

СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ
„СВЕТИ КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ

Анна Кирилова Амова - Костова

**Синтез, изследване и свойства на
многокомпонентни халкогенидни системи**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
на дисертация за получаване на
образователна и научна степен „доктор“

Научна област:

4. Природни науки, математика и информатика

Професионално направление:

4.1. Физически науки

Научни консултанти:

1. Проф. дтн инж. Венцеслав Василев
2. Проф. дфн Веселин Страшилов

София, 2014 г.

Авторката работи като главен асистент в катедра „Физика“ към Хидротехнически факултет на Университета по Архитектура, Строителство и Геодезия.

Зачислена е в докторантура на самостоятелна подготовка към катедра „Физика на твърдото тяло и микроелектроника“ при Физически факултет на Софийски университет „Свети Климент Охридски“.

Дисертацията е изложена на 115 страници, включени са 13 таблици и 72 фигури. Цитирани са 162 литературни източника.

Защитата на дисертационния труд ще се проведе на декември, 2014 година от часа в на Физическия факултет на Софийския университет „Свети Климент Охридски“ пред научно жури в състав:

1.
2.
3.
4.
5.

СЪДЪРЖАНИЕ

I. Увод.....	4
II. Цели и основни задачи на дисертационния труд.....	6
II.1. Цели на дисертационния труд.....	6
II.2. Основни задачи на дисертационния труд.....	7
III. Структура на дисертационния труд.....	8
IV. Обща част.....	8
V. Специална част – експериментални резултати и дискусии.....	11
V.1. Използвани експериментални методи за синтез и изследване на кристални и стъклообразни полупроводници от системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$	11
V.2. Синтез на кристални и стъкловидни халкогенидни материали.....	12
V.3. Нови халкогенидни полупроводникови материали на основата на $PbTe$	14
V.3.1. Нови халкогенидни кристални полупроводникови материали на основата на $PbTe$	14
V.3.1.1. Фазови равновесия и диаграма на състоянието на системата $PbTe - As_2Se_3$	14
V.3.1.2. Фазови равновесия и диаграма на състоянието на системата $PbTe - Ag_4SSe_4$	24
V.3.1.3. Общи закономерности в диаграмите на състояние за системите $PbTe - As_2Se_3$ и $PbTe - Ag_4SSe$	31
V.3.2. Нови стъклообразни халкогенидни материали.....	33
V.3.2.1. Особености и причини за интереса към полупроводниковите халкогенидни стъкла.....	33
V.3.2.2. Очертаване на областта на стъклообразуване в трикомпонентната система $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$	34
V.3.2.3. Свойства на многокомпонентни халкогенидни стъкла от системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$	41
V.4. Основни изводи в дисертационния труд.....	53
V.5. Основни приноси на дисертационния труд.....	55
V.6. Научни статии, доклади и цитати по дисертацията.....	57
V.7. Използвана литература.....	58

I. Увод

Научно-техническият прогрес е свързан с търсене на нови източници на енергия. Научните изследвания са насочени към разработване на нови високоефективни технологии, чиято отличителната черта се характеризира с пряко и безмашинно преобразуване на определен вид енергия в електрична.

Едно от направленията за решаване на тази задача е свързано с термоелектричното преобразуване на топлинната енергия в електрична. Паралелно с разработването на нови методи и технологии за преобразуване на топлинната енергия в електрична се провеждат и мащабни изследвания, свързани с изучаване, изследване и внедряване на нови, високоефективни термоелектрични материали. Разработването на високоефективни материали се провежда в две направления:

- подобряване свойствата на конвенционалните материали;
- методи за разработване на съвършено нови материали, използвайки върховете постижения на съвременните технологии.

Изследванията и в двата случая следват класическата схема:

Синтез → Структура → Свойства → Приложение

Първата фаза задължително включва изучаване на фазовите равновесия и построяване диаграмата на състояние на съответната бинарна, трикомпонентна и др. системи. Познването на геометричния образ на диаграмата на състояние еднозначно отговаря на въпроса: съществуват или не в системата области на твърди разтвори, междинни съединения или области на хомогенност на основата на последните?

Съединенията **PbTe** и **Ag₄SSe**, обект на настоящия дисертационен труд, се определят като теснозонни полупроводници с добри термоелектрични свойства. Докато **Ag₄SSe** принадлежи към групата на нискотемпературните термоелектрични материали с оптимален работен интервал (**250 ÷ 380 K**), то **PbTe** се отнася към групата на среднотемпературните термоелектрици в интервала (**570 ÷ 870 K**).

Може да се очаква, че комбинацията между **Ag₄SSe** и **PbTe** ще доведе до получаването на нови твърди разтвори или химични съединения с по-добри термоелектрични свойства от тези на изходните компоненти. В този аспект изследването на фазовите равновесия в халкогенидната система **PbTe - Ag₄SSe**, както и поведението на получените нови термоелектрични материали е от

особен научен интерес, поради възможността те да намерят приложение при изработването на нови по-ефективни термоелектрични елементи.

От друга страна, колкото по-неподредена в структурно отношение е една система, толкова по-голяма е вероятността за получаване на нови стъкла. Внасянето на компоненти (модификатори и свойствоподобрители) към стъклообразователя, води до получаването на по-широка област на стъклообразуване (**OC**) в концентрационния триъгълник на Гибс и на стъкла с по-висока стабилност, с по-добри свойства или с нови такива.

Може да се очаква, че при усложняване на матрицата чрез използване на три коренно различни в структурно отношение компоненти, каквито в конкретния случай са съединенията **As₂Se₃**, **Ag₄SSe** и **PbTe**, ще се получи значително по-широка област на стъклообразуване в трикомпонентната система **As₂Se₃ - Ag₄SSe - PbTe**, тъй като **As₂Se₃** е един от най-добрите стъклообразователи, докато **PbTe** с линейните си структурни единици, (**c.e.**), би следвало да играе ролята на добър модификатор и в това си качество да засилва стъклообразуващата способност на двойката **As₂Se₃ + Ag₄SSe**.

As₂Se₃-стъкло е стабилно във времето. Добавка на тежки метали (**Pb** и **Ag**) към него би следвало да доведе до повишаване на оптичните параметри на изходното халкогенидно стъкло (**XC**), като показател на пречупване, коефициент на отражение и др., което би го направило перспективен кандидат за изработване на оптични вълноводи, дифракционни решетки, лещи за **CO₂**-лазери и др.

От друга страна, **As**-съдържащите **XC** притежават свойството да променят оптичните си параметри под въздействие на оптично облъчване, което разширява възможността им за приложението като среди за запис на информация, както и за създаване на многофункционални елементи в интегралната оптика, в това число световодни линии за предаване на оптична информация, включващи устройства за въвеждане, обработка, пренасяне и извеждане на информацията.

Внасянето на химичен елемент с висока подвижност на атомите, (в случая **Ag**), е много вероятно да доведе до промени в електричните свойства на халкогенидните стъкла, което ще разшири възможностите им за приложение, например като високоефективни материали за флашпаметри, съпротивителни сензори, както и химични сензори за потенциометрични, амперометрични, термични и др. измервания.

II. Цели и задачи на дисертационния труд

Кристалните и стъкловидните халкогенидни полупроводници заемат важно място в областта на полупроводниковото материалознание, без което е немислимо развитието на съвременните високоефективни технологии. Приборите, конструирани на основата на тази група полупроводници, интегрират в себе широки възможности за приложение в огромен брой дискретни и интегрални електронни елементи, които формират елементната база на бурно развиващите се микро- и нанотехнологии.

В този смисъл синтезът и изследване свойствата на нови многокомпонентни халкогенидни материали е особено актуална творческа дейност с определена научна и приложна стойност.

Обект на изследванията в настоящия дисертационен труд са две групи нови полупроводникови материали – кристални (на основата на бинарните системи $\text{PbTe-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{PbTe-Ag}_4\text{SSe}$) и стъклообразни (от сисемата As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe).

Данни за материалите от тези системи, както по отношение на техния синтез, структура и свойства, така и по отношение на възможности за тяхното приложение им, не бяха намерени в специализираната научна литература. Този факт подкрепя недвусмислено избора на полупроводниковите системите и насоките на предприетите изследвания, класифицирайки ги още веднъж като актуални, перспективни и авторски.

II.1. Цели на дисертационния труд

Основните цели на дисертационния труд, формулирани на базата на всичко изложено до тук, са следните:

1. Да се синтезират нови кристални полупроводникови материали и на тяхна основа да се изучат фазовите равновесия в бинарните системи $\text{PbTe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ и $\text{PbTe} - \text{Ag}_4\text{SSe}$, да се определят границите на твърдите разтвори и съставите на междинните съединения (ако такива съществуват) и да се построи геометричният образ на диаграмата на състояние за тези бинарни системи.

2. Да се установят условията за синтез на нови многокомпонентни халкогенидни стъкла от неизследваната досега трикомпонентна система As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe , да се охарактеризират получените материали по отношение на тяхното състояние (стъкловидно, кристално, стъклокристално) и да се очертае областта на стъклообразуване в тази система на базата на получените експериментални резултати.

3. Въз основа на резултатите при изследване на основни физикохимични свойства на част от получените кристални и стъкловидни материали (термични, физични, термомеханични и др.) да се предложат възможности за практическото им приложение.

II.2. Основни задачи на дисертационния труд

Основни задачи, свързани с поставените цели на дисертационния труд:

1.1. Синтез на кристални образци от бинарните халкогенидни системи PbTe - As_2Se_3 и PbTe - Ag_4SSe ;

1.2. Изследване на фазовите равновесия и построяване на геометричния образ на диаграмата на състояние на бинарните системи PbTe - As_2Se_3 и PbTe - Ag_4SSe въз основа на данните от диференциално - термичния анализ, рентгенофазовия анализ и диаграмите микротвърдост (плътност) – състав;

1.3. Индициране и определяне на параметрите на елементарните клетки на междинните съединения, ако такива съществуват, по метода на Ито.

2.1. Синтез на стъкловидни образци от трикомпонентната халкогенидна система As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe ;

2.2. Определяне на областта на стъклообразуване в системата As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe въз основа на резултатите от визуалния микроскопски анализ, рентгенофазовия анализ и атомносилватата микроскопия.

3.1. Изследване на основните термични характеристики на част от кристалните и стъкловидни материали: температури на фазовите преходи и невариантните равновесия (при кристалните образци) както и характеристичните температури (при халкогенидните стъкла);

3.2. Изследване на физични свойства (плътност, микротвърдост, модул на еластичност, температури на топене, компактност) и влияние на състава на образците върху тези свойства;

3.3. Изследване на концентрационните зависимости на термомеханичните характеристики (модул на еластичност, среден минимален обем на микропразнините и енергията за образуването им);

3.4. Обобщен анализ на експерименталните резултати с оглед мотивиране на възможностите за практическото приложение на получените нови кристални и стъкловидни материали.

III. Структура на дисертационния труд

Дисертационният труд е структуриран в стандартен вариант, включващ: увод, обща част, специална част с изводи, използвана литература, основни приноси, научни статии и цитати.

Дисертацията е изложена на 115 страници, включени са 13 таблици и 72 фигури. Цитирани са 162 литературни източника.

IV. Обща част

Общата част е изградена от седем подраздела.

▶ Първият подраздел предлага информация за основните видове кондензирани среди. Акцентирано е основно върху три направления: общи понятия, свързани с кондензираната среда [1] (дефиниция, сили на взаимодействие, разлика между газовете и плазмата); видове кондензирани среди според типа на химичната връзка и среди с близък порядък – течности (видове, обемни и повърхностни свойства);

▶ Вторият подраздел описва средите с близко подреждане (аморфни тела и стъкла). Разгледани са фундаментални въпроси, като: особености и структурни модели на аморфни и стъкловидни твърди тела, видове стъкла и методи за получаването им, както и техните основни свойства [2,3];

▶ Третият подраздел отделя особено място на средите с далечно подреждане (кристали и полимери); осветлени са редици от въпроси, свързани с кристалохимията, кристалографията, влиянието на структурата върху свойствата на кристалите, обратна решетка, Брилуенови зони [1,4,5];

► Четвъртият подраздел е посветен на диелектриците и полупроводниците. Подробно е разгледана тяхната фононна и електронна структура. Представена е достатъчна информация, касаеща зонния модел на твърдото тяло, в светлината на който са разгледани диелектриците, полупроводниците и металите. На базата на пространствен анализ на комплекс от физични категории (дисперсни диаграми, ефективна маса на електрони и дупки, трептене на атомите в твърдите тела, фонони и др.) е поднесена достатъчна по обем информация, свързана с електропроводността на металите и полупроводниците, топлинните (топлопроводност и топлинен капацитет) и оптични свойства на кристалите, както и електричните и топлинни свойства при неподредените системи [1,6];

► Петият подраздел акцентира върху протичане на фазови преходи в подредени и неподреде среди, систематизирани в две основни групи (фазови преходи от I- и II-род). В общата част на дисертационния труд е отделено достатъчно място за разглеждане на основните въпроси, свързани с видовете фазови превръщания от гледна точка на термодинамиката. Особено внимание е отделено и на фазовите превръщанията от тип „встъпяване“ и „кристализация“, като за целта е поднесена достатъчна информация за стъклообразното състояние на материята и за същността на процеса „кристализация“ в неговата дуалистична същност, включваща два взаимно свързани етапа (зародишообразуване и кристален растеж) [7,8,9];

► Шестият подраздел дава общи представи за фазовите равновесия и диаграмите на състояние при различни системи. За създаване на нови кристални материали, широко и в повечето случаи задължително, се използва съществуващата взаимовръзка между състава и химичния строеж от една страна и свойствата им – от друга. Геометричното представяне на резултатите във вид на диаграма „състав - свойство“, известна още като „диаграма на състоянието (ДС)“, отразява характера на химическото взаимодействие между компонентите на системата [7,10,11].

Познаването на ДС е от важно значение за синтеза и изучаване свойствата на получаваните фази, както и за пречистване и легиране на използваните в практиката материали, особено, когато се касае за микро- и наноелектрониката.

В този аспект изучаването на ДС е първостепенна задача и предпоставка за успешно решаване на всяка задача в областта на полупроводниковото материалознание и др. „високи технологии“.

► Основни характеристики за всеки един дисертационен труд са неговата актуалност и елементи на новост, които доказват наличието на едни или други приноси в него (научни, приложни, научно-приложни, методични и др.). Всичко това налага едно добро познаване на известното до момента в даденото направление, неговите предимства и недостатъци, подходите за неговото усъвършенстване, както и създаването на продукт, превъзхождащ този (тези) до момента.

С други думи, необходим е огромен обем от информация, даващ отговор на повдигнатите въпроси, свързани с посочените по-горе изисквания. Част от тази информация, която представлява един достатъчен за случая минимум, е поднесена в последния (седмия) подраздел на „Общата част“ на настоящия дисертационен труд.

Тъй като подобрите халкогенидни системи, обект на изследване в настоящия дисертационен труд, са изградени от три химични съединения (**As₂Se₃**, **Ag₄SSe** и **PbTe**), то в този подраздел е събрана и систематизирана научна информация (литературна справка), характеризираща методите за тяхното получаване, структурата им, основните свойства, които те притежават и впоследствие ще бъдат сравнявани с тези на новополучените материали, както и информация от по общ характер, известна до момента, като например: фазови равновесия и ДС на бинарните системи, изграждащи трикомпонентната система **As₂Se₃ - Ag₄SSe - PbTe**, в която ще се търсят нови ХС. Фазовите равновесия за **Ag₄SSe - As₂Se₃** са изучени, ДС на същата е построена [12]. Съществуват данни относно ХС в системата **Ag₄SSe - As₂Se₃** с граници от 0 до 25 mol % **Ag₄SSe** [13,14].

В заключение следва да се изведат на преден план следните изводи:

1. Планираните изследвания на фазовите равновесия в бинарните халкогенидни системи **PbTe - As₂Se₃** и **PbTe - As₄SSe**, построяването на диаграмите на състояние на същите и очертаването на областта на стъклообразуване в трикомпонентната система **As₂Se₃ - As₄SSe - PbTe** се провеждат за първи път - в научната литература не съществуват данни за тях;

2. Въз основа на получените нови кристални (в бинарните системи **PbTe - As₂Se₃** и **PbTe - As₄SSe**) и стъклообразни (в трикомпонентната система **As₂Se₃ - As₄SSe - PbTe**) материали, са изследвани за първи път техни основни физикохимични свойства.

V. Специална част – експериментални резултати, дискусии и изводи

V.1. Използвани експериментални методи за синтез и изследване на кристални и стъклообразни полупроводници от трикомпонентната системата As_2Se_3 - Ag_4SSe - $PbTe$

От образователна гледна точка е по-добре принципът на даден метод за изследване на определен тип (клас) материали да предхожда конкретната информация (използвана методика и апаратура, условия на провеждане на експериментите, с които ще се гарантира определена точност и надежност на експерименталните резултати и др.) и едновременно с това да е в непосредствена близост до получените конкретни експериментални резултати, последвани от техния анализ и дискусии свързани с констатирани корелации, т.е. анализ и дискусии на диаграмите от вида **свойство ↔ състав и свойство ↔ (структурен или физичен параметър)**.

На тази логика е конструирана и построена структурата на този раздел. В него са посочени използваните експериментални методи за анализ на синтезираните нови кристални и стъкловидни материали, а именно:

- пряк еднотемпературен синтез (директен еднотемпературен синтез в затворен обем) [7];
- рентгенофазов анализ (**РФА**) [15];
- индициране на рентгенограми и определяне параметрите на елементарната клетка на кристални прахообразни вещества (**метод на Ито**) [16,17];
- атомно-силова микроскопия (**АСМ**) [18];
- диференциалнотермичен анализ (**ДТА**) - за определяне на термичните характеристики [15,20];
- измерване на микротвърдост - (**метода на Викерс**) [15];
- измерване на плътност - (**хидростатичен метод**) [15,24];

V.2. Синтез на кристални и стъкловидни халкогенидни материали

V.2.1. Синтез на изходните съединения Ag_4SSe , $PbTe$ и As_2Se_3

Съединенията Ag_4SSe , $PbTe$ и As_2Se_3 , които са изходни компоненти на бинарните и трикомпонентните системи, обект на изследване в настоящия дисертационен труд, са синтезирани чрез директен еднотемпературен синтез в евакуирани (до остатъчно налягане $0,133 Pa$) и запоени на пламъка на кислородна горелка, кварцови ампули.

Изходните елементи (съединения), предварително стрити и претеглени на аналитична везна с точност $\pm 0,0002 g$, количествено се прехвърлят в кварцовата ампула, в последователност, съобразена с тяхната летливост, токсичност и размери на зърната.

Оптималните режими на синтез, установени експериментално, са съобразени с физикохимичните особености на изходните компоненти, междинните съединения и крайните продукти. Режимът на синтез се определя така, че да гарантира целостта на кварцовата ампула и да осигури пълно протичане на взаимодействието между изходните елементи. Детайлите по провеждането на синтеза за всяко едно от изходните съединения са подробно описани в дисертационния труд (табл.2.1, 2.2 и фиг.2.3).

Синтезите са проведени в електросъпротивителни муфелни, тиглова и тръбни пещи, снабдени с терморегулатори, гарантиращи поддържане на температурата с точност $\pm 5 ^\circ C$ и с подходящи устройства за разбъркване на стопилката. Стопилката е охлаждаема в „режим на изключена пещ“.

При синтеза на $PbTe$ вътрешните стени на кварцовата ампула предварително се графитизират чрез пиролиза на ацетонови пари. Полученият слой от силициев карбид (SiC) възпрепятства замърсяването на стопилката с примеси от материала на ампулата, предотвратява взаимодействието между кварца и материалите в ампулата и „поема“ (до известна степен) увеличаването на обема на полупроводниковото вещество при прехода **течно** \rightarrow **твърдо** (ако такова съществува), като по този начин предпазва ампулата от счупване и компроментиране на експеримента.

V.2.2 Синтез на сплави от бинарните системи $As_2Se_3 - PbTe$ и $As_2Se_3 - Ag_4SSe$

За построяване на *ДС* на бинарните халкогенидни системи $As_2Se - PbTe$ и $Ag_4SSe - PbTe$, които са страни от концентрационния триъгълник на Гибс $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$, са синтезирани сплави по описания в предходния раздел начин, като условията на синтез са съобразени с физикохимичните свойства както на самите изходните съединения, така също и с тези на междинните и крайни продукти. В повечето случаи охлаждането на стопилката е извършвано в режим на „изключена пещ“, тъй като изходните съединения и сплавите на тяхна основа са кристални.

Конкретните характеристики на изотермичните стъпала и тяхната продължителност са указани в табл. 2.3. на дисертационния труд.

V.2.3. Синтез на нови многокомпонентни халкогенидни стъкла от системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$

За очертаване на областта на стъклообразуване (*ОС*) в системата $(As_2Se)_x(Ag_4SSe)_y(PbTe)_z$ са синтезирани 45 образци, като изходното количество на шихтата бе **4 g** (*x*, *y* и *z* са *mol %* на съответните компоненти; $x + y + z = 100 \text{ mol %}$).

При синтеза на тези образци отчитахме следните особености:

- Високи температури на топене на съединенията Ag_4SSe и $PbTe$;
- Склонност на стопилката от $PbTe$ да взаимодейства с вътрешната повърхност на кварцовите ампули при температурите на синтеза. Това води до невъзможност за гарантиране на състава на полученото стъкло, а много често и до необратима ерозия (кристализация) на кварцовото стъкло, поради което е проведена предварителна графитизация на вътрешната повърхност на кварцовата ампула.

- Относително по-трудното вграждане на структурните единици на Ag_4SSe в структурната мрежата на стъклообразователя As_2Se_3 , поради затруднената разтворимост в течно състояние, свързана със склонността към ликвация. Последната е много вероятна при наличието на невариантни монотектични равновесия в системите $Ag-S$ и $Ag-Se$, изграждащи съединението Ag_4SSe ($L_1 \leftrightarrow \beta - Ag_2S(Se) + L_2$).

За получаване на образци от системата $(As_2Se_3)_x(Ag_4SSe)_y(PbTe)_z$ е използван многоетапен директен еднотемпературен синтез, описан в раздел 2.2.1 на дисертационния труд. Елементите на температурно - временната характеристика на синтеза са:

- Три изотермични стъпала при **300**, **650** и **1000 °C** с продължителност на всяко едно от тях – **2 h**;

- Скорост на нагриване от стъпало до стъпало – **3 - 6 °C/min**;

- При максималната температура на синтеза се провежда вибрационно разбъркване с цел по-добра хомогенизация на стопилката;

- В края на последния етап на синтеза ампулите се изваждат от пеща, охлажда се на въздух до **900 - 950 °C** (до просветляване на ампулата, т.е. до пълно поглъщане на парите над стопилката от самата стопилка);

- Рязко охлаждане (закаляване) на стопилката от температурата **900 - 950 °C** в студоохлаждащ агент, в случая **вода + лед**, което гарантира скорост на охлаждане **10 - 15 °C/s** (в зависимост от размерите на ампулите).

Състоянието на получените образци (стъкловидно, кристално, стъклокристално) е определено чрез визуален анализ, **РФА** и **АСМ**, ръководейки се от общоприетите критерии:

- Наличие на раковист лом;

- Отсъствие на пикове и наличие на рентгеноаморфно хало;

- Гладка и хомогенна повърхност при провеждане на анализ с електронен микроскоп (**ЕМА**) или наблюдение с атомносилов микроскоп (**АСМ**).

V.3. Нови халкогенидни полупроводникови материали на основата на PbTe

V.3.1. Нови халкогенидни кристални полупроводникови материали на основата на PbTe

V.3.1.1. Фазови равновесия и диаграма на състояние на системата PbTe - As₂Se₃

Бинарната система **PbTe - As₂Se₃** не е изследвана както по отношение на фазовите равновесия в нея, така и по отношение на възможността за

образуване на нови кристални или стъкловидни фази. Изходните компоненти на тази система са типични полупроводникови съединения, но с коренно противоположни свойства – **PbTe** е теснозонен полупроводник с ниско специфично съпротивление (ρ), докато **As₂Se₃** – точно обратно – широка забранена зона и много високо специфично съпротивление (ρ).

PbTe е много добър фото- и термоелектричен материал, а **As₂Se₃** е един от най-добрите стъклообразователи. Техните свойства, в това число и способността им да кристализират, биха влияли до голяма степен и върху свойствата на халкогенидни стъкла (**XC**) на тяхна основа.

Термичните характеристики на кристализиращите междинни фази в системата **PbTe - As₂Se₃**, ако има такива, и тяхното място в концентрационния триъгълник на Гибс (в областта на стъклообразуване или извън нея) биха били от съществено значение за практическото приложение както на **XC**, така също и на самите нови кристални фази. Те биха оказвали съществено влияние върху кристализационната способност и свойствата на новите халкогенидни, халкохалидни и оксихалкогенидни стъкла, получени в трикомпонентните системи от вида **As₂Se₃ - PbTe - Me_nX_m**, където **Me** - метал, **X** = **S (Se, Te, O, F, Cl, Br или I)**.

Целта на настоящето изследване е с помощта на класическите **ДТА** и **РФА** да се изучат фазовите равновесия в системата **As₂Se₃ - PbTe**, да се определят границите на твърдите разтвори и съставите на междинните фази (ако такива съществуват), както и да се построи геометричния образ на диаграмата на състояние (**ДС**) на тази бинарна система.

Познаването на **ДС** е предпоставка за бъдещото изследване на свойствата на получените нови материали, в това число и за разработване на нов клас многокомпонентни стъкла на основата на двойката **As₂Se₃ + PbTe**, в която **PbTe** изпълнява ролята на модофикатор. Тази идея ще бъде проверена при изследване на стъклообразуването в трикомпонентната система **As₂Se₃ - Ag₄SSe - PbTe**, в която бинарната система **As₂Se₃ - PbTe** се явява страна в концентрационния триъгълник на Гибс.

А) Методика и експеримент

Системата **(PbTe)_{100-x}(As₂Se₃)_x** е изучена с помощта на 19 състава в интервала $0 \leq x \leq 100 \text{ mol } \% \text{ As}_2\text{Se}_3$ със стъпка $\Delta x = 5 \text{ (} 10 \text{) mol } \%$. Образците са получени чрез пряк еднотемпературен синтез. Максималната

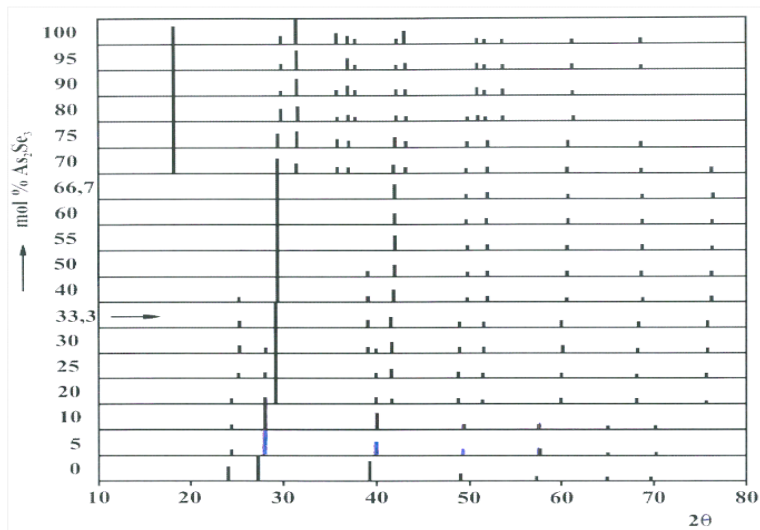
температура на синтеза (T_{max}) е в границите **450 - 950 °C**. В края на термичното хомогенизиране и кристализация кварцовите ампули са закалени в смес **$H_2O + лед$** .

Фазовите промени в образците са изследвани с помощта на **ДТА** (дерифатограф от системата F. Paulik-J. Paulik-L.Erdey на фирмата MOM - Унгария и апаратура, разработена във ХТМУ-София - кат. МЦМиПТ). Използвани са кварцови съдчета на Степанов, вакуумирани и запоеани при остатъчно налягане **$\sim 0,1 \text{ Pa}$** ; еталонно вещество - накален γ - **Al_2O_3** ; скорост на нагриване **$10 \text{ }^\circ\text{C/min}$** ; количество на изследваното и на еталонното вещества - **$0,3 \text{ g}$** . Образците, предназначени за определяне на фазовия им състав, са темперирани предварително при **$220 \pm 5^\circ\text{C}$** в продължение на **120 h** , след което са закалени в смес **$H_2O + лед$** . За провеждане на **РФА** е използван апарат TUR - М61 (CuK $_{\alpha}$ - лъчение, Ni - филтър, $\theta = 5^\circ - 80^\circ$).

Микротвърдостта е измервана по метода на Викерс с микротвърдомер **ПМТ-3** и микроскоп **МИМ-7** при натоварване **10 и 20 g** , а плътността – по хидростатичен метод с използване на работна течност **толуен**.

Б) Резултати и дискусии

Резултатите от **РФА** са обобщени в шрих-диаграма – фиг.2.4.



Фиг. 2.4. Шрих - диаграма на системата $PbTe - As_2Se_3$ [19]

В концентрационния интервал от 0 до $100 \text{ mol } \% \text{As}_2\text{Se}_3$ се появяват нови рефлексии, различни от тези на PbTe и As_2Se_3 с максимален интензитет и „чистота“ на пиковите при състав, съдържащ $33,3 \text{ mol } \% \text{As}_2\text{Se}_3$. Тези данни са доказателство за съществуването на междинно съединение с най-вероятен състав $\text{As}_2\text{Se}_3,2\text{PbTe}$.

Съединението $\text{As}_2\text{Se}_3,2\text{PbTe}$ има ромбична структура с параметри на елементарната клетка: $a = 3,537 \text{ \AA}$, $b = 3,066 \text{ \AA}$, $c = 2,174 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Рентгенографските данни за съединението са представени в табл. 2.4.

№	$2\theta, ^\circ$	$d_{\text{експ}}, \text{ \AA}$	$(I/I_0)100, \%$	$Q=1/(d^2), \text{ \AA}^{-2}$	hkl	$d_{\text{изч}}, \text{ \AA}$
1.	25,16	3,5367	17	0,0799	100	3,5370
2.	29,10	3,0660	100	0,1064	010	3,0600
3.	38,84	2,3167	7	0,1863	110	2,3167
4.	41,50	2,1741	32	0,2116	001	2,1740
5.	49,16	1,8518	8	0,2916	$101, \bar{1}01$	1,8521
6.	51,62	1,7692	7	0,3195	200	1,7685
7.	60,34	1,5327	11	0,4257	$210, 2\bar{1}0$	1,5319
8.	68,16	1,3746	14	0,5292	$201, 20\bar{1}$	1,3719
9.	75,70	1,2553	8	0,6346	$021, 02\bar{1}$	1,2528

Таблица 2.4. Данни от индексирание на съединението $\text{As}_2\text{Se}_3,2\text{PbTe}$

Отместването на дифракционните рефлексии на PbTe към по-големите стойности на θ , регистрирано при състав, съдържащ $5 \text{ mol } \% \text{As}_2\text{Se}_3$ и липсата на такова отместване при прехода към състава с $10 \text{ mol } \% \text{As}_2\text{Se}_3$ (фиг. 2.4), е пряко доказателство за съществуване на твърд разтвор на основата на PbTe в концентрационния интервал $0 \leq x \leq 5$, където „ x “ е молното съдържание на As_2Se_3 [в %].

В концентрационния диапазон $33,3 \leq x \leq 40,0 \text{ mol } \% \text{As}_2\text{Se}_3$ също се наблюдава отместване на дифракционните рефлексии (фиг. 2.4) по посока на нарастване на бреговския ъгъл θ (намаление на междуплоскостното разстояние d_{hkl}), което е свързано със съществуване на ограничени твърди разтвори на основата на междинното съединение $\text{As}_2\text{Se}_3,2\text{PbTe}$, което има променлив състав $\text{As}_2\text{Se}_3,(2-\delta)\text{PbTe}$, ($0,0 \leq \delta \leq 0,5$).

В границите $5,0 < x < 33,3$ и $40 < x < 100$ съществуват едновременно дифракционните рефлексии на двете фази, съответно: $PbTe + As_2Se_3$, $(2-\delta)PbTe$ и As_2Se_3 , $(2-\delta)PbTe + As_2Se_3$, т.е. тези концентрационни области съответстват на две двуфазни полета в диаграмата на състояние на системата $PbTe - As_2Se_3$.

Дериватограмите са заснети в режим на нагряване. От тях са определени температурите на фазови превръщания. Резултатите са обобщени в табл. 2.5.

Състав, mol %		Температура, °C			Състав, mol %		Температура, °C		
PbTe	As ₂ Se ₃	1	2	3	PbTe	As ₂ Se ₃	1	2	3
100	0			924	45	55			602
95	5		345	890	40	60	249		590
90	10		350	872	33.3	66.7			529
80	20		353	805	30	70	252	351	
75	25		350		25	75	250	350	455
70	30		350	776	20	80	248	349	400
66.7	33.3		349	760	10	90	250		309
60	40	250	351	718	5	95	250		300
55	45	250		700	0	100			374
50	50		352						

Таблица 2.5. Температури на ендоефектите, регистрирани на ДТА-кривите на образци от системата $PbTe - As_2Se_3$

Термoeфектите на образците, богати на As_2Se_3 са слабо изразени тъй като As_2Se_3 трудно кристализира, поради което, и образците, предназначени за изследване чрез ДТА, са подложени на термично третиране в продължение на 120 h при $T = 220 \pm 5$ °C.

Всички регистрирани ефекти на термограмите са ендотермични. Най-добре изразени са ефектите от колона № 3 на табл. 2.5 (остър пик и голяма площ), които съответстват на ликвидус-линията.

Съществуват няколко групи ендоефекти, температурата на които не зависи от състава на образците. Това са термoeфектите от колони 1 и 2. Площта на термoeфектите при 250 и 350 °C (колони № 1 и 2), зависи

от състава на образците, като максималната им площ е съответно при $x = 33,3$ и $x = 90 \text{ mol } \% \text{ As}_2\text{Se}_3$. Върху термограмата на As_2Se_3 ($x = 100 \text{ mol } \%$) не е регистриран ендотермичен ефект при 250°C .

Подобна зависимост е характерна за неинвариантни равновесия или за фазов преход от типа $\alpha \leftrightarrow \beta$. Наляво и надясно от тези състави площта под термоэффектите намалява, което изключва възможността за наличие на фазов преход, тъй като при фазов преход площта на термоэффекта намалява единствено и само при една от двете страни на състава, в случая този при $x = 90 \text{ mol } \% \text{ As}_2\text{Se}_3$ (**правило на Таман**). Следователно, тези състави ($x = 33,3$ и $x = 90 \text{ mol } \% \text{ As}_2\text{Se}_3$) биха могли да се разглеждат като точки, лежаща върху неинвариантни изотерми на определено фазово равновесие (в случая на две неинвариантни равновесия).

Тъй като няма експериментална точка в интервала $90 < x < 95 \text{ mol } \% \text{ As}_2\text{Se}_3$ (не е синтезиран образец с такъв състав), то не бихме могли да твърдим с достатъчна точност какъв е съставът на точката с максимална площ на термоэффекта, която лежи върху неинвариантната изотерма (250°C). Търсената точка би могла да бъде и една от двете крайни точки: $x = 90$ или $x = 95 \text{ mol } \% \text{ As}_2\text{Se}_3$, но за това е необходимо при тези състави да няма други термоэффекти. От табл. 2.5 се вижда, че има такива термоэффекти: за $x = 90 \text{ mol } \% \text{ As}_2\text{Se}_3$ термоэффектът е при 309°C , а за $x = 95 \text{ mol } \% \text{ As}_2\text{Se}_3$ термоэффектът е при 300°C , т.е. съставът на търсената точка е между 90 и $95 \text{ mol } \% \text{ As}_2\text{Se}_3$. Чрез използване правилото на Таман е установено, че при състав $x \cong 92 \text{ mol } \% \text{ As}_2\text{Se}_3$, термоэффектът при 250°C би имал максимална площ. Тази характерна точка ($x \cong 92 \text{ mol } \% \text{ As}_2\text{Se}_3; 250^\circ\text{C}$) ще лежи върху изотермата при 250°C , характеризираща съответното неинвариантно равновесие.

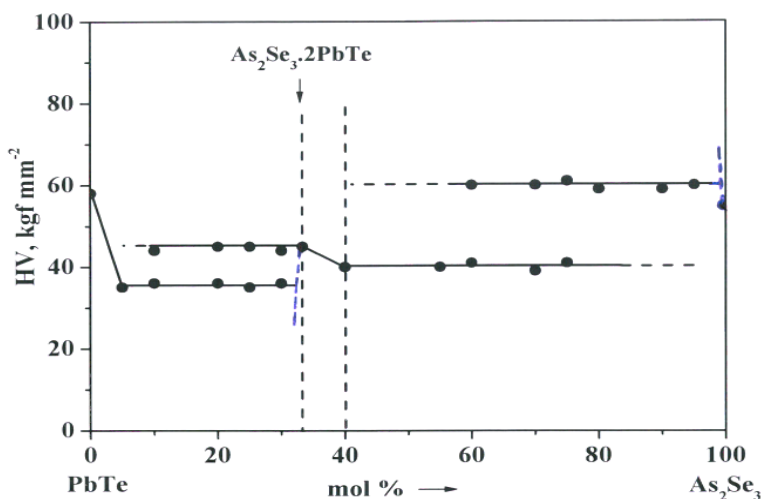
Не успяхме да проявим микроструктурата, което от своя страна създаде затруднения по отношение измерването на микротвърдостта (HV). За да преодолеем това затруднение построихме полигоните на най-вероятното разпределение на свойството HV . По характерния вид на тези полигонали (броят на максимумите) се съди за броят на фазите: еднофазни или двуфазни.

Исходните компоненти и образците, съдържащи $5; 33,3$ и $40 \text{ mol } \% \text{ As}_2\text{Se}_3$ са еднофазни, а всички останали състави - двуфазни.

Микротвърдостта на изследваните образци е в границите *от* 36 kgf/mm^2

до 60 kgf/mm^2 , а тази на изходните компоненти е $HV_{As_2Se_3} = 54 \text{ kgf/mm}^2$ и $HV_{PbTe} = 60 \text{ kgf/mm}^2$. На фиг.2.5 е показана зависимостта $HV(x)$ за образци от системата $PbTe - As_2Se_3$.

Плавният ход на зависимостта $HV(x)$ в концентрационния интервал $33,3 \leq x \leq 40,0$ в съчетание с отгместването на дифракционните линии по посока на нарастване на 2θ в същия концентрационен интервал, дава основание да се предположи, че при $x=33,3 \text{ mol } \%$ се образува междинно съединение със състав $(As_2Se_3 \cdot 2PbTe)$ и област на хомогенност, простираща се до $x = 40 \text{ mol } \%$.

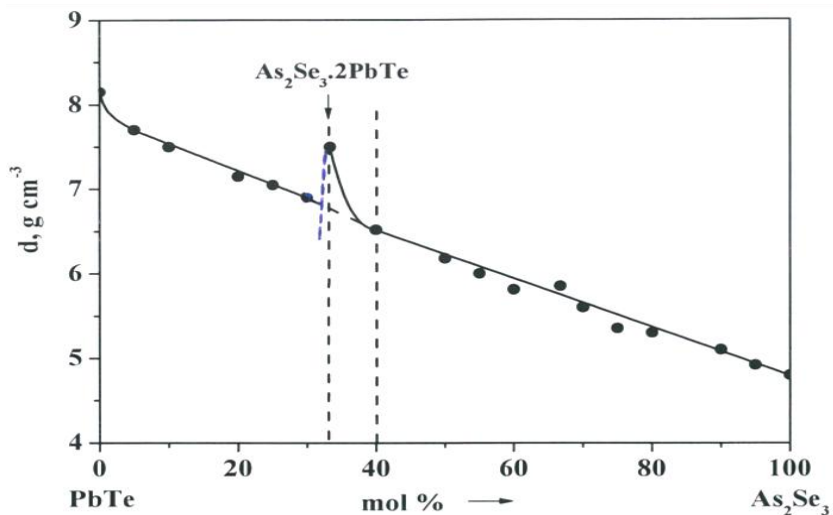


Фиг. 2.5. Зависимост на микротвърдостта от състава на образци от системата $PbTe - As_2Se_3$ [19]

Ходът на зависимостта $HV(x)$ в интервалите $0 \leq x \leq 5$ и $33,3 \leq x \leq 40 \text{ mol } \%$ As_2Se_3 е типичен за наличието на ограничени твърди разтвори, съответно на основата на $PbTe$ и на междинното съединение $As_2Se_3 \cdot 2PbTe$. В такъв случай по-правилният начин за записване на твърдия разтвор на основата на $PbTe$ е $(As_2Se_3)_{100-x}(PbTe)_x$, където $x = 0 \div 5 \text{ mol } \%$ As_2Se_3 , а на междинното съединение с променлив състав – $As_2Se_3 \cdot (2 - \delta)PbTe$, където $\delta = 0,0 \div 0,5$.

Наличието на разлика между $(HV)_{x=95}$ и $(HV)_{x=100}$ е индикация за съществуването на твърд развор на основата на As_2Se_3 , границата на който е в концентрационния интервал $95 < x < 100 \text{ mol } \% As_2Se_3$. Тази област е много малка - на фиг. 2.5 тя е само „загатната“ с ограничена и почти вертикална пунктирна линия, т.е. областта на хомогеност не е очертана като самостоятелно фазово поле в диаграмата на състояние на системата $PbTe - As_2Se_3$.

Получените стойности за плътността на образците d от системата $PbTe - As_2Se_3$ попадат между стойностите на плътностите, съответстващи на изходните компоненти $PbTe$ и As_2Se_3 (съответно $8,16 \text{ g.cm}^{-3}$ и $4,78 \text{ g.cm}^{-3}$). Зависимостта $d(x)$ на образци от изследваната система е показана на фиг. 2.6.



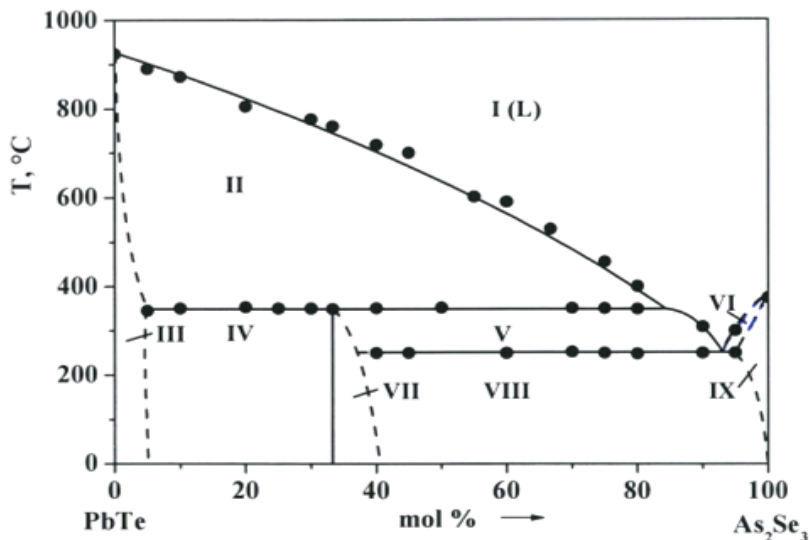
Фиг. 2.6. Зависимост между плътността и състава на образците от системата $As_2Se_3 - PbTe$ [19]

Характерният ход на зависимостта $d(x)$ в концентрационните граници $0 \leq x \leq 5$ и $33,3 \leq x \leq 40 \text{ mol } \% As_2Se_3$, наличието на линейни участъци (от 5 до 33,3 и от 40 до 100 mol % As_2Se_3) и „прекъсването“ в хода на зависимостта $d(x)$ при $x = 33,3 \text{ mol } \%$

As_2Se_3 (фиг. 2.6) подкрепят направените предположения и оформилите се представи за вида и особеностите на ДС на системата $PbTe - As_2Se_3$ на базата на резултатите от $P\Phi A$, $ДТА$ и особеностите на зависимостта $HV(x)$.

Освен това, наблюдаваният „скок“ в зависимостта $d(x)$ при $x = 33,3 \text{ mol \% } As_2Se_3$ е доказателство за съществуването на много тясна област на хомогенност на основата на междинното съединение вляво от неговия стехиометричен състав. Границата ѝ е „загатната“ с ограничена и почти вертикална пунктирна линия - фиг. 2.6.

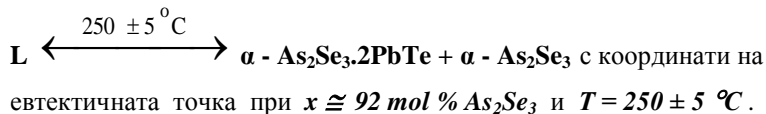
Въз основа на данните от $P\Phi A$, $ДТА$ и измерване на микротвърдостта и плътността, построихме ДС на системата $As_2Se_3 - PbTe$ - фиг. 2.7. Тя се характеризира със следните особености:



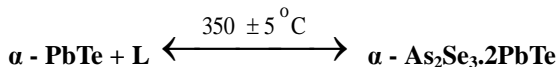
Фиг. 2.7. Диаграма на състоянието на системата $PbTe - As_2Se_3$:

- I - L; II - $\alpha - PbTe + L$; III - $\alpha - PbTe$;
 IV - $\alpha - PbTe + B$; V - $B + L$; VI - $L + \alpha - As_2Se_3$;
 VII - B; VIII - $B + \alpha - As_2Se_3$; IX - $\alpha - As_2Se_3$,
 ($B \equiv \alpha - As_2Se_3, (2 - \delta)PbTe$) [19]

1. Съществува едно нонвариантно евтектично равновесие:



2. В резултат на протичането на перитектичната реакция



се образува междинно съединение с несиметрична област на хомогенност, отместена към страната, богата на As_2Se_3 , което се топи инконгруентно при $350 \pm 5^{\circ}C$. Съществуването на междинното съединение $As_2Se_3 \cdot (2 - \delta)PbTe$ е доказано с помощта на ДТА и РФА.

3. При стайна температура (T_{cm}) се наблюдава отместване на рефлексите както на $PbTe$ (в границите от 0 до 5 mol % As_2Se_3), така и на междинното съединение $As_2Se_3 \cdot (2 - \delta)PbTe$ (в границите от 33,3 до 40,0 mol % As_2Se_3), т.е. при $T = T_{cm}$ $PbTe$ разтваря в себе си до 5 mol % As_2Se_3 , а междинното съединение $As_2Se_3 \cdot (2 - \delta)PbTe$ – до 7 mol % As_2Se_3 .

В) Заключение

В резултат на протичащи сложни физикохимични взаимодействия в твърдо и течно състояние се образува едно междинно съединение с променлив състав $As_2Se_3 \cdot (2 - \delta)PbTe$, което заедно с изходните компоненти $PbTe$ и As_2Se_3 , обуславят съществуването на 9 фазови полета, четири от които са еднофазни (I, III, VII и IX), а останалите 5 – двуфазни.

Наличието на нискотемпературна евтектика в ДС на бинарната система $PbTe - As_2Se_3$, в комбинация с много добрите качества на стъклообразувателя As_2Se_3 и на модификатора $PbTe$, правят тази система подходяща за разработване на нови многокомпонентни халкогенидни стъкла в системи от вида $As_2Se_3 - PbTe - Me_mCh_n$ ($Me = \text{метал}$, $Ch = S, Se, Te$), в които системата $As_2Se_3 - PbTe$ е страна от концентрационния триъгълник на Гибс.

V.3.1.2. Фазови равновесия и диаграма на състоянието на системата $PbTe - Ag_4SSe_4$

Фазовите равновесия в бинарната система $PbTe-Ag_4SSe$ не са изследвани. Данни относно DC на същата система не бяха намерени в литературата. Изследването на тази бинарна система има определен научен и практически интерес, тъй като тя съчетава компоненти с различна структура и свойства.

Двете съединения са типични теснозонни полупроводници, които притежават термоелектрични свойства, но спадат към две различни групи. Съединението Ag_4SSe спада към групата на нискотемпературните термоелектрични материали, работещи най-ефективно в интервала $250 - 380 K$, а $PbTe$ – към групата на среднотемпературните термоелектрични материали ($570 - 870 ^\circ C$).

Термичната ширина на забранената зона (ΔE) на Ag_4SSe при $300 K$ е $0,24 eV$, а тази на $PbTe$ (при същата температура) е $0,32 eV$. Много вероятно е в системата $Ag_4SSe - PbTe$ да съществуват както области на твърди разтвори на основата на изходните компоненти, така и междинни съединения (с или без област на хомогенност). И в двата случая става въпрос за разработване на нови термоелектрични материали, най-вероятно и с по-добри свойства от тези на изходните компоненти.

Основният параметър, който класифицира даден материал като термоелектричен, е коефициентът на термоелектрична ефективност z , ($z = \alpha^2 \cdot \sigma / \lambda$), върху чиято стойност пряко влияят „частните“ му характеристики – коефициент на термо-е.д.н. (α), специфична електропроводност (σ) и коефициент на топлопроводност (λ). Тъй като характеристиките α , σ и λ са взаимно свързани, промяната на една от тях, води до промяна на другите две.

Един от подходите за повишаване на коефициента на термоелектрична ефективност е внасянето на втори компонент, който води до промяна на „частните“ характеристики (α , σ , λ) в желата посока, като няма значение дали полученият материал е ново съединение или твърд(и) разтвори на негова основа, или на основата на изходните компоненти, в случая $PbTe$ и Ag_4SSe .

Това дава основание да се предположи, че ако в DC на системата $PbTe - Ag_4SSe$ съществуват междинни съединения и/или твърдри разтвори

на основата на някои от тях, в това число и на основата на изходните компоненти $PbTe$ и Ag_4SSe , то може да се очаква получаването на нови материали с по-добри термоелектрични характеристики от тези на изходните съединения.

В този смисъл, първата стъпка на това изследване е с помощта на $ДТА$ и $РФА$ да се изучат фазовите равновесия в системата $PbTe - Ag_4SSe$, като заедно с резултатите от измерването на микротвърдостта и плътността на образците, да се определят границите на твърдите разтвори, съставите на междинните съединения или фази (ако такива съществуват) и да се построи геометричния образ на $ДС$ на системата $PbTe - Ag_4SSe$.

А) Методика и експеримент

Системата $(Ag_4SSe)_{100-x}(PbTe)_x$ е изучена с помощта на 19 състава в концентрационния интервал $0 - 100 \text{ mol } \% PbTe$, получени чрез пряк еднотемпературен синтез, смесвайки в подходящи съотношения Ag_4SSe и $PbTe$ във вакуумирани и запоени кварцови ампули. Общите изисквания на еднотемпературния синтез са описани в дисертационния труд (раздел 2.1.1), а детайлите, свързани с използвана апаратура и температурно - временните характеристики на синтезите на изходните компоненти (Ag_4SSe , $PbTe$) и сплавите на тяхна основа – в раздели 2.2.1. и 2.2.2, а използваната апаратура и методите за изследване на получените образци, както и точността на получените резултати - раздел 2.3.1.1.

Б) Резултати и дискусии

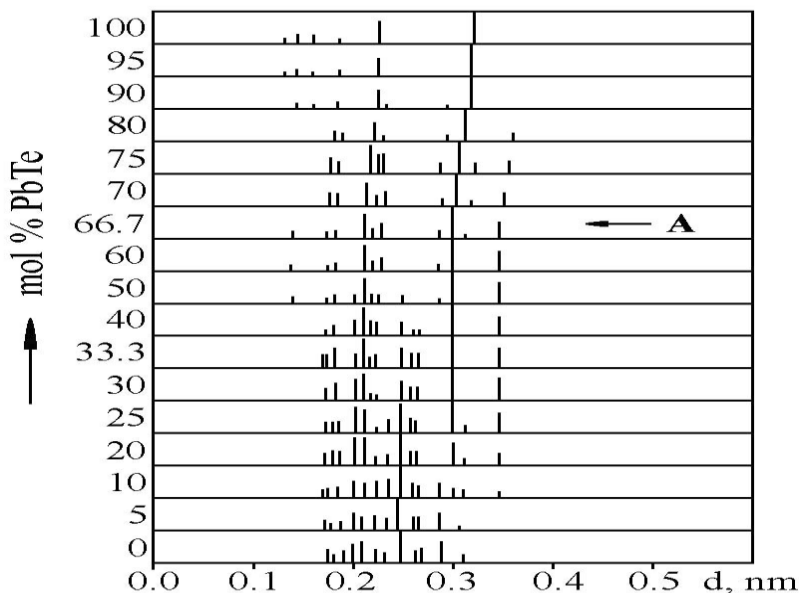
Резултатите от рентгенофазовия анализ са обобщени в шрих-диаграма (фиг. 2.8).

В концентрационния интервал $5 < x < 95 \text{ mol } \% PbTe$ се наблюдава появата на нови линии, различни от линиите на Ag_4SSe и $PbTe$, с максимален интензитет и „чистота“ на пиковете при състав, съдържащ $66,7 \text{ mol } \% PbTe$. Това е указание [20] за съществуването на междинно съединение с предполагаем състав $Ag_4SSe.2PbTe$ (съединение A).

Параметрите на елементарната клетка на съединението $Ag_4SSe.2PbTe$ (A), предварително темперирани при $300 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ в продължение на 240 h и „замразено“ в смес ($вода + лед$), са определени по метода на Ито,

$a = 0,3510 \text{ nm}$, $b = 0,3053 \text{ nm}$, $c = 0,2951 \text{ nm}$, $\alpha = 99,07^\circ$, $\beta = 94,37^\circ$, $\gamma = 89,31^\circ$,
(моноклинна решетка).

В границите $0 \div 5$ и $95 \div 100 \text{ mol \% PbTe}$ се наблюдава отместване на дифракционните рефлексии (линии) на изходните компоненти, което е типично за съществуването на твърди разтвори, в случая гранични твърди разтвори на основата, съответно на Ag_4SSe и PbTe (фиг. 2.8.).



Фиг. 2.8. Шрих-диаграма на системата $\text{Ag}_4\text{SSe} - \text{PbTe}$ [21]

В концентрационните области $5,0 < x < 66,7$ и $80 < x < 95 \text{ mol \% PbTe}$, едновременно с рефлексите, съответстващи на Ag_4SSe и PbTe , съществуват и нови рефлексии, тези на междинното съединение $\text{Ag}_4\text{SSe}.2\text{PbTe}$ (A).

В концентрационната област $66,7 \leq x \leq 80,0 \text{ mol \% PbTe}$ съществуват само линиите на съединението A, отместени по посока на нарастване на междуплоскостното разстояние, което е типично за съществуването на област на хомогенност на това съединение.

По кривите на нагряване определихме температурите на различните фазови превръщания. Резултатите са представени в табл. 2.7.

Една част от термоэффектите , протичат при една и съща температура, т.е. те не зависят от състава на образците. Тези изотерми могат да се дължат на нонвариантни равновесия или на протичащи твърдофазни структурни превръщания.

Състав, x % PbTe	Ендотермични ефекти при нагряване, T, °C															
	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	
0	105						820	60			400	590	630	685		
5		65	90	655			795	66.7			400		630	672		
10		65			595		710	70			395		-	655		
15		65			595		630	75			390	600	630	630		
20		65		400	590		590	80			390	600		630		
25				-	-	625	625	85			390	605		715		
30					590		645	90			390		640	785		
33.3				400	-	625	-	95			-		765	855		
40				395	590	630	675	100						925		
50				-	-	630	690									

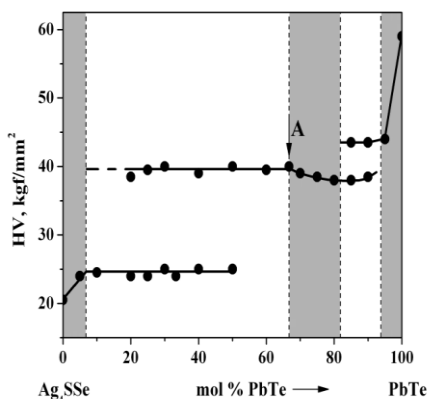
Таблица 2.7. Температури на ендоефектите от ДТА - кривите на образциот системата $(Ag_4SSe)_{100-x}(PbTe)_x$.

Една част от тези ефекти са слабо изразени (малки по площ), например тези при 65 °C (колона 3), при 400 и 390 °C (колона 5) и при 630 °C (колона 7). Изотермичните термоэффекти при 595 °C (колона 6) са значително по-големи по площ. Термоэффектите, посочени в колона 8, зависят от състава на образците и протичат при най-високи температури (за всеки отделен образец) и напълно логично е те да очертават една ликвидус-линия. Термоэффектите от тази колона, в концентрационния интервал $25 \leq x \leq 75 \text{ mol \% PbTe}$, са значително по-слаби по интензитет и с по-малка площ от останалите, които най-вероятно очертават едностранно област на две несмесваеми се течности L_1 и L_2 .

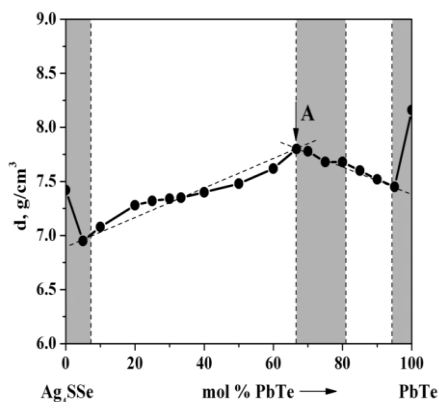
Микроструктурата (MC) на образците, съдържащи от 60 до 100 mol % PbTe, бе проявена с ецващ разтвор $HNO_3 : H_2O = 1:3$ ($\tau = 5 - 60 \text{ s}$; $t = 30 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ при интензивно разбъркване), а на образците, съдържащи от 5 до 50 mol % PbTe – с ецващ разтвор $HNO_3 : H_2O = 1:4$ ($\tau = 60 - 120 \text{ s}$; $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ при интензивно разбъркване). Образците, съдържащи 5; $66,7 \leq x \leq 80,0$ и 95 mol % PbTe, както и изходните съединения Ag_4SSe и PbTe, са еднофазни, а всички останали – двуфазни.

За образците със състав **85** и **90 mol % PbTe** са получени две стойности за микротвърдостта (**HV**), като те следва да се присвоят на междинното съединение **Ag₄SSe.2PbTe** и на **PbTe**. За образците, попадащи в областта **10 ≤ x ≤ 50 mol %**, са получени също по две стойности за **HV**, които логично принадлежат на съединението **Ag₄SSe.2PbTe** и на **Ag₄SSe** - фиг. 2.9.

Микротвърдостта на междинното съединение е **40 ± 3 kgf/mm²**, а на изходните компоненти **Ag₄SSe** и **PbTe** са съответно **21 kgf/mm²** и **60 kgf/mm²**. Получените стойности за изследваните образци от системата **Ag₄SSe - PbTe** са представени в графичен вид на фиг. 2.9.



Фиг. 2.9. Зависимост **HV (x)** на образци от системата **Ag₄SSe - PbTe** [21]



Фиг. 2.10. Зависимост на **d (x)** на образци от системата **Ag₄SSe - PbTe** [21]

Експерименталните резултати от измерването на плътността (**d**) са представени в графичен вид – фиг. 2.10. Плътностите на изходните съединения са съответно: **7,4 g/cm³** (**Ag₄SSe**) и **PbTe - 8,16 g/cm³**.

Зависимостта **d(x)** се характеризира с „чупки“ при **x = 5; 66,7 и 95 mol % PbTe**. Първата и третата чупки най-вероятно са свързани с близостта на границите на двата гранични твърди разтвори, а втората чупка е свързана с образуването на междинното съединение.

Слабото отклонение от адитивния закон в концентрационната област **5,0 ± 66,7 mol % PbTe**, което има синусоидален характер и най-вероятно се

дължи на нарастване на лимитиращото влияние на междинното съединение за сметка на Ag_4SSe при увеличаване на концентрацията на $PbTe$. Това се дължи на процесите, свързани с преразпределението на атомите в кристалната решетка от състав към състав и съпътстващата го промяна на вътрешноструктурните напрежения.

Тези процеси са значително по-слабо изразени в концентрационната област $66,7 - 95,0 \text{ mol } \% PbTe$, тъй като значително по-лесно е да се „намери“ място за Pb - и Te -атоми в кристална решетка, изградена от 5 различни атома, 2 от които са Pb и Te , отколото в кристална решетка, изградена от Ag -, S - и Se - атоми да се намери място за два абсолютно нови Pb - и Te - атоми, които освен това имат и по-големи йонни радиуси.

В концентрационната област $66,7 \leq x \leq 80,0 \text{ mol } \% PbTe$ съществуват единствено линиите на междинното съединение A , плавно отместени по посока на нарастване на междуплоскостното разстояние (фиг. 2.8), което се съпътства и с плавно изменение, както на микротвърдостта (фиг. 2.9), така и на плътността (фиг. 2.10).

Тези експериментални факти са напълно достатъчни, за да се твърди, че съединение $Ag_4SSe.2PbTe$ има несиметрична област на хомогенност, достигаща до точка със състав, съдържащ $80 \text{ mol } \% PbTe$.

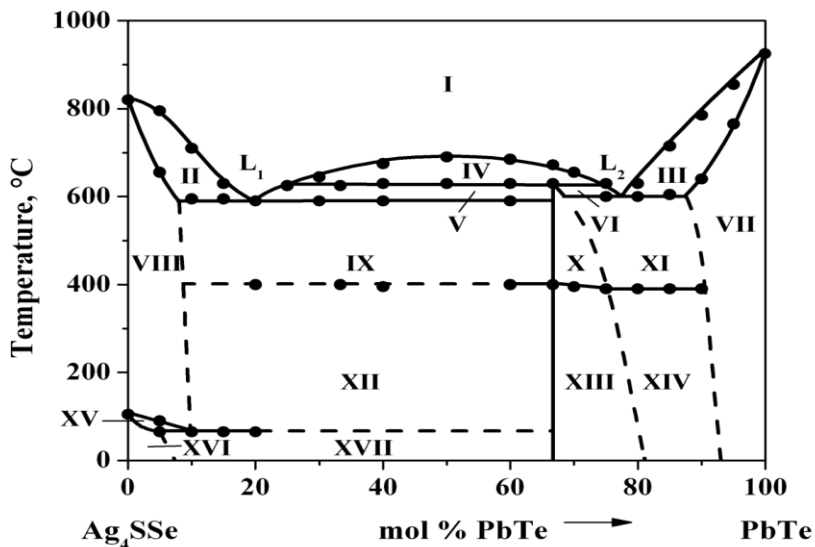
В този случай следва да се говори за съединение с променлив състав, т.е. $Ag_4SSe.(2+\Delta)PbTe$, където $0 \leq \Delta \leq 2$. Това междинно съединение се топи инконгруентно, за което свидетелства нонвариантната изотерма при $T = 625 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ (таб. 2.7, колона 7).

Изотермичните линии при 400 и $390 \text{ }^\circ\text{C}$ са свързани с твърдофазен преход от типа $\alpha - A \leftrightarrow \beta - A$ ($A = Ag_4SSe.(2+\Delta)PbTe$), като температурата, при която той протича е в границите от 400 до $390 \text{ }^\circ\text{C}$ и зависи от състава на сплавите, т.е. от стойността на Δ .

Плавното изменение на зависимостите $HV(x)$ и $d(x)$, както и отместването на дифракционните рефлекси в концентрационните области $0 \div 5$ и $95 \div 100 \text{ mol } \% PbTe$ (фиг.2.8.), говорят за наличието на гранични твърди разтвори, съответно на основата на Ag_4SSe и $PbTe$.

Наличието на междинно съединение с променлив състав (A) с нискотемпературна ($\alpha - A$), заедно с граничните твърди разтвори – $\alpha - Ag_4SSe$ и $\alpha - PbTe$, обуславя съществуването на 2 двуфазни области при стайна температура, съответно $\alpha - Ag_4SSe + \alpha - A$ и $\alpha - A + \alpha - PbTe$ (фиг. 2.8 ÷ 2.10).

Въз основа на данните от ДТА, РФА и измерване на HV и d е построена диаграмата на състояние на системата $Ag_4SSe - PbTe$ (фиг. 2.11). Фазовата диаграма има сложен вид и се характеризира със следните особености:



Фиг. 2.11. Диаграма на състоянието на системата $Ag_4SSe - PbTe$ [21]

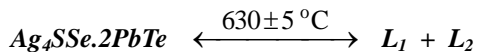
1. Съществуват 4 **инвариантни** равновесия: 2 **евтектични**, съответно при $x = 20$ и ≈ 78 mol % $PbTe$ и $T = 590$ и 600 °C; 1 **евтектоидно** – с координати на евтектоидната точка $x = 10$ mol % $PbTe$ и $T = 70$ °C и 1 **синтектично** равновесие - с координати на синтектичната точка $x = 66,7$ mol % $PbTe$ и $T = 630$ °C.

- $L_1 \xleftrightarrow{590\text{ }^\circ\text{C}} \beta - Ag_4SSe + \beta - Ag_4SSe.2PbTe$ - евтектично равновесие 1;

- $L_2 \xleftrightarrow{600\text{ }^\circ\text{C}} \beta - Ag_4SSe.(2+\Delta)PbTe + \alpha - PbTe$ - евтектично равновесие 2;

- $\beta - Ag_4SSe \xleftrightarrow{70\text{ }^\circ\text{C}} \alpha - Ag_4SSe + \alpha - Ag_4SSe.2PbTe$ - евтектоидно равновесие.

2. В резултат на протичането на синтетична реакция при $630 \pm 5^\circ\text{C}$ се образува междинно съединение (A) с несиметрична област на хомогенност и състав $\text{Ag}_4\text{SSe} \cdot (2+\Delta)\text{PbTe}$, ($0 \leq \Delta \leq 2$), което съединение съществува в температурния интервал $20 \div 630^\circ\text{C}$.



Междинното съединение A търпи полиморфен преход в интервала $400 \div 390^\circ\text{C}$, доказан с помощта на ДТА, а чрез РФА са определени параметрите на елементарната клетка на α -модификацията (α -A). Съединението A се топи инконгруентно при $630 \pm 5^\circ\text{C}$.

3. Съществуват области на гранични твърди разтвори на основата на Ag_4SSe и PbTe . Твърдите разтвори α - Ag_4SSe преминават в β - Ag_4SSe през двуфазната област XV (фиг. 2.11), като температурата на фазовия преход $T_{\alpha \leftrightarrow \beta}$ зависи от състава и е в границите $65 \div 105^\circ\text{C}$.

В) Заключение

С помощта на 5 независими метода за първи път е построена ДС на системата $\text{Ag}_4\text{SSe} - \text{PbTe}$. В резултат на протичащи сложни физикохимични взаимодействия в твърдо и течно състояние се образува ново междинно съединение (A) с променлив състав $\text{Ag}_4\text{SSe} \cdot (2+\Delta)\text{PbTe}$, ($0 \leq \Delta \leq 2$). Трите съединения Ag_4SSe , $\text{Ag}_4\text{SSe} \cdot (2+\Delta)\text{PbTe}$ и PbTe , заедно с полиморфизма на първите две, обуславят съществуването на 17 фазови полета, 6 от които са еднофазни, а останалите 12 – двуфазни.

Интересни за практиката са новото съединение $\text{Ag}_4\text{SSe} \cdot 2\text{PbTe}$, твърдите разтвори на негова основа и тези на основата на PbTe .

V.3.1.3. Общи закономерности в диаграмите на състояние за системите $\text{PbTe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ и $\text{PbTe} - \text{Ag}_4\text{SSe}$

Системите $\text{PbTe} - \text{As}_2\text{Se}_3$ (I) и $\text{PbTe} - \text{Ag}_4\text{SSe}$ (II) се характеризират със следните особености:

- Голям брой фазови полета, съществуването на които е свързано с протичане на сложни твърдофазни взаимодействия в течно и твърдо състояние; с образуване на междинни съединения и в двете системи; както и с полиморфизма на Ag_4SSe и на междинното съединение $\text{Ag}_4\text{SSe} \cdot 2\text{PbTe}$;

- В резултат на протичането на две нонваринатни реакции в течно и твърдо състояние – перитектична (*в система I*) и синтектична (*в система II*) се образуват две нови съединения: $As_2Se_3 \cdot 2PbTe$ и $Ag_4SSe \cdot 2PbTe$, при които съотношението между първият и вторият компонент е едно и също – $1 : 2$.

- И двете съединения $As_2Se_3 \cdot 2PbTe$ и $Ag_4SSe \cdot 2PbTe$ имат области на хомогенност, простиращи се от $66,7$ до $80,0 \text{ mol } \% PbTe$ (*I система*) и от $60,0$ до $66,7 \text{ mol } \% PbTe$ (*II система*). Отчитайки тези експериментални факти, междинните съединения се записват във вида: $As_2Se_3 \cdot (2-\delta)PbTe$, ($0,0 \leq \delta \leq 0,5$) и $Ag_4SSe \cdot (2+\Delta)PbTe$, ($0 \leq \Delta \leq 2$). И двете съединения се топят *инконгруентно*, съответно при 350 и $630 \text{ }^\circ\text{C}$;

- Полиморфните модификации на Ag_4SSe и на $Ag_4SSe \cdot (2+\Delta)PbTe$ обуславят съществуването на добре изразени еднофазни полета (твърди разтвори), съответно на основата на α - и β - Ag_4SSe и на α - и β - $Ag_4SSe \cdot (2+\Delta)PbTe$:

- Преходът $\alpha \leftrightarrow \beta$ - Ag_4SSe зависи от състава на образците и е в границите $105 \div 65 \text{ }^\circ\text{C}$ и съответно – $\alpha \leftrightarrow \beta$ - $Ag_4SSe \cdot (2+\Delta)PbTe$ е в границите $400 \div 390 \text{ }^\circ\text{C}$.

- Фазовият преход $\alpha \leftrightarrow \beta$ - Ag_4SSe се осъществяват през двуфазно поле, съответно $\alpha + \beta$, което е много тясно ($0 \div 25 \text{ }^\circ\text{C}$);

- И в двете бинарни системи съществуват гранични твърди разтвори на основата на $PbTe$, As_2Se_3 , и Ag_4SSe .

- Приложимост на новите материали от изследваните системи:

- Особено внимание заслужава междинното съединение $Ag_4SSe \cdot 2PbTe$, както и твърдите разтвори на основата на $PbTe$, Ag_4SSe и $Ag_4SSe \cdot 2PbTe$, от които се очакват интересни термоелектрични свойства, по-добри от класическите термоелектрични материали на съединения $PbTe$ и Ag_4SSe ;

- Наличието на ниско топима евтектика и нискотемпературен ликвидус в широк концентрационен интервал, предопределят възможността за използване на системата $PbTe - As_2Se_3$ като страна в концентрационния триъгълник на Гибс $As_2Se_3 - PbTe - Me_nCh(X)_m$, (Me - метал; $Ch = O_2, S, Se, Te$; $X = F_2, Cl_2, Br_2, I_2$) ще даде възможност за получаване на нова група халкогенидни, халкохалидни и оксихалкогенидни стъкла с възможности за широко приложение – газови сензори, йонселективни електроди, оптични вълноводи, дифракционни решетки, лещи за CO_2 - лазери и др.

V.3.2. Нови стъклообразни халкогенидни материали

V.3.2.1. Особенности и причини за интереса към полупроводниковите халкогенидни стъкла

Стъклата се разделят условно на няколко групи - оксидни, *халкогенидни (ХС)*, халогенидни, метални и др. Съществуват също така и смесени стъкла - оксихалидни, оксихалкогенидни, халкохалидни, оксихалкохалидни, металооксидни с антиферомагнитни свойства и др.

Във всяка от тези групи стъкла може да се отделят прости или сложни вещества, на основата на които се образува непрекъсната полимерна мрежа на стъклото. Такива вещества се наричат *мрежообразуватели или стъклообразуватели*. Те преминават в стъкловидно състояние без добавка на каквито и да са други компоненти (SiO_2 , Se , As_2Se_3 , As_2S_3 и др.).

Втората група вещества се наричат *мрежомодификатори или само модификатори*. Тези вещества сами по себе си не образуват стъкла. Те модифицират мрежата на полимерния стъклообразувател, а в някои случаи благоприятстват прехода на веществата в стъкловидно състояние.

Третата група вещества изпълняват функциите на *свойствомодификатор*, т.е. те придават на *ХС* желаното свойство.

Повишеният интерес към *халкогенидни полупроводникови стъкла* се обяснява с техните интересни свойства. Волт-амперната характеристика на халкогенидните стъкла позволява използването им като бързодействащи ключове с памет или без памет. Не по-малко важен е и ефектът на фотозапис, осъществен на основата на редица *ХС*, съдържащи селен, както и селективността им по отношение на йони и газове, което определя приложимостта им в сензориката и т.н.

Основно свойство на *ХС* е значителната промяна на електропроводността σ (с няколко порядъка) при увеличаване на напрежението на приложеното външно поле. От друга страна, σ се изменя от 10^{-2} до 10^{18} S/sm при промяна на състава на самото *ХС*. Съставите с по-висока σ могат да бъдат получени в стъкловидно състояние, като това са така наречените полупроводникови ситали. *ХС* се различават от обикновените *Si*-стъкла по своята прозрачност в *ИЧ*-областта на спектъра, по ниската си температура на размекване ($90 \div 450$ $^{\circ}C$) и по природата на своята електропроводност.

За разлика от обикновените оксидни стъкла, *ХС* кристализират при нагряване, като температурата на кристализация е близка до температурата на размекване. Освен това *ХС* се отличават от кристалните полупроводници по своята ниска чувствителност на σ към примесите, както и с нищожно малката подвижност на носителите на заряд – по-малка от $0,1 \text{ sm}^2/(V.s)$. Примесите оказват влияние само върху собствената електропроводност на *ХС* и то при високи концентрации.

V.3.2.2. Очертаване на областта на стъклообразуване в трикомпонентната система $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_4\text{SSe} - \text{PbTe}$

№	Състав, mol%			Състояние	№	Състав, mol%			Състояние
	As_2Se_3	Ag_4SSe	PbTe			As_2Se_3	Ag_4SSe	PbTe	
1	81	9	10	стъкло	24	58.5	31.5	10	стъкло
2	72	8	20	стъкло	25	44	36	20	стъкло
3	64	16	20	стъкло	26	35	35	30	стъкло
4	72	18	10	стъкло	27	39	21	40	стъкло
5	90	0	10	стъкло	28	41.25	13.75	45	стъкло+кристал
6	63	27	10	стъкло	29	37.5	12.5	50	кристал
7	67.5	22.5	10	стъкло	30	30	20	50	кристал
8	56	14	30	стъкло	31	25	25	50	кристал
9	54	6	40	стъкло	32	31.5	38.5	30	стъкло
10	50	0	50	стъкло+кристал	33	36	44	20	стъкло
11	73	0	30	стъкло	34	54	36	10	стъкло
12	63	7	30	стъкло	35	33	22	45	стъкло+кристал
13	49.5	5.5	45	стъкло	36	30	30	40	стъкло+кристал
14	48	12	40	стъкло	37	26	39	35	стъкло+кристал
15	49	21	30	стъкло	38	24.5	45.5	30	стъкло+кристал
16	56	24	20	стъкло	39	32	48	20	стъкло
17	75	25	0	стъкло+кристал	40	45	45	10	стъкло+кристал
18	55	30	15	стъкло	41	44.2	7.8	48	стъкло+кристал
19	48	32	20	стъкло	42	57	38	5	стъкло+кристал
20	43	27	30	стъкло	43	34.8	52.2	13	стъкло+кристал
21	45	15	40	стъкло	44	24	56	20	кристал
22	65	25	10	стъкло	45	27	53	20	стъкло+кристал
23	66.5	28.5	5	кристал					

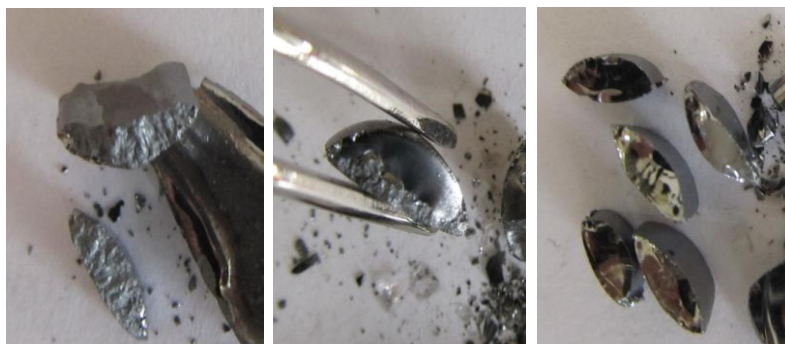
Таблица 2.8. Състав и състояние на синтезираните образци от системата $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Ag}_4\text{SSe} - \text{PbTe}$.

За очертаване на областта на стъклообразуване в системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ са синтезирани 45 образци (табл. 2.8). За определяне на тяхното състояние (кристално, стъклокристално, стъклообразно) са проведени общоприетите изследвания - визуален, рентгенофазов и микроскопски анализи [22].

А) Визуален анализ

Получените след синтеза образци са наблюдавани без и с помощта на бинокулярна лупа. Състоянието на получените образци се определя по характерния лом на прясно открита повърхност (фиг. 2.12.). По този начин качествено се определя областта на стъклообразуване.

Резултатите от визуалния анализ показват, че стъкловидните образци от изследваната система са тъмни на цвят, със силен блясък и характерния за стъклообразни материали „раковист“лом (фиг. 2.12.в). Кристалните образци са с матова и грапава повърхност (фиг. 2.12.а), а смесените стъклокристални образци се характеризират с наличие и на двете фази – кристална и стъкловидна (фиг. 2.12.б).



а)

б)

в)

Фиг. 2.12. Визуален анализ на образци от системата $As_2Se_3 - PbTe - Ag_4SSe$:

а) кристал ; б) стъкло + кристал ; в) стъкло

На базата на тези резултати образците от изследваната системата се систематизират както следва:

- **стъклообразни** - образци с №: 1÷9, 11÷16, 18÷22, 24÷27, 32÷34,39;
- **кристални** - образци с №: 3, 29, 30, 31, 44;
- **кристални + стъклообразни** - №: 10, 17, 28, 35÷38, 40÷43, 45.

Б) Рентгенофазов анализ

Едно от възможните приложения на **XC** е свързано с фазовия преход **кристал ↔ стъкло**. В тази връзка всички процеси, свързани с този преход са от съществено значение и изследването им в една или друга степен е задължително. Тук влизат такива характеристики на фазовия преход като температура на кристализация, брой и химичен състав на кристализираните фази, кинетика на кристализация, тип на фазовото превръщане (обратимо, необратимо) и т.н. Освен това наличието или отсъствието на кристална фаза, както и на състави от смесен характер (**стъкло + кристал**) са тясно свързани и с очертаване на границите на областта на стъклообразуване.

Един от методите за доказване на аморфно състояние е рентгенофазовият анализ. В тази връзка са проведени и настоящите изследвания за очертаване на границата на стъклообразуване, както и за определяне на броя и вида на кристализиращите фази.

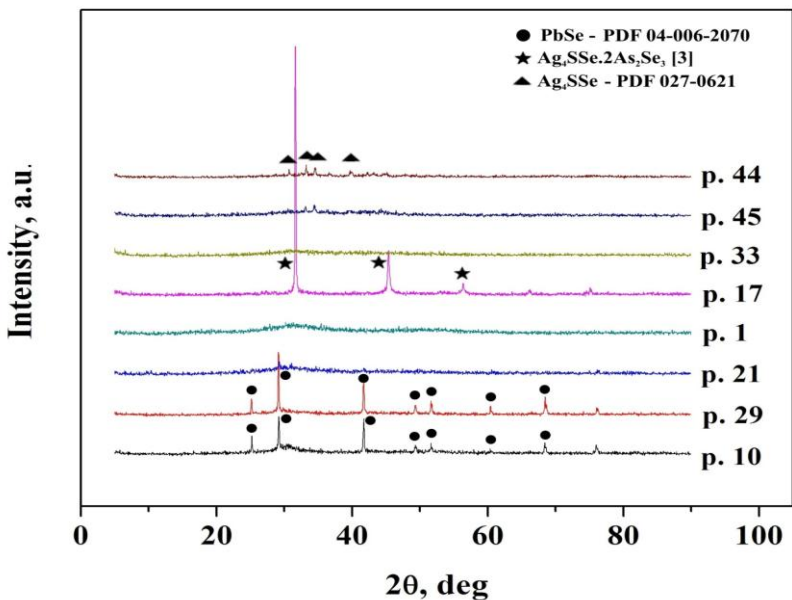
За изследване на образите от системата **As₂Se₃ – PbTe - Ag₄SSe** е използван дифрактометър **D2 Phaser Bruker AXS с CuK_α - лъчение и Ni-филтър**. **РФА** е проведен на фракция с размери на частиците под **0,063 mm**. Резултатите от **РФА** на някои от образците от изследваната система са обобщени и представени на фиг. 2.13.

Рентгенограмите на отделните образци се групират в 3 групи:

- Към първата се отнасят такива, които са характерни за аморфното състояние – липсват дифракционни рефлексии или има такива, но са с много нисък интензитет, наличие на аморфно хало (**м. 1, 21 и 33**, фиг. 2.13);

- Към втората група се отнасят рентгенограмите на кристалните вещества – отсъства аморфно хало, а дифракционните рефлексии са с достатъчен интензитет и добре позиционирани (**м. 29 и 44**, фиг. 2.13).

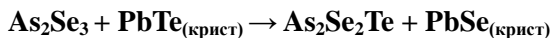
- Към третата група се отнасят такива образци, които включват кристална и аморфна фази в различно съотношение (**м. 10, 17 и 45**, фиг. 2.13).



Фиг. 2.13. Рентгенограми на образци от системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ [22]

Тези резултати дават възможност за прецеждане и очертаване на границите на областта на стъклообразуване в изследваната система.

Индицирането на дифрактограмите показва наличието на *1* кристализирала фаза. За конкретния състав (*m. 10*) тя е $PbSe$, $Ag_4SSe.2As_2Se_3$ или Ag_4SSe . Наличието на тази кристализирала фаза, както и отсъствието на рефлексии на други фази, потвърждава механизма, по който се образува съединението $PbSe$, чиито рефлексии са регистрирани на рентгенограмата:



Втората образувана фаза (As_2Se_2Te) е аморфна и е отговорна за наличието на аморфно хало.

Особен интерес представлява съставът, изразен с *m. 17*, който се записва

във вида $(As_2Se_3)_{25}(Ag_4SSe)_{75}$. Този състав има силни по интензитет рефлекси, изключително малка полуширина на същите и практически отсъствие на аморфно хало. Такъв вид на рентгенограмата предполага образуване на нова фаза в процеса на синтезиране на този състав. Анализът показва, че тези рефлекси не са на нито едно от двете изходни съединения As_2Se_3 и Ag_4SSe . Тези рефлекси са на междинното съединение $3Ag_4SSe.As_2Se_3$, доказано и индицирано при изследване на бинарната система $As_2Se_3 - Ag_4SSe$ [12].

При образци *m.44* и *m.45* са регистрирани дифракционни рефлекси на Ag_4SSe . По-слабият интензитет на пиковите на *m.45* и резултатите от електронномикроскопския анализ, показва и наличието на кристална фаза, доказват, че този състав лежи върху границата на областта на стъклообразуване.

В) Атомно – силова микроскопия

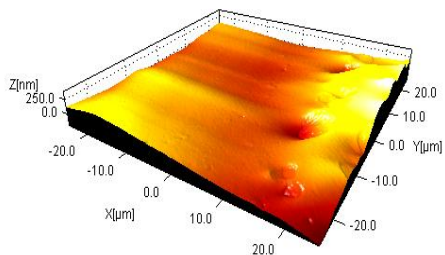
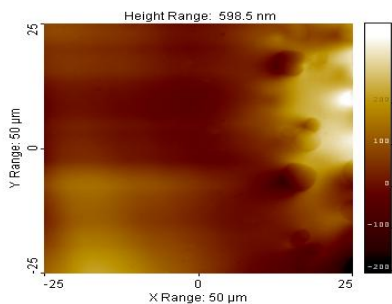
Повърхностната морфология на свежооткрита повърхност на стъклообразни, кристални и стълокристални образци от системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ е изследвана със сканиращ сондов микроскоп *Mul - timode V (Veeco, Santa Barbara, CA)*.

Изследването е проведено в полуконтактен режим. Повърхността на образците е наблюдавана в множество точки. Изследванията а проведени в скала $50 \mu m$ със скорост на сканиране и резолюция съответно $0,3 - 0,4 Hz$ и 256 линии. За измерванията са използвани покрити с алуминий *Si-кантилеври (конзоли)* с радиус на иглата $\sim 10 nm$ от фирмата TAP 300 Al - G, Budgetsensors, Sofia, Bulgaria. Изображенията са обработени със софтуер за обработка на *АСМ* изображения *SPIP 6.0.4*.

Резултатите от изследването показват гладка и хомогенна повърхност при образците, лежащи в областта на стъклообразуване (средно - квадратична грапавост $Rq = 25.4 nm$) - фиг. 2.14.а. При образците по границата на стъклообразуване се появяват участъци с кристални обекти (микрочристали) – фиг. 2.14.б.

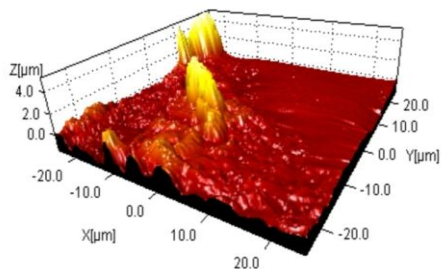
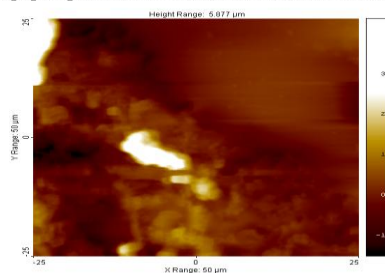
Повърхността на образците извън областта на стъклообразуване е неравна ($Rq = 255 nm$), без области, характерни за стъклообразната фаза (фиг. 2.14.в).

19_50u_256.002.drn



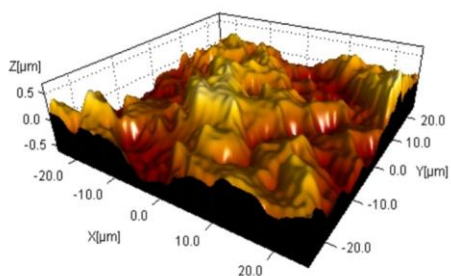
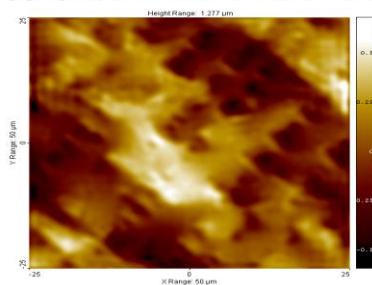
a) m.19

43_50u_256.006_obr Median RMS Filter 1x15 Median RMS Filter 3x3 Median RMS Filter 1x7 Oausc HBC



б) m.43

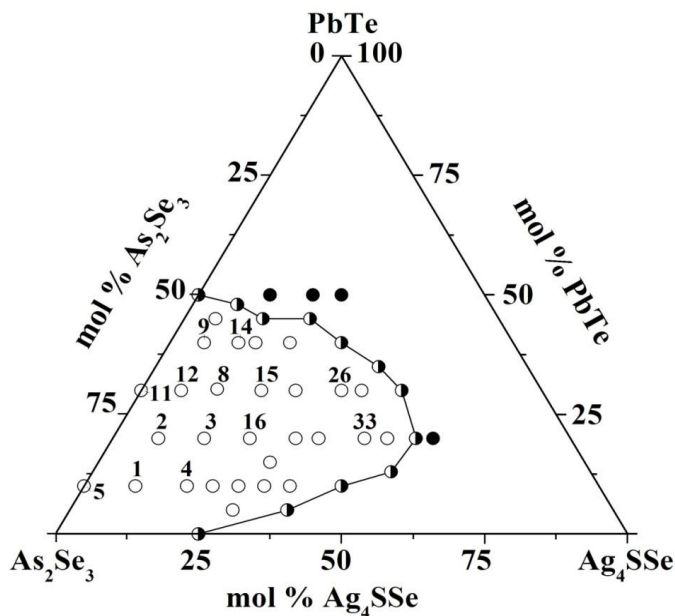
35_50u_256.001_obr Median RMS Filter 15x15 Median RMS Filter 15x15 Median RMS Filter 15x15 Median RMS Filter 15x15 Median RMS



в) m.30

Фиг. 2.14. Повърхностна морфология на образци от изследваната система: а) стъкловиден образец (m.19); б) стъклокристален образец (m.43); в) кристален образец (m. 30)

Г) Определяне на областта на стъклообразуване в системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$



Фиг. 2.15. Област на стъклообразуване в системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ [22]

На базата на проведените синтези и резултатите, получени от визуалния и рентгенофазовия анализи, както и от атомно - силовата микроскопия, очертахме областта на стъклообразуване в трикомпонентната система $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$, (фиг. 2.15).

В концентрационния триъгълник на Гибс за система $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$, областта на стъклообразуване е изтеглена към As_2Se_3 и лежи частично върху страните $As_2Se_3 - Ag_4SSe$ (0 - 25 mol % Ag_4SSe) и $As_2Se_3 - PbTe$ (50 - 100 mol % As_2Se_3).

В двукомпонентната система $Ag_4SSe - PbTe$ не са получени стъкловидни фази.

V.3.2.3. Свойства на многокомпонентните халкогенидни стъкла от системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$

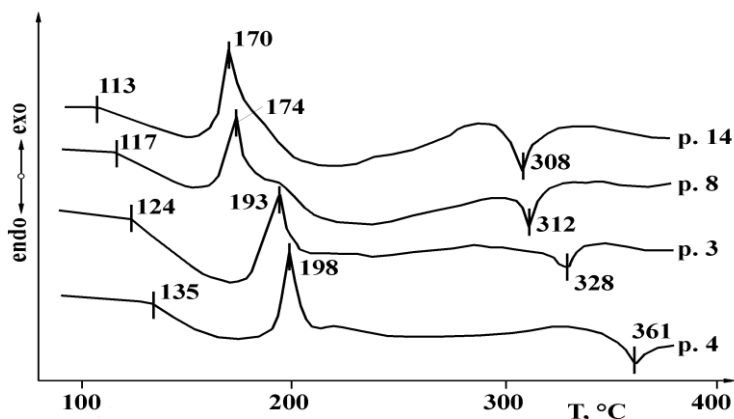
За удобство при анализа на зависимостите *състав-свойство* на халкогенидните стъкла с общ състав $(As_2Se_3)_x(Ag_4SSe)_y(PbTe)_z$, въведохме параметрите z и m . Параметърът z съответства на молното съдържание в проценти на компонента $PbTe$, а m отчита отношението между компонентите As_2Se_3 и Ag_4SSe и се изразява като: $m = y/(x + y)$.

А) Термични характеристики

За определяне на термичните характеристики на получените халкогенидни стъкла от $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ използвахме метода на *ДТА*.

Пробите за *ДТА* подготвихме по стандартна методика. За тези изследвания използвахме фракция $63-125 \mu m$. Изследваните прахообразни образци, както и еталона Al_2O_3 (предварително накален до „червена жар“), се пренасят в стандартни кварцови съдчета на Степанов, които след вакуумиране и запояване, се поставят в топлинния блок на апаратурата за *ДТА*.

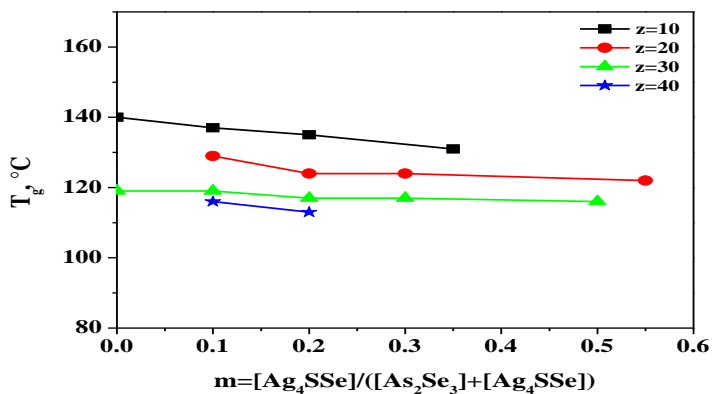
Типични термограми на нагряване на образци от системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ при $m = 0,2$ и промяна на концентрацията на $PbTe$ (z), са представени на фиг. 2.16.



Фиг. 2.16. Типични термограми на халкогенидни стъкла от системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ при $m = 0,2$ (съставите на точки 4, 3, 8 и 14 – виж на фиг. 2.15 и в табл. 2.9) [22]

№	Състав, mol %			m	T _g , °C	T _{cr} , °C	T _m , °C
	As ₂ Se ₃	Ag ₄ SSe	PbTe				
5	90	0	10	0	140	209	304
1	81	9	10	0.1	137	203	337
4	72	18	10	0.2	135	198	361
24	58.5	31.5	10	0.35	131	196	368
2	72	8	20	0.1	129	198	320
3	64	16	20	0.2	124	193	328
16	56	24	20	0.3	124	192	329
33	36	44	20	0.55	122	190	337
11	70	0	30	0	119	189	299
12	63	7	30	0.1	119	175	309
8	56	14	30	0.2	117	174	312
15	49	21	30	0.3	117	174	323
26	35	35	30	0.5	116	179	328
9	54	6	40	0.1	118	172	302
14	48	12	40	0.2	113	170	308

Табл. 2.9. Термични характеристики на образци със състав $(As_2Se_3)_x(Ag_4SSe)_y(PbTe)_z$

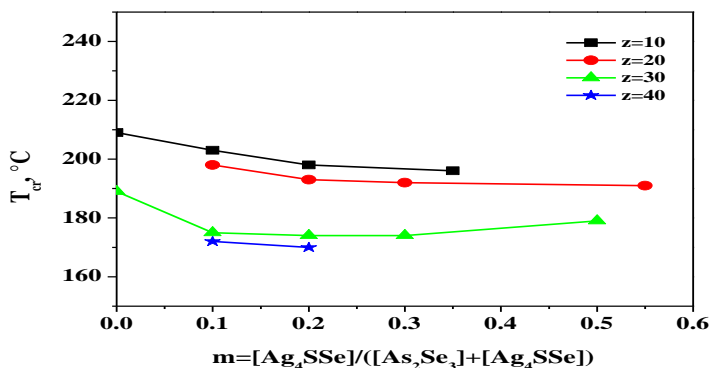


Фиг. 2.17. Зависимост на температурата на размекване T_g от състава на стъклата.

По кривите на нагриване определихме характерните температури за изследваните стъкла от системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$. Резултатите са обобщени в табл. 2.9 [22]. Зависимостта $T_g(m)$ е представени на фиг. 2.17.

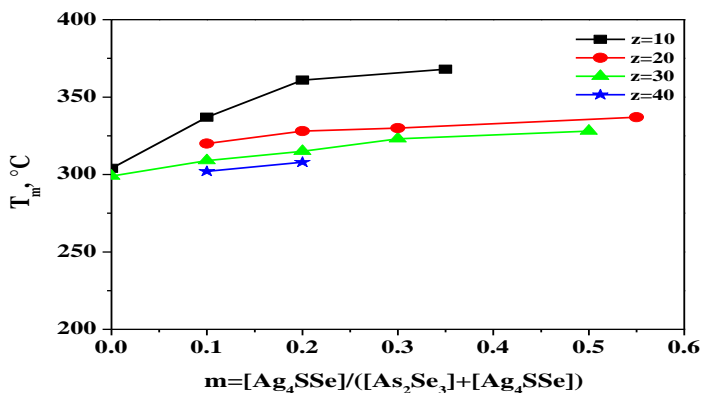
При увеличаване на съдържанието на Ag_4SSe (при $z = const$), T_g намалява, но относително по-слабо, отколкото при увеличаване съдържанието на $PbTe$, т.е. (при $m = const$). Този ход на концентрационните зависимости T_g е свързан с факта, че и в двата случая (при увеличаване на m , респективно на z) съставите на халкогенидните стъкла се приближават към края на областта на стъклообразуване.

Температурата на кристализация се влияе от състава – по-силно от количеството на $PbTe$ и по-слабо - от количеството на Ag_4SSe (фиг. 2.18). Стъклата, съдържащи до $\approx 20 mol \% PbTe$ кристализират при температури, близки до $200\text{ }^\circ C$ като с увеличаване съдържанието на Ag_4SSe температурата на кристализация T_{cr} слабо се понижава.



Фиг. 2.18. Зависимост на температурата на кристализация T_{cr} от състава на стъклата.

Температурите на топене на тези стъкла – фиг. 2.19, следва да се разглеждат в паралел с DC на системите $Ag_4SSe - As_2Se_3$ [12] и $PbTe - As_2Se_3$ [19]. Температурата на ликвидус - кривата на DC на втората система за състав $(As_2Se_3)_{90}(PbTe)_{10}$ е $\approx 300\text{ }^\circ C$.



Фиг. 2.19. Зависимост на температурата на топене T_m от състава на стъклата.

При внасяне на 10, 20, 30 и 40 mol % Ag_4SSe към този състав и отчитайки факта, че $T_m^{Ag_4SSe} > T_m^{As_2Se_3}$, то напълно логично е T_m на стъклата при $z = 10$ да се повишава при увеличаване на m . По-интересно е поведението на същата тази зависимост в случаите, когато $z \geq 20$ mol % $PbTe$. Би следвало да се очаква повишаване на T_m поради факта, че $T_m^{PbTe} > T_m^{Ag_4SSe} > T_m^{As_2Se_3}$, но в действителност T_m се понижава.

В концентрационния интервал 40 ÷ 100 mol % As_2Se_3 в тази система се образува евтектика с температура 250 °C. При бързото охлаждане на съставите в тези концентрационни граници системата излиза от равновесие, при каквото условие е построена ДС, времето видимо не е достатъчно, за да протекат поредица от реакции, при които последователно се отделят съединенията $PbTe$ и $As_2Se_3 \cdot 2PbTe$, а се втвърдява стъкло, съдържащо освен евтектичния състав, още и $PbTe$, и Ag_4SSe (при стъклата, за които $m \geq 0,1$). Тъй като за евтектичния състав $T_{евт} = 250$ °C, след добавяне към него на $PbTe$ и Ag_4SSe , чиито температури на топене са по-високи от $T_{евт}$, температурата на топене на стъклата T_m , съдържащи респективно $z = 20, 30$ и 40 mol % $PbTe$, ще нараства, макар и бавно – фиг. 2.19.

Б) Плътност

Плътноста на стъкловидните образци от изследваната система е определена по хидростатичен метод. Като работна течност използвахме толуен, който добре омокря материала, не го разтваря и не реагира с него. Измервахме при добре темперирана течност, медна кошничка и образец при еднаква степен на потапяне. Методиката за измерване на плътността на образците от системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ е описана в раздел V.1.7. Резултатите от измерване на плътността на образците за изследваната система са предсвени в табл. 2.10.

№	Състав, mol %			m	d, g/cm ³	HV, kgf/mm ²
	As ₂ Se ₃	Ag ₄ SSe	PbTe			
5	90	0	10	0	4.47	67
1	81	9	10	0.1	4.83	65
4	72	18	10	0.2	5.44	63
24	58.5	31.5	10	0.35	5.49	60
2	72	8	20	0.1	4.98	64
3	64	16	20	0.2	5.58	62
16	56	24	20	0.3	5.65	59
33	36	44	20	0.55	5.92	58
11	70	0	30	0	4.62	63
12	63	7	30	0.1	5.14	62
8	56	14	30	0.2	5.73	60
15	49	21	30	0.3	5.75	57
26	35	35	30	0.5	5.97	56
9	54	6	40	0.1	5.37	60
14	48	12	40	0.2	5.93	58

Таблица 2.10. Микротвърдост и плътност на стъкла от системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$.

Стойностите на плътността в зависимост от състава (табл. 2.10.) нарастват както при увеличаване на m , така и на z . Характерна особеност в тези зависимости се наблюдава в концентрационния интервал $0,2 \leq m \leq 0,35$. Стойностите на плътността практически не се изменят в този интервал. Тази особеност най-вероятно е свързана с наличието на фаза в бинарната система $As_2Se_3 - Ag_4SSe$ със състав $Ag_4SSe.2As_2Se_3$.

При $m > 0,3$, d в зависимостта $d(m)_z = const$ нараства, тъй като $d_{Ag_4SSe} > d_{As_2Se_3}$. В зависимостите $d(z)_m = const$ се наблюдава също нарастване на d , т.к. $d_{PbTe} > d_{As_2Se_3}$.

В) Микротвърдост

Микротвърдостта по Викерс (HV) определихме с помощта на металографски микроскоп **МИМ-7** с вграден микротвърдомер **ПМТ-3** при натоварване **10 g**. Крайната стойност на микротвърдостта е осреднената стойност от **20** измервания за всеки образец, по методика, описана в раздел V.1.6.

Микротвърдостта зависи от състава на стъклата, но се изменя в относително тесни граници (табл. 2.10.). При повишаване концентрацията на **Ag₄SSe** при $z = const$, респективно на **PbTe** при $m = const$, HV плавно намалява т.к. HV_{PbTe} и HV_{Ag_4SSe} са по-ниски от $HV_{As_2Se_3}$. И в двата случая намаляването на HV е свързано с разрежаването на структурата на **As₂Se₃**-стъкла в резултат на разкъсване на Se-мостове. Внасянето на **Ag₄SSe** участва със своите с.е. – **Se – Ag** и – **Ag**, които затварят разкъсаните участъци. Структурната единица на **PbTe** е линейна (**– Pb – Te –**) и се вгражда между 2-та **Se-атома** в структурата на **As₂Se₃**-стъкло, в резултат на което се получава нов, значително по-дълъг линеен фрагмен (**– Se – Pb – Se – Se –**).

Г) Механични характеристики

С помощта на получените стойности за T_g и HV са изчислени модулът на еластичност (E) и термомеханичните свойства на стъклата (обем на микропразнините V_h и енергия за тяхното образуване E_h) по уравнения, предложени в раздел V.1.8:

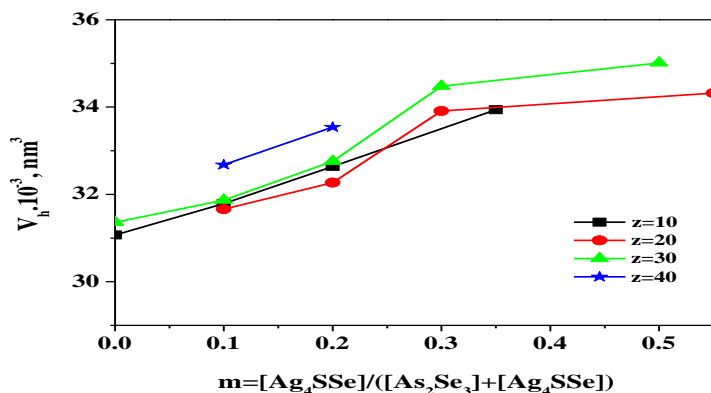
$$E = 0,147.HV [GPa]; \quad V_h = 5,04.10^{-3}.(T_g/HV) [nm^3]; \quad E_h = 29,75.T_g [J/mol]$$

и практически прилагани при получаване на нови **XC** в трикомпонентни халкогенидни системи, например, за получаване и изследване на нови **XC** в системата **As₂Se₃ - Ag₂Te - CdTe** [23], аналогична на изследваната в настоящия труд система **As₂Se₃ - Ag₄SSe - PbTe** [22].

Обемът на микропразнините V_h се изменя в границите **(31,07 – 35,01).10⁻³ nm³**. Ходът на зависимостите $V_h(m)_z = const$ и $V_h(z)_m = const$

е доста сложен, което е свързано с влиянието на много фактори, едни от които в явен вид влизат във формулата за изчисляване на V_h (T_g и H), а други – участват в неявен вид и влияят индиректно върху T_g и HV (вида, количеството и съотношението на структурните единици, плътността, компактността, здравината на химичните връзки и др.)

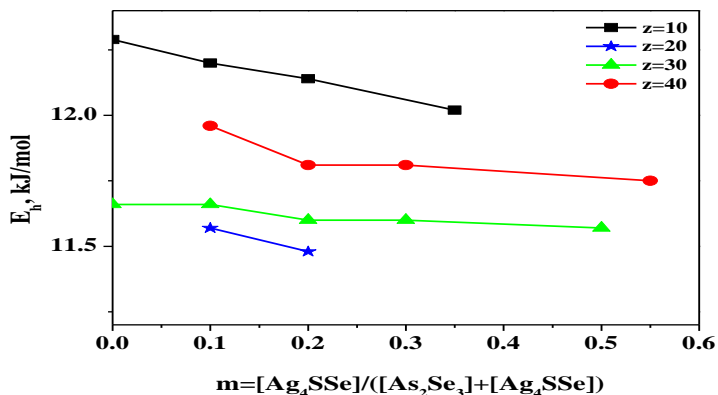
Интерпретирането на тези зависимости (фиг. 2.20) изисква задълбочено анализиране на концентрационните зависимости на всички споменати по-горе фактори, тъй като в изграждането на структурата на стъклото, участват четири типа структурни единици (с.е), носители на които са трите изходни компонента As_2Se_3 , Ag_4SSe и $PbTe$, а именно: тригонални пирамиди ($AsSe_{3/2}$), линейно-затварящи фрагменти ($Ag-S-+Ag-$ и $Ag-Se-+Ag-$) и чисто линейни фрагменти ($-Pb-Te-$), които разкъсват Se - мостове ($-Se-Se-$) и се вграждат между двата Se - атоми. $-Se-Pb-Te-Se-$). Това води до удължаване на линейните участъци в структурата на стъклото.



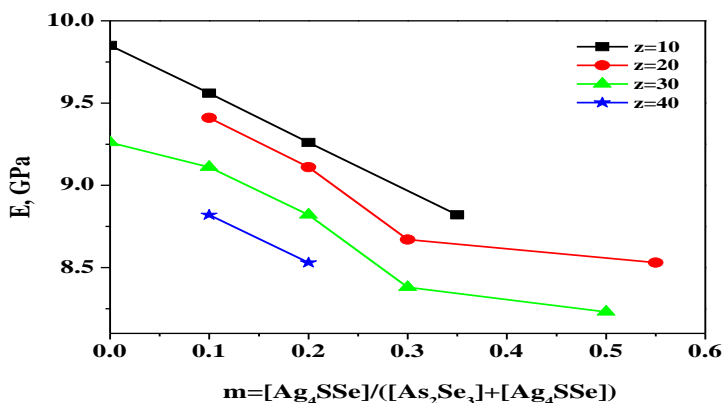
Фиг. 2.20. Зависимост на обема на микропразнините V_h от състава за образци от изследваната система.

При това семейство от зависимости $V_h(m)_{z=const}$ и $V_h(z)_{m=const}$ при $m = 0,2$ се наблюдава сингуларна точка, в случая промяна на ъгловия коефициент, така като и при други, упоменати по-горе зависимости. Тази особеност се свързва с промяна на лимитиращото поведение на едни структурни единици ($PbTe_{1/2}$) над други ($AgS_{1/2} + AgSe_{1/2}$).

Ходът на зависимостите $E_h (m)_{z = const}$ и $E_h (z)_{m = const}$ - фиг. 2.21, е аналогичен на зависимостите $T_g (m)_{z = const}$ и $T_g (z)_{m = const}$, т.к. те са свързани с линейната зависимост $E_h = 29,75.T_g.E_h$, която се изменя от 11.48 до 12.29 kJ/mol (табл. 2.10, фиг. 2.21).



Фиг. 2.21. Зависимост на енергията за образуване на микропразнини с минимален обем от състава на стъклата $E_h (m)$.



Фиг. 2.22. Зависимост на модула на еластичност (E) от състава на ХС.

Тъй като модулет на еластичност E и микротвърдостта са свързани с линейно уравнение $E = 0,147.HV$, то ходът на зависимостите $E(m)_z = const$ и $E(z)_m = const$ (фиг. 2.22) е еднакъв и може да се каже, че причините, определящи хода на зависимостите $E(m, z)$ и $HV(m, z)$ са едни и същи. Модулет на еластичност се изменя в границите $8,23 - 9,85 GPa$ в зависимост от състава на XC .

Д) Компактност

Компактността (C) е критерий за степента на уплътняване или разрежаване на структурната мрежа на стъклата. Тя е тясно свързана с отклонението в плътността на стъклото спрямо плътността на кристала, имащи един и същи състав. Определя се с помощта на уравнението [23]:

$$C = d \left\{ \sum_i \frac{M_i x_i}{d_i} - \sum_i \frac{M_i x_i}{d} \right\} \left[\sum_i M_i x_i \right]^{-1}, \text{ където: } M_i, x_i, d_i - \text{ съответно}$$

молекулната маса, молната част и плътността на i -тия компонент;

d - експериментално получената плътност на стъклото.

Концентрационната зависимост на компактността при изследваните стъкла е твърде сложна за интерпретация (фиг. 2.23.). Това произтича от факта, че системата е изключително сложна, а в изграждането на структурата участват различни структурни единици (с.е.): тригонални пирамиди $AsSe_{3/2}$, линейни фрагменти $PbTe_{1/2}$, линейно-затварящи фрагменти $AgS_{1/2}$, $AgSe_{1/2}$ и 2 с.е. Ag –.

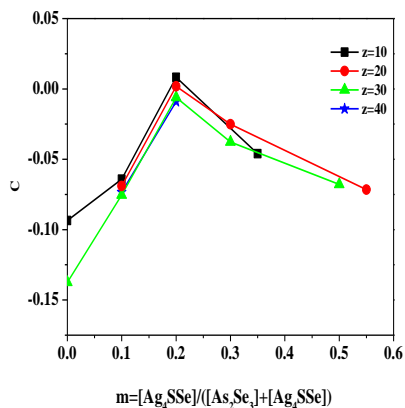
И докато с.е. $PbTe_{1/2}$ разкъсват Se - мостове в изходната структура на халкогенидните стъкла, формирана само от As_2Se_3 и се враждат в линейната верига, то с.е. $AgS_{1/2}$, $AgSe_{1/2}$ и 2 с.е. Ag – разкъсват Se - мостове от линейните вериги и ги затварят. Логично е количеството на с.е. и техните съотношения да влияят директно върху компактността. По индиректен начин те влияят върху V_h , а той от своя страна влияе върху d . От посоченото по-горе уравнение се вижда, че компактността се изчислява с помощта на стойностите на плътността на стъклото (d) и плътността на изходните компоненти в кристално състояние (d_i).

Зависимостта $C(m)$ минава през ясно изразен максимум при $m = 0,2$. И тъй като z практически не влияе върху компактността C , то би следвало да обърнем внимание на влиянието на структурните единици

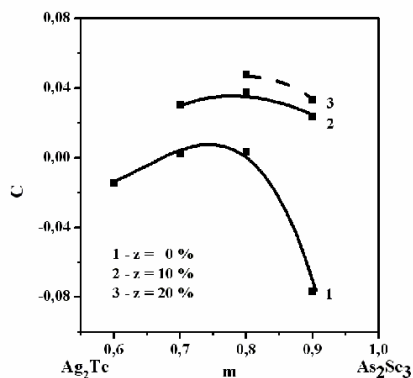
и тяхното отношение. Вграждането на с.е. $PbTe_{1/2}$ в линейните вериги най-често води до разрехавяване на структурата, а с.е. $AgS_{1/2} + AgSe_{1/2}$ – до уплътняване (тук се отчита влиянието на молекулната маса на тези структурни единици). Следователно, наблюдаваният максимум в зависимостта $C(m)$ при $m = 0,2$, показва, че при $m \leq 0,2$ лимитиращо е влиянието на с.е. $AgS_{1/2} + AgSe_{1/2}$, а при $m > 0,2$ – на с.е. $PbTe_{1/2}$.

Наличието на максимум в зависимостта $C(m)$ и направената интерпретация за обясняване на неговото съществуване е повод да се провери, дали този подход и анализ би се разпространил и върху друга система, подобна на изследваната в този раздел. На това изискване отговаря изследваната трикомпонентна система $As_2Se_3 - Ag_2Te - CdTe$ [23].

В тази система стъклообразувателят е един и същ с този на системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$, вторият компонент Ag_2Te е също халкогенид на едновалентен метал (Ag), третият отговаря на същото условие, при това и в двете съединения ($PbTe$ и $CdTe$) металите са в двувалентно състояние. Структурите на халкогенидните стъкла от двете системи са еднотипни с несъществени разлики. При анализ на зависимостта $C(m)$ за изследваната системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ (фиг. 2.23.) и $C(m)$ на системата $As_2Se_3 - Ag_2Te - CdTe$ (фиг. 2.24.) могат да се направят следните изводи:



Фиг. 2.23. Зависимост на компактността на ХС от $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$



Фиг. 2.24. Зависимост на компактността на ХС от $As_2Se_3 - Ag_2Te - CdTe$

1) В първата система участват две практически идентични линейно - затварящи се с.е., формирани от Ag_2S ($Ag-S-$ и $Ag-$) и Ag_2Se ($Ag-Se-$ и $Ag-$), докато във втората система участва само една с.е. от такъв тип, формирана от Ag_2Te ($Ag-Te-$ и $Ag-$);

2) В двете системи, като трети компонент, участват еднотипни съединенията, респективно $PbTe$ и $CdTe$, с тази разлика, че Pb - атом има по-големи стойности на атомната маса (207,2), атомния радиус (1,75 Å) и йонния радиус (1,32 Å) в сравнение със същите на Cd - атом: атомна маса - 112,41; атомен радиус - 1,56 Å, йонен радиус - 1,03 Å;

3) При преминаване от първата система към втората 4 Ag -атома от Ag_4SSe са заменени с 2 Ag - атома от Ag_2Te и съответно два атома ($S + Se$) – с един Te - атом, в резултат на което рязко намалява средната молекулна маса на образците от втората система;

4) Изброените до тук особености, несъмнено влияят върху промяната на структура на XC в една или друга посока. И тъй като промяната на структурата пряко влияе на свойствата на тези стъкла, то при анализа на зависимостите *състав* → *структура* → *свойство* тези промени следва да се отчитат и да се посочва кои фактори имат лимитиращо влияние върху промяната на тези свойства;

5) Анализът на зависимостта $C(m)$ за системите $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ (фиг. 2.23.) и $As_2Se_3 - Ag_2Te - CdTe$ (фиг. 2.24.) показва, че и при двете системи максимумът е при $m = 0,2$. Това означава, че и за двете системи при $m \leq 0,2$ лимитиращо е влиянието на с.е. $AgS_{1/2} + AgSe_{1/2}$ ($AgTe_{1/2}$), а при $m > 0,2$ – на с.е. $PbTe_{1/2}$ ($CdTe_{1/2}$);

6) Максимумът в зависимостта $C(m)$ при $m = 0,2$ е остър и добре изразен за трикомпонентната системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$. Увеличаване съдържанието на $PbTe$ практически не влия върху стойността на компактността C , докато за системата $As_2Se_3 - Ag_2Te - CdTe$ максимумът е силно размит, а концентрацията на $CdTe$ води до значима промяна на компактността C в интервала $0 \leq m \leq 30 \text{ mol } \% CdTe$;

7) Замяната на Ag_4SSe и $PbTe$ от система $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ съответно с Ag_2Te и $CdTe$, води до значимо уплътняване на структурата на стъклата от втората система ($As_2Se_3 - Ag_2Te - CdTe$).

Е) Особенности и предимства на ХС от системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$

Трикомпонентната халкогенидна система $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ е интересна в много направления, както в научен така и в практически аспект:

- Съединението As_2Se_3 е един от най-добрите стъклообразователи, съизмерим със стъклообразователя $GeSe_2$, а в някои случаи дори и по-добър.

Например, в системи с негово участие, се получават ХС при много по - ниски температури на синтез и при значително по - малка скорост на охлаждане. В много случаи ХС се получават дори при охлаждане в „режим на изключена пещ“ или при охлаждане на въздух;

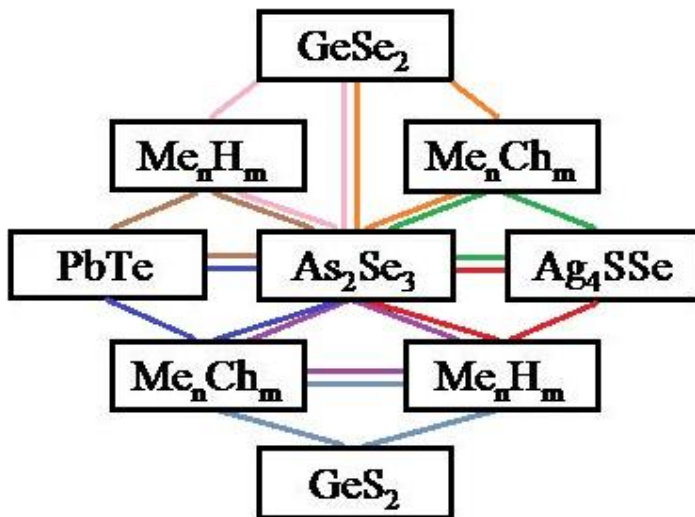
- Втория компонент в тази система ($PbTe$) изпълнява ролята на модификатор. Той се включва в структурата на стъклото, формирано от стъклообразователя (As_2Se_3), със своите линейни структурни единици ($-Pb-Te-$), които разкъсват $Se - мостове$ и се вражда в линейните вериги на As_2Se_3 - стъкло.

Линейните фрагменти $-Pb-Te-$, с не по-малка вероятност, участват и в омрежването, свързвайки „ успоредни и съседни“ плоскости в структурата на стъклото;

- Внасянето на третия компонент (Ag_4SSe), заедно с $Te - атоми$, за които е характерна висока йонна компонента на електропроводността, води до появата и на такава проводимост в ХС;

- As - съдържащите ХС са стабилни във времето, а добавката на тежки метали, в случая Ag и Pb води до повишаване на оптичните параметри на стъклото, разкривайки пред него редица възможности за приложение, като оптични вълноводи, йонселективни електроди, газови сензори, дифракционни решетки, филтри, лещи за CO_2 -лазери и много други функционални електронни елементи.

- Системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ е перспективна и в още едно направление – тя може да послужи като основа за разработването на поредица от *нови класове As - съдържащи стъкла: халкогенидни стъкла , оксихалкогенидни стъкла , халкохалидни и оксихалкохалидни стъкла с широк спектър на приложение* - фиг. 2.25.



Фиг. 2.25. Схема за получаване на нови класове As - съдържащи стъкла
 (Me = метален атом; Ch = O₂, S, Se, Te;
 H = F₂, Cl₂, Br₂, I₂).

V.4. Основни изводи от проведените изследвания в дисертационния труд

1. Разработена е методика и са синтезирани кристални материали от двукомпонентните халкогенидните системи $PbTe - As_2Se_3$ (система 1) и $PbTe - Ag_4SSe$ (система 2).

1.1. С помощта на ДТА, РФА и измерване на плътността и микротвърдостта, са изследвани фазовите равновесия и са построени ДС;

1.2. С помощта на използваните методи за анализ е доказано съществуването на 2 междинни съединения $As_2Se_3.2PbTe$ (в система 1) и $Ag_4SSe.2PbTe$ (в система 2);

1.3. Индицирани и определени са параметрите на елементарните клетки (по метода на Ито) за съединенията $As_2Se_3.2PbTe$ (ромбична сингония) и $Ag_4SSe.2PbTe$ (монклинна сингония);

1.4. Установено е съществуването на гранични твърди разтвори на основата на $PbTe$, Ag_4SSe и As_2Se_3 , както и на основата на междинните съединения, чийто запис е $As_2Se_3.(2-\delta)PbTe$, ($0,0 \leq \delta \leq 0,5$) и $Ag_4SSe.(2+\Delta)PbTe$, ($0 \leq \Delta \leq 2$);

1.5. Изследвани са основни характеристики на синтезираните кристални образци от системите $PbTe - As_2Se_3$ и $PbTe - Ag_4SSe$ – физични (температури на фазови превръщания, плътност и микротвърдост);

2. Разработена е методика за синтез на ХС от системата $(As_2Se_3)_x(Ag_4SSe)_y(PbTe)_z$, $m = y/(x+y)$.

2.1. С помощта на визуално - микроскопски анализ, РФА и АСМ са определени монофазните образци в стъкловидно състояние, въз основа на които е очертана областта на стъклообразуване в изследваната система.;

2.2. Изследвани са основни характеристики на част от халкогенидните стъкла в системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ – термични (температури на размекване, кристализация и топене); физични (плътност, компактност и микротвърдост); механични (модул на еластичност, минимален обем на микропразнините и енергия за тяхното образуване).

2.3. Проведен е комплексен анализ на концентрационните зависимости *свойство* (T_g , T_{cr} , T_m , d , C , HV , E , V_h , E_h) \leftrightarrow *състав* (m и z) в светлината на структурните промени, целенасочено управлявани чрез количественото съотношение на структурните единици на $PbTe$ ($-Pb-Te-$) и Ag_4SSe ($Ag-$, $Ag-S-$, $Ag-Se-$), вграждани в стъкловидната мрежа, изградена от структурните единици на As_2Se_3 ($AsSe_{3/2}$);

3. Проведен е обобщен анализ на получените експериментални резултати с оглед мотивиране на възможностите за практическото приложение на получените нови кристални и стъкловидни материали, съответно от системите $PbTe - As_2Se_3$, $PbTe - Ag_4SSe$ и $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$.

3.1. С оглед на приложимостта на получените нови материали, особено перспективни са междинното съединение $Ag_4SSe.2PbTe$ и твърдите разтвори на негова основа, както и на основата на $PbTe$ и Ag_4SSe , от които се очакват интересни термоелектрични свойства след подходящо легиране, субституиране и други подходи, свойствени за полупроводниковото материалознание, както и на технологиите за тяхното получаване.

3.2. Проведените изследвания и получените резултати дават основание да се смята, че системата $As_2Se_3 - Ag_4Sse - PbTe$ е интересна и перспективна в няколко направления:

- наличието на тежки метали в структурата на XC , неминуемо би довело до подобряване на оптичните параметри, разкривайки редица възможности за приложения на тези стъкла в оптични вълноводи, газови сензори, дифракционни решетки, филтри, лещи за CO_2 -лазери и други;
- системата $As_2Se_3 - Ag_4Sse - PbTe$ предполага разработването на нови класове As - *съдържащи стъкла* – халкогенидни, оксихалкогенидни, халкохалидни и оксихалкохалидни стъкла с широк спектър на приложение.

V.5. Основни приноси на дисертационния труд

A) Научни приноси

1. С помощта на ДТА, РФА и измерване на плътността и микротвърдостта са изучени фазовите равновесия и са построени за първи път $ДС$ на бинарните халкогенидни системите $PbTe - As_2Se_3$ (*система I*) и $PbTe - Ag_4Sse$ (*система II*). Направена е адекватна интерпретация на регистрираните нонвариантни равновесия и фазовите взаимодействия, довели до образуването на междинни съединения, както и на редица фазови полета в системите *I* и *II* (*едно - и двуфазни*).

2. С помощта на използваните методи за анализ е доказано съществуването на *2 нови междинни съединения* $As_2Se_3.2PbTe$ (*в система I*) и $Ag_4Sse.2PbTe$ (*в система II*), получени в резултат на протичането, съответно на перитектична реакция при $350\text{ }^\circ C$ и на синтетична реакция при $630\text{ }^\circ C$. Междинното съединение $Ag_4Sse.2PbTe$ съществува в две полиморфни форми ($T_{\alpha \leftrightarrow \beta} = 390 \div 400\text{ }^\circ C$).

3. По метода на Ито са определени параметрите на елементарните клетки на новите съединения $As_2Se_3.2PbTe$, (*ромбична сингония*) и $Ag_4Sse.2PbTe$, (*моноклинна сингония*).

4. При анализа на фазовите полета в построените $ДС$ е установено съществуването на гранични твърди разтвори на основата на изходните компонентите As_2Se_3 , Ag_4Sse и $PbTe$, както и твърди разтвори на основата на междинните съединения $As_2Se_3.(2 - \delta)PbTe$, ($0,0 \leq \delta \leq 0,5$) и $Ag_4Sse.(2 + \Delta)PbTe$, ($0 \leq \Delta \leq 2$).

5. Синтезирани са за първи път нови халкогенидни стъкла от трикомпонентната халкогенидна система $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$.

6. Въз основата на проведените синтези, визуално-микроскопски анализ, РФА и АСМ са определени монофазните образци в стъкловидно състояние, въз основа на които е очертана за първи път ОС за $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$.

7. За първи път са изследвани основни свойства на новополучените халкогенидни стъкла (термични, физични и механични). Анализирани са концентрационните зависимости **свойство** ↔ **състав** в светлината на структурните промени, целенасочено управлявани чрез количествените съотношения на структурните единици, изграждащи халкогенидните стъкла.

8. Предложени са структурни схеми за обясняване на наблюдаваните особености в изследваните характеристики на новополучените ХС, които са в добра корелация както с техния състав, така и с контролирано предизвиканите структурни промени. Този анализ потвърждава реалното присъствие и значимостта на фрагмента „**структура** → **свойство**“ в класическата схема на съвременното материалознание : „**синтез** → **структура** → **свойство** → **приложение**“ и връзката ѝ с технологията на самия материал.

Б) Научно - приложни приноси

1. Проведен е обобщен анализ на получените експериментални резултати с оглед мотивиране на възможностите за практическото приложение на получените нови кристални и стъкловидни материали, съответно от системите $PbTe - As_2Se_3$, $PbTe - Ag_4SSe$ и $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$.

2. С оглед на приложимостта на получените нови материали, особено перспективни са междинното съединение $Ag_4SSe.2PbTe$ и твърдите разтвори на негова основа, както и на основата на изходните компоненти $PbTe$ и Ag_4SSe , от които се очакват интересни термоелектрични свойства.

3. Получените експериментални резултати, комплексният и задълбочен анализ на поведението и свойствата на отделните компоненти, изграждащи халкогенидната система $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$, както и особеностите на бинарните системи $PbTe - As_2Se_3$ и $PbTe - Ag_4SSe$ (страни на концентрационния триъгълник на Гибс), дават основание да се смята, че тази халкогенидна система е интересна и перспективна поне в **2 основни направления**:

- разработване на нови функционални електронни елементи с широк диапазон на приложение: оптични вълноводи, йонселективни и газови сензори, дифракционни решетки, филтри, оптични прозорци, датчици на ИЧ-лъчение, лещи за CO₂-лазери и др.;

- системата $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ предполага разработването на нови класове **As - съдържащи стъкла** - халкогенидни, оксихалкогенидни, халкохалидни и оксихалкохалидни стъкла, които ще интегрират в себе си качествата на конвенционалните оксидни, халидни и оксихалидни стъкла.

V.6. Научни статии, доклади и цитати по дисертацията

А) Научни статии и доклади и по дисертацията

[1]. Василев В., С. Първанов, И. Карадашка, **А. Амова**, Нови халкогенидни стъкла в системата $As_2Se_3 - Ag_2Te - CdTe$, VI^{та} Межд. научна конфер. „Унитех '06“, Габрово, 24-25.11. 2006, Сб. доклади, **Том III** (2006) 453-457.

[2]. Василев В., **А. Амова**, Л. Алжихмани, И. Михайлова, Фазови равновесия в системата $PbTe - As_2Se_3$, VIII^{ма} Межд. научна конфер. „УНИТЕХ '08“, Габрово (21-22.11.2008), Сб. Докл., **Том III** (2008) 459-463.

[3]. **Амова А.**, Т. Hristova-Vasileva, V. Vassilev, Phase equilibria in the $Ag_4SSe - PbTe$, Thermochemica Acta, **531** (2012) 42 - 45.

[4]. **Амова А.**, Т. Hristova-Vasileva, L. Aljihmani, I. Bineva, V. Vassilev, Region of glassformation and main physicochemical properties of glasses from the $As_2Se_3 - Ag_4SSe - PbTe$ system, J. Alloys Comp., **573** (2013) 32-36.

Б) Цитати по дисертацията

Статия: [3]. **Амова А.**, Т. Hristova-Vasileva, V. Vassilev, Phase equilibria in the $Ag_4SSe - PbTe$ system, Thermochemica Acta **531** (2012) 42 - 45

1. Цитирана в статия: G.A. Pal'Yanova, K.V. Chudenko, T.V. Zhuraykova, Thermodynamic properties of solid solutions in the system $Ag_2S - Ag_2Se$, Thermochemica Acta **575** (2014) 90 - 96.

V.7. Използвана литература

- [1] Лалов И., В. Дечева, Физика на кондензираната материя, Унив. изд., „Св. Кл. Охридски“, София, (2005).
- [2] Блейкмор Д., Физика на твърдото състояние, Изд. „Наука и изкуство“, София, (1983).
- [3] Апостолов А., Физика на кондензираната материя, Универс. изд. „Кл. Охридски“, София, (1991).
- [4] Будуров С., Т. Спасов, Увод в химията на твърдото тяло, Универс. изд., ЮЗУ „Н. Рилски“, Благоевград, (1997).
- [5] Тошев С., Съвременна физика на диелектриците, Д. Изд. „Наука и изкуство“, София, (1978).
- [6] Борисов М., К. Германова, К. Маринова, Увод във физиката на твърдото тяло, Втора част, Изд. „Наука и изкуство“, София, (1978).
- [7] Василев В., З. Бончева - Младенова, Химия и физикохимия на полупроводниците, Унив. изд. „Св. Кл. Охридски“, София (2009).
- [8] Вест А., Химия твърдого тела: Теория и приложения, ч.1, Изд. Мир, Москва (1988).
- [9] Фельц А., Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела, М., Мир (1986).
- [10] Новоселова А.В., Фазовые диаграммы, их построения и методы исследования, М., Изд. Московского университета (1987).
- [11] Бучков Д., М. Кънев, Материалознание, Изд. Техника, София (2002).
- [12] Vassilev V., L. Aljihmani, V. Parvanova, **85**, № 2 (2006) 309 - 314.
- [13] В. Василев, Л. Алжихмани, П. Петков, З.Иванова, Област на стъклообразуване, свойства и структура в халкогенидната система $As_2Se_3-GeSe_2-Ag_4SSe$, III^{та} Межд. на-учна конф. „Унитех '03“, Габрово, 21-22.11.'03, Сб. докл., Том II, стр. II 347-349.
- [14] Vassilev V.S., Z.G. Ivanova, L. Aljihmani, E. Cernockova, Z. Cernosek, *Materials Letters* 59 (2005) 85-87.

- [15] Бончева - Младенова З., В. Василев, М. Миткова, Рък. за лаб. упр. по „Химия“ и физикохимия на полупроводниковите материали, Изд. МНП, София (1986).
- [16] Ito T., X-ray studies on polymorphism, Maruzen Co. Ltd, Tokyo, (1950) 187-288.
- [17] Азаров Л., М.Бургер, Метод порошка в рентгенографии, Иностран. литература, Москва (1961).
- [18] Giessibl F., Advances in Atomic Force Microscopy, Reviews of Modern Physics, 75, 3 (2003) 949.
- [19] Василев В., А. Амова, Л. Алжихмани, И. Михайлова, Фазови равновесия в системата PbTe - As₂Se₃, VIII - ма Межд. научна конф. „УНИТЕХ '08“, Габрово (21-22.11.2008), Сб. Докл., Том III (2008) 459 - 463.
- [20] Weise S., V. Kramer, JTAC, 71, № 3 (2003) 1035.
- [21] Amova A., T. Hristova-Vasileva, V. Vassilev, Phase equilibria in the Ag₄SSe - PbTe system, Thermochemica Acta 531 (2012) 42-45.
- [22] Amova A., T. Hristova-Vasileva, L. Aljihmani, I. Vineva, V. Vassilev, Region of glassformation and main physicochemical properties of glasses from the As₂Se₃ - Ag₄SSe - PbTe system, J. Alloys Comp., 573 (2013), 32 - 36.
- [23] Василев В., С. Първанов, И. Карадашка, А. Амова, Нови халкогенидни стъкла в системата As₂Se₃ - Ag₂Te - CdTe, VI^{-та} Межд. научна конф. „Унитех 06“, Габрово, 24-25.11.'06, Сб. доклади, Том III, стр. III 453 - 457.
- [24] Бонштед - Куплетская Э., Определение удельного веса минералов, Изд. Наука, Москва (1951)

Благодарности

Издавам най-искрени и сърдечни благодарности на проф. дтн инж. Венцеслав Василев и проф. дфн Веселин Страшилов за моралната подкрепа, дискусиите и неоченимата и безкористна помощ, свързана с изготвянето на дисертационния труд.

Благодарна съм и на всичките си колеги от катедра „Физика“ към УАСГ, които ме подкрепяха в процеса на дисертационната работа и съдействаха за облекчаване на аудиторната ми натовареност.

Благодарна съм на семейството си, което изтърпя не малко незгоди и лишения по време на моите трудни моменти.

Посвещавам тази работа на майка си, която съпреживя с мен надеждите и отчаянията, възходите и паденията, но въпреки всичко не престана да вярва в моята победа, както и на баща си, който вече няма как да сподели успеха ми, но се надявам посвещението да може да достигне и до него.

И отново ще се върна към моите научни консултанти проф. дтн инж. Венцеслав Василев и проф. дфн Веселин Страшилов, за да изкажа своето възхищение и признателност, и да благодаря на Съдбата, че ме свърза с тези прекрасните хора, които повярваха в мен и като пътеводна светлина ме подкрепяха по пътя към моето духовно усъвършенстване, професионално израстване и бъдещо развитие.