

Львівський державний університет ім. І. Франка

На правах рукопису

Мороз Володимир Миколайович

Фазові рівноваги та склоутворення
в сплавах системи $Ag - Ge - Se$

01.04.07 - фізика твердого тіла

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів - 1992

№ 26, 929

Робота виконана у Львівському університеті та Українському інституті інженерів водного господарства / м. Рівне /.

Науковий керівник : кандидат фізико-математичних наук,
професор Миколайчук О.Г.

Офіційні опоненти : доктор фізико-математичних наук,
професор Венгрінович Р.Д.
доктор фізико-математичних наук,
професор Прохоренко В.Я.

Провідна установа - Ужгородський державний університет

Захист відбудеться *11 січня* 1993 р. на засіданні спеціалізованої вченої Ради Д 068.26.05 Львівського державного університету ім. І. Франка, вул. Ломоносова, 8. *а*

Автореферат розісланий 1992 р.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського університету

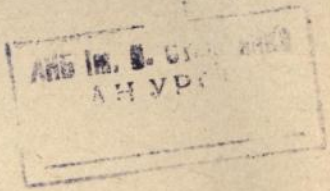
Вчений секретар спеціалізованої Ради, професор

Половинко І.І.

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00825692 (W)



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Важливим завданням фізики твердого тіла є створення нових матеріалів з унікальними властивостями, зокрема на основі сплавів багатоконпонентних систем. Першим кроком у такому напрямі є вивчення діаграм стану систем. Значне число складних систем залишаються на даний час мало, або зовсім недослідженими.

До систем, в яких виявлено проміжні фази з цікавими фізичними властивостями, а в деяких сплавах – здатність до склоутворень, належать потрійні системи $A^I - B^{IV} - C^{VI}$, де $A^I - Cu, Ag$; $B^{IV} - Si, Ge, Sn$; $C^{VI} - S, Se, Te$. В таких системах утворюються проміжні фази складу $A^I_8 B^{IV}_6 C^{VI}_6$ з цікавими структурними та електронними фазовими переходами, оптичними, електричними та тепловими властивостями. Ці сполуки входять в групу напівпровідників, в яких поєднуються висока електронна та іонна електропровідності. Вивчення властивостей фаз проводилось на сплавах стехіометричного складу, що значно звужувало цінність отриманої інформації. Важливим для вирощування монокристалів є дані про області існування фаз, структурні перетворення в них, термічну стійкість, які для більшості фаз відсутні. Рівновага фаз у сплавах вказаних систем досліджувалась лише вздовж деяких квазібінарних розрізів. Але і ця обмежена інформація часто суперечлива в питаннях існування проміжних фаз іншого складу, характеру їх утворення.

Цікаві в науковому плані структурні перетворення в сплавах проміжних фаз складу $A^I_8 B^{IV}_6 C^{VI}_6$ часто є перешкодою на шляху вивчення інших властивостей та практичного застосування. Зміна структури сплавів приводить до появи в них значних внутрішніх напружень, що веде до утворення мікротріщин або навіть руйнує зразок. Усунути небажані процеси можна шляхом пониження температур структурних перетворень до значень нижче кімнатних шляхом утворення твердих розчинів між ізоморфними фазами. Для вказаних систем така робота не проводилася.

Важливими бачаться роботи по визначенню областей склоутворень та дослідженню властивостей склоподібних сплавів. Можливість практичного використання сплавів пов'язується із виявленою в деяких із них значною електропровідністю по катіонах срібла.

Мета роботи. Метою даної роботи є:

- дослідження фазових рівноваг в сплавах системи $Ag - Ge - Se$, установлення числа, складу та області існування проміжних фаз, їх поведінки в процесі нагріву та охолодження;

- визначення областей склоутворень в системі та дослідження деяких фізико-хімічних властивостей склоподібних сплавів;
- вивчення взаємодій фаз вздовж розрізів $Ag_8GeSe_6 - A_8^I B_8^IV C_6^VI$ та встановлення областей твердих розчинів з температурами структурних перетворень ближче кімнатних.

Об'єкт досліджень. Об'єктом досліджень вибрана система $Ag - Ge - Se$ - одна із найменше досліджених систем $A^I - B^IV - C^VI$ до початку наших робіт / 1980 р./ . Інтерес до даної системи визначався: неповнотою наявної в літературі інформації про фазу складу Ag_8GeSe_6 , зокрема про область її існування, число структурних перетворень та поведінку сплавів з області існування в околі температур структурних перетворень та плавлення; суперечливими даними про утворення проміжних фаз при інших співвідношеннях компонентів; відсутністю інформації про склоутворення в системі.

Наукова новизна. В роботі вперше:

- встановлено структурне перетворення в проміжній фазі складу Ag_8GeSe_6 при температурі 343 К;
- показано, що сполука Ag_8GeSe_6 є фазою змінного складу з широкою областю гомогенності. Визначено межі її існування при температурі 435 К;
- запропоновано та реалізовано шлях визначення значень характеристичних функцій для процесу утворення із елементів, при стандартних умовах твердих розчинів на основі проміжної фази Ag_8GeSe_6 та сполук $GeSe$, $GeSe_2$;
- виявлено явище двократної інверсії знаку енергії Гібса для процесу утворення рівноважних фаз в сплавах чотирикутника $Ag - Ge - Ag_2Se - Ag_8GeSe_6$. Вказана частина системи описується незвичного виду рівноважною діаграмою стану;
- визначені області склоутворень в системі;
- виявлено явище утворення електретного стану в склоподібних сплавах приватної системи $Ag_8GeSe_6 - Ge - GeSe_2$, вивчена природа його утворення;
- досліджена природа носіїв струму в склоподібних сплавах системи $Ag_8GeSe_6 - Ge - GeSe_2$. Сплави, що містять срібло в кількості 13 і більше ат.% є твердими електролітами з числами переносу по катіонах срібла близькими до одиниці;
- виявлено явище фотолізу в склоподібних сплавах системи $Ag_8GeSe_6 - Ge - GeSe_2$, яке проявляється через виділення плівки срібла на поверхні зразків між електродами, що знаходяться в полі напруженості 5 - 10 В/м та освітлюються видимим світлом;

- визначено склади твердих розчинів вздовж розрізів $Ag_8GeSe_6 - A_8^I B^IV C_6^{VI}$, сплави яких придатні для виро-
ввання монокристалів.

Практична цінність. Практичну цінність становить:

- виявлене явище дократної зміни розрізів, що визначають триангуляцію системи в області чотирикутника $Ag - Ag_2Se - Ag_8GeSe_6 - Ge$. Процес реалізується у вигляді безва-
ріантних хімічних реакцій. Теплові виділення, що супроводжують такі реакції розширять число ізотермічних процесів на діагра-
мах складних систем;

- запропонований та реалізований шлях розрахунку значень ха-
рактеристичних функцій для процесу утворення сполук із елементів
при стандартних умовах. До переваг методу слід віднести простоту
його реалізації і той факт, що розрахунок ведеться без залучення
додаткових даних із літературних джерел;

- виявлений в багатих сріблом склоподібних сплавах процес
фотолізу при наявності електричного поля та освітлення зразка
видимим світлом. Подальше вивчення цього явища важливе в плані
оцінки можливості його використання для запису та збереження ін-
формації;

- склоподібні сплави приватної системи $Ag_8GeSe_6 - Ge - GeSe_2$ з числами переносу по катіонам срібла близькими до оди-
ниці можна використовувати як іоноселективні мембрани.

На захист виносяться:

- результати дослідження фазових рівноваг в сплавах системи $Ag - Ge - Se$;

- явище двократної інверсії знаку енергії Гібса для процесу
утворення рівноважних фаз в сплавах чотирикутника $Ag_8GeSe_6 - Ag - Ag_2Se - Ge$ та причини що його викликають;

- область гомогенності фази Ag_8GeSe_6 при 435 К;
- шлях розрахунку значень характеристичних функцій сполук
складних систем;

- результати визначення областей склоутворень в системі,
електретний стан та природа носіїв струму в сплавах приватної
системи $Ag_8GeSe_6 - Ge - GeSe_2$;

- фазові рівноваги в сплавах розрізів $Ag_8GeSe_6 - A_8^I B^IV C_6^{VI}$.

Апробація роботи. Основні результати роботи доповідались
на семінарах I Всесоюзної школи по термодинаміці та техноло-
гії напівпровідникових кристалів та плівок / м. Ів.-Франківськ,

1986 р./, наукових семінарах кафедри рентгенометалофізики Львівського університету. /м. Львів, 1989 - 1990 р./, на наукових конференціях УІВГ / м. Рівне, 1984 - 1990 р./.

Публікації. По матеріалах дисертації опубліковано 7 статей в наукових журналах та збірниках.

Структура та об'єм роботи. Дисертація містить вступ, чотири розділи з висновками, загальні висновки та список літератури. Вона містить 138 сторінок машинописного тексту, 27 малюнків, 6 таблиць, 140 найменувань літературних джерел.

ЗМІСТ РОБОТИ

Аналіз літературних джерел про фазові рівноваги в сплавах системи $Ag - B^{IV} - C^{VI}$ показує обмеженість, а в багатьох випадках і суперечливість існуючої інформації. Значне число систем представлено лише Т - х розрізами між подвійними сполуками, елементами та подвійними сполуками. Для більшості систем надійно встановлено утворення проміжних фаз складу $Ag_3 B^{IV} C^{VI}$. Розбіжності стосуються утворення проміжних фаз при других співвідношеннях компонентів, що проявляється в способах триангуляції систем.

По системі $Ag - Ge - Se$ існує неузгодженість робіт в питанні утворення проміжних фаз складу $Ag_2 Ge Se_3$ та $Ag_3 Ge Se_5$. В ряді робіт вказані фази не були виявлені. Не погоджуються між собою способи триангуляції системи в області чотирикутника $Ge - Ag - Ag_2 Se - Ag_3 Ge Se_5$. Неоднозначність інтерпретації експериментальних досліджень вказує на складність міжфазних взаємодій в сплавах системи.

Фазові рівноваги в сплавах системи. Достовірність експериментальних даних наших досліджень забезпечувалась приміненням поряд з класичними методами фізико-хімічного аналізу / диференціально-термічний, рентгенофазовий та мікроструктурний / - методу електрорушійних сил /ЕРС/. Примінення останнього базується на залежності величини ЕРС гальванічного елемента / електрохімічної комірки / від складу електродів, в ролі яких виступали сплави системи. Конструктивно комірка являє собою пристрій, в якому два електроди / срібло та трифазний сплав / розділені шаром йодиду срібла, який є іонним провідником / по катіонам срібла / при температурах вище 420 К. Величина ЕРС комірки визначається різницею електрохімічних потенціалів срібла в обох електродах і залишається постійною в межах

конкретної трифазної області при інших рівних умовах. Перехід / шляхом зміни складу трифазного електрода/ з одної гетерогенної області в іншу супроводжується стрибкоподібною зміною величини ЕРС комірки. Можливість точного вимірювання ЕРС комірок забезпечувала високу роздільну здатність методу. Візуальний метод визначення температур плавлення примінявся для сплавів з незначним тепловим ефектом процесу та великою схильністю до переохолодження. Результати досліджень приведено на мал. I. Поверхня ліквідуса побудована для сплавів, обмежених розрізами $Ge - Ag_8GeSe_6$, $Ag_2Se - Ag_8GeSe_6$, $Ag_2Se - Se$ та $Ge - Se$.

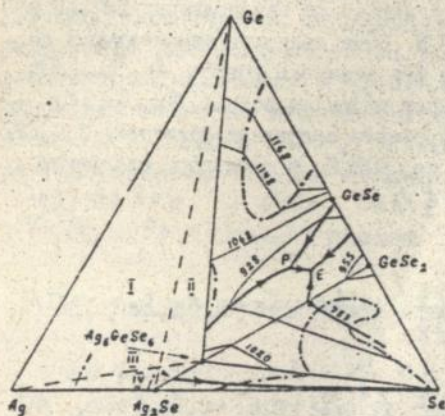


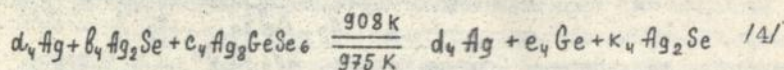
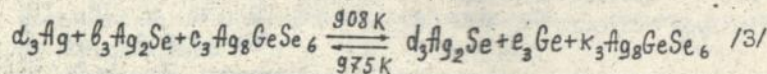
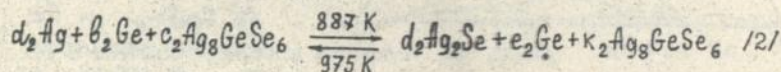
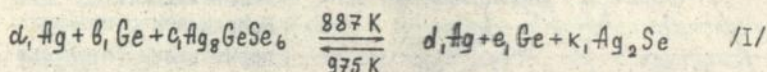
Рис. I Проекція поверхні ліквідуса системи $Ag - Ge - Se$

Ця частина системи містить три приватні системи: $Ag_8GeSe_6 - Ge - GeSe_2$, $GeSe_2 - Se - Ag_8GeSe_6$, $Ag_2Se - Ag_8GeSe_6 - Se$. Координати потрійних перитектики та евтектики системи $GeSe_2 - Ag_8GeSe_6 - Ge$ складають відповідно 740 та 685 К, 23, 30, 47 та 18, 29, 53 ат. % Ag, Ge, Se .

Координати потрійної евтектики приватної системи $Ag_8GeSe_6 - GeSe_2 - Se$ не визначено по причині експериментальних труднощів. Потрійна евтектика системи $Ag_8GeSe_6 - Ag_2Se - Se$ вироджена біля селена. Сполука складу Ag_2GeSe_3 не утворюється. На термограмах сплавів складу Ag_8GeSe_6 при температурі 343 К проявляється слабкий тепловий ефект. Різняться також дифрактограми від сплаву вказаного складу, отримані при температурах 355 та 370 К, що вказує на існування в проміжній фазі ще одної структурної модифікації. Цей висновок підтверджується ходом ліній фазових рівноваг сплавів вздовж розрізів $Ag_8GeSe_6 - A^I B^IV C^VI_6$.

Літературні дані про триангуляцію системи в області чотирикутника $Ag - Ag_2Se - Ag_8GeSe_6 - Ge$ розріза-

ми $Ag - Ag_8GeSe_6$ чи $Ag_2Se - Ge$ лише частково підтвердилися нашими дослідями. Умови рівноваги фаз тут виявилися більш складними. Аналіз експериментальних даних зручно вести, розділивши вказану область розрізами $Ag - Ag_8GeSe_6$ та $Ag_2Se - Ge$ на чотири фазові області I - IV / див. мал. I /. Термограми сплавів з цих областей характеризуються своїм набором теплових ефектів. При кімнатних температурах рівновагу фаз в сплавах визначає розріз $Ag - Ag_8GeSe_6$. В областях I, II вказана рівновага зберігається до температури 887 К, а в областях III, IV - до 908 К. Вище вказаних температур і до температури 975 К рівновагу фаз визначає розріз $Ag_2Se - Ge$. Рівновагу фаз вище 975 К знову визначає розріз $Ag_8GeSe_6 - Ag$. Таким чином, теплові ефекти в сплавах областей I - IV при температурах 887, 908 та 975 К є наслідком наступних безваріантних реакцій / I - 4 /:



Двократна зміна розрізів, що визначають триангуляцію системи у вказаній області сплавів можлива, якщо:

а/. вільні енергії утворення рівноважних фаз із елементів мало різняться при квазібінарності розрізів $Ag - Ag_8GeSe_6$ та $Ag_2Se - Ge$, тобто реакції /I/ - /4/ не сильно зміщувліво в околі кімнатних температур;

б/. компоненти реакцій, або частина з них, являються фазами змінногo складу, області гомогенності яких суттєво змінюються при зміні температури. Конкретний склад таких фаз рівноважний з

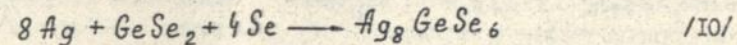
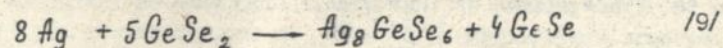
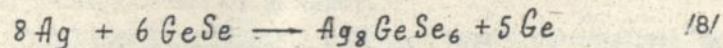
оточуючими фазами при двох температурах, що і визначає можливість двократної інверсії знаку енергії Гібса для процесу утворення рівноважних фаз.

Нами проведена перевірка виконання вказаних вимог в сплавах чотирикутника, яка звелась до визначення енергії Гібса реакції $6 Ag_2Se + Ge \rightarrow 4 Ag + Ag_8GeSe_6$ при стандартних умовах та області існування фази Ag_8GeSe_6 при 435 К. Необхідні для розрахунків дані взято із довідкової літератури. Значення характеристичних функцій фази Ag_8GeSe_6 при стандартних умовах отримані експериментально. Нижче ілюструється запропонований нами шлях визначення таких величин. Його можна рекомендувати для примінення в других складних системах. В основу розрахунку покладено температурні залежності ЕРС гальванічних елементів / рівняння 5-7 /, в яких здійснювались реакції срібла з рівноважними сплавами вторинних $Ag_8GeSe_6 - Ge - GeSe$, $Ag_8GeSe_6 - GeSe - GeSe_2$ та приватної $Ag_8GeSe_6 - GeSe_2 - Se$ систем / рівняння 8-10 /:

$$E_I (\mu B) = 115 (\pm 4) + 0,122 (\pm 0,007) T \quad /5/$$

$$E_{II} (\mu B) = 318 (\pm 2) + 0,094 (\pm 0,003) T \quad /6/$$

$$E_{III} (\mu B) = 322 (\pm 4) + 0,087 (\pm 0,008) T \quad /7/$$



На основі реакцій /8/ - /10/, та допущення невеликих відмінностей термодинамічних параметрів фаз Ag_8GeSe_6 , $GeSe_2$ та $GeSe$ в межах трифазних областей, складена система лінійних рівнянь / II /, яка зв'язує ці параметри:

$$\Delta G_I^0 = \frac{1}{8} \Delta G_{\rho, T, Ag_8GeSe_6}^0 - \frac{3}{4} \Delta G_{\rho, T, GeSe}^0 + A$$

$$\Delta G_{II}^{\circ} = \frac{1}{8} \Delta G_{\rho, T, Ag_8GeSe_6}^{\circ} + \frac{1}{2} \Delta G_{\rho, T, GeSe_2}^{\circ} - \frac{5}{8} \Delta G_{\rho, T, GeSe_2}^{\circ} + B \quad / II /$$

$$\Delta G_{III}^{\circ} = \frac{1}{8} \Delta G_{\rho, T, Ag_8GeSe_6}^{\circ} - \frac{1}{8} \Delta G_{\rho, T, GeSe_2}^{\circ} + D$$

де $\Delta G_{I, II, III}^{\circ}$ - енергія Гібса реакції одного моля срібла із трифазними сплавами вказаних вторинних та приватної систем при температурі T ; $\Delta G_{\rho, T, Ag_8GeSe_6}^{\circ}$, $GeSe_2$, $GeSe_2$ - енергії Гібса реакцій утворення із елементів одного моля твердих розчинів на основі відповідних сполук при температурі T ; A, B, D - ентальпійні та ентропійні складові рівнянь, поява яких обумовлена здійсненням реакцій при температурах, відмінних від стандартної. Розв'язок системи рівнянь / II / дає рівняння /I2/ - /I4/, де вільні енергії / в кДж/моль / утворення фаз із елементів виражені через вільні енергії реакцій в гальванічних елементах при температурі T :

$$\Delta G_{\rho, T, Ag_8GeSe_6}^{\circ} = -282 (\pm 5) - 52,0 (\pm 9,3) \cdot 10^{-3} T + \\ + []_{Ag_8GeSe_6} - 8 []_{Ag} - []_{Ge} - 6 []_{Se} \quad \cdot /I2/$$

$$\Delta G_{\rho, T, GeSe_2}^{\circ} = -32,1 (\pm 1,0) + 7,0 (\pm 1,9) \cdot 10^{-3} T + \\ + []_{GeSe_2} - []_{Ge} - []_{Se} \quad /I3/$$

$$\Delta G_{\rho, T, GeSe_2}^{\circ} = -33,0 (\pm 1,6) - 9,7 (\pm 3,4) \cdot 10^{-3} T + \\ + []_{GeSe_2} - []_{Ge} - 2 []_{Se} \quad /I4/$$

де $[]_{Ag_8GeSe_6}$, $GeSe_2$, $GeSe_2$, Ag , Ge , Se - ентальпійні та ентропійні складові відповідних фаз, поява яких є наслідком здійснення реакцій при температурах, відмінних від стандартної. Перші два члени в рівняннях /I2/ - /I4/ визначають

зміну ентальпії та ентропії процесу утворення одного моля відповідних фаз із елементів при стандартних умовах. Дані рівняння /12/ використали для розрахунку значень характеристичних функцій процесу утворення рівноважних фаз при кімнатній температурі в сплаві складу точки перетину розрізів $Ag - Ag_8GeSe_6$ та $Ag_2Se - Ge$ виходячи із фаз селеніду срібла та германія. Реакція слабоекзотермічна. Значення енергії Гібса для її в межах похибки експерименту мало різняться від нуля, що відповідає вимогам пункту а/.

Область існування проміжної фази досліджена методом ЕРС при температурі 435 К. Електродами в електрохімічній комірці були срібло та сплави околу складу Ag_8GeSe_6 . ЕДС таких комірок з гомогенними, але рівноважними із сріблом сплавами рівна нулю. Гранично збіднені сріблом сплави з області існування проміжної фази, тобто межуючі з трифазними сплавами вторинних $Ag_8GeSe_6 - Ge - GeSe$, $Ag_8GeSe_6 - GeSe - GeSe_2$ та приватної $Ag_8GeSe_6 - GeSe_2 - Se$ систем, розвивають в комірках ЕРС тої ж величини, що і гетерогенні сплави вказаних систем при рівних інших умовах. Гомогенні сплави фази обмежені ізоконцентрами срібла та селена із вмістом, відповідно, 51 - 55 та 37 - 41 ат.% елементів. Стехіометричний склад фази є гранично збіднений по германію з області існування.

Поверхня ліквідуса сплавів чотирикутника не побудована по причині експериментальних труднощів.

Склоутворення в системі. Межі областей склоутворень системи, зображені на мал. 2,3, отримані із аналізу сплавів, закалених від температур, що на 50 - 70 К перевищують температуру ліквідуса. Маса наважок становила 1 - 3 г. Скло формується в околі потрійних евтектик, ліній вторинних виділень сполук та елементів трьох приватних систем, що межують з розрізом $Ge - Se$.

Склоподібні сплави системи $Ag_2Se - Ag_8GeSe_6 - Se$ формуються безпосередньо в околі селену. Розчинність срібла в гомогенному склі менше 4 ат.%.

Гомогенні сплави системи $Ag_8GeSe_6 - GeSe_2 - Se$ отримані лише в околі розрізу $Ge - Se$. Надлишок срібла не сприяє склоутворенню. При співрозмірних кількостях селену та германію область склоутворення суттєво зростає. Температура склування T_g та мікротвердість H гомогенних сплавів зростають вздовж ізоконцентрат срібла при збільшенні в них вмісту германію.

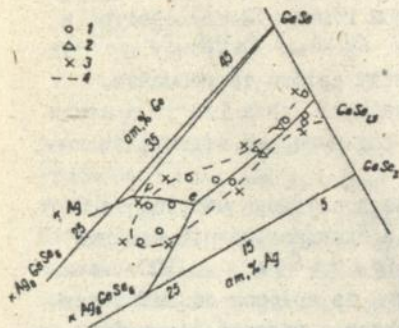


Рис.2. Скло в системі $Ag_8GeSe_6 - Ge - GeSe_2$
 1,2 - одно- та двофазні сплави;
 3 - склокристали; 4 - область склоутворення

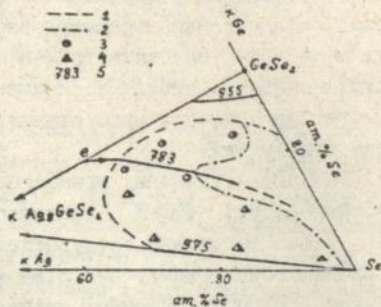


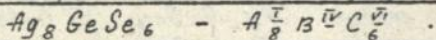
Рис.3. Скло в системі $Ag_8GeSe_6 - GeSe_2 - Se$
 1,2 - гетеро- та гомогенні області;
 3 - двофазне скло; 4 - склокристали

/ $T_g = 337 - 436$ К, $H = 559 - 16;6$ МПа /, та постійні вздовж ізоконцентрат германію.

Однофазні сплави системи $Ag_8GeSe_6 - Ge - GeSe_2$ розділені вузькою смугою двофазного скла. Вміст срібла в однофазному склі досягає 26 ат.%. Електропровідність σ сплавів із вмістом срібла 13 та більше ат.%

здійснюється катіонами срібла з числами переносу близькими до одиниці. / для складу потрійної евтектики $\sigma = 2,1 \cdot 10^{-2}$ См m^{-1} при $T = 295$ К /. Електроліз матеріалу супроводжується утворенням стійкого електричного стану. Час релаксації скла складу потрійної евтектики становить ~ 48 днів при ~ 430 К.

Фазові рівноваги в сплавах розрізів



Досліджено / мал. 4 - 7 / вплив взаємозаміщень " малих " катіонів та великих " аніонів " на рівновагу фаз вздовж $T - x$ розрізів ряду четверних систем. Загальним у поданих розрізах є утворення неперервного ряду твердих розчинів між ви-

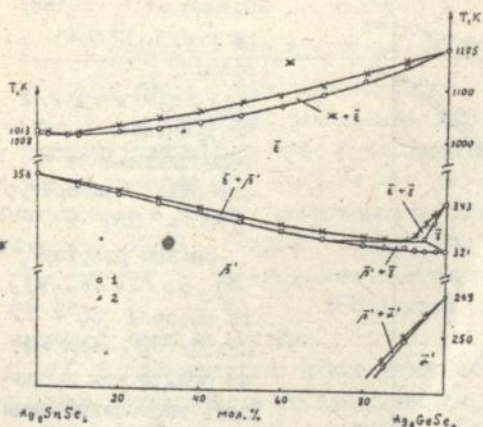


Рис. 4. Діаграма стану розрізу $Ag_8SnSe_6 - Ag_8GeSe_6$

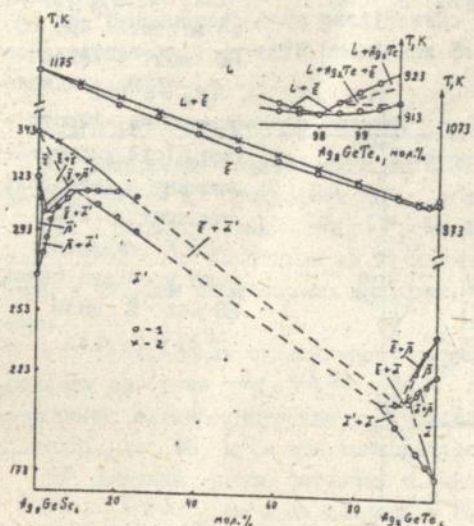


Рис. 5. Діаграма стану розрізу $Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeTe_6$

сокотемпературними модифікаціями сполук. За виключенням розрізу $(Ag_xCu_{1-x})_8GeSe_6$ спостерігається утворення неперервного ряду твердих розчинів між деякими низькотемпературними модифікаціями вихідних фаз. Хід ліній фазових рівноваг вздовж розрізів підтверджує існування у фазі Ag_8GeSe_6 ще однієї структурної модифікації в інтервалі температур 321 - 343 К. Вперше виявлено зміну структури у фазі складу

Ag_8GeSe_6 при ~ 73 К, та у фазі Cu_8GeSe_6 при 98 К.

Склади та умови термоциклювання сплавів на предмет виявлення у них мікротріщин визначали виходячи із отриманих раніше даних.

По розрізу $Ag_8(Ge_xSn_{1-x})Se_6$, в сплавах складу 0 - 90 мол. % Ag_8GeSe_6 , мікротріщини не виявлено після термоциклювання в інтервалі температур 200 - 400 К.

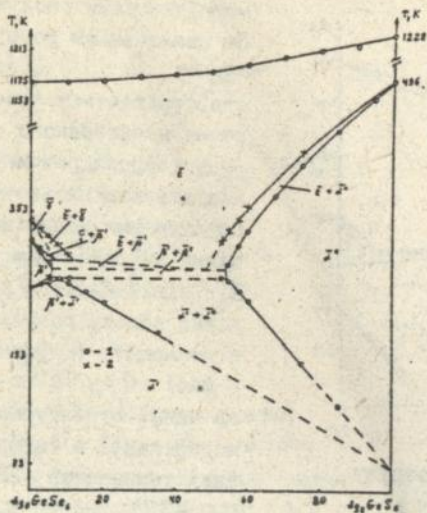


Рис.6. Діаграма стану розрізу $Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeSe_6$

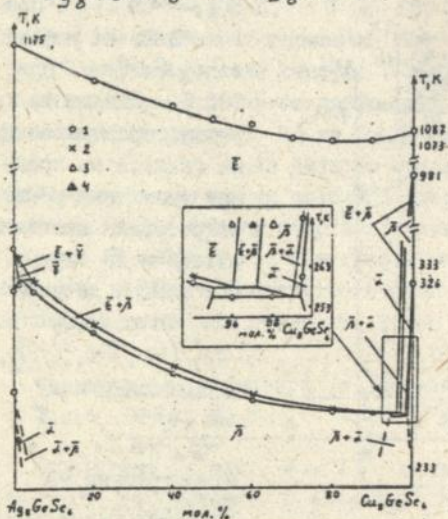


Рис.7. Діаграма стану розрізу $Ag_8GeSe_6 - Cu_8GeSe_6$

При заміні 5 і більше ат. % селену на телур, сплави розрізу $Ag_8Ge(SexTe_{1-x})_6$ не руйнувались після термоцикування в інтервалі температур 170 - 370 К.

Сплави розрізу $Ag_8Ge(S_xSe_{1-x})_6$ із вмістом 55 - 65 мол. % Ag_8GeSe_6 не руйнуються в процесі термоцикування в інтервалі температур 170 - 370 К.

В полікристалічних зразках розрізу $(Cu_xAg_{1-x})_8GeSe_6$ що містять 40, 60, 80 мол. % фази Ag_8GeSe_6 , утворення мікротріщин після термоцикування в інтервалі температур 200 - 400 К виявлено лише у сплаві складу 80 мол. % фази Ag_8GeSe_6 .

В И С Н О В К И .

1. По рівновазі фаз в сплавах системи $Ag - Ge - Se$

а/. Досліджено умови рівноваги фаз в сплавах системи $Ag - Ge - Se$ в інтервалі температур 250 - 1250 К. Показано, що у системі утворюється лише одна проміжна фаза змінного складу / умовне позначення $Ag_8 Ge Se_6$ / . Стехіометричний склад знаходиться в області гомогенності. Виявлено зміну структури фази при 343 К. Розрізи $Ag_8 Ge Se_6 - Ge Se_2$ та $Se - Ag_8 Ge Se_6$ триангулюють систему в області $Ag_8 Ge Se_6 - Ag_2 Se - Se - Ge$. Побудована поверхня ліквідуса для вказаної частини системи.

б/. Вперше виявлено явище двократної зміни розрізів що визначають триангуляцію складних систем. Процес реалізується при нагріві / охолодженні / сплавів з області чотирикутника $Ag_8 Ge Se_6 - Ag_2 Se - Ag - Ge$ у вигляді безваріантних хімічних реакцій, які розширюють число відомих у фізико-хімічному аналізі ізотермічних процесів у складних системах. При цьому утворюються незвичного виду рівноважні діаграми стану.

в/. Запропоновано та реалізовано шлях розрахунку значень характеристичних функцій проміжних фаз для потрійних та більш складних систем.

2. По склоутворенню в системі $Ag - Ge - Se$

а/. Визначено області склоподібних сплавів для трьох приватних систем що прилягають до розрізу $Ge - Se$.

б/. Сплави системи $Ag_8 Ge Se_6 - Ge - GeSe_2$ із вмістом срібла 13 та більше ат.% являються твердими електролітами з числами переносу по катіонах срібла близькими до одиниці.

в/. Проходження електричного струму в збагачених сріблом сплавах системи $Ag_8 Ge Se_6 - Ge - GeSe_2$ приводить до утворення електретного стану / гомоелектрети / із часом релаксації ~ 48 днів при температурах ~ 430 К .

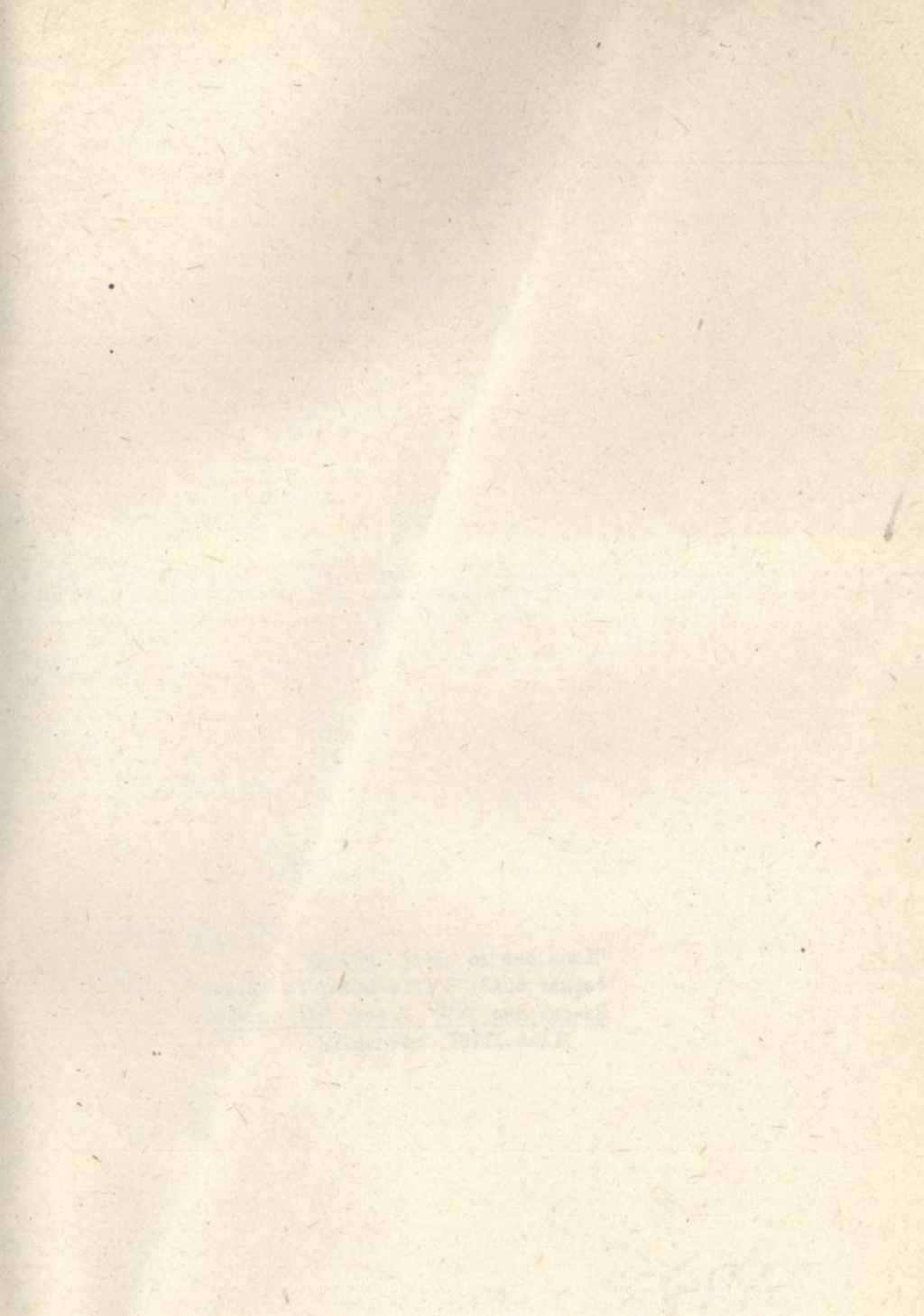
г/. Виявлено явище фотолізу в сплавах системи $Ag_8 Ge Se_6 - Ge - GeSe_2$ що проявляється у виділенні плівки срібла на поверхні зразка який знаходиться в полі напруженості 5 - 10 В/см. та освітлюється видимим світлом.

3. По рівновазі фаз в сплавах розрізів $Ag_8GeSe_6 - Ag_8^{I}B^{IV}C^{VI}$.

Вперше досліджено рівновагу фаз в сплавах розрізів $Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeS_6$, $Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeTe_6$, $Ag_8GeSe_6 - Ag_8SnSe_6$ та $Ag_8GeSe_6 - Cu_8GeSe_6$ в інтервалі температур 90 - 1250 К. Установлено склади твердих розчинів з низькими температурами структурних перетворень. Такі сплави придатні для вирощування монокристалів.

ПУБЛІКАЦІЇ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Миколайчук А.Г., Мороз В.Н. Сечение $Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeSe_6$ системи $Ag - Ge - S - Se$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1985. - Т.21, № 5. - С. 766 - 769.
2. Миколайчук А.Г., Мороз В.Н. Сечение $Ag_8GeSe_6 - Ag_8GeTe_6$ системи $Ag - Ge - Se - Te$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1985. - Т.21, № 5. - С. 770 - 773.
3. Миколайчук А.Г., Мороз В.Н. Стеклообразование и электретное состояние стекол системы $Ag_8GeSe_6 - GeSe - GeSe_2$ // Физ. и хим. стекла. - 1986. - Т.12, № 6. - С. 717 - 719.
4. Мороз В.М. Дослідження розрізу $Ag_8GeSe_6 - GeSe$ // Вісн. Льв. ун-ту. - 1986. - Вип. 20. - С. 53 - 55.
5. Мороз В.Н. Стеклообразование в системе $Ag_8GeSe_6 - GeSe_2 - Se$ // Физ. электроника. - 1986. - Вып. 32. - С. 92 - 95.
6. Миколайчук А.Г., Мороз В.Н. К вопросу о существовании соединения Ag_2GeSe_3 // Ж. неорган. химии. - 1987. - Т.32, № 9. - С. 2312 - 2314.
7. Миколайчук А.Г., Мороз В.Н. Взаимодействие и стеклообразование в системе $Ag_8GeSe_6 - Ge - GeSe_2$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1987. - Т. 23, № 8. - С. 1265 - 1270.



Підписано до друку 16.X.92
Формат 60x84 0 1/16 Обсяг 1,0 др. арк
Замовлення 803 Тираж 100 примірн

Рівне. УІІВГ, Собрна. ІІ

• 169816

AB 26.429