання піків не дає можливості чітко розділити ці процеси. Відсутність чіткого розділення піків 4,5,6 (рис.3-а) зумовлена особливостями протікання реакції рідина-тверде тіло. Механізм реакції має дифузійну природу і тому розтягнутий у часі завдяки малій площі контакту реагентів, малій швидкості дифузії Se через шар утворених продуктів реакції. Проблема чіткого експериментального відображення на кривих  $DTA$  фазових переходів, з одного боку, і хімічних реакцій, з іншого боку, вимагає виконання взаємопротилежних умов до швидкості нагріву, які неможливо реалізувати в одному експерименті. Можна припустити, що в цьому інтервалі температур започатковується і утворення потрібної сполуки Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>, хоча слідів прояву ендотермічного піку розплаву синтезованої сполуки не виявлено. Пік 6 відповідає процесу синтезу Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>, однак на термограмі  $DTA\uparrow$  при більш високих температурах відсутній пік, який відповідав би плавленню утвореної сполуки. Як можна бачити з рис 5 і 6 хімічна взаємодія в системах Ag-Se і Sn-Se призводить до утворення твердих продуктів реакції Ag<sub>2</sub>Se<sub>тв</sub> і SnSe<sub>2тв</sub>. Закінчення реакцій утворення сполук відбувається при температурах  $T = 737$  K для Ag<sub>2</sub>Se<sub>тв</sub> і  $T = 641$  K для SnSe<sub>2тв</sub>. В той же час з [18] відомо, що в дистектичній фазовій діаграмі системи Ag<sub>2</sub>Se<sub>тв</sub>-SnSe<sub>2тв</sub> є точка евтектики і лінія солідуса (пряма) відповідає температурі  $T_c \approx 758$  K. Отже, вже при  $T \approx 758$  K появляється рідка фаза, яка різко підвищує ефективність реакції між селенідом срібла і диселенідом олова. Це дозволяє припустити, що після 783 K в системі Ag-Sn-Se (рис. 3) існує лише рідка фаза. Прогрів ампули до  $T > 1100$  K (рис. 3) створив передумови для кристалізації сполуки при наступному охолодженні речовини. Як можна спостерігати на термограмі  $DTA\downarrow$  розплаву (рис. 3-б) пік 7 кристалізації Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub> чітко проявляється при  $T_{кр} = 1012$  K і є доказом проходження синтезу Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub> і відображає ФП  $\gamma$ -Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>  $\rightarrow$   $\beta'$ -Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>, характерний для даної сполуки [18,19]. Проведено обчислення ентальпій  $\Delta H$  ФП шихти елементарного Se, двокомпонентної шихти Ag-Se і Sn-Se та трьохкомпонентної шихти Ag-Sn-Se по площах під піками термограм  $DTA\uparrow$  з використанням формули (2). Одержані результати обчислень  $\Delta H$  у співставленні з наявними літературними даними наведені в табл.2, (для шихти Se), табл.3 (шихти Ag-Se), табл. 4 (шихти Sn-Se), табл.5 (шихти Ag-Sn-Se). Теплота ФП Se (пік 2, табл.2), що відповідає переходу гексагональної модифікації сірого ( $\gamma$ -Se) в моноклінну ( $\alpha$ -Se) модифікацію, склала

**Таблиця 2**

Термодинамічні параметри ФП у Se, визначені обробкою площ під піками кривої ДТА  
( $m_{Se} = 1,086 \cdot 10^{-3}$  кг,  $v = 0,12$  К/с)

Пік №	$T_{фп}$ , К	$S_p$ , $\cdot 10^{-6}$ кг	$K$ , МДж/кг	$\Delta H_{вим}$ , кДж/кг	$\Delta H_{літ}$ , кДж/кг	$T_{фп\ літ}$ , К
1	325	24,1	1,94	43,1	--	323...363[14]
2	420	69,5	2,0	128	84,9 [15] 65,3 [20]	423 [15] 379 [21]
3	493	97,2	2,2	197	84,9 [13, 15] 66,4 [16] 74,2 [21] 28,1 [22]	490,2, 494,33 [16] 493 [17]

**Таблиця 3**

Термодинамічні параметри ФП у шихті Ag-Se, визначені обробкою площ під піками кривих ДТА $\uparrow$  і ДТА $\downarrow$   
( $m_{Ag} = 1,098 \cdot 10^{-3}$  кг;  $m_{Se} = 0,4019 \cdot 10^{-3}$  кг)

Пік №	$T_{фп}$ , К	$S_p$ , $\cdot 10^{-6}$ кг	$K$ , МДж/кг	$\square H_{вим}$ Дж	$\square H_{вим}$ кДж/кг	$\square H_{літ}$ кДж/кг	$T_{фп}$ , К	$T_{фп\ літ}$ , К	Примітка
1	325	8,2	1,93	15,9	39,6		325	323-363 [14]	пік Se
2	421	16,4	2,0	32,8	82	65,3 [20]	421	379 [21] 423 [15]	пік Se
3	493	33,8	2,2	74,4	185	84,9 [13]	493	494 [16]	пік Se
4	831	101,9	2,4	245	163	147,7f [17]	558-737		утв. Ag <sub>2</sub> Se
5	1172	6,7	8,45*	56,8	38	59,6 [15]	1172	1170 [24,25]	плав. Ag <sub>2</sub> Se
6	1170	6,7	8,45*	56,6	38	59,6 [15]	1170	[24,25] 1170 [15]	рід $\rightarrow$ $\beta$ -Ag <sub>2</sub> Se
7	399	42,9	2,0	85,7	57	26,3 [23] 30,7 [17]	399	406 $\alpha$ - $\beta$ [24,26] 403 [15]	$\square$ - Ag <sub>2</sub> Se $\rightarrow$ $\square$ -Ag <sub>2</sub> Se,

\*по екстраполяції; індекс f - утворення сполуки.

**Таблиця 4**

Термодинамічні параметри фазових переходів у шихті Sn-Se ( $m_{Sn} = 0,6437 \cdot 10^{-3}$  кг;  $m_{Se} = 0,8561 \cdot 10^{-3}$  кг.),  
визначені обробкою площ під піками кривих ДТА $\uparrow$  та ДТА $\downarrow$

Пік №	$S_p$ , $\cdot 10^{-6}$ кг	$K$ , МДж/кг	$\square H_{вим}$ Дж	$\square H_{вим}$ кДж/кг	$\square H_{літ}$ кДж/кг	$T_{фп}$ , К	$T_{фп\ (літ)}$ К	Примітка
1	9,2	1,94	17,9	21		329,8	323-363[14]	пік Se
2	62,6	1,95	120,1	140	65,3 [20]	421	423 [15] 379 [21]	пік Se
3	59,9	2,15	128,7	150	84,9 [13]	493	494 [16]	пік Se
4	64,1	2,35	151	100		543-641		утв. SnSe <sub>2</sub>
5	1	5,3	5,3			894		плав. дисоц. сплаву
6	1,8	5,3	9,5			890		крист. дисоц. сплаву
7	26,6	1,95	54			393		крист. Se

$\Delta H = 128$  кДж/кг проти  $84,9$  кДж/кг в [15], і  $65,3$  кДж/кг в [20]. Розходження значень  $\Delta H$  з [15, 20] може бути зумовлене відмінністю умов, в яких перебували зразки Se при нагріванні (вихідний фазовий стан, умови вакууму чи атмосфери), оскільки вони в [15, 20] не зазначені. Літературні дані [13, 15, 16, 21, 22] по теплоті плавлення Se (пік3, табл.2) відрізняються між собою більш ніж у два рази і зумовлені утворенням різних, не ідентифікованих

авторами, модифікацій Se. Кількісних оцінок  $\Delta H$ , що відповідають розм'якшенню склоподібного Se та його кристалізації (пік 1, табл.2) нами в літературі не виявлено. Ентальпії  $\Delta H$  фазових переходів Se (піки 1,2,3), обчислені з термограми ДТА $\uparrow$  шихти Ag-Se (табл.3) для першого і третього піків добре узгоджуються з одержаними з термограми шихти Se (табл. 2). Відмінність ( $\approx 50$  %) у значеннях одержаних для другого піку, зумовлена впливом

**Таблиця 5**

Термодинамічні параметри ФП у шихті Ag-Sn-Se, визначені обробкою площ під піками кривих ДТА↑ та ДТА↓ ( $m_{Ag}=0,9092 \cdot 10^{-3}$  кг;  $m_{Sn}=0,1253 \cdot 10^{-3}$  кг;  $m_{Se}=0,4995 \cdot 10^{-3}$  кг)

Пік №	S, $\cdot 10^{-6}$ кг	K, кДж/кг	$\Delta H_{вим}$ Дж	$\Delta H_{вим}$ кДж/кг	$\Delta H_{літ}$ кДж/кг	$T_{фп} \cdot K$	$T_{фп} \cdot K_{літер}$	Примітка
1	7,42	1,94	14,4	29		325↑	323-363 [14]	пік Se
2	21,3	1,95	41,5	83	65,3 [20]	420↑	423 [15] 379 [21]	пік Se
3	26,62	2,15	57,2	114	84,9 [13]	493↑	494,17 [16] 490(α) [13]	пік Se
4	52,7	2,35	124	423		543...630↑		Процеси синтезу бінарних і потрійної сполук
5	123,5	2,9	358			630..716↑		
6	47,4	3,6	171			716..783↑		
7	22,28	6,6**	147	98		1012↓	908 [5] 1017 [18]	крист. $Ag_8SnSe_6$ .
8	19,3	1,94	37	25	11*	356↓	356 [5,18,19]	$\gamma \rightarrow \beta'$ $Ag_8SnSe_6$

\*пораховано по даних (ентропії переходу) [21].; \*\* по екстраполяції

**Таблиця 6**

Розраховані по (5) ентальпія  $\Delta_r H_{298}^\circ$  реакції утворення сполук  $\alpha-Ag_2Se_{ТВ}$  та  $SnSe_2$  при нагріванні їх шихти та по схемі теплового балансу для  $\beta'-Ag_8SnSe_6$

Сполука	Ентальпія $\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж/кг	Ентальпія [16] $\Delta_r H_{298}^\circ$ , кДж/кг
$\alpha-Ag_2Se_{ТВ}$	-192	-147,6
$SnSe_2$	-93	-450,75
$\beta'-Ag_8SnSe_6_{ТВ}$	-387	-

додаткової теплоємності присутнього в ампулі Ag. Експериментально це проявляється у зміні висоти і площі теплових піків Se на термограмі рис.5-а. При співставленні даних  $\Delta H$  для перших трьох піків Se, одержаних з термограми двохкомпонентної шихти Sn-Se (табл.4) з даними для елементарного Se (табл.2) спостерігається значне (50%) зменшення значення  $\Delta H$  для першого піку і несуттєве (10%) для другого і третього піків. Як і в попередньому випадку, причиною розходження є додаткова теплоємність присутнього в шихті Sn. Дані обчислення ентальпій  $\Delta H$  перших трьох ФП Se з термограми ДТА↑ трьохкомпонентної шихті Ag-Sn-Se (табл.5) демонструють зменшення ( $\approx 30\%$ )  $\Delta H$  для всіх трьох піків. Обчислення ентальпій  $\Delta H$  хімічних реакцій, відображених рівняннями (8), (9), що протікають у високотемпературному інтервалі термограм ДТА, проводили виходячи із теоретичної концепції, відображеної в рівнянні (5). Зокрема, для обчислення ентальпії реакції (8) утворення  $\alpha-Ag_2Se_{ТВ}$ , (рис.5) скористались рівнянням (5) у виді:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_r H_{558}^\circ - [(\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta} Ag_2Se) - (\Delta H_{\gamma \rightarrow \beta} Se + \Delta H_{nl} Se)] \quad (12)$$

Підставивши в (12) експериментально визначені величини  $\Delta H$  в кДж/моль, одержали:

$$\Delta_r H_{298}^\circ (\alpha-Ag_2Se_{ТВ}) = -48,1 - (16 - (-6,5 + 14,7)) = 56,7 \text{ (кДж/моль)} = -192 \text{ (кДж/кг)}$$

Аналогічні розрахунки проведені для обчислення ентальпії реакції (9) утворення  $SnSe_2$ тв:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_r H_{543}^\circ - [(\Delta H_{фп} SnSe_2) - (\Delta H_{фп} Sn + 2 \cdot \Delta H_{\gamma \rightarrow \beta} Se + 2 \cdot \Delta H_{nl} Se)] \quad (13)$$

Результати цих обчислень узагальнені в табл. 6. Для обчислення ентальпії реакції  $\Delta_r H_{298}^\circ$  синтезу аргіродиту  $Ag_8SnSe_6$  (табл.6) побудували схему теплового балансу хімічних перетворень при взаємодії в системі Ag-Sn-Se та ФП (рис. 7) та використали закон Гесса.

## Висновки

Вперше методом ДТА комплексно досліджено процеси фазових перетворень та хімічних реакцій, що супроводжують нагрівання вакуумованої ( $P \approx 10^{-2}$  Па) шихти трьохкомпонентного Ag-Sn-Se, бінарних складів Ag-Se, Sn-Se, елементарного Se та їх хімічної взаємодії при наступному синтезі бінарних сполук  $Ag_2Se$ ,  $SnSe_2$  і сполуки аргіродиту ( $Ag_8SnSe_6$ ) та визначено їх характерні теплоти, температури плавлення. Ідентифіковано основні типи ФП та хімічних реакцій, що при цьому виникають, та встановлено температурні інтервали їх протікання. Закладено фізико-хімічні основи технології синтезу напівпровідника аргіродиту.

- [1] И.В. Боднар, Г.А. Ильчук, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. Фоточувствительные структуры на основе соединения  $\text{AgIn}_{11}\text{S}_{17}$  // *Физика и техника полупроводников*, **38(2)**, с. 168-172 (2004).
- [2] M. Evain, E. Gaudin, F. Boucher, V. Petricek and F. Taulellec. Structures and Phase Transmissions of the  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$  (A=Ag, Cu) Argyrodite –Type Ionic Conductors.I.  $\text{Ag}_7\text{PSe}$  // *Acta Cryst.*, **B54**, pp. 376-383 (1998).
- [3] В.М. Мороз, А.І. Щурок, Д.І. Олексин, М.В. Мороз. Т-х простір Cu-Sn-SnSe-Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-Cu<sub>2</sub>Se-Cu системи Cu-Sn-Se // *Фізика і хімія твердого тіла*, **3(4)**, с. 654-658 (2002).
- [4] E. Gaudin, F. Boucher, V.V. Petricek, Taulellec. Structures and Phase Transmissions of the  $\text{Ag}_7\text{PSe}_6$  (A=Ag, Cu) Argyrodite –Type Ionic Conductors.II.  $\text{Cu}_7\text{PSe}$  // *Acta Cryst.*, **B54(3)**, pp. 402-408 (2000).
- [5] O. Gorochov, J. Flahaut. Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  avec M=Si, Ge,Sn et X=S,Se,Te // *C.R. Acad. Sci. Paris*, **C. 264**, pp. 2153-2155 (1967).
- [6] O. Gorochov, Les composés  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$  (M=Si, Ge,Sn et X=S,Se,Te) // *Bulletin de la société chimique de France*, **№6**, pp.2263-2275 (1968).
- [7] L.D. Gulay, I.D. Oleksceyk and O.V. Parrasyuk Crystal structure of  $\beta\text{-Ag}_8\text{SnSe}_6$  // *Journal of Alloys and Compounds*, **339(1-2)**, pp.113-117 (2002).
- [8] М.В. Чекайло, Г.А. Ильчук, Н.А. Українець, А.Б. Данилов, В.О. Українець. Особливості теплового розширення аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  // *Вісник НУ „Львівська політехніка”, Сер. Електроніка*, **№ 558**, с.102-107 (2006).
- [9] M.A. Urena, M. Fontana, B. Arcondo and M.T. Clavaguera-Mora. Crystallization processes of Ag-Ge-Se superionic glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*, **320(1-3)**, pp. 151-167 (2003).
- [10] M.A. Urena, M. Fontana, B. Arcondo, M.T. Clavaguera-Mora and N. Clavaguera. Influence of Cu addition in the crystallization of the superionic glass  $(\text{Ge}_{25}\text{Se}_{75})_{75}\text{Ag}_{25}$  // *Journal of Non-Crystalline Solids*, **304(1-36)**, pp.306-314 (2002).
- [11] У. Уэндландт. Термодинамические методы анализа. *Мир*, М. 513 с. (1978).
- [12] Я. Шестак. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с англ. *Мир*, М. 456 с. (1987).
- [13] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник. *Химия*, Л. с. 398 (1978).
- [14] З. У. Борисова. Химия стеклообразных полупроводников. *Л.* 245 с. (1972).
- [15] Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. *Справочник. Коллектив авторов. Наука*, М. 239 с. (1978).
- [16] Landolt-Börnstein, Numerical data and Functional Relationship in Science and Technology, Group III, *Spring-Verlag Berlin-Heidelberg-New York*, **17**, (1986).
- [17] О. Кубашевский, К.Б. Оллокк. *Металлургическая термодинамика*, Пер. с англ. *Металлургия*, М. 392с.(1982).
- [18] R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Flahaut. Description du systeme ternaire Ag-Sn-Se // *Journal of the Less-Common Metals*, **138**, pp.241-261(1988).
- [19] C.W.F.T. Pistorius, O. Gorochov. Polymorphism and stability of the semiconducting series  $\text{Ag}_8\text{MX}_6$ -(M=Si, Ge, Sn, i X=S, Se,Te) to high pressures // *High Temperatures- High Pressures*,. **v.2(1)**, pp.31-42 (1970).
- [20] К.П. Мамедов, З.Д. Нуриева, З.И. Сулейманов, М.Ф. Гаджиев. Термографическое исследование фазового перехода в  $\text{Ag}_2\text{Se}$  // *Известия АН АзССР. Серия физико-технич. и математических наук*. **№1**, с.91-95 (1975).
- [21] К.С. Mills, Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides. *Butterworth*, London, 1974.
- [22] И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. *Краткий справочник по химии. Наукова думка*, Киев. (1987).
- [23] А.К. Shukla, P. Sen, D.D. Sarma. Transformation in  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$  and  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ : A Calorimetric Study. *Ber. Bunsenges // Phys. Chem*, **86**, pp.198-202, (1982).
- [24] Диаграммы состояния двойных металлических систем: *Д44 Справочник: В3. Под общей ред. Н.П.Лякишева. Машиностроение*, М. 992 с. (1996).
- [25] М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов. **1, 2. Metallurgizdat** М. (1962).
- [26] С.П. Алисова, П.Б. Будберг. Диаграммы состояния металлических систем. **Вып. XIV**, М. (1970).



M.V. Chekaylo<sup>1</sup>, V.O. Ukrainets<sup>2</sup>, G.A. Il'chuk<sup>2</sup>, Yu. Pavlovskyj<sup>3</sup>,  
R.Yu. Petrus<sup>'2</sup>, V.V. Kus'nezh<sup>2</sup>, B.S. Vus<sup>4</sup>

## **Differential Thermal Analysis of Se, Ag-Se, Sn-Se Mixture in the Process its Heating and Synthesis of Ag<sub>2</sub>Se, SnSe<sub>2</sub>, Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub> Compounds**

<sup>1</sup>*Department of Organic Chemistry,*

<sup>2</sup>*Department of Physics,*

<sup>3</sup>*Department of Physical and Colloidal Chemistry,*

<sup>4</sup>*Department of Electronic Facilities of Informatively-Communications Technologies National University 'Lvivs'ka Politekhnik', 79013, Lviv, Ukraine*

The processes of phase transitions (PT) which accompany Ag-Sn-Se mixture heating as well as heating of selenium mixture (Se) and mixture of binary ingredients Ag-Se, Sn-Se in stoichiometry ratio that correspond to compounds Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>, Ag<sub>2</sub>Se and SnS<sub>2</sub> are for the first time studied by means of differential-thermal analysis (DTA) method. The basic types of phase transitions and chemical reactions of Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub>, Ag<sub>2</sub>Se and SnSe<sub>2</sub> compounds formation and enthalpies and melting points are determined. DTA confirms experimentally the formation of Ag<sub>8</sub>SnSe<sub>6</sub> and Ag<sub>2</sub>Se corresponds at cooling.