УЖГОРОДСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису
УДК 546.289

КОХАН ОЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ

ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМАХ $Ag_2X - B^{IV}X_2$ (B^{IV} — Si, Ge, Sn; X — S, Se) І ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК

02.00.01 - неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Ужгород - 1996

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00754218 (R)

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії і в інституті фізики і хімії твердого тіла при Ужгородському державному університеті

Науковий керівник: доктор хімічних наук,
професор Ворошилов Ю.В.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор Боднар І.В.
доктор хімічних наук, професор Васько О.Т.

Провідна установа: Львівський державний університет
ім. Івана Франка

Захист відбудеться 27 червня 1996 р. о 14[00] годині на засіданні Спеціалізованої вченої ради К 15.01.02 по захисту дисертацій на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук при Ужгородскому державному університеті (294000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46).

З дисертацією можна ознайомитися в науковій біблотеці Ужгородського державного університету (м.Ужгород, вул. Замкова, 7).

Автореферат розіслано «27» травня 1996 р.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Вчений секретар
Спеціалізованої вченої ради д.х.н. Поторій М.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми

Інтенсивний розвиток сучасної електроніки, обмеженість властивостей елементарних та бінарних напівпровідників стимулює пошук нових складних сполук з ширшим діапазоном властивостей у порівнянні з тими, що вже знайшли використання. Відомі складні халькогенідні сполуки з структурою аргіродиту, яким притаманний широкий спектр електрофізичних властивостей. Про срібловмісні сполуки цього класу відомо, що вони є сполуками з електронно-іонним характером провідності, що проявляють значну фоточутливість при відносно невеликій ширині забороненої зони, мають фазові переходи при невисоких температурах. Це відкриває можливості для використання таких сполук як матеріалів для створення різноманітних датчиків, перетворювачів, ключових елементів.

З іншого боку, системи, в яких утворюються срібловмісні аргіродити, були досліджені тільки частково. В літературі існують протиріччя щодо кількості та характеру утворення деяких потрійних сполук; відкритим залишається питання про утворення нормальних повновалентних тетраедричних фаз в цих системах, взагалі відсутні дані про електрохімічні властивості цих сполук. Тому актуальним є вивчення характеру взаємодії в системах Ag_2X — $B^{IV}X_2$(B^{IV} — Si, Ge, Sn; X — S, Se), вибір технологічних умов для одержання монокристалів потрійних сполук, вивчення їх фізико-хімічних та електрохімічних властивостей.

Мета роботи полягала в дослідженні фазових рівноваг в системах Ag_2S—Si(Ge, Sn)S_2 та Ag_2Se—Si(Ge, Sn)Se_2, одержанні монокристалів сполук з структурою аргіродиту і вивченні їх фізико-хімічних та електрохімічних властивостей.

Основні завдання науковго дослідження:

Дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії в системах: Ag_2S—SiS_2, Ag_2S—GeS_2, Ag_2S—SnS_2, Ag_2Se—$SiSe_2$, Ag_2Se—$GeSe_2$, Ag_2Se—$SnSe_2$; побудова Т-х діаграм стану систем; одержання монокристалів потрійних сполук та дослідження їх фізико-хімічних властивостей, виз-

начення кристалометричних параметрів сполук, встановлення закономірностей утворення сполук у вищезгаданих системах.

Вивчення електрохімічних властивостей сполук типу аргіродиту та визначення областей можливого їх використання.

Наукова новизна роботи

Вперше вивчено характер фізико-хімічної взаємодії в системах Ag_2S—SiS_2, Ag_2S—GeS_2, Ag_2S—SnS_2, Ag_2Se—$SiSe_2$. Уточнені діаграми стану систем Ag_2Se—$GeSe_2$ та Ag_2Se—$SnSe_2$.

Вперше одержано дві сполуки Ag_4GeS_4 і $Ag_2Sn_2S_5$ та підтверджено існування 10 сполук в досліджуваних системах.

Вперше визначено кристалометричні параметри сполук Ag_4GeS_4, Ag_2SiS_3, Ag_2SnS_3, $Ag_2Sn_2S_5$.

Вперше досліджено електрохімічні властивості сполук Ag_8GeS_6, Ag_8GeSe_6, Ag_8SnS_6 у водних розчинах в області температур, що включає і фазовий β'—γ перехід.

На основі електрохімічних та структурних даних запропоновано механізм транспорту іонів срібла в β'-Ag_8GeSe_6.

Практична цінність роботи

Описані в роботі Т—х діаграми стану систем Ag_2S—Si(Ge, Sn)S_2, Ag_2Se—Si (Ge, Sn)Se_2 і визначення характеру утворення існуючих в них потрійних сполук дозволяють підібрати режими синтезу і методи вирощування монокристалів, включаючи і сполуки з інконгруентним характером утворення. Визначені фізико-хімічні параметри сполук, що утворюються в системах, мають практичну цінність в якості довідкового матеріалу. В роботі встановлено, що на границі Ag_8GeSe_6 — електроліт можна сформувати структуру з високою питомою ємністю, що є передумовою створення на її основі елементів функціональної електроніки — аналогових інтеграторів і кулонометрів. На основі дослідження електрохімічних властивостей запропоновано використання Ag_8GeSe_6 як матеріалу для твердотільних іоноселективних електродів.

Основні результати, представлені до захисту:

1. Характер взаємодії в системах Ag_2S—SiS_2, Ag_2S—GeS_2, Ag_2S—SnS_2, Ag_2Se—$SiSe_2$.

2. Закономірності утворення сполук в системах Ag_2S—Si(Ge, Sn)S_2, Ag_2Se—Si(Ge, Sn)Se_2.

3. Кристалометричні дані сполук Ag_2SiS_3, Ag_4GeS_4, Ag_2SnS_3, $Ag_2Sn_2S_5$.

4. Механізм транспорту іонів срібла в β'-Ag_8GeSe_6.

5. Особливості електрохімічних процесів на границях іонно-електронний провідник — електроліт та іонно-електронний провідник — метал.

Апробація роботи

Основні результати дисертаційної роботи доповідались на IX Всесоюзній нараді з термічного аналізу (Київ, 1985), III Всесоюзній конференції «Термодинаміка і матеріалознавство напівпровідників» (Москва, 1986), IX Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Київ, 1986), VII Всесоюзній конференції з фізики, хімії та технічного використання халькогенідів (Ужгород, 1988), VII Всесоюзній нараді з фізико-хімічного аналізу (Фрунзе, 1988), II Всесоюзній конференції з фотохімії та фотокаталізу (Мінськ, 1991), I Європейській конференції по каталізу (Europacat-I) (Монпельє, Франція, 1993), VIII науково-технічній конференції «Хімія, фізика і технологія халькогенідів і халькогалогенідів» (Ужгород, 1994), Міжнародній конференції, присвяченій 150-річчю І.Пулюя (Львів, 1995), IV-VIII конференціях молодих вчених УжДУ (Ужгород, 1989-1995), щорічних підсумкових конференціях професорсько-викладацького складу Ужгородського держуніверситету (1989-1996).

Публікації

По матеріалам дисертації є 14 опублікованих робіт.

Конкретний особистий внесок дисертанта у розробку наукових результатів, що виносяться на захист

Дисертантом спланована і реалізована основна частина експериментальних досліджень, виконані необхідні розрахунки, проаналізовані одержані результати, сформульовані загальні висновки дисертації та основні

положення, що виносяться на захист. Узагальнення результатів проведено спільно з науковим керівником д.х.н. проф. Ворошиловим Ю.В., а інтерпретація електрохімічних даних з к.х.н. Ковачем С.К.

Методологія, методи досліджень

Дисертаційна робота виконана з застосуванням комплексу експериментальних методів досліджень, до складу якого входили як традиційні методи фізико-хімічного аналізу (ДТА, РФА, МСА, вимірювання мікротвердості, густини), так і оригінальні електрохімічні та фотоелектрохімічні методики вивчення напівпровідникових електродів (циклічна вольтамперометрія, електрохімічний імпеданс, потенціометрія, хроногальванометрія, імпульсні фотоелектрохімічні дослідження)

Об'єм і структура дисертації

Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків, містить 140 сторінок друкованого тексту, 55 малюнків, 16 таблиць і список літератури з 136 найменувань робіт вітчизняних і зарубіжних авторів.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі показана актуальність теми дисертаційної роботи, сформульована її мета, визначені основні завдання дослідження і практичне значення роботи.

В першому розділі проаналізовано і узагальнено літературні дані по властивостям, методам одержання і застосування халькогенідів срібла, силіцію, германію та олова.

Приведено короткий аналітичний огляд літератури про характер фізико-хімічної взаємодії в системах $Ag_2S(Se)$—$Si(Ge, Sn)S_2(Se_2)$. Відмічено протиріччя, які мали місце в літературі щодо кількості проміжкових фаз, їх характеру утворення та температури плавлення. Розглянуто структурні дані сполук, що утворюються в системах Ag_2X—$B^{IV}X_2$.

В другому розділі описано експериментальні методи синтезу і аналітичного контролю вихідних компонентів, вивчення фазових рівноваг, вирощування монокристалів і дослідження властивостей складних халькогенідів. Для синтезу використовували додатково очищені елементарні та бінар-

ні халькогеніди. Синтез сплавів систем проводили прямим однотемпературним методом. Режими синтезу підбирали на основі вивчення властивостей вихідних компонентів та попередніх термографічних даних.

В процесі виконання роботи було використано комплекс фізико-хімічного аналізу: ДТА (диференціальний термічний аналіз), РФА (рентгенофазовий аналіз), МСА (мікроструктурний), кількісний диференціально-термічний аналіз, вимірювання мікротвердості, густини. Електрохімічні дослідження проводили на установці, що дозволяла реєструвати вольт-амперні характеристики як при монохроматичному освітленні, так і в темноті. Імпедансні спектри знімали та обробляли на установці «Solartron». Вирощування монокристалів проводили методом Бріджмена та з розчину в розплаві. Обробку дифрактограм (ДРОН—0,5, Kα—Cu) по визначенню параметрів комірки проводили з використанням комплексу програм XTLSM.

В третьому розділі викладені результати дослідження характеру взаємодії в системах $Ag_2S(Se)$—$Si(Ge, Sn)S_2(Se_2)$.

Система **Ag_2S—SiS_2** характеризується наявністю трьох складних сполук Ag_8SiS_6 (80 мол.% Ag_2S), $Ag_{10}Si_3S_{11}$ (62,5 мол.% Ag_2S) та Ag_2SiS_3 (50 моль.% Ag_2S) (рис. 1). Ag_8SiS_6 має поліморфне перетворення при 526±5 і плавиться конгруентно при 1231±5 К. $Ag_{10}Si_3S_{11}$ утворюється по перитектичній реакції при 1034±5 К. Ag_2SiS_3 плавиться конгруентно при 985±5 К. Координати евтектичних точок 94 мол.% Ag_2S (1085±5 К) та 55 мол.% Ag_2S (970±5 К). Дифрактограма Ag_2SiS_3 проіндексована в моноклінній комірці з параметрами гратки a=9,614(2), в=5,355(5), с=6,722(6) А°, β=94,68(9)°.

В системі **Ag_2S—GeS_2** утворюються три сполуки: Ag_8GeS_6 має поліморфне перетворення при 500 і плавиться конгруентно при 1223±5 К (рис. 2). Сполука Ag_4GeS_4 утворюється по перитектичній реакції при 1013±5 К. Сполука Ag_2GeS_3 має поліморфне перетворення при 579±5 і плавиться конгруентно при 921±5 К. Вище 950 К сполука Ag_2GeS_3 у розплаві розкладається. Координати евтектик 95±1 мол.% Ag_2S (1081±5 К), 54±1 мол.% Ag_2S (910±5 К), 30 мол.% Ag_2S (902±5 К). Дифрактограма знайденої нами вперше сполуки Ag_4GeS_4 проіндексована в триклінній комірці. Параметри комірки: а=9,072(6), в=14,12(1), с=3,346 А°; α=95,90(2)°, β=92,63(2)°, γ=74,96(3)°.

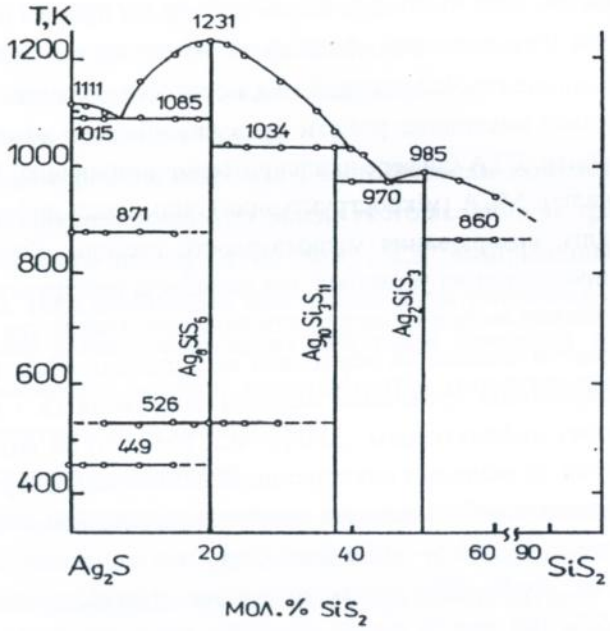


Рис. 1. Діаграма стану системи Ag_2S - SiS_2

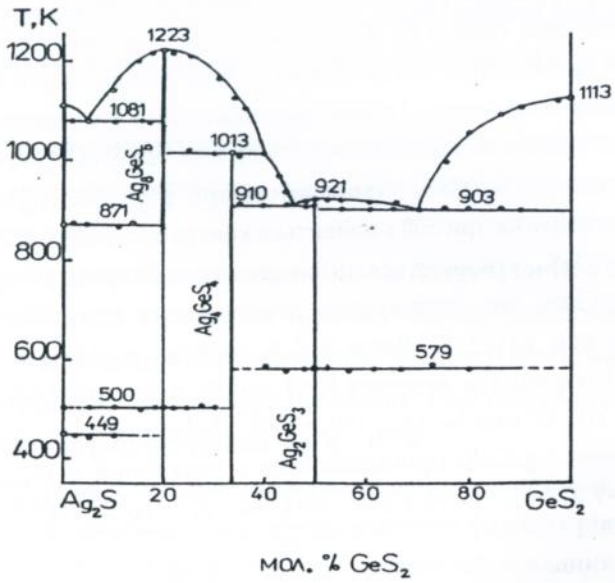


Рис. 2. Діаграма стану системи Ag_2S - GeS_2

Система **Ag_2S—SnS_2** (рис. 3.) характеризується наявністю трьох сполук. Ag_8SnS_6 має поліморфне перетворення при 455±5 і плавиться конгруентно при 1121±5 К. Ag_2SnS_3 плавиться конгруентно при 936±5 К, а $Ag_2Sn_2S_5$ утворюється по перитектичній реакції при 955±5 К. Координати евтектичних точок 95±1 мол.% Ag_2S (1041±5 К), 54±1 (915±5 К), 45±1 мол.% Ag_2S (923±5 К), координати перитектичної точки 41±1 мол.% (955±5 К). Дифрактограма Ag_2SnS_3 проіндексована в моноклінній комірці з параметрами: а=6,274(4), в=5,976(3), с=13,719(3) А°; β=93,27(3)°. Дифрактограма $Ag_2Sn_2S_5$ проіндексована в ромбічній комірці з параметрами: а=10,799(4), в=7,645(1), с=3,824(6) А°.

В системі **Ag_2Se—$SiSe_2$** (рис. 4.) утворюється єдина сполука Ag_8SiSe_6, яка має поліморфне перетворення при 313 і плавиться конгруентно при 1203±5 К. З вихідними бінарними сполуками Ag_8SiSe_6 утворює евтектики, координати яких 90±1 мол.% Ag_2Se (1117±5 К) і 40±5 мол.% (868±5 К). Для сполуки Ag_8SiSe_6 були зняті дифрактограми при 293 та 315 К, уточнені параметри гратки для β- (а=10,880(8) А°) та γ-фази (а=10,948(3) А°).

Система **Ag_2Se—$GeSe_2$** характеризується наявністю однієї проміжкової сполуки — Ag_8GeSe_6, яка має фазовий перехід при 321 і плавиться конгруентно при 1175 К. Взаємодія з вихідними бінарними сполуками — евтектична. Координати евтектичних точок 95±1 мол.% Ag_2Se (1028±5 К) і 45±1 мол.% Ag_2Se (823±5 К).

Сполука кристалізується в ромбічній сингонії, просторова група $Pmn2_1$, параметри гратки: а=7,893(4), в=7,730(4), с=10,899(8) А°.

В системі **Ag_2Se—$SnSe_2$** знайдена єдина сполука Ag_8SnSe_6, яка утворюється по перитектичній реакції при 1008±5 К. Координати евтектичної точки 46±1 мол.% Ag_2Se (780±5 К), перитектичної точки — 70±1 мол.% Ag_2Se (1008±5 К).

В четвертому розділі приведені результати по одержанню монокристалів сполук Ag_8SiS_6, Ag_8GeS_6, Ag_8SnS_6, Ag_8SiSe_6, Ag_8GeSe_6, Ag_8SnSe_6.

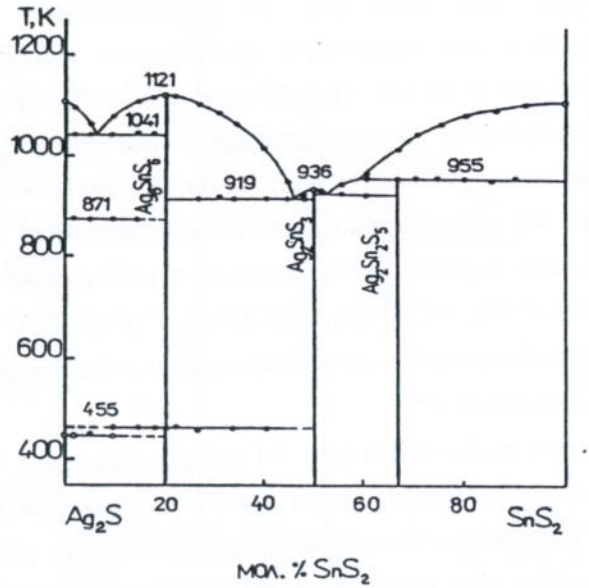


Рис. 3. Діаграма стану системи Ag_2S - SnS_2

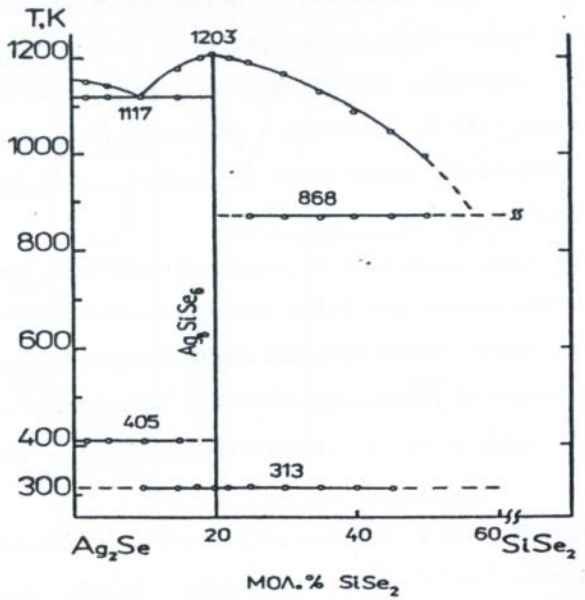


Рис. 4. Діаграма стану системи Ag_2Se - $SiSe_2$

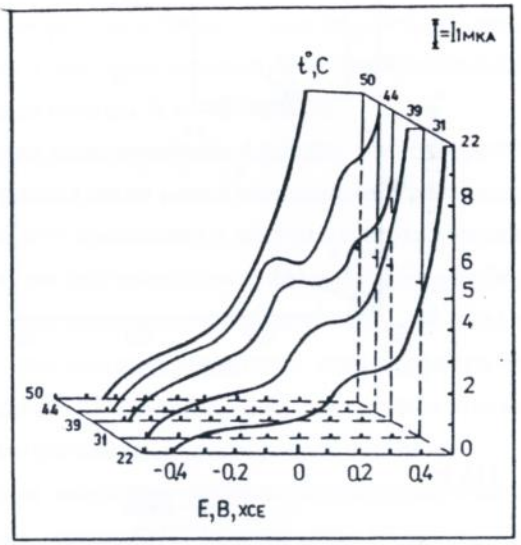


Рис. 5. Температурна залежність ВАХ електроду Ag_8GeSe_6 в 1М розчині KNO_3 (S=0,09 $см^2$, швидкість розгортки - 20 мВ/сек)

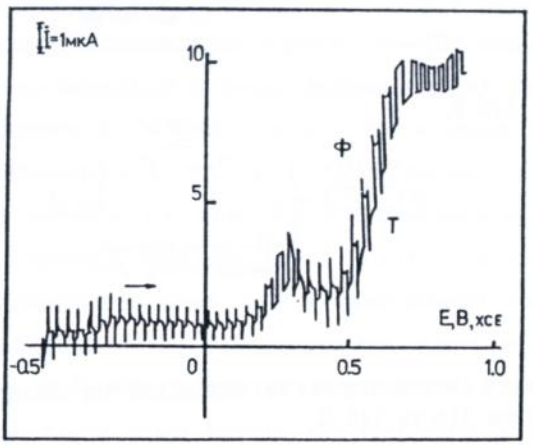
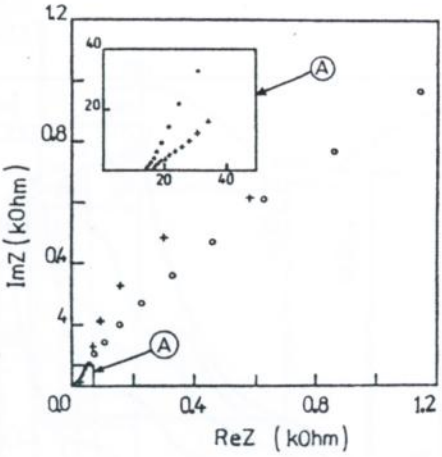


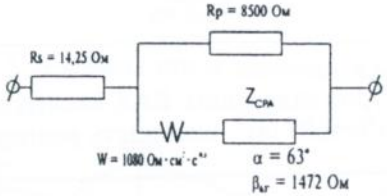
Рис. 6. Темнова (Т) та фото (Ф) ВАХ монкристалічного Ag_8GeSe_6 в 1М розчині KNO_3 (S=0,09 $см^2$, швидкість розгортки потенціалу - 20 мВ/сек)

а)



316 K

б)



326 K

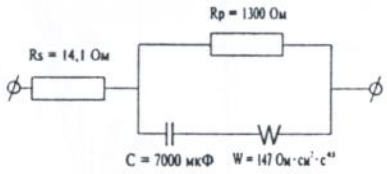


Рис. 7.Спектр імпедансу (а) та еквівалентна схема (б) електроду Ag_8GeSe_6 при 316 та 326 К

Для вирощування монокристалів сполук з конгруентним характером плавлення був вибраний метод направленої кристалізації з розплаву (метод Бріджмена). Вирощування проводили з шихти стехіометричного складу. Градієнт температури в зоні кристалізації 4—8 К/мм, швидкість переміщення фронту кристалізації складає 0,1—0,4 мм/год.

Для вирощування монокристалів Ag_8SnSe_6 з інконгруентним характером плавлення використовували метод направленої кристалізації з розчину в розплаві. Вирощування проводили з шихти нестеохіометричного складу, який підбирали на основі діаграми стану системи $Ag_2Se—SnSe_2$.

Одержані кристали піддавалися відпалу (180—240 год.) при температурах, на 10—30 К нижчих за температуру поліморфного перетворення. Контроль складу одержаних монокристалів проводився хімічним аналізом та методами РФА, вимірювання мікротвердості, густини.

В п'ятому розділі викладені результати електрохімічних досліджень сполук з структурою аргіродиту. Модельним об'єктом був вибраний Ag_8GeSe_6 з фазовим перетворенням при 321 К, що дало змогу провести вивчення залежності електрохімічної поведінки від зміни типу кристалічної гратки. Вивчена електрохімічна поведінка Ag_8GeSe_6 в розчинах KNO_3, $AgNO_3/KNO_3$ в діапазоні концентрацій $AgNO_3$ 10^{-1}—10^{-6} моль/л, у присутності редокс-пар (йод—йодидний та ферро-ферриціанідний електроліти). З температурної залежності ВАХ (рис. 5) видно, що в межах існування β′-фази в діапазоні потенціалів -0,3—+0,2 В х.с.е. спостерігаються в основному зворотні електронні процеси. Пік при +0,3 В зумовлений сповільненістю дифузії іонів срібла в гратці β′-Ag_8GeSe_6. Вище +0,3 В х. с. е. долається енергетичний бар'єр стримування іонів Ag^+ в кристалічній гратці і може розпочатись іонний транспорт Ag^+. Фотострум проходить через максимум при 0,3 В х. с. е. (рис. 6). В області стійкості електроду (-0,5—+0,4 В х. с. е.) фотострум після зростання різко спадає, що пов'язано з шунтуванням фотоелектрохімічних процесів іонним транспортом в твердій фазі. При переході в γ-фазу спостерігається експоненціальне зростання струму при 0,3 В х. с. е., що пов'язано з плавленням катіонної підгратки срібла в γ-фазі.

При фазовому переході стаціонарний потенціал зміщується на 0,25 В в розчині KNO_3. З температурної залежності потенціалу визначено ентальпію та ентропію утворення Ag_8GeSe_6. Вивчення частотної залежності електрохімічного імпедансу показало, що при фазовому переході змінюється еквівалентна схема (рис. 7). Визначено параметри еквівалентних схем для β′- і γ-модифікацій. В еквівалентній схемі γ-фази з'являється елемент з високою ємністю.

Методами циклічної вольтамперометрії та електрохімічного імпедансу вивчена поведінка Ag_8GeSe_6—метал. Як срібло, так і індій-галієва паста, утворюють з сполукою бар'єрний контакт, однак, у випадку срібного контакту висота бар'єру менша. На ВАХ спостерігається граничний струм, який зростає з підвищенням температури. При потенціалах поляризації більших за 0,3 В, починається експоненціальне зростання струму, що пов'язано з початком міграції іонів срібла в β′-фазі при накладанні зовнішнього поля. При переході в γ-фазу граничний струм зменшується в 6 разів за рахунок шунтування електронної складової іонною складовою провідності.

Досліджено електрохімічні властивості сполук Ag_8GeS_6 та Ag_8SnS_6, визначено потенціали плоских зон та області стійкості матеріалів. Встановлено, що наявність елемента четвертої групи в потрійній сполуці значно підвищує електрохімічну стійкість матеріалу в порівнянні з халькогенідами срібла.

В шостому розділі обговорюються особливості взаємодії в системах Ag_2X—$B^{IV}X_2$. Для всіх вивчених систем характерним є утворення сполуки $Ag_8B^{IV}X_6$, яка є найстабільнішою в даній системі. Крім того, в сірковмісних системах утворюються сполуки типу $Ag_2B^{IV}X_3$; утворення подібних потрійних селенідів не спостерігається. Порівняльний аналіз систем вказує, що на взаємодію суттєво впливає зміна компонентів в ряді Si—Ge—Sn. Ще більше впливає на взаємодію заміна халькогену. При переході від S до Se число потрійних сполук зменшується, що зумовлено делокалізацією електронів з ростом металізації компонентів. Деякі фізико-хімічні і кристалометричні параметри сполук приведено в табл. 1.

Таблиця 1

Деякі фізико-хімічні властивості досліджуваних сполук

Сполука	$T_{пл}$, К	$T_{фп}$, К	ПГ	Параметри гратки						$\Delta H_{пл}$, кДж/моль	$\Delta S_{пл}$, Дж/моль·К	H, мПа	Z	ρ(екп), кг·м$^{-3}$·10^{-3}	ρ(розр), кг·м$^{-3}$·10^{-3}
				a, A°	в, A°	c, A°	α°	β°	γ°						
Ag_8SiS_6	1231(к)	526	$Pna2_1$	15,001(9)	7,405(6)	10,539(7)	—	—	—	12,1±0,15	9,85	995	4	6,11	6,149
Ag_8GeS_6	1223(к)	500	$Pna2_1$	15,137(9)	7,483(6)	10,590(7)	—	—	—	12,4±0,2	10,04	1080	4	6,20	6,248
Ag_8SnS_6	1121(к)	455	$Pna2_1$	15,30(2)	7,55(2)	10,70	—	—	—	14,3±0,2	12,71	1520	4	6,27	6,311
Ag_8SiSe_6	1203(к)	313	$P4_232$	10,880(8)	—	—	—	—	—	13,8±0,3	11,43	1020	4	7,02	7,040
Ag_8GeSe_6	1175(к)	321	$Pmn2_1$	7,893(4)	7,730(4)	10,899(8)	—	—	—	15,3±0,25	12,98	1180	4	7,10	7,043
Ag_8SnSe_6	1008(і)	356	$P4_232$	11,087(7)	—	—	—	—	—	—	—	1420	4	7,11	7,096
Ag_2SiS_3	985(к)	—	монокл.	9,614(12)	5,555(5)	6,722(6)	—	94,68(9)	—	6,4±0,2	7,15	—	2	3,5	3,375
Ag_2GeS_3	921(к)	579	$Cmc2_1$	11,79(1)	7,064(4)	6,338(5)	—	—	—	4,3±0,1	4,69	1130	4	4,70	4,840
Ag_2SnS_3	936(к)	—	монокл.	6,27(4)	5,796(3)	13,719(3)	—	93,27(3)	—	9,7±0,2	6,37	1320	4	5,6	5,748
$Ag_{10}Si_2S_{11}$	1034(і)	—	$P\bar{1}$	12,39(7)	13,48(6)	6,45(2)	79,2(4)	77,7(5)	68,9(5)	—	—	—	2	5,20	5,126
Ag_4GeS_4	1013(і)	—	трикл.	9,072(6)	14,12(1)	3,346(1)	95,90(2)	92,63(2)	74,96(3)	—	—	1650	2	5,12	5,082
$Ag_2Sn_2S_5$	955(і)	—	ромбіч.	10,799(4)	7,645(1)	3,8224(6)	—	—	—	—	—	—	2	6,21	6,451

к — конгруентний характер плавлення
і — інконгруентний характер плавлення

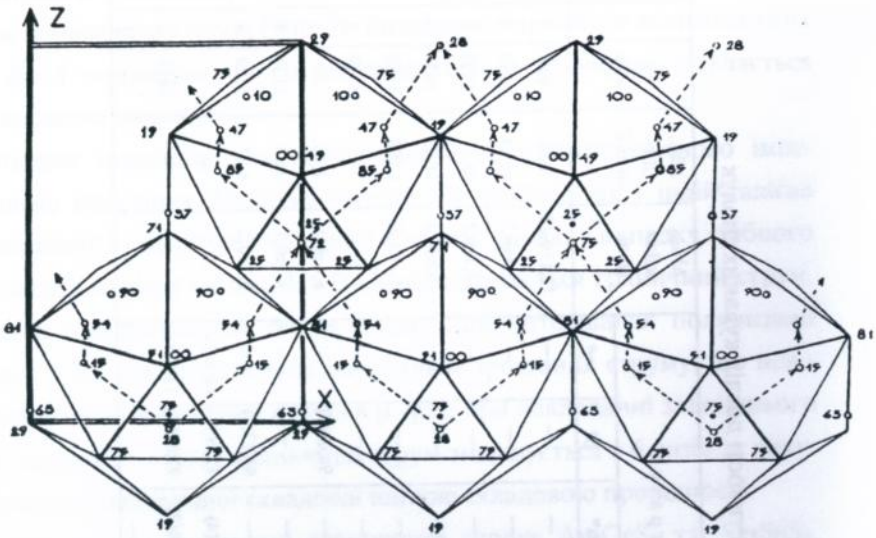


Рис. 8. Можливі шляхи транспорту іонів Ag^+ в β' -Ag_8GeSe_6

На основі структурних, електрохімічних та імпедансних досліджень запропоновано механізм транспорту іонів Ag^+ в β′-Ag_8GeSe_6. Встановлено, що вже за 10—12 К до фазового β′—γ переходу з'являються іони срібла з високою рухливістю. Можливі напрямки міграції іонів срібла в β′-Ag_8GeSe_6 приведено на рис. 8. Коефіцієнт дифузії Ag+ ($9{,}2\cdot10^{-6}$ см²/сек) є близький до такого у відомих срібловмісних суперіонних матеріалах.

ВИСНОВКИ

1. Методами фізико-хімічного аналізу (ДТА, РФА, мікроструктурного) досліджені фазові рівноваги в системах Ag_2S—Si(Ge, Sn)S_2 та Ag_2Se—Si(Ge, Sn)Se_2. Побудовані діаграми стану чотирьох систем: Ag_2S—SiS_2, Ag_2S—GeS_2, Ag_2S—SnS_2 та Ag_2Se—$SiSe_2$, уточнені діаграми стану систем Ag_2Se—$GeSe_2$ та Ag_2Se—$SnSe_2$.

2.Показано, що для вивчених систем найбільш характерним є утворення сполук типу $Ag_8B^{IV}X_6$. В сульфідних системах спостерігається також утворення сполук типу $Ag_2B^{IV}S_3$, електронних аналогів $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$. Встановленно утворення двох нових сполук (Ag_4GeS_4 і $Ag_2Sn_2S_5$) з інконгруентним характером плавлення і підтверджено існування 10 сполук..

3. Визначено кристалометричні параметри чотирьох сполук, показано, що вони кристалізуються в низькосиметричних комірках: $Ag_2Sn_2S_5$ — в ромбічній, Ag_2SiS_3 та Ag_2SnS_3 — в моноклінній, а Ag_4GeS_4 — в триклінній. З дифрактометричних даних визначено параметри елементарної комірки для цих сполук, уточнено параметри комірки для восьми інших сполук.

4. На основі вивчених діаграм стану підібрано умови методи та умови синтезу та вирощування кристалів сполук типу $Ag_8B^{IV}X_6$. На монокристалічних зразках вивчені фізико-хімічні властивості: температури плавлення та фазових переходів, густина, мікротвердість, ентальпія та ентропія плавлення сполук, що утворюються по дистектиці.

5. Вивчені електрохімічні та фотоелектрохімічні властивості сполук Ag_8GeS_6, Ag_8GeSe_6, Ag_8SnS_6 на моно- і полікристалічних електродах. Встановлено потенціали катодного і анодного розкладу сполук в розчинах

Львів ім. В. Стефаника
АН України

KNO_3 та $AgNO_3/KNO_3$. Визначено потенціали плоских зон в розчинах у присутності редокс-пар (йод-йодид та ферро-ферриціанід).

6. Досліджена залежність електродного потенціалу, струму та спектру електрохімічного імпедансу від зміни типу кристалічної гратки матеріалу електроду при фазовому β′—γ переході в Ag_8GeSe_6 . Встановлено, що вже за 10—12 К до фазового переходу починається розупорядкування катіонної підгратки, що завершується повним її руйнуванням у високотемпературній γ-фазі.

7.На основі вивчення електрохімічної поведінки, імпедансних вимірювань та кристалічної структури β′-Ag_8GeSe_6 запропоновано механізм іонного транспорту Ag^+ в β′-Ag_8GeSe_6. Визначено коефіцієнт дифузії для іонів Ag^+ в твердій фазі ($D_{ag^+}=9{,}2\cdot10^{-6}$ см²/сек), що є близьким до такого у відомих срібловмісних суперіонних матеріалах. На основі імпедансних та електрохімічних досліджень показано утворення структури з високою ємністю (~1 Ф/см³) на границі Ag_8GeSe_6 — електроліт. Виходячи з змішаного електронно-іонного характеру провідності цього матеріалу запропоновано його використання в елементах функціональної електроніки — аналогових інтеграторах і кулонометрах.

Основні результати дисертації опубліковано в роботах:

1. Ворошилов Ю.В., Кохан А.П. Диаграмма состояния системы Ag_2S—GeS_2. // Ужгород, 1985. - 8 с. Рукопись деп. в УкрНИИНТИ. — 1985, № 770-Ук.

2. Кохан А.П., Ворошилов Ю.В. Исследование взаимодействия в системе Ag_2S—GeS_2 методами термического анализа. // 9-е Всесоюзн. совещание по термическому анализу: Тез. докл. — Киев, 1985. — С. 187.

3. Кохан А.П. Исследование фазовых равновесий в системах $Ag_2S(Se)$—$Ge(Sn)S_2(Se_2)$. В кн: Термодинамика и материаловедение полупроводников. III Всесоюзн. конф.: Тез. докл. — М.,1986. — С.87.

4. Кохан А.П. Фазовые равновесия в системах Ag_2S—$Si(Ge,Sn)S_2$. // 11-я Укр. респ. конф. по неорганической химии: Тез. докл. — Киев, 1986. — С.113.

5. Кохан А.П., Ворошилов Ю.В. Взаимодействия в системах Ag_2X—SnX_2 (X—S,Se) // 7-я Всесоюзн. конф. по физике, химии и техническому применению халькогенидов: Тез. докл.—Ужгород, 1988. — С. 99.

6. Кохан А.П., Физико-химическое исследование систем Ag_2Se—XSe_2 (X—Si, Ge, Sn). // 7-е Всесоюзн. совещание по физико-химическому анализу: Тез. докл. — Фрунзе, ИЛИМ, 1988. — С.471.

7. А.С. 1729149. (СССР). МКИ С 01 В 25/10 Способ получения фосфидгалогенидов кадмия. / С.М.Гасинец, И.Д.Олексеюк, М.В.Поторий, А.П.Кохан, М.И.Маркович, Ц.И.Бабидорич. Ужгородский гос. ун-т. Заявл. 7.02.1990. Опубл. 22.12.1991.

8. Кохан А.П. Взаимодействие в системах Ag_2S—$Ge(Sn)S_2$. В сб: УжГУ — 45. Сб. научных работ молодых ученых УжГУ: Ужгород, 1991. — С.25—28.

9. Ковач С.К., Кохан А.П., Мотря С.Ф. и др. Фотоэлектрохимические свойства некоторых сложных халькогенидов. // Всесоюзн. конф. по фотоэлектрохимии и фотокатализу: Тез. докл. — Минск. 1991. — С.33 — 35.

10. Ковач С.К., Кохан А.П., Ворошилов Ю.В. Электрохимическое поведение Ag_8GeS_6 и Ag_8GeSe_6. // Укр. хим. журн. — 1993. — Т.59, № 4. — С.396—398.

11. Kovach S., Kokhan A., Motrya S. Photoelectrochemical properties of some argyrodites. // 1-st European Congress on Catalysis (Europacat-1): Book of Abstr. — Montpellier, France, 1993. — V.2. — P.724.

12. Кохан А.П., Ковач С.К., Ворошилов Ю.В., Никош Л. Транспортные свойства и фазовый переход в Ag_8GeSe_6. // VIII Научно-техн. конф. «Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов»: Тез. докл. — Киев, 1994. — С.35.

13. Балог И.С., Кохан А.П. Определение состава соединений в системах Ag_2X—$Ge(Sn)X_2$ (X—S,Se).// VIII Научно-техн. конф. «Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов»: Тез. докл. — Киев, 1994. — С.104.

14. Ворошилов Ю.В., Переш Е.Ю., Галаговець И.В., Кохан О.П., Сабов М.Ю., Сідей В.І. Нові кристали для твердотілої електроніки. // Міжна-

родна конф. приссвячена 150-річчю І.Пулюя: Тези доп. — Львів, 23—26 травня 1995. — С.186.

АНОТАЦІЇ

Кохан А.П. «Взаимодействие в системах Ag_2X—$B^{IV}X_2$ (B^{IV}—Si, Ge, Sn; X—S, Se) и свойства соединений».

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук (в виде рукописи) по специальности 02.00.01. — неораническая химия. Ужгородский гос. университет. Ужгород, 1996.

Изучен характер физико-химического взаимодействия в системах Ag_2S—Si(Ge, Sn)S_2, Ag_2Se—Si(Ge, Sn)Se_2: построены их диаграммы состояния.

В системах обнаружено два новых соединения: Ag_4GeS_4 и $Ag_2Sn_2S_5$ и подтверждено существование 10 соединений. Выращены монокристаллы соединений $Ag_8B^{IV}X_6$, исследованы их некоторые физико-химические и электрохимические свойства. Определены кристаллометрические параметры 4-х соединий. На основании структурных и электрохимических данных предложен механизм транспорта ионов Ag^+ в β'-Ag_8GeSe_6.

Результаты исследований могут быть использованы для дальнейшего научно обоснованного выбора новых материалов для различных устройств функциональной электроники, электрохимических преобразователей, датчиков.

Kokhan Alexandr Pavlovich. The Interactions in Ag_2X—$B^{IV}X_2$ (B^{IV}—Si, Ge, Sn; X—S, Se) systems and the properties of compounds.

Theses for a Candidate of Chemical Science degree, specialization 02.00.01 - inorganic chemistry. Uzhgorod State University. Uzhgorod, 1996.

The nature of physico-chemical interaction in systems Ag_2S—Si(Ge, Sn)S_2, Ag_2Se—Si(Ge, Sn)Se_2 was studied and phase diagrams have been constructed.

Two new compounds Ag_4GeS_4 and $Ag_2Sn_2S_5$ were found and confirmed 10 compouds, that existed in these systems. Monocrystals of $Ag_8B^{IV}X_6$ compounds were grown. Some physico-chemical and electrochemical characteristics were measured. The lattice parameters of 4 compounds have been determined. Mechanism of Ag^+ ionic transport in β'-Ag_8GeSe_6 was proposed.

The results of investigation can be used for scientifically grounded selection of new materials for electronic devices, transducers and sensors.

Ключові слова: халькогеніди, синтез, діаграма стану, аргіродити, фізико-хімічні, електрохімічні властивості.

436642

Ав 35.151