

М.В. Чекайло, В.О. Українець, Г.А. Ільчук, Ю.П. Павловський, Н.А. Українець
**Фазові перетворення в шихті при синтезі сполук сімейства
аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$)**

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

Методом диференціального термічного аналізу (ДТА) досліджено фазові перетворення (ФП) та хімічні реакції (ХР), що супроводжують нагрівання шихти стехіометричних складів при синтезі сполук сімейства аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$).

Для ідентифікації цих ФП та ХР досліджено також шихту елементарного селену та шихту бінарних складів Ag-Se, Si-Se, Ge-Se, Sn-Se, що використовується для синтезу бінарних халькогенідів Ag_2Se , $SiSe_2$, $GeSe_2$, $SnSe_2$, споріднених аргіродитам. Ідентифіковано основні типи ФП та ХР. Визначено температурні інтервали протікання ХР, температури ФП та числові значення ентальпії утворення сполук сімейства аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$). Розроблено фізико-хімічні засади технології синтезу аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$).

Ключові слова: синтез, аргіродит, Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnSe_6 , диференціальний термічний аналіз, фазові переходи, ентальпія.

Стаття постуила до редакції 07.09.2010; прийнята до друку 15.12.2010.

Вступ

Потрійні сполуки Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$) групи $A_1B_{IV}C_{VI}$ одержали назву аргіродитів за назвою представника цієї групи природного мінералу Ag_8GeSe_6 . Аргіродити цікаві як матеріали із змішаною (електронно-іонною) провідністю, в яких іонна компонента провідності забезпечується катіонами Ag^+ .

Утворення в лабораторних умовах кристалічної структури сполук сімейства аргіродитів (Ag_8GeSe_6 , Ag_8SiSe_6 , Ag_8SnSe_6) при їх синтезі із елементарних компонент вперше ідентифіковано в [1-3]. Встановлено, що аргіродити на основі кремнію (Ag_8SiSe_6) та германію (Ag_8GeSe_6) в залежності від температури можуть існувати у трьох фазах: низькотемпературних α' - та β' - і високотемпературній γ -фазі. На температурній шкалі ці фази розділені ФП, які в Ag_8SiSe_6 спостерігаються при $T_{\phi n1} = 283$ К ($\alpha' \rightarrow \beta'$) та при $T_{\phi n2} = 313$ К ($\beta' \rightarrow \gamma$), а в Ag_8GeSe_6 - відповідно при $T_{\phi n1} = 269$ К ($\alpha' \rightarrow \beta'$) і $T_{\phi n2} = 321$ К ($\beta' \rightarrow \gamma$). В той же час, аргіродит на основі олова (Ag_8SnSe_6) може існувати лише у двох фазах: низькотемпературній β' - та високотемпературній γ -фазі з фазовим переходом ($\beta' \rightarrow \gamma$) при $T_{\phi n1} = 356$ К.

Дещо пізніше [3-5] досліджені фазові діаграми бінарних систем $Ag_2Se-SiSe_2$, $Ag_2Se-GeSe_2$ та $Ag_2Se-SnSe_2$, споріднених по хімічному складу аргіродитам Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$), які показали, що в кожній бінарній системі можливе утворення лише однієї

потрійної сполуки: Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 або Ag_8SnSe_6 , відповідно.

Структурні модифікації β' - Ag_8GeSe_6 , β' - Ag_8SnSe_6 [6,7] відносяться до орторомбічної сингонії (просторова група Pmn21), а параметри їх ґратки при кімнатній температурі становлять: ($a=7,823(1)\text{Å}$, $b = 7,712(2)\text{Å}$, $c = 10,885(3)\text{Å}$) для фази β' - Ag_8GeSe_6 аргіродиту та $a = 7,9168(6)\text{Å}$, $b = 7,8219(6)\text{Å}$, $c = 11,04538(3)\text{Å}$ для фази β' - Ag_8SnSe_6 аргіродиту. У високотемпературній γ -фазі всі аргіродити Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$) мають просту кубічну сингонію (просторова група $F\bar{4}3m$) із розпорядкованою підґраткою катіонів Ag^+ [8]. При пониженні температури аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$) в них проходить впорядкування структури (через фазовий перехід $\gamma \rightarrow \beta'$). Фазові переходи ($\alpha' \rightarrow \beta'$) та ($\beta' \rightarrow \gamma$) спостерігались при термічному розширенні монокристалів аргіродитів Ag_8GeSe_6 та Ag_8SnSe_6 в [9,10].

Характерною особливістю структури усіх сполук Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$) є тетраедрична щільна упаковка, взаємопроникаючі ікосаедричні аніонні каркаси [8], існування частково заповнених тетраедричних катіонних вакансій.

Поряд з вивченням полікристалічних аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$) в літературі прослідковується інтерес до суперіонних систем Ag-X-Se ($X = Si, Ge, Sn$) у аморфній фазі (стекло), який стимулюється можливістю практичного використання скла Ag-Ge-Se як твердого електроліту

в програмованих металізованих комірках (РМС) пам'яті [11].

Так провідність скла $Ag_x(Ge_{0.25}Se_{0.75})_{100-x}$ при зміні складу x від 8 ат % до 9 ат% зростає від $10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ до $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [12,13]. В аморфних склах виявлено ефект фотодифузії срібла [14-17]. Низька енергія кристалізації (48 ккал/моль) срібла в склах стала основою для використання фазових змін для оптичного запису інформації [18,19].

Вивчення явищ (фазових переходів і хімічних реакцій), які протікають в процесі нагрівання шихти $Ag-Sn-Se$ (механічної суміші елементарних хімічних компонент) і синтезу Ag_8SnSe_6 проведено нами в [20].

Термічні процеси, що супроводжують синтез двох інших складів аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge$) в процесі нагрівання їх шихти $Ag-X-Se_6$ ($X = Si, Ge$) стехіометричного складу до сьогодні не досліджувались.

Мета роботи полягає у вивченні явищ (ФП і ХР), що виникають у процесі нагрівання шихти трьохкомпонентних складів $Ag-X-Se$ (для $X = Si, Ge$) та синтезу аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge$). Для ідентифікації комплексу цих теплових явищ проведено також ДТА шихти елементарного селену та шихти бінарних складів $Ag-Se, X-Se$ ($X = Si, Ge, Sn$), які є складовими шихти $Ag-X-Se$ ($X = Si, Ge, Sn$).

I. Методика досліджень

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) шихти проводили з використанням установки ДТА, описаної нами у [20]. Досліджували зразки шихти потрібних складів $Ag-Si-Se, Ag-Ge-Se, Ag-Sn-Se$ і бінарних складів $Ag-Se, Si-Se, Ge-Se, Sn-Se$ та шихти елементарного селену готували з компонент напівпровідникової чистоти, які брали у пропорціях, що відповідають стехіометрії сполук аргіродитів і споріднених їм бінарних халькогенідів. Шихта поміщалась в кварцову ампулу, яка вакуумувалась ($P \approx 10^{-2}$ Па) та відпаювалась. Як еталон порівняння в установці ДТА використовували порошок Al_2O_3 з масою наважки $m = 1-1,5$ г, що поміщалась в аналогічну ампулу. Швидкість нагрівання і охолодження у всіх експериментах становила 0,12 К/с.

Ентальпії DH фазових переходів і хімічних реакцій, що супроводжують нагрівання шихти, вимірювались з площ S під відповідними піками термограм ДТА та за відомою масою m реагуючого зразка з застосуванням формули [21]:

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

де m – маса наважки, K – коефіцієнт калібрування приладу, значення якого наведені в [20]. Визначення ентальпії утворення (DH) сполук аргіродитів проводилось з використанням інтегральної форми закону Кірхгофа і закону Гесса, як описано в [20].

II. Результати та обговорення

Термограма нагрівання (ДТА↑) елементарного селену, який мав форму гранул сірого кольору, наведена на рис. 1. Для термограми елементарного Se

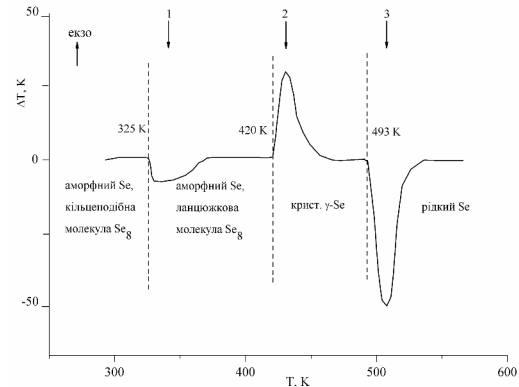


Рис. 1. Залежності диференціального сигналу термопар від температури при нагріванні (ДТА↑) вакуумованих гранул елементарного селену.

характерно існування трьох температурних інтервалів прояву особливостей термограм (піків) 1-3, які характеризують фазові перетворення в селені і початки яких відповідають температурам $T_{\phi n1} = 325$ К, $T_{\phi n2} = 420$ К, $T_{\phi n3} = 493$ К. Добре відтворюваний ендотермічний пік, що починається при $T_{\phi n1} = 325$ К (температура склування), пов'язаний із розм'якшенням склоподібного Se в інтервалі $T = 323 \div 363$ К. При нагріванні в цьому інтервалі температур зв'язки у кільцеподібних молекулах Se_8 розриваються і утворюються ланцюжкові молекули селену [21].

Екзотермічний пік 2 (з початком при $T_{\phi n2} = 420$ К) пов'язаний з кристалізацією склоподібного Se у гексагональну модифікацію сірого γ -Se [22, 23].

Ендотермічний пік 3 при $T_{\phi n3} = 493$ К (рис. 1) є відображенням фазового переходу плавлення Se [24, 25].

Термограми нагрівання (ДТА↑) шихти складів $Ag-X-Se$ ($X = Si, Ge, Sn$), що використовуються при синтезі сполук аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$), у співставленні з термограмами ДТА шихти відповідних споріднених по хімічному складу бінарних сполук Ag_2Se та XSe_2 ($X = Si, Ge, Sn$) наведені на рис. 2-4. Для всіх термограм ДТА↑ спостерігається добра відтворюваність значної частини піків в шихті бінарних і потрібного складів, яка вказує на спорідненість спостережуваних процесів.

Ендотермічні і екзотермічні піки шихти $Ag-X-Se$ ($X = Si, Ge, Sn$) усіх трьох аргіродитів, що спостерігаються на рис. 2-4 можна згрупувати у трьох температурних інтервалах: I – 300-550 К; II – 550 К- $T_{\text{синт}}$; III – $T_{\text{синт}}$ -1300 К. Тут $T_{\text{синт}}$ – температури синтезу сполук аргіродитів.

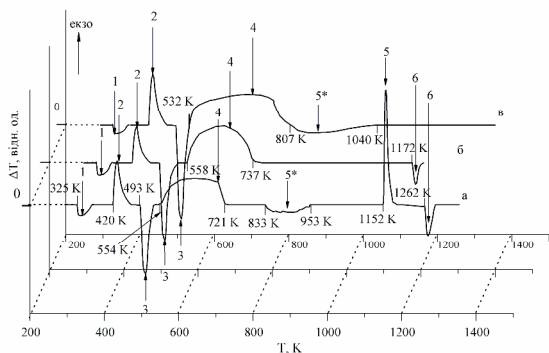


Рис. 2. Залежності диференціального сигналу термопар від температури при нагріванні вакуумованої шихти Ag-Si-Se (а), Ag-Se (б), Si-Se (в) та синтезі аргіродиту Ag_8SiSe_6 та споріднених бінарних сполук Ag_2Se , $SiSe_2$.

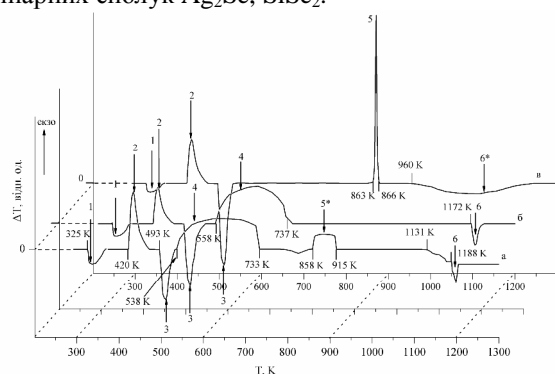


Рис. 3. Залежності диференціального сигналу термопар від температури при нагріванні вакуумованої шихти (ДТА↑) Ag-Ge-Se (а), Ag-Se (б), Ge-Se (в) та синтезі аргіродиту Ag_8GeSe_6 , та споріднених бінарних сполук Ag_2Se , $GeSe_2$.

Піки 1, 2, 3 термограм ДТА↑ (I-й температурний інтервал) добре співпадають для всіх термограм шихти потрійних (рис. 2-а–4-а) і бінарних (рис. 2-б, в–4-б, в) складів і характеризують особливості фазових перетворень в елементарному Se (рис.1), що входить до них.

Другий температурний інтервал ($\Delta T = 550 \text{ K} \div T_{\text{синт}}$) простягається від температури рідкого селену до температури закінчення процесів синтезу ($T_{\text{синт}}$) сполук. У цьому температурному інтервалі проходить синтез потрійних сполук Ag_8SiSe_6 ($T_{\text{синт}} = 1190 \text{ K}$) (пік 5, рис. 2-а), Ag_8GeSe_6 ($T_{\text{синт}} = 915 \text{ K}$) (пік 5*, рис. 3-а) і Ag_8SnSe_6 ($T_{\text{синт}} = 783 \text{ K}$) (пік 5, рис. 4-а), а також синтез бінарних сполук $AgSe_2 - \Delta T_{\text{синт}} = (558-737) \text{ K}$ (пік 4, рис. 2-б); $SiSe_2 - \Delta T_{\text{синт}} = (532-807) \text{ K}$ (пік 4, рис. 2-в); $GeSe_2 - \Delta T_{\text{синт}} = (863-866) \text{ K}$ (пік 5, рис. 3-в); $SnSe_2 - \Delta T_{\text{синт}} = (543-641) \text{ K}$ (пік 4, рис. 4-в).

Третій температурний інтервал відображає процеси плавлення синтезованих речовин, які локалізовані при температурах: $\Delta T_{\text{плав}} = 807-1040 \text{ K}$

(для аморфного $SiSe_2$) (пік 5*, рис. 2-в); $\Delta T_{\text{плав}} = 833-953 \text{ K}$ (для аморфного $SiSe_2$ в шихті Ag-Si-Se) (пік 5*, рис. 2-а); $T_{\text{плав}} = 1172 \text{ K}$ (Ag_2Se) (пік 6, рис. 2-б, 3-б, 4-б); $T_{\text{плав}} = 1262 \text{ K}$ (Ag_8SiSe_6) (пік 6, рис. 2-а); $T_{\text{плав}} = 1188 \text{ K}$ (Ag_8GeSe_6) (пік 6, рис. 3-а); $\Delta T_{\text{плав}} = 960-1250 \text{ K}$ (для аморфного $GeSe_2$) (піки 6*, рис. 3-в); $T_{\text{плав}} = 894 \text{ K}$ (сплаву системи Sn-Se) (пік 6*, рис. 4-в.)

Для сполуки Ag_8SnSe_6 виділити третій температурний інтервал проблематично, оскільки процеси синтезу і плавлення утвореної речовини на термограмі не розділені (протікають одночасно).

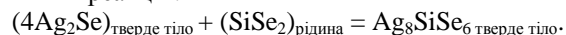
Загальна особливість піків, що відповідають протіканню хімічних реакцій полягає у їх дифузійній природі, яка зумовлює їх суттєву розтягнутість вздовж температурної шкали (відсутності чітко вираженого піку). Це зумовлено повільністю дифузійних процесів доставки компонент в область їх реагування.

Винятком є пік 5 (рис. 3-в), який ідентифікується нами як ХР між Ge і Se, що протікає в досить вузькому інтервалі температур.

Подібність форми і положення піків 4-6 на термограмах шихти бінарних Ag_2Se та XSe_2 і потрійних Ag-X-Se (X = Si, Ge, Sn) складів дозволяє зробити висновок про однотипність хімічних реакцій (ХР), що протікають у шихті бінарного і потрійного складів. Ця обставина покладена нами в основу ідентифікації піків ДТА (фазових переходів – поліморфних, плавлення, сублімації) і хімічних реакцій.

Для сімейства аргіродитів Ag_8XSe_6 (X = Si, Ge, Sn) проявляються загальні і індивідуальні (в залежності від індивідуальності компоненти X) особливості синтезу цих сполук. Загальною особливістю синтезу аргіродитів Ag_8XSe_6 (X = Si, Ge, Sn) є та обставина, що всі три сполуки утворюються внаслідок взаємодії бінарних компонент, а саме халькогеніду срібла з халькогенідами XSe_2 (X = Si, Ge, Sn). Індивідуальні особливості синтезу аргіродитів Ag_8XSe_6 (X = Si, Ge, Sn) зумовлені тим, що бінарні халькогеніди XSe_2 (X = Ag, Si, Ge, Sn) в процесі нагрівання шихти потрійного складу синтезуються в різних агрегантних станах: твердому (кристалічні $GeSe_2$, Ag_2Se і аморфний $SiSe_2$) та рідкому – ($SnSe_2$). Тому на термограмах ДТА спостерігаємо хімічні реакції між речовинами в різних станах: між твердим тілом і рідиною та між двома твердими тілами.

Механізм реакції утворення сполуки аргіродиту Ag_8SiSe_6 відображений на термограмі рис. 2-а. На момент проходження хімічної реакції ($T = 1152 \text{ K}$) халькогенід Ag_2Se в ампулі перебуває у твердому стані, оскільки його температура плавлення $T_{\text{пл}} = 1172 \text{ K}$, а аморфний халькогенід $SiSe_2$ уже розплавився ($T_{\text{пл}} = (833-953) \text{ K}$, пік 5* рис. 2-а). Отже, утворення сполуки аргіродиту Ag_8SiSe_6 відбувається у хімічній реакції :



Таблиця 1

Температури хімічних реакцій синтезу і температури плавлення (кристалізації) аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$) та їх ентальпії утворення і плавлення (кристалізації)

Сполука	Температура початку реакції, К	Ентальпія утворення $\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	$T_{\text{плав.}}$ ($T_{\text{крис.}}$) К	$\Delta H_{\text{плав.}}$ ($\Delta H_{\text{крис.}}$) кДж/моль
Ag_8SiSe_6	1152	-218	1262 (1235)	41 (-42)
Ag_8GeSe_6	858	-324	1188 (1052)	63 (-86)
Ag_8SnSe_6	680	-627	– (1012)	– (-142)

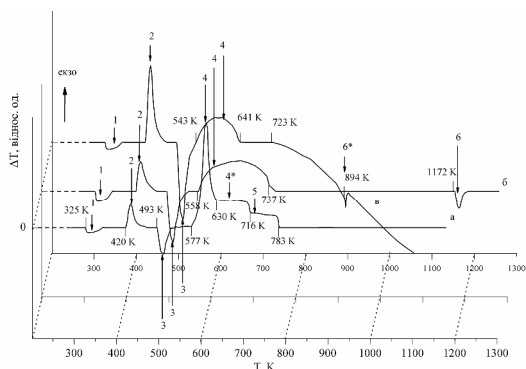


Рис. 4. Залежності диференціального сигналу термопар від температури при нагріванні вакуумованої шихти Ag-Sn-Se (а), Ag-Se (б), Sn-Se (в) та синтезі сполук аргіродиту Ag_8SnSe_6 і споріднених бінарних сполук $Ag_2Se, SnSe_2$.

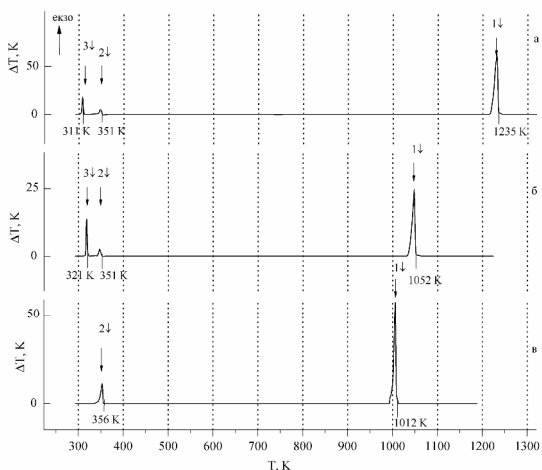
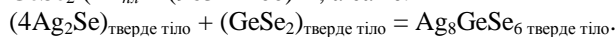


Рис. 5. Залежності диференціального сигналу термопар від температури при охолодженні синтезованих сполук, одержаних при нагріванні шихти складів Ag-Si-Se (а), Ag-Ge-Se (б), Ag-Sn-Se (в).

На відміну від аргіродиту на основі кремнію (Ag_8SiSe_6) аргіродит на основі германію (Ag_8GeSe_6) утворюється в результаті проходження хімічної реакції в інтервалі температур $T = (858-915)$ К між твердими фазами бінарних халькогенідів кристалічного Ag_2Se ($T_{\text{пл}} = 1172$ К) та аморфного $GeSe_2$ ($\Delta T_{\text{пл}} = (963-1200)$ К), а саме:



Процес синтезу аргіродиту Ag_8SnSe_6 проходить

майже одночасно із синтезом бінарних халькогенідів з утворенням, імовірно, проміжного евтектичного сплаву. Сама ж сполука аргіродиту на основі олова (Ag_8SnSe_6) утворюється у рідкому стані (піку плавлення не спостерігається).

Для того щоб переконатися в проходженні синтезу сполук аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$) в процесі нагрівання шихти відповідних їм складів, дослідили термограми охолодження утворених продуктів та їх рентгенограми. В порівняльному плані відповідні термограми наведені на рис. 4.

При охолодженні утворених продуктів спостерігаємо піки кристалізації сполук аргіродитів: Ag_8SiSe_6 (пік 1↓, рис. 5-а) з величиною переохолодження $\Delta T = 27$ К; Ag_8GeSe_6 (пік 1↓, рис. 5-б) з величиною переохолодження $\Delta T = 136$ К; Ag_8SnSe_6 (пік 1↓, рис. 5-в), якими ідентифікується проходження синтезу всіх трьох аргіродитів. Величина переохолодження для сполуки Ag_8SnSe_6 , якщо використати дані про її температуру плавлення ($T_{\text{пл}} = 1017$ К, [5]) становить $\Delta T = 5$ К.

Крім піків кристалізації на термограмах охолодження (ДТА↓) спостерігаємо притаманні аргіродитам Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$) піки: (пік 2↓, $T = 350$ К та пік 3↓, $T = 310$ К) для Ag_8SiSe_6 ; (пік 2↓, $T = 351$ К та пік 3↓, $T = 321$ К) для Ag_8GeSe_6 ; (пік 2↓, $T = 356$ К) для Ag_8SnSe_6 .

Проведено рентгеноструктурний аналіз утворених продуктів, за результатами якого одержано значення параметрів ґраток, які добре співпадають з літературними та ідентифіковано сполуки аргіродитів Ag_8GeSe_6 та Ag_8SnSe_6 . Температури реакцій синтезу і ентальпії утворення сполук аргіродитів, а також їх температури і ентальпії плавлення та кристалізації наведені в табл. 1.

Висновки

Вперше досліджено явища (ХР і ФП), що супроводжують нагрівання шихти Ag-X-Se ($X = Si, Ge, Sn$) складів із стехіометрією аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$). Показано, що в процесі нагрівання шихти Ag-X-Se ($X = Si, Ge, Sn$), синтезу аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = Si, Ge, Sn$) передують синтез споріднених їм бінарних халькогенідів $Ag_2Se, SiSe_2, GeSe_2, SnSe_2$, який відбувається в інтервалі температур $T = (540-$

860) К.

При вирощуванні Ag_8SnSe_6 необхідно враховувати схильність бінарної сполуки SnSe_2 до дисоціації ($T_{\text{нов.дис}} = 720$ К). Для зменшення небажаного прояву дисоціації SnSe_2 необхідно забезпечити збільшення площі контакту компонент шихти Se і Sn (механічним подрібненням Sn) та понизити швидкість нагріву в інтервалі температур $T_1 \approx (540-640)$ К проходження хімічної реакції синтезу SnSe_2 .

В процесі синтезу аргіродиту Ag_8SiSe_6 потреба зменшення швидкості нагріву виникає лише при температурах його синтезу $T = (1150-1170)$ К.

При синтезі третьої сполуки, аргіродиту Ag_8GeSe_6 , необхідно понизити швидкість нагріву в інтервалі $T = (858-915)$ К для проходження синтезу бінарного халькогеніду GeSe_2 та наступного синтезу аргіродиту Ag_8GeSe_6 , який проходить в цьому ж температурному інтервалі. Критичним для даного синтезу є утворення залишки непрореагованого

GeSe_2 при $T \geq 960$ К. Це призводить до сублимації GeSe_2 і втрати стехіометрії аргіродиту.

Показана ефективність використання методу ДТА для дослідження ФП і ХР що виникають при нагріванні шихти та синтезі сполук.

Таким чином, розроблено фізико-хімічні засади технології синтезу аргіродитів Ag_8XSe_6 ($X = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), які є також актуальними і при виготовленні відповідних їм стекел.

Чекайло М.В. – молодший науковий співробітник;
Українець В.О. – провідний науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук, доцент;
Ільчук Г.А. – доктор фізико-математичних наук, професор;
Павловський Ю.П. – кандидат хімічних наук;
Українець Н.А. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] H. Hans, H. Schulze, L. Sechser. Über einige ternäre Chalkogenide vom Argyrodit-Typ // *Naturwissenschaften*, 52, p. 451 (1965).
- [2] O. Gorochov, J. Flahaut. Les composés Ag_8MX_6 avec $M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$. // *C.R. Acad. Sci. Paris, C*, 264, pp. 2153-2155 (1967).
- [3] O. Gorochov, Les composés Ag_8MX_6 ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ et $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$). // *Bulletin de la société chimique de France*, (6), pp. 2263-2275 (1968).
- [4] R. Ollitrault-Fichet, J. Rivet, J. Flahaut. Diagramme de phase du systeme Ag-Ge-Se. // *Journal of the Less-Common Metals*, 114, p. 273-289 (1985).
- [5] 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).
- [6] D. Carré, R. Ollitrault-Fichet and J. Flahaut. Structure de β' - Ag_8GeSe_6 . // *Acta Cryst.*, B36, pp. 245-249 (1980).
- [7] L.D. Gulay, I.D. Oleksceyk and O.V. Parrasyuk Crystal structure of β - Ag_8SnSe_6 . // *Journal of Alloys and Compounds*, 339 (1-2), pp. 113-117 (2002).
- [8] W.F. Kuhs, R. Nitsche, and K. Scheunemann. The Argyrodites-A New Family of Tetrahedrally Close-Packed Structures. // *Mat. Res.Bull.*, 14, pp. 241-248 (1979).
- [9] 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).
- [10] В.В. Жданова, В.К. Зайцев, В.М. Орлов, В.П.Сергеев. Дилатометрическое исследование фазового перехода в Ag_8SnSe_6 . // *Физика твердого тела*, 19(5), сс. 1491-1493 (1977).
- [11] M.N. Kozicki, M. Mitkova. Memory Devices Based on Mass Transport in Solid Electrolytes – Chapter 16 in *Nanotechnology*, 3, Ed. R. Waser, pp. 485-513, Wiley-VCHGmbH&Co. KGaA, Weinheim (2008).
- [12] S. Tranchant, S. Peytavin, M. Ribes, A.M. Flank, H. Dexpert, J.P. Lagarde. Silver chalcogenide glasses Ag-Ge-Se: Ionic conduction and EXAFS structural investigation. // *Transport structure relation in fast ion and mixed conductors. 6th Risø Int. Symposium*. Roskilde. Denmark. p. 425 (1985).
- [13] M.A. Ureña, A.A. Piarristeguy, M. Fontana, B. Arcondo, Ionic conductivity (Ag^+) in AgGeSe glasses, // *Solid State Ionics*, 176 p. 505 (2005).
- [14] M. Mitkova, Z. Boncheva-Mladenova. Selective Solubility of Some Silver-chalcogenide glasses, // *J. Non-Cryst. Sol.*, 90, pp. 589-592 (1987).
- [15] M. Mitkova, Z. Boncheva-Mladenova, M. Vlutoglu. Optical Memory Effect in Ge-Se-AsIII Chalcogenide Glass Films, // *Amorphous Semiconductors* 78, Proc. Int. Conf. - Pardubice, Czech Republic, 11-15 September, 647 (1978).
- [16] M.N. Kozicki, S.W. Hsia, A.E. Owen and P.J.S. Ewen, “PASS – A. Chalcogenide-based Lithography Scheme for I.C. Fabrication”. // *J. Non-cryst. Solids*, 137/138, pp. 1341-1344 (1991).
- [17] W. Leung, N. W. Cheung, A. R. Neureuther. Studies of Ag photodoping in $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ glass using microlithography techniques. // *Appl. Phys. Lett.*, 46, p. 481 (1985).
- [18] K. Tanaka, N. Yoshida, M. Itoh. Photo- and electron-induced chemical modifications in Ag-As(Ge)-S(Se) glasses, // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 198, pp. 749-752 (1996).

- [19] N. Yamada. Erasable phase-change optical materials. // *Materials Research Society. Bulletin*, **21**, p. 48 (1996)
- [20] 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).
- [21] З.У. Борисова. *Хімія склообразних полупроводников*. Л. 245 с. (1972).
- [22] 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).
- [23] V.S. Minaev. Polymorphous-crystalloid structure and relaxation processes in some chalcogenide glass-forming substance // *Journal of optoelectronics and advanced materials*, **3**(2), pp. 233-248, Moscow, Russia (2001).

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

Phase Transformations in the Charge at the Synthesis of Compounds of Argyrodite Family Ag_8XSe_6 (X = Si, Ge, Sn)

Lviv Polytechnic National University, Bandera Street 12, 79013, Lviv, Ukraine

The phase transformations (PTs) and chemical reaction (CR), which accompany the heating the stoichiometric charge compounds under synthesis of compounds of argyrodite family Ag_8XSe_6 , (X = Si, Ge, Sn). were studied by the method of differential thermal analysis (DTA). The charge compositions of binary Ag-Se, Si-Se; Ag-Se, Ge-Se, Ag-Se, Sn-Se compounds corresponding to chalcogenides Ag_2Se , SiSe_2 , GeSe_2 , SnSe_2 and elementary selenium was investigated. The main types of FT and CR were identified. The temperature range of CR, process of phase transition enthalpy value of formation argyrodite family compounds Ag_8XSe_6 (X = Si, Ge, Sn). The main principles of arhirodytes Ag_8XSe_6 , (X = Si, Ge, Sn) technology synthesis were formulated.

Key words: Differential thermal analysis, synthesis, argyrodite, Ag_8SiSe_6 , Ag_8GeSe_6 , Ag_8SnSe_6 , phase transformations, enthalpy.