

М.В. Чекайло<sup>1</sup>, В.О. Українець<sup>2</sup>, Г.А. Ільчук<sup>2</sup>, Ю.П. Павловський<sup>3</sup>,  
 Національний університет “Львівська політехніка”,  
<sup>1</sup>кафедра органічної хімії,  
<sup>2</sup>кафедра фізики,  
<sup>3</sup>кафедра фізичної та колоїдної хімії

## ДИФЕРЕНЦІАЛЬНИЙ ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ ШИХТИ SI–SE, AG-SI–SE В ПРОЦЕСІ ЇЇ НАГРІВАННЯ ТА СИНТЕЗУ СПОЛУК SISE<sub>2</sub>, AG<sub>8</sub>SISE<sub>6</sub>

© Чекайло М.В., Українець В.О., Ільчук Г.А., Павловський Ю.П., 2009

M.V.Chekaylo, V.O. Ukrainets, G.A. Il'chuk, Yu.P. Pavlovsky

## DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF AG-SI-SE, SI-SE CHARGE MATERIALS IN PROCESS OF HEATING AND SYNTHESIS OF AG<sub>8</sub>SISE<sub>6</sub>, SISE<sub>2</sub> COMPOUNDS

© Chekaylo M.V., Ukrainets V.O., Il'chuk G.A., Pavlovsky Yu.P., 2009

З використанням методу диференціального термічного аналізу (ДТА) вперше комплексно досліджено процеси фазових перетворень (ФП) та перебігу хімічних реакцій, що супроводжують нагрівання шихти Ag-Si-Se та Si-Se у стехіометричних співвідношеннях, що відповідають сполукам аргіродиту (Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>) та SiSe<sub>2</sub>. Ідентифіковано основні типи ФП і хімічних реакцій утворення сполук Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>, SiSe<sub>2</sub> та визначено їхні характерні теплоти і температурні діапазони перебігу реакцій. Дослідженням ДТА під час охолодження експериментально продемонстровано утворення сполуки Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>.

With a help of method of differential thermal analysis (DTA), processes of phase transformations (PT) and the course of the chemical reactions which accompany the heating of Si-Se and Ag-Si-Se charge materials have been for the first time in complex way investigated in the stoichiometric proportions which correspond to the compounds of argyrodite (Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>) and SiSe<sub>2</sub>. Main types of PT and the chemical reactions of the formation of Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>, SiSe<sub>2</sub> compounds are identified; their characteristic heats and temperature ranges of reactions proceeding are determined. By mean of DTA under cooling, formation of Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub> compound has been experimentally demonstrated.

### Вступ

Об'єкт нашого вивчення – сполука Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub> (група A<sup>IV</sup>B<sup>IV</sup>C<sup>VI</sup>) – сьогодні є предметом уваги дослідників. Маючи властивості напівпровідників із змішаною іонно-електронною провідністю у поєднанні з наявністю низькотемпературних (діапазон кімнатних температур) фазових переходів, сполука Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub> є цікавою як з точки зору фізичних явищ у ній, так і з практичної – як основа для синтезу складніших матеріалів [1, 2]. Останні є перспективними для створення фотоелектродів, електрохімічних конверторів сонячної енергії, іонселективних сенсорів тощо [3]. Іонно-електронний тип провідності Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>, як і інших сполук групи A<sup>IV</sup>B<sup>IV</sup>C<sup>VI</sup> складу Ag<sub>8</sub>B<sup>IV</sup>X<sub>6</sub> (B<sup>IV</sup>–Si, Ge, Sn; X–S, Se), зумовлений неповним упорядкуванням атомів Ag [4].

Перші рентгеноструктурні дослідження багатьох сполук родини аргіродитів [5] показали, що їх кристалічна структура є кубічною. Параметр ґратки Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub> становив a = 10,86Å, а число

формульних одиниць в елементарній комірці  $Z = 4$  [5]. З використанням диференціально-термічного і рентгеноструктурного аналізів в [6] визначено температуру конгруентного плавлення  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  ( $t_{\text{пл}}=930$  °C), параметри кубічної ґратки  $a = 10,87\text{Å}$  ( $t = 20$  °C),  $a = 10,97\text{Å}$  ( $t = 150$  °C) та виявлено фазовий перехід ( $t = 40$  °C). Встановлено, що сполука  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  є триморфною, з низькотемпературними  $\alpha'$ - та  $\beta''$ - і високотемпературною  $\gamma$ -фазами, які розділені фазовими переходами за температур 10 і 40 °C, а також побудовано діаграму стану  $\text{Ag}_2\text{Se-SiSe}_2$  в області існування сполуки  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  [7]. Виявлено тепловий ефект за температури 70 °C, який, однак, не було ідентифіковано. Вплив зовнішнього тиску ( $p = 0-40$  кбар) за температури фазових переходів в  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  досліджено в [8]. Показано, що температури фазових переходів спочатку (з ростом тиску до  $\sim 20$  кбар) плавно збільшуються, а потім ( $p > 20$  кбар) знижуються. За  $p = 24,7$  кбар і  $t = 67$  °C утворюється потрійна точка  $\gamma|\alpha'|\beta''$ . Зроблено висновок, що стискуваність  $\gamma$ - фази є значно вища, ніж  $\alpha'$ -фази. До тиску  $p = 38$  кбар і температури  $t = 80$  °C речовина не розкладалась. У [9] розширено коло досліджуваних сполук групи  $A^I B^{IV} C^{VI} - A_{(12-n-x)/m}^{m+} B^{n+} X_{6-x}^{2-} Y_x^-$  ( $A: = \text{Cu, Ag, Cd, Hg}$ ;  $B: = \text{Ga, Si, Ge, Sn, P, As}$ ;  $X = \text{S, Se, Te}$ ;  $Y = \text{Cl, Br, I}$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ) і показано, що усі вони мають просту кубічну "високотемпературну" структуру (просторова група  $F\bar{4}3m$ ) з розпорядкованою підґраткою катіонів А. За пониження температури в сполуках відбуваються різкі оборотні фазові переходи з впорядкуванням структури. Типовою характерною особливістю структури сполук групи є тетраедричне щільне упакування, взаємопроникаючі ікосаедричні аніонні каркаси [9], існування частково заповнених тетраедричних катіонних вакансій. Тому вони також згадуються як "ікосаедричні структури" [10, 11], аналогічно ікосаедричному каркасу, утвореному атомами металу у фазі Лавеса  $\text{MgCu}_2$ . Фазова діаграма системи  $\text{Ag}_2\text{Se-SiSe}_2$ , досліджена диференціально-термічним і рентгенофазовим методами [12], містить тільки одну потрійну сполуку  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ .

Предметом цікавості дослідників стало також явище склоутворення в сполуках групи  $A^I B^{IV} C^{VI}$ , яке знаходить застосування в іоноселективних мембранах, пристроях оптичного запису інформації тощо [13].

У роботах з вивчення властивостей аргіродитів проблемам синтезу сполук приділяється незначна увага. Технологічні параметри вирощування у [2, 14, 15] вказані без аргументації причин такого вибору.

**Мета роботи** – вивчення методом диференціального термічного аналізу (ДТА) явищ, що виникають в процесі нагрівання шихти (механічної суміші елементарних хімічних речовин) трикомпонентного складу  $\text{Ag-Si-Se}$  та їх хімічної взаємодії за наступного синтезу потрійної сполуки аргіродиту ( $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ ). Для ідентифікації комплексу теплових явищ у порівняльному плані проведено також ДТА шихти бінарного складу  $\text{Si-Se}$ , яка є складовою шихти  $\text{Ag-Si-Se}$ , у співвідношеннях, що відповідають стехіометрії сполуки  $\text{SiSe}_2$ .

#### Методика досліджень

Для досліджень використано вимірювальну установку ДТА, описану нами у [16]. Досліджувані зразки готувались у вигляді шихти складів  $\text{Ag-Si-Se}$ ,  $\text{Si-Se}$  у пропорції, що відповідає стехіометрії сполук  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ ,  $\text{SiSe}_2$ . З міркувань забезпечення напівпровідникової чистоти подрібнення компонент наважка не проводилась. Шихта поміщалась у кварцеву ампулу, яка відкачувалась ( $P \approx 10^{-2}$  Па) та відпаювалась. Як еталон порівняння в експериментах ДТА використовували порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  або  $\text{Cu}$  ( $m=1-1,5$  г).

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 [17, 18]:

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

де  $\Delta H$  – ентальпія;  $S$  – площа піку;  $m$  – маса речовини;  $K$  – коефіцієнт калібрування приладу.

Для визначення величини калібрувального коефіцієнта приладу  $K$  у формулі (1) та його залежності від температури проведено вимірювання теплот плавлення багатьох речовин-еталонів, температури плавлення яких лежать в інтервалі температур нагрівання шихти, на основі їхніх відомих термодинамічних даних.

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

$$\Delta_r H_T^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (2)$$

де  $\Delta_r H_T^{\circ}$  – тепловий ефект реакції за температури  $T$ ;  $\Delta_r H_{298}^{\circ}$  – тепловий ефект реакції за стандартних умов ( $T=298$  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 перебігу реакції.

Якщо в досліджуваному інтервалі температур (наприклад, за температури  $T_{\text{фп}}$ ) відбувається ФП в одному з реагентів (з утворенням нової фази з теплоємністю  $C'_p$ ) з величиною ентальпії переходу  $\Delta H_{\text{фп}}$ , то інтеграл у (2) розіб'ється на три частини і запишеться у вигляді:

$$\Delta_r H_T^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} + \int_{298}^{T_{\text{фп}}} \Delta C_p dT + \int_{T_{\text{фп}}}^T \Delta C'_p dT + \Delta H_{\text{фп}}. \quad (3)$$

Кількісні оцінки другого і третього доданків у (3) виявили, що у випадках усіх розглядуваних нами реакцій вони більш ніж на порядок менші від величини двох інших доданків. Тому у подальшому (3) трансформується у вираз:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = \Delta_r H_T^{\circ} - (\sum \Delta H_{\text{фп, прод. реак.}} - \sum \Delta H_{\text{фп, вих. реч.}}). \quad (4)$$

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

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

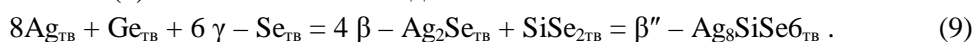
Оскільки для вихідних речовин  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Ag}) = 0$ ,  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Ge}) = 0$  і  $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Se}) = 0$  продуктом реакції є одна речовина, то

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

Під час визначення ентальпій  $\Delta H$  реакцій утворення бінарної ( $\text{SiSe}_{2\text{TB}}$ ) і потрійної ( $\beta'$ - $\text{Ag}_8\text{SiSe}_{6\text{TB}}$ ) сполук з використанням законів Кірхгофа і Гесса аналізувались такі віртуальні реакції, недоступні для безпосереднього спостереження:



Під час нагрівання шихти  $\text{Ag-Si-Se}$  відбувається утворення двох проміжних сполук, а саме  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{Se}_{\text{TB}}$  і  $\text{SiSe}_{2\text{TB}}$ , тому рівняння (8) матиме такий вигляд:



Оскільки в рівняннях (7)–(9) фігурує  $\gamma$ - $\text{Se}_{\text{TB}}$  (стабільна фаза), а вихідною речовиною у наших експериментах був аморфний  $\text{Se}$ , то під час розрахунку ентальпій реакцій врахували перехід кристалічної фази  $\gamma$ - $\text{Se}$  в аморфний  $\text{Se}$  (зворотний тепловий ефект).

## Результати та обговорення

На термограмі нагрівання (ДТА↑) шихти Ag-Si-Se стехіометричного складу (рис. 1, а) спостерігається шість теплових ефектів. Для ідентифікації теплових явищ і процесів, що їх обумовлюють, в порівняльному плані нами досліджено методом ДТА шихту стехіометричного бінарного складу Si-Se, яка є складовою частиною шихти Ag-Si-Se. Для проведення порівняльного аналізу використано також дані [16] про поведінку під час нагрівання шихти Ag-Se та аморфного селену ( $t = 52\text{ }^\circ\text{C}$  – температура склування,  $t = 147\text{ }^\circ\text{C}$  – температура кристалізації у  $\gamma$ -Se,  $t = 220\text{ }^\circ\text{C}$  – температура плавлення  $\gamma$ -Se [19]).

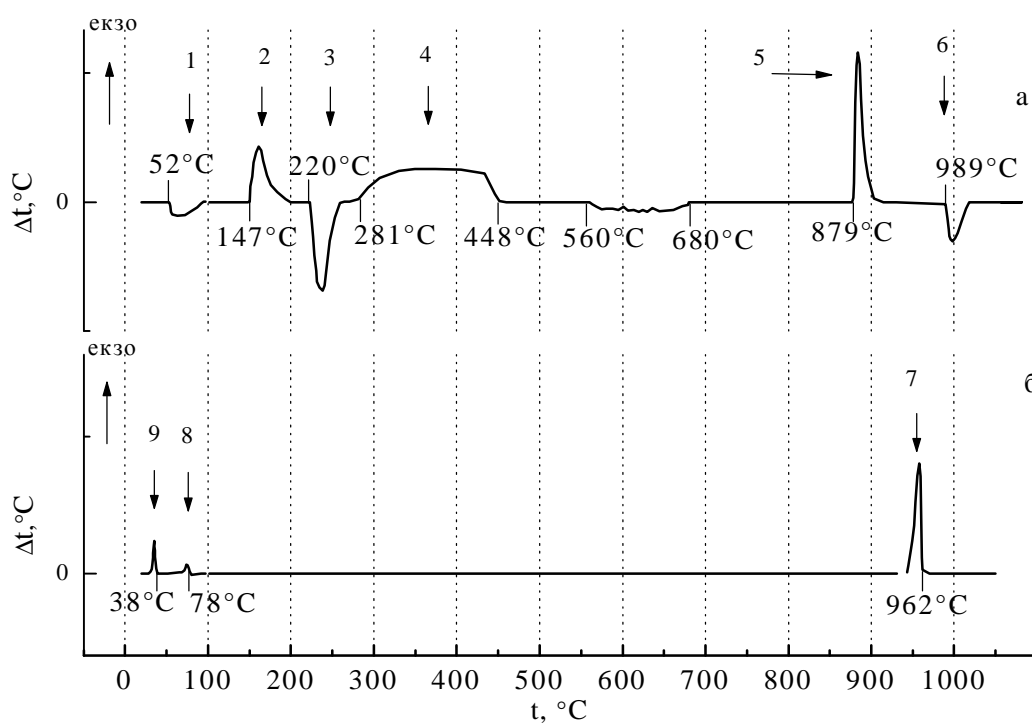


Рис. 1. Схематичне зображення залежності диференціального сигналу термопар від температури для шихти Ag-Si-Se у вакуумі під час синтезу сполуки  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ : а – крива нагрівання; б – крива охолодження. Швидкість нагрівання –  $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Еталон порівняння –  $\text{Al}_2\text{O}_3$

На термограмі ДТА↑ бінарної шихти Si-Se (рис. 2, а), як і у випадку ДТА↑ двокомпонентної шихти Ag-Se [16], спостерігаються три температурні області. На термограмі ДТА↑ бінарної шихти Si-Se (рис. 2, а), як і у випадку ДТА↑ двокомпонентної шихти Ag-Se [16], спостерігаються три температурні області фазових змін: I –  $20\text{--}259\text{ }^\circ\text{C}$ ; II –  $259\text{--}534\text{ }^\circ\text{C}$ ; III –  $534\text{--}1090\text{ }^\circ\text{C}$ . На низькотемпературній ділянці (I– $20\text{--}259\text{ }^\circ\text{C}$ ), як і у випадку системи Ag-Se, спостерігаємо ФП елементарного селену. Нижня межа другої температурної області (II –  $259\text{--}534\text{ }^\circ\text{C}$ ) збігається з початком реакції між  $\text{Si}_{\text{тв}}$  і рідким селеном, яка супроводжується виділенням теплоти та проходить в температурному проміжку ( $\Delta t = 275\text{ }^\circ\text{C}$ ). Термограма ДТА↑ шихти Si-Se (рис. 6, а) після  $534\text{ }^\circ\text{C}$  іде вниз (область 5) і відображає ендотермічний процес плавлення, імовірно сполуки  $\text{SiSe}_2$ .

Відсутність чіткого піку плавлення сполуки  $\text{SiSe}_2$  дає змогу припустити, що в результаті хімічної реакції між Si і Se утворилась аморфна сполука, яка за подальшого нагрівання демонструє розмитий екстремум (область 5). Аморфні сполуки плавляться за температур, нижчих, ніж кристалічні (температура плавлення кристалічної сполуки  $\text{SiSe}_2$  становить  $970\text{ }^\circ\text{C}$  [23] або  $966\text{ }^\circ\text{C}$  [24]).

Термограму охолодження утвореного розплаву системи Si-Se показано на рис. 2, б. Повна відсутність будь-яких максимумів на термограмі дає змогу нам підтвердити, що в результаті синтезу утворилась аморфна сполука  $\text{SiSe}_2$ .

**Термодинамічні параметри ФП і хімічних реакцій у шихті Ag-Si-Se, визначені  
обробкою площ під піками кривих ДТА- та ДТА<sup>-</sup> (позначення фаз аргіродиту згідно з [7])**

Пік №	$\Delta H_{\text{вим}},$ Дж/г	$\Delta H_{\text{вим}},$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{літ}},$ кДж/ моль	$t_{\text{фп}}, t_{\text{реак}}(r)$ °С	$t_{\text{фп}},$ °С літер	Примітка
1	15	1,2	-	52↑	50-90 [20]	склування Se
2	52	-4		147↑		кристалізація у $\gamma$ -Se
3	70	6	6,7 [21] 5,2 [22]	220↑	217( $\alpha$ )[21] 221 [22]	плавлення $\gamma$ -Se
4	109	-149	-	(281-448) $r$ ↑	-	реакції утв. $\text{AgSe}_2$ і $\text{SiSe}_2$
5	76	-104	-	(879) $r$ ↑	-	реакція $(\text{Ag}_2\text{Se})+(\text{SiSe}_2)$
6	30	41		989 ↑	930[6,7] 985[12] 995[1]	плавлення $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$
7	31	-42	-	962 ↓		крист. $\gamma$ - $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$
8	0,6	-0,8		38 ↓	40[6,7]	$\gamma \rightarrow \beta''$ $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$

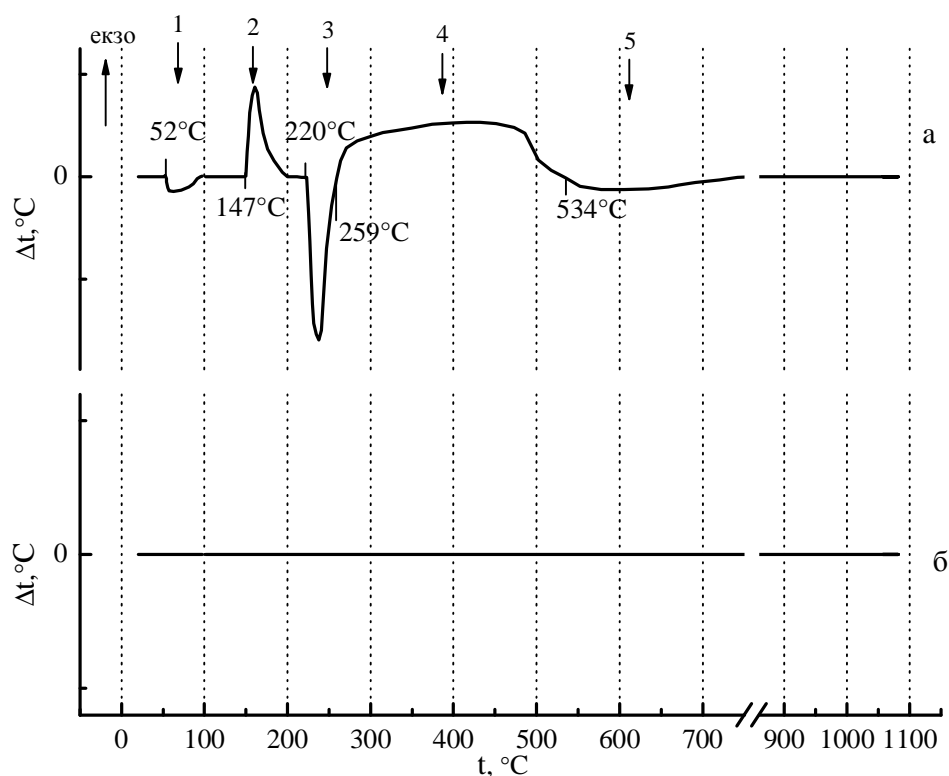


Рис. 2. Схематичне зображення залежності диференціального сигналу термопар від температури для шихти Si-Se у вакуумі під час синтезу бінарної сполуки  $\text{SiSe}_2$ : а – крива нагрівання, б – крива охолодження. Швидкість нагрівання –  $7^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Еталон порівняння –  $\text{Al}_2\text{O}_3$

У порівняльному плані результати ДТА відображені на рис. 3. Тут ми бачимо добру відтворюваність рельєфу експериментальних кривих ДТА нагрівання в інтервалі температур фазових перетворень в селені та яскраво виражені відмінності під час нагрівання шихти Ag-Se, Si-Se та Ag-Si-Se і подальшому синтезі відповідних сполук.

**Термодинамічні параметри фазових переходів і хімічної реакції  
у шихті Si-Se, визначені обробкою площ під піками кривих ДТА-**

Пік №	$\Delta H_{\text{вим}},$ Дж/г	$\Delta H_{\text{вим}},$ кДж/ моль	$\Delta H_{\text{літ}},$ кДж/ моль	$t_{\text{фп}}, t_{\text{реак}}(r)$ °С	$t_{\text{фп}}$ (літ), °С	Примітка
1	27	2,1	-	52	50-90[20]	склування Se
2	-111	-9		147		кристалізація у $\gamma$ -Se
3	127	10	6,7[21] 5,2[22]	220	217( $\alpha$ ) [21] 221 [22]	плавлення $\gamma$ -Se
4	-1033	-192	-	259 <sup>r</sup>	-	утворення $\text{SiSe}_2$
5	-	-	-	534-750	970[23] 966[24]	плавлення $\text{SiSe}_2$

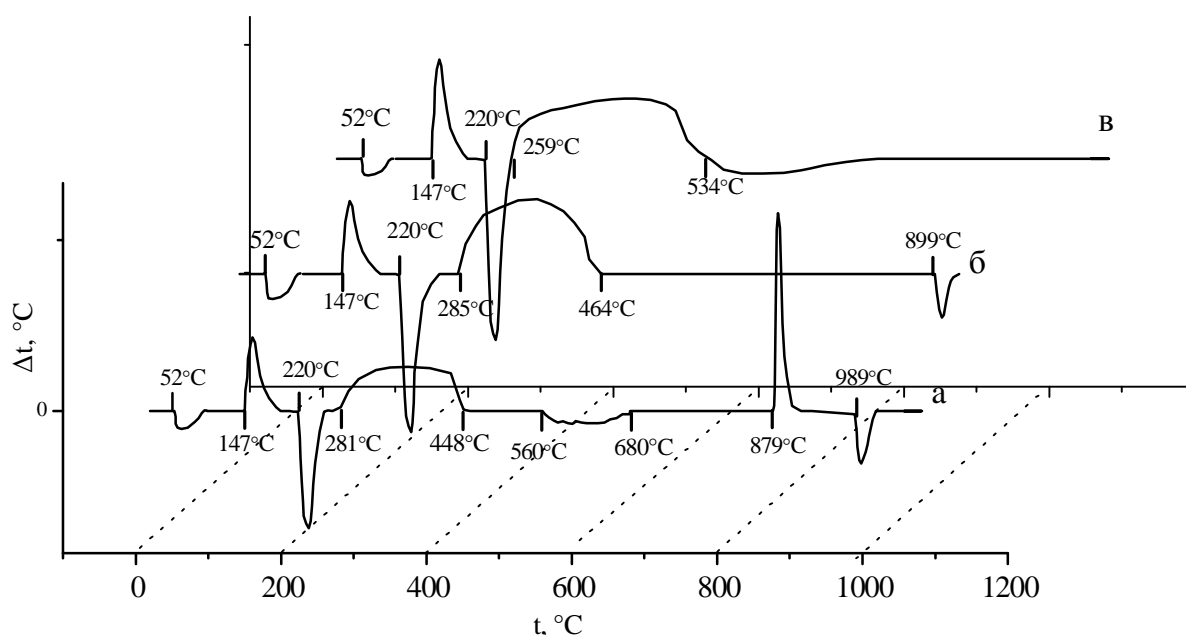


Рис. 3 Схематичне зображення залежності диференціального сигналу термопар від температури під час нагрівання для шихти Ag-Si-Se (а), Ag-Se (б), Si-Se (в) у вакуумі за синтезу. Швидкість нагрівання – 7 °С/хв. Еталон порівняння –  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Повертаючись до термограми ДТА↑ шихти Ag-Ge-Se (рис. 1, а), зауважимо, що температурні неоднорідності, подібно до термограми на рис. 2, можна згрупувати у трьох температурних областях: I – 20–281 °С; II – 281–680 °С; III – 680–1090 °С. Піки 1, 2, 3 (I область) відповідно характеризують ФП в Se, пік 4 пов'язаний з хімічною реакцією Ag з розплавленим  $\text{Se}_{\text{рід}}$  і утворенням бінарної сполуки  $\text{Ag}_2\text{Se}_{\text{ТВ}}$  [16] та реакцією Si з розплавленим  $\text{Se}_{\text{рід}}$  і утворенням бінарної сполуки  $\text{SiSe}_{2\text{ам}}$  і пік 5 обумовлений реакцією між  $\text{Ag}_2\text{Se}_{\text{ТВ}}$  та  $\text{SiSe}_{2\text{ам}}$  з утворенням сполуки  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ . Очевидно, що хімічна реакція відбувається в процесі дифузії Se і тому пік 4 розтягнутий по температурній шкалі завдяки малій площі контакту реагентів та малій швидкості дифузії Se через шар утвореного продукту реакції.

Отже, твердофазну реакцію утворення потрійної сполуки можна записати так:



У третьому діапазоні за температури 989 °С (рис. 1, а) спостерігається ендотермічний пік б – плавлення синтезованої сполуки аргіродиту. Температура плавлення сполуки  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  була

предметом досліджень в [1]. Автори встановили, що температура плавлення сполуки становить  $t_{пл} = 995 \text{ }^\circ\text{C}$ , тоді як у інших авторів вона становить 985 [12] та  $930 \text{ }^\circ\text{C}$  [6].

Хімічна взаємодія у системі Si-Se (рис. 2), а також в системі Ag-Se [16] призводить до утворення твердих продуктів реакції  $\text{SiSe}_{2ам}$  і  $\text{Ag}_2\text{Se}_{тв}$ . Закінчення реакцій утворення сполук відбувається за температур  $t = 464 \text{ }^\circ\text{C}$  для  $\text{Ag}_2\text{Se}_{тв}$  і  $t = 534 \text{ }^\circ\text{C}$  для  $\text{SiSe}_{2ам}$ . На термограмі ДТА↓ охолодження розплаву пік 7 кристалізації  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_{6тв}$  (рис.1б) чітко проявляється за  $t_{кр} = 962 \text{ }^\circ\text{C}$  з величиною переохолодження  $\Delta t = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ , що є доказом проходження синтезу  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_{6тв}$  під час нагрівання. Крім того, за температур  $78 \text{ }^\circ\text{C}$  і  $38 \text{ }^\circ\text{C}$  спостерігаються ще два ФП, характерні для цієї сполуки [7].

Проведені дослідження показують, що під час синтезу аргіродиту з елементарних компонент для повного зв'язування селену (щоб утворились стехіометричного складу сполуки  $\text{SiSe}_2$  та  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ) необхідно під час нагрівання шихти зробити витримку за температури, яка лежить в проміжку діапазону проходження реакцій (пік 4, рис. 1, 2). Час витримки повинен визначатися кількістю завантаженої шихти, ступеня подрібненості матеріалу срібла і кремнію (площі поверхні). Друга витримка за температури, яка знаходиться між піками 5 і 6 (рис. 1), необхідна для забезпечення повного перебігу твердофазної реакції (10).

За методикою [16] проведено обчислення ентальпій  $\Delta H$  ФП шихти Si-Se та трикомпонентної шихти Ag-Si-Se за площами під піками термограм ДТА↑ з використанням формули (1). Одержані результати обчислень  $\Delta H$  у зіставленні з наявними літературними даними наведені в табл. 1 (шихти Ag-Si-Se) і табл. 2 (шихти Ge-Se).

Для обчислення ентальпії реакції (7) утворення в аморфному стані  $\text{SiSe}_{2тв}$  рівняння (4) має такий вигляд:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = \Delta_r H_{476}^{\circ} - [-(2 \cdot \Delta H_{пл} \text{Se})]. \quad (13)$$

Підставивши числові значення ентальпій і враховуючи рівняння (6), одержимо

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} (\text{SiSe}_{2тв})_{ам} = \Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{SiSe}_{2тв})_{ам} = -172 \text{ кДж/моль.}$$

Для обчислення ентальпії реакції  $\Delta_r H_{298}^{\circ}$  синтезу аргіродиту  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  з використанням закону Гесса та на основі даних табл. 1 побудували схему теплового балансу хімічних перетворень за взаємодії в системі Ag-Si-Se та ФП (рис. 4). Під час обчислень прийняли, що  $\Delta H_{плав} = \Delta H_{крисст}$ .

Рівняння теплового балансу матиме такий вигляд:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = 6 \cdot \Delta H_{пл} \text{Se} + 4 \cdot \Delta H_{реак} (\text{Ag-Se}) + \Delta H_{реак} (\text{Si-Se}) + \Delta H_{реак} (\text{Ag}_2\text{Se} + \text{SiSe}_6) + \\ + \Delta H_{пл} \text{Ag}_8\text{SiSe}_6 + \Delta H_{крисст} \text{Ag}_8\text{SiSe}_6 + \Delta H_{\gamma \rightarrow \beta} \text{Ag}_8\text{SiSe}_6.$$

Підставивши значення, одержимо

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = \Delta_f H_{298}^{\circ} = -218 \text{ кДж/моль.}$$

Результати цих обчислень узагальнені в табл. 3.

Таблиця 3

**Стандартні теплоти реакцій утворення сполук**

Сполука	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ екс., кДж/моль	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ літ., кДж/моль
$\text{SiSe}_{2ам}$	-172	-146 <sub>кр</sub> [25]
		-208±41,8 <sub>кр</sub> [26]
		-80±42 <sub>кр</sub> [27]
$\beta''\text{-Ag}_8\text{SiSe}_6$	-218	-

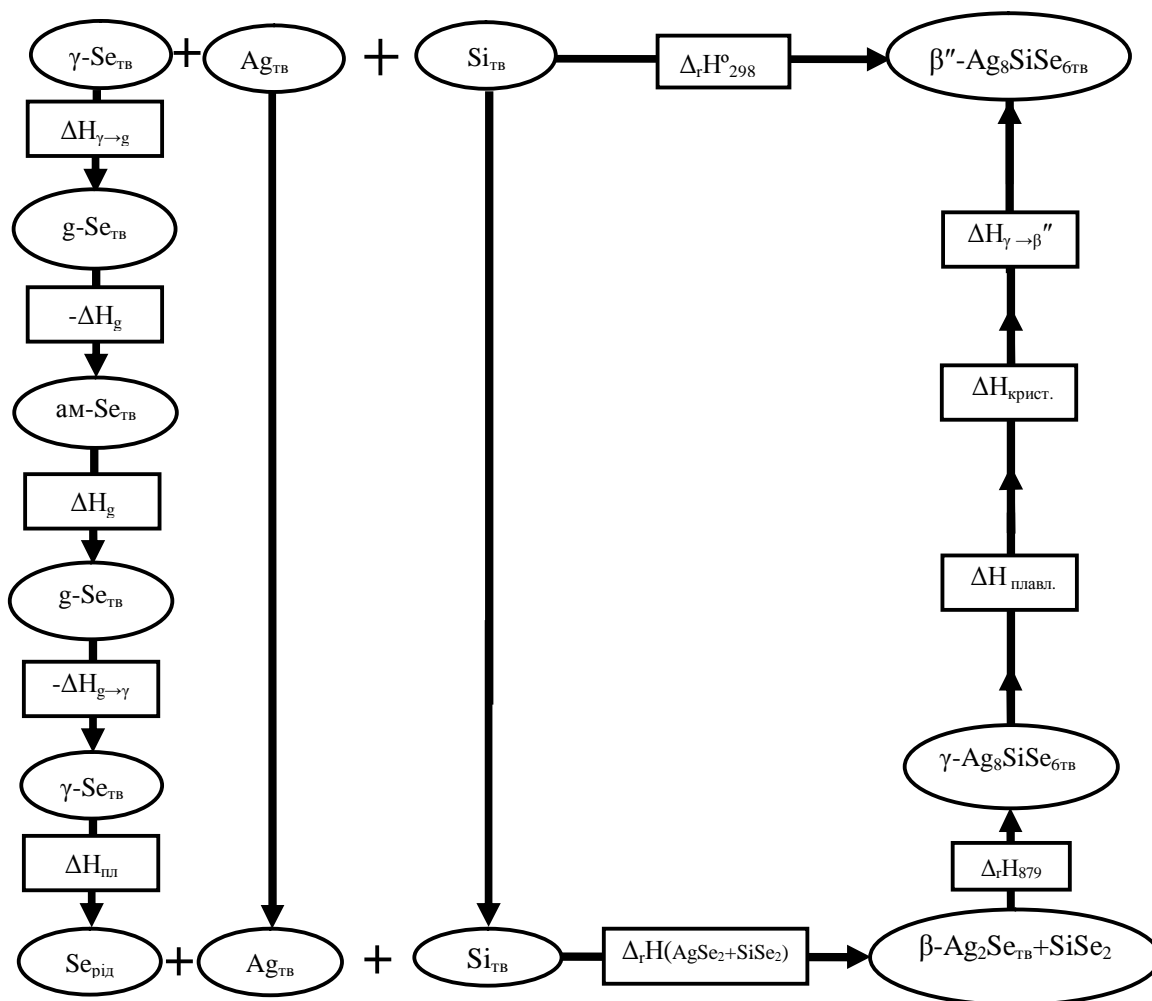


Рис. 4. Схема теплового балансу хімічних реакцій і фазових перетворень під час нагрівання шихти Ag-Si-Se. Тут  $DH_g$  – ентальпія склування селену

### Висновки

Вперше методом ДТА комплексно досліджено процеси фазових перетворень та хімічних реакцій, що супроводжують нагрівання вакуумованої ( $p \approx 10^{-2}$  Па) шихти трикомпонентного Ag-Si-Se і бінарного складу Si-Se та їх хімічної взаємодії за подальшого синтезу бінарної сполуки  $SiSe_2$  і сполуки аргіродиту ( $Ag_8SiSe_6$ ) та визначено їхні характерні теплоти і температури плавлення.

Показано, що під час нагрівання шихти відбувається одночасний синтез двох бінарних сполук:  $Ag_2Se$  та  $SiSe_2$ . Температурний діапазон перебігу цих реакцій 281–448 °С, за підвищення температури ще на 431 °С (за  $t = 879$  °С) починає проходити реакція між твердими реагентами  $Ag_2Se$  і  $SiSe_2$  з утворенням потрібної сполуки  $Ag_8SiSe_6$  (аргіродиту) у твердому стані.

Ідентифіковано основні типи ФП 52, 147, 220 °С (в селені) та 38, 78, 962, 989 °С (в  $Ag_8SiSe_6$ ), та види хімічних реакцій.

1. Piskach L.V., Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D., Romanyuk Y.E., Volkov S.V., Pekhnyo V.I. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – 421. – P. 98–104. 2. Gulay L.D., Olekseyuk I.D., Parasyuk O.V. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 343. – P. 116–121. 3. Kovach S.K., Kokhan A.P., Voroshilov Yu.V. // *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*. – 1993. – Vol. 59. – Is. 4. – P. 395–398. 4. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. *Суперионная проводимость твердых тел // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Химия твердого тела*. – 1987. – Т. 4. – С. 3–156. 5. Hahn H., Schulze H., Sechser L. // *Naturwiss.* – 1965. – Vol. 52. –



P. 451. 6. Gorochov O., Flahaut J. // *C.R. Acad. Sci.* – 1967. – C. 264. – P. 2153–2155. 7. Gorochov O. // *Bulletin de la société chimique de France.* – 1968. – № 6. – P. 2263–2275. 8. Pistorius C.W.F.T., Gorochov O // *High Temperatures- High Pressures.* – 1970. – Vol. 2. – № 1. – P. 31–42. 9. Kuhs W.F., Nitsche R., and Scheunemann K. // *Mat. Res.Bull.* – 1979. – Vol. 14. – P. 241–248. 10. Kuhs W.F., Nitsche R. and Scheunemanna K. // *Materials Research Bulletin.* – 1976. – Vol. 11. – Is. 9. – P. 1115–1123. 11. Grieshaber E., Nitsche R. and Bubenzer A. // *Mat. Res. Bull.* – 1976. – Vol. 11. – P. 1169. 12. Venkatraman M., Blachnik R., Schlieper A. // *Thermochim. Acta.* – 1995. – Vol. 249. – P. 13–20. 13. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. – М.: Мир, 1986. – 556 с. 14. Etienne S., Taillades G., Pradel A. and Ribes M. // *Journal de Physique IH.* – 1996. – Vol. 6. 15. Parasyuk O.V., Gulay L.D., Romanyuk Ya.E., Olekseyuk I.D. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2003. – Vol. 348. – P. 157–166. 16. Чекайло М.В., Українець В.О., Ильчук Г.А., Павловський Ю.П., Петрусь Р.Ю., Кусьнеж В.В. // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2008. – Т. 9. – № 1. – С. 126–134. 17. Уэндландт У. Термодинамические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 513 с. 18. Шестак Я. Теория термического анализа: физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 456 с. 19. Soliman A.A., El-Den M.B. // *Chalcogenide Letters.* – 2008. – Vol. 5. – № 3. – P. 45–50. 20. Enzweiler R.N., Boolchang P., Griffiths J.E. // *Diffusion and defect data.* – 1987. – Vol. 53–54. – P. 403–408. 21. Volin K.J. // *Material research bulletin.* – 1986. – Vol. 21. – P. 41–47. 22. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. – Л., 1972. – 245 с. 23. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978. – 398 с. 24. Landolt-Börnstein, Numerical data and Functional Relationship in Science and Technology. – Group III. – Spring – Verlag. – Berlin. – Heidelberg. – New York. 17. – 1986. 25. Mills K.C. *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides. – Selenides and Tellurides.* – Butterworth, London. – 1974. 26. Chandrasekharaiah M.S. and Margrave J.L. // *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* – 1994. – Vol. 23. – Is. 3. – P. 499–507. 27. O'Hare P.A.G. // *J. Chem. Thermodyn.* – 1987. – Vol. 19. – P. 675.