

EIGENSCHAFTEN UND ZUSTANDSDIAGRAMME EINIGER SILBERCHALKOGENIDSYSTEME

Z. Bontschewa-Mladenowa und V. Vassilev

HOCHSCHULE FÜR CHEMISCHE TECHNOLOGIE, LEHRSTUHL FÜR CHEMIE UND TECHNOLOGIE DER HALBLEITERMATERIALIEN UND ELEKTRONENELEMENTE, SOFIA, BULGARIEN

(Eingegangen am 29. Dezember, 1983)

On the basis of a previous investigation on the phase diagrams of the silverchalcogenide systems $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Se}$, $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$ and $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{S}$ and the diagonal sections $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Se}$ and $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Te}$, the projections of liquidus surfaces and more characteristic isothermal sections of the $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{S}$ phase diagram were constructed. After interpretation of the types and situations of the separate phases in each of the systems studied, their electric and thermophysical properties were investigated in the temperature range from 77 K up to the temperatures of the phase transitions and the values of thermoelectric efficiency were calculated, Z, K^{-1} .

Es ist bekannt, daß die Chalkogenide der Elemente der ersten Nebengruppe des Periodensystems und insbesondere die Silberchalkogenide Verbindungen mit Halbleitereigenschaften sind, die als thermoelektrische Wandel [1], als thermoelektrische Schalter und Speicherelemente [2–7], als Ventile [8, 9] usw. Anwendung finden. Silbertellurid und Silberselelenid sind Halbleiter schmalen Zone und hoher Beweglichkeit der Stromträger [10]. Von theoretischem und praktischem Interesse sind nicht nur die binären Chalkogenide, sondern auch jene mit komplizierterer Zusammensetzung: Mischkristalle ausgehend von binären Chalkogeniden, Dreikomponentenverbindungen u. a. Schon 1950 stellte Joffe die These auf, daß durch Komplizierung der Zusammensetzung die thermoelektrische Effektivität der binären thermoelektrischen Materialien erhöht wird. Besonders interessant sind die Verbindungen, die bei einer "kationischen" oder "anionischen" Substituierung in entsprechenden Teilgitter gebildet werden.

In der Literatur liegt eine Vielzahl von Angaben über Silberchalkogenidsysteme mit "kationischer Substituierung" [11, 12] vor, während über die "anionischen" substituierten Systeme bis zu Beginn unserer Untersuchungen nur wenig Daten vorhanden waren [13, 14]. Wir haben eine Untersuchung der "anionischen" Substituierung der Silberchalkogenide und die genaue Bestimmung der Zustandsdiagramme der entsprechenden Gemische durchgeführt. Die Kenntnis dieser Zustandsdiagramme spielt bei der Synthese und der Interpretation der Eigenschaften der entsprechenden Phasen eine wichtige Rolle. So wurden für die untersuchten Probe die optimalen Darstellungsbedingungen festgelegt. Außerdem können daraus einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten im chemischen Verhalten abgeleitet und Vorhersagen der Eigenschaften auf Grund der Zusammensetzung getroffen werden.

Experimenteller Teil

Material

Folgende sechs Systeme wurden untersucht: die drei Systeme $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Se}$ und $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{S}$ entlang der Dreieckseiten $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{S}$ (Abb. 1) und die Diagonalschnitte $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Se}$ und $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Te}$ (Abb. 2a, b, c). Die Zustandsdiagramme wurden nach fünf, bei einigen Systemen nach sechs von einander unabhängigen Methoden bestimmt, und zwar: Differentialthermoanalyse (DTA), Röntgenographische Phasen- und mikrostrukturelle Analyse, Bestimmung der Mikrohärtigkeit und Dichte sowie Messung der Leitfähigkeit der Phasen. Dazu wurden die binären Ausgangsverbindungen durch direkte Eintemperatur-Synthese stöchiometrischer Gemenge von Silber und Chalkogen in evakuierten Quarzampullen (0.133 Pa Restdruck) synthetisiert. Die Gemenge wurden bis zu einer Temperatur von $1000-1100^\circ$ erhitzt und danach in Eiswasser abgeschreckt. Aus diesen synthetisierten polykristallinen Reguli von Ag_2Te , Ag_2Se und Ag_2S wurden auf gleiche Weise die für die Bestimmung der Zustandsdiagramme erforderlichen Proben dargestellt. Die Ausgangschalkogene Schwefel, Selen und Tellur besaßen Halbleiterreinheit und das Silber p. a. Qualität. Nach der Synthese wurden die Proben bei den Liquiduslinien und den Temperaturen der Phasenumwandlungen angepaßten Temperaturen getempert und zwar das System $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Se}$ 720 Stunden bei Temperaturen von $500\pm 10^\circ$ und $300\pm 10^\circ$, das System $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$ 40 Tage bei Temperaturen von $120\pm 5^\circ$ und $400\pm 10^\circ$, das System $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{S}$ 2 Monate bei Temperaturen von $200\pm 10^\circ$, $400\pm 10^\circ$ und $500\pm 10^\circ$, das System $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Te}$ einen Monat bei $220\pm 10^\circ$, das System $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{S}$ einen Monat bei einer Temperatur von $250\pm 10^\circ$ und $700\pm 10^\circ$ und das System $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Se}$ anderthalb Monate bei einer Temperatur von $250\pm 10^\circ$. Nach Erreichen eines Gleichgewichts bei den entsprechenden Temperungstemperaturen wurden die Proben in Eiswasser abgeschreckt und anschließend untersucht.

Methoden

Zur differentialthermischen Analyse wurde ein Derivatograph nach Paulik-Paulik-Erdey, zur Röntgenphasen-Analyse ein Diffraktometer von Typ TUR-M 61 mit einem Geigerzähler (CuK_α -Strahlung) verwendet. Die metallographischen Untersuchungen wurden mit dem Mikroskop MIM-7 durchgeführt. Die Mikrohärtigkeit wurde mit dem Mikrohärtemesser PTM-3 bestimmt, wobei eine Belastung von 10 und 20 g angewandt wurde. Die Leitfähigkeit der Proben wurde mittels einer Zwei-Sonden-Methode gemessen.

Es ist bekannt, daß DTA-Untersuchungen zwar eine genaue Bestimmung der Liquiduskurve ermöglichen, jedoch nur allgemeine Hinweise auf die Lage und den Verlauf der Phasengrenzen im festen Zustand geben, die durch Phasenumwandlungen zustande kommen. Die bei niedrigen Temperaturen beobachtbaren Effekte sind in der Regel schwach und können oft zu falschen Interpretationen führen (wenn diese

für sich allein in Betracht gezogen werden). Die Solidus-Kurven gewinnt man aus den Aufheizkurven, sie müssen jedoch stets auch durch andere zuverlässige Methoden bestätigt werden (röntgenographische Phasen- und Mikrostrukturanalyse u. a.). Alle Mono- und Bivarianten-Gleichgewichte im System wurden durch die oben beschriebenen Methoden bestätigt, wobei jede Kurve mit Hilfe von mindestens 5 verschiedene Methoden festgelegt wurde. Die Messungen der Leitfähigkeit (σ) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bot die Möglichkeit, den Verlauf der Löslichkeitskurve zu präzisieren. Aus den in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmten Wert für σ wurde der Kurvenverlauf der Solidus- und der Löslichkeitskurven und die Lage der Dreiphasen-Gleichgewichte. In beiden Darstellungen deuten Unstetigkeiten auf eine Phasenumwandlung hin, ansonsten besteht ein linearer Zusammenhang zwischen den Meßgrößen, z. B. $\ln \sigma \sim 1/T$. Darüber hinaus zeichnet sich jeder Bereich des Diagramms durch spezifische Verhältnisse in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit aus. Im System $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Se}$ zeichnen sich z. B. drei Gebiete ab:

im Gebiet A steigt die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur an. Dieses Gebiet entspricht der festen Lösung mit der Matrix $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$;

im Gebiet B wird keine bestimmte Korrelation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperatur gefunden. Es handelt sich um ein zweiphasiges Gebiet: Mischkristall mit der Matrix $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ + Mischkristall mit dem Hauptbestandteil $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$;

im Gebiet C nimmt die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ab (metallisches Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit). Dieses Gebiet entspricht einem Mischkristall auf der Grundlage von $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$.

Um die halbquantitative Form des komplizierten Dreikomponentensystems in den Grundzügen zu veranschaulichen, haben wir eine Projektion des Raumdiagramms der Liquidusflächen aufgestellt. Diese singularen Punkte wurden aus den entsprechenden, von uns untersuchten Zustandsdiagrammen des Dreikomponentensystems entnommen. Außerdem zeigen wir einige der wichtigsten isothermen Schnitte aus dieser dreidimensionalen Darstellung. Nach der Interpretation der Art und Lage einzelnen Phasen wurde für jedes der Systeme die elektrischen und wärmephysikalischen Eigenschaften bei Temperaturen von der des flüssigen Stickstoffs bis zu den Temperaturen des Phasenübergangs untersucht. Dies ermöglichte die Berechnung von (Z) nach der bekannten Abhängigkeit $Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$, wo α die Spannung der thermoelektrischen Kraft, σ die Leitfähigkeit und λ den Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit des Materials bedeuten.

Resultate

In Abb. 1 und 2a, b, c sind die sechs von uns durch Substituierung im anionischen Teilgitter untersuchten Silberchalkogenidsysteme angegeben. Einige der Systeme wurden in Vorträgen zusammengefaßt und veröffentlicht [15–17], andere deren Veröffentlichung noch bevorsteht, wurden erst kürzlich untersucht. Im allgemeinen kann über diese Systeme folgendes gesagt werden: alle haben Liquidus- und Soliduskurven

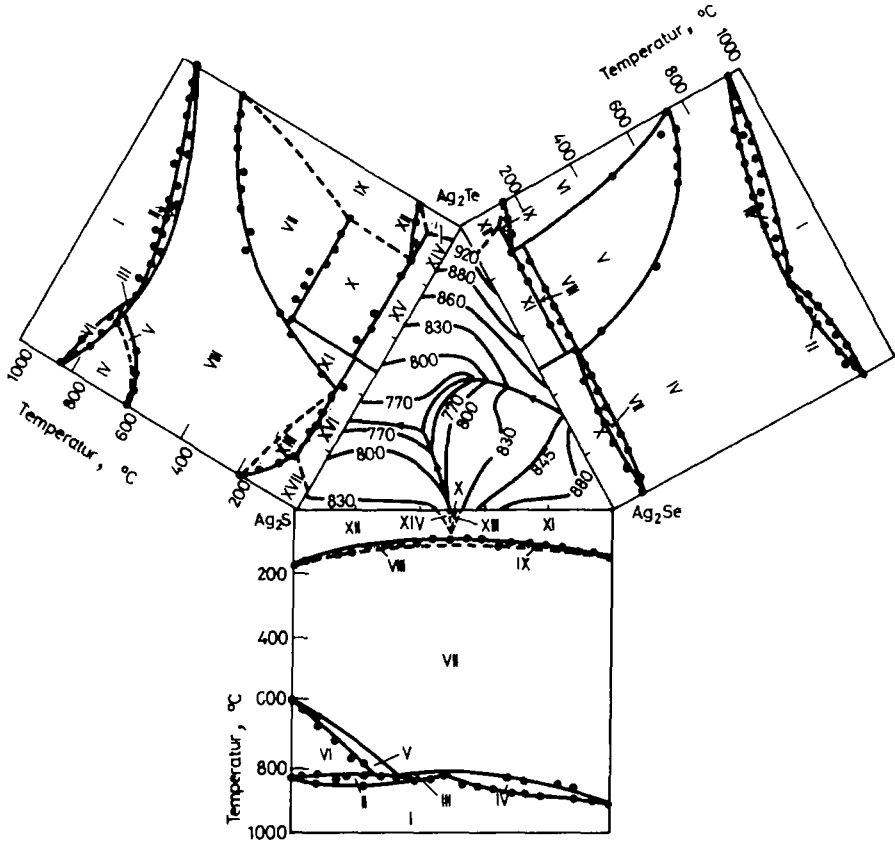


Abb. 1 Die Projektion der Liquiduslinien in dem System $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{S}$

einer für isomorphe Hochtemperaturkristalle typischen Art mit einem Minimum im nonvarianten Punkt, wobei die drei Systeme $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$; $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$ und $\text{Ag}_2\text{Se}_{0,5}\text{Te}_{0,5}-\text{Ag}_2\text{S}$ peritektischen Typs sind. Das Vorhandensein eines heterogenen aus der Hochtemperaturphase $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ und den entsprechenden Mischkristallen bestehenden Gebietes (V), ist in Übereinstimmung mit dem Umstand, daß das Hochtemperatur- $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ kubisch flächenzentriert ist, während die Hochtemperaturmodifikationen $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ und $\gamma\text{-Ag}_2\text{Te}$ kubisch innenzentriert sind [18, 19]. Zwischen $\gamma\text{-Ag}_2\text{S}$ einerseits und $\beta\text{-Ag}_2\text{Se}$ und $\gamma\text{-Ag}_2\text{Te}$ andererseits ist deshalb keine Mischkristallbildung möglich. Die Polymorphie in den drei binären Silberchalkogeniden und in den Zwischenphasen ist Ursache für komplizierte Phasenumwandlungen. Im System $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Se}$ unterliegen die Mischkristalle einem eutektoidischen Zerfall auf der Seite des Ag_2Te und einem peritektoidischen auf der des Ag_2Se , im System $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$ dagegen zwei eutektoidischen Zerfällen auf der Seite des Ag_2S und Ag_2Te und einem peritektoidischen bei 50 mol% Ag_2Te . Ähnlichen Charakters sind die drei Zu-

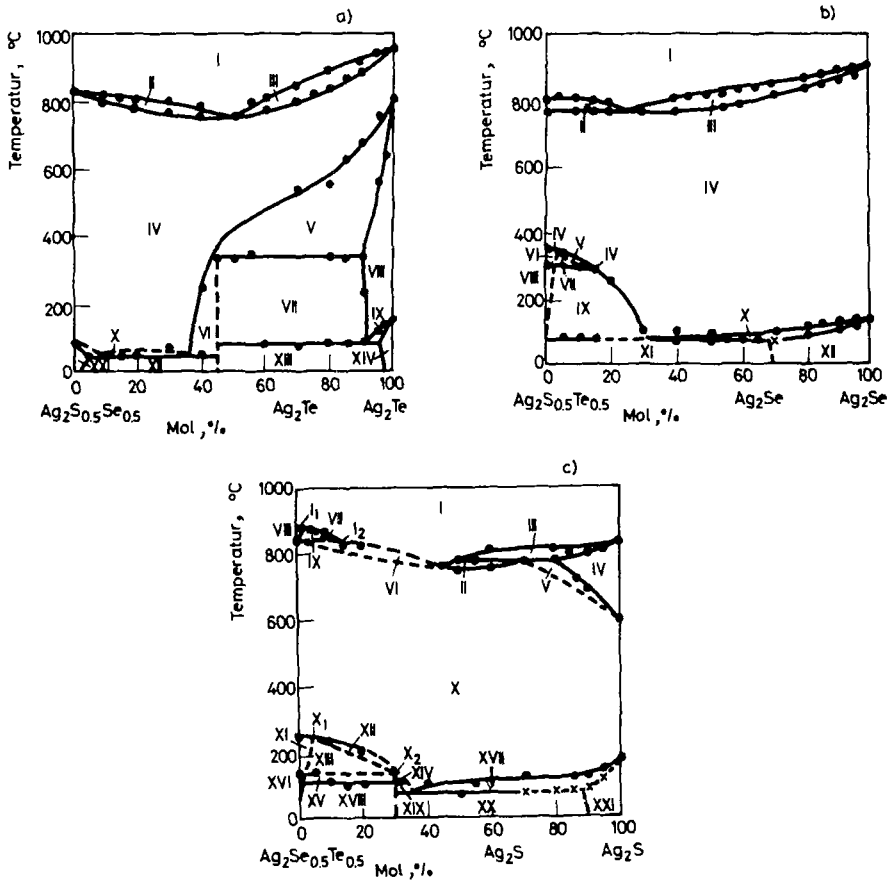


Abb. 2 Zustandsdiagramme der Systeme a) $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Te}$; b) $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Se}$; c) $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{S}$

standsdiagramme entlang den Diagonalschnitten des dreikomponenten Diagramms. Infolge der peritektoidischen Wechselwirkung werden neue Phasen mit äquimolarer Zusammensetzung gebildet, bei denen wir röntgenographisch nur jene mit der Zusammensetzung Ag_4SSe identifizieren konnten, die mit dem Mineral Äquilarit identisch ist [20]. Die anderen Phasen sind sogar nach einer 1920-stündigen Temperung im wesentlichen noch röntgenamorph. Die Verbindung Ag_4SSe zersetzt sich in festem Zustand bei $94 \pm 2^\circ$. Es ist zu vermerken, daß von uns schon 1980 Versuche angestellt wurden, das Zustandsdiagramm des Systems $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Te}$ zu untersuchen [21]. Bei der Aufstellung dreidimensionalen Darstellung der Phasendiagramme und der isothermen Schnitte haben wir festgestellt, daß das Zustandsdiagramm entlang des Diagonalschnittes $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Te}$ noch einmal überprüft werden mußte. Das in Abb. 2a gezeigte Diagramm entstand deshalb aus Untersuchungen an Proben, die 3 Monate getempert wurden [22]. Bei den ersten Untersuchungen haben wir wahrscheinlich mit Proben gearbeitet, da einige der Effekte im Untersolidusbereich keine

Bestätigung fanden. Das in Abb. 2a, dargestellte Zustandsdiagramm des System $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Te}$ stimmt nunmehr vollkommen mit den anderen Systemen überein, was den richtigen Aufbau des Raummodells, dargestellt durch die Projektion der Liquiduslinien und den entsprechenden isothermen Schnitten, ermöglicht. In Abb. 1 ist die Senke zwischen den Liquidusflächen dargestellt, wobei der Temperaturabfall entlang den Bivarianten-Gleichgewichten im dreikomponenten Diagramm mit einem Pfeil angegeben wird. In den Bereichen der Dreivarianten-Gleichgewichte (auf der Abbildung als Flächen sichtbar) sind die entsprechenden Phasen mit Symbolen gekennzeichnet (Abb. 3a, b, c, d, e, f), die folgende Bedeutung haben: $\delta = \alpha\text{-Ag}_2\text{S}$; $\eta = \beta\text{-Ag}_2\text{S}$; $\theta = \gamma\text{-Ag}_2\text{S}$; $\kappa = \alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$; $\lambda = \beta\text{-Ag}_2\text{Se}$; $\mu = \alpha\text{-Ag}_2\text{Te}$; $\rho = \beta\text{-Ag}_2\text{Te}$; $\sigma = \gamma\text{-Ag}_2\text{Te}$; $\tau = \text{Ag}_4\text{SSe}$; $\epsilon =$ inkongruente Phase; $\omega =$ Bereich des Mischkristalls $\beta\text{-Ag}_2\text{S} + \beta\text{-Ag}_2\text{Se} + \gamma\text{-Ag}_2\text{Te}$; $\nu =$ Bereich des Mischkristalls $\alpha\text{-Ag}_2\text{S} + \alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$. Im monovarianten Punkt stehen eine flüssige und drei feste Phase miteinander im Gleichgewicht. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dies ein Gleichgewicht mit vier Phasen und drei Freiheitsgraden der Klasse I der Art $L + A_s = B_s + C_s$, wo die drei festen Phasen mit A, B und C und die Flüssigkeit mit L bezeichnet sind.

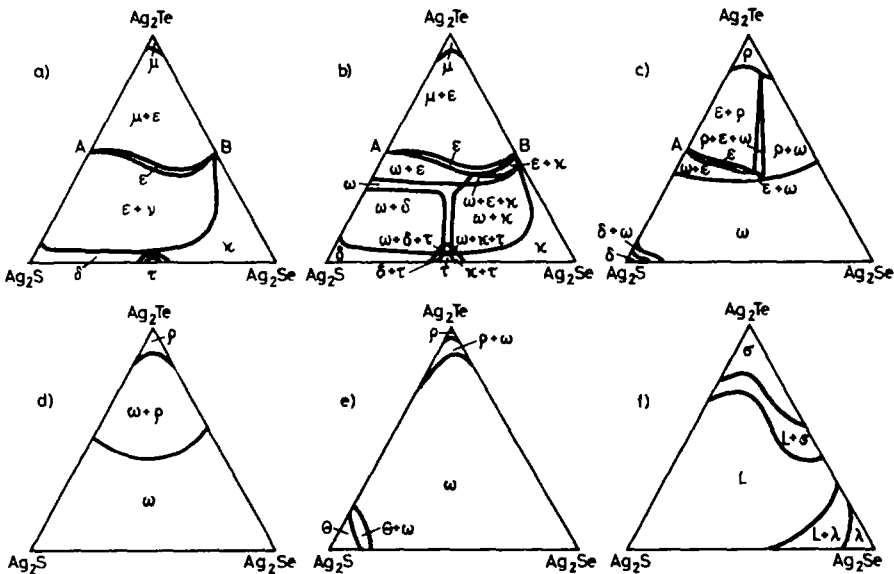


Abb. 3 Isothermische Schnitte in dem System $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{S}$ bei der Temperatur a) 20° ; b) 80° ; c) 150° ; d) 400° ; e) 700° ; f) 850°

Die thermoelektrischen Eigenschaften der binären Silberchalkogenide wurden eingehend untersucht. Klassisch sind in dieser Hinsicht die Arbeiten von Taylor und Wood aus dem Jahre 1961 [23, 24] und die von Jonod aus dem Jahre 1959 [25]. Über die elektrischen Eigenschaften der isovalent substituierten Chalkogenide gibt es sehr wenig Informationen. Vor der Durchführung unserer Untersuchungen waren

nur die 1959 bzw. 1960 erschienenen Arbeiten von Miyatani über die infrarote Absorption im $\alpha\text{-Ag}_2\text{Te}_x\text{S}_{1-x}$ [26] und über die elektrischen Eigenschaften von pseudo-binären Systemen der Art $\text{Ag}_2\text{B}^{\text{VI}}$ mit B^{VI} als Chalkogenid [13] sowie die 1972 publizierte Untersuchungen von Takahashi [14] über die Ionenleitfähigkeit einigen Proben im System $\text{Ag}_2\text{Te}\text{--}\text{Ag}_2\text{S}$, bekannt. Diese Untersuchungen beruhten auf der Messung der Eigenschaften einiger Proben mit einer beliebigen Zusammensetzung, wobei die Art der Phasen ungeklärt blieb. Es ist nicht einmal bekannt, ob diese Proben nicht aus heterogenen Bereichen stammten. An die Auswahl der Proben wurde ganz empirisch herangegangen. Später erschien die Arbeit von Gorbatshev [27], der auf der Grundlage unserer Untersuchungen über das Zustandsdiagramm des Systems $\text{Ag}_2\text{Te}\text{--}\text{Ag}_2\text{S}$ Untersuchungen der kinetischen Eigenschaften der Mischkristalle in diesem System vornahm. Wegen der ungenügenden Literaturangaben kann man sagen, daß wir die Pioniere auf dem Gebiet der thermoelektrischen Eigenschaften "anionisch" substituierter Silberchalkogenide sind [28–44]. Die Materialien sind für thermokühlende Elemente bei niedrigen Temperaturen geeignet. Bei allen Proben der untersuchten Systeme handelt es sich um solche des n -Typ.

Auf dem Gebiet der Mischkristalle verlaufen die Werte von Z bei allen Systemen durch ein Minimum, ausgenommen die Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06}$, wo $Z = 1.05 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Einen höheren Wert von Z zeigt die Phase Ag_4SSe , wo $Z = 0.6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Schlußfolgerungen

Auf Grund der Zustandsdiagramme der Silberchalkogenidsysteme $\text{Ag}_2\text{Te}\text{--}\text{Ag}_2\text{Se}$, $\text{Ag}_2\text{Te}\text{--}\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{Se}\text{--}\text{Ag}_2\text{S}$ und der Diagonalquerschnitte $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{--}\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}\text{--}\text{Ag}_2\text{Se}$ und $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{--}\text{Ag}_2\text{Te}$ wurden eine Projektion des Raumdiagramms der Liquidusflächen und einige der wichtigsten isothermen Schnitte des dreidimensionalen Systems $\text{Ag}_2\text{Te}\text{--}\text{Ag}_2\text{Se}\text{--}\text{Ag}_2\text{S}$ aufgestellt. Es wurde bewiesen, daß im monovarianten Punkt eine flüssige und drei feste Phase miteinander im Gleichgewicht stehen. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dies ein Gleichgewicht mit vier Phasen und drei Freiheitsgraden der Klasse I der Art $L + A_s = B_s + C_s$, wo die drei festen Phasen mit A, B und C und die Flüssigkeit mit L bezeichnet sind.

Literatur

- 1 A. I. Burstein, Phys. osnovi ras. poluprov. termoel. ustrojstv, (Physical Principles for Calculation of Semiconductive Thermoelectric Devices), Fizmatizdat, Moscow, 1962 (russisch).
- 2 R. G. Cope und H. J. Goldsmid, Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965) 1501.
- 3 A. Prichodko und A. Tschesnys, Lithuanian Physical Collection, 17 (5) (1977) 627 (russisch).
- 4 A. Aleksiejunas und A. Cesnys, Phys. Stat. Sol., (a) 19 (1973) K169.
- 5 Z. Ogorelek, Fizika, 8 (1976) 53.
- 6 T. Takahashi und O. Yamamoto, J. Electrochem. Soc., 118 (7) (1971) 1051.
- 7 J.-C. Bernede, Phys. Stat. Sol., (a) 57 (1980) K101.
- 8 G. Kljutschnikov, Zh. Tehn. Fiz., 26 (11) (1956) 2603 (russisch).
- 9 V. V. Galavanov und L. B. Zlatkin, Prib. Tehn. Eksper., 6 (1965) 159 (russisch).
- 10 N. H. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Porezkaia, E. V. Skudnova und S. N. Tschijevskaja, Poluprovodnikovie Chalkogenidi i splavi na ich osnove (Semiconductive Chalcogenides and their alloys), Izd. "Nauka", Moscow, 1975 (russisch).
- 11 A. Mendeleevitsch, A. Krestovnikov und V. Glasov, Termoel. svojstva poluprovodnikov (Thermoelectric Properties of Semiconductors, Ed. by USSR Academy of Sciences, 1963, p. 116 (russisch).
- 12 V. V. Gorbatshev, Poluprovodnikovie soedinenija Ag_2-BVI , (Ag_2-BVI Semiconductive Compounds), Izd. Metallurgiya, Moscow, 1980 (russisch).
- 13 Sh. Miyatani, J. Phys. Soc. Japan, 15 (9) (1960) 1586.
- 14 T. Takahashi, E. Nomura und O. Yamamoto, Denki Kagaku, 40 (8) (1972) 595.
- 15 Z. Bontschewa-Mladenowa und O. Pavlov, Monatsh. Chem., 108 (1977) 299.
- 16 N. Aramov, O. Odin und Z. Bontschewa-Mladenowa, Thermochim. Acta, 20 (1977) 107.
- 17 Z. Bontschewa-Mladenowa und K. Zanewa, Z. Anorg. Allg. Chem., 437 (1977) 253.
- 18 A. J. Frueh, Jr. Amer. Mineral., 46 (1961) 654.
- 19 P. Rahlfs, Z. Phys. Chem., B 31 (1935) 157.
- 20 W. Petruk, D. R. Owens, J. M. Stewart und E. J. Murray, Canad. Mineral., 12 (6) (1974) 365; ASTM 6-0550.
- 21 Z. Bontschewa-Mladenowa und V. Vassilev, Proceeding of the 6th ICTA, Juli, 1980, Bayreuth, pp. 99.
- 22 Z. Bontschewa-Mladenowa und V. Vassilev, Godischnik VHTI 1983 (unter Druck) Wissenschaftliche Konferenz bez. der 30-jährigen Gründung des Inst. (bulgarisch).
- 23 P. F. Taylor und C. Wood, Advanced Energy Conversion, 1 (1) (1961), 141-145.
- 24 P. F. Taylor und C. Wood, J. Appl. Phys., 32 (1) (1961) 1.
- 25 P. Junod, Helv. Phys. Acta, 32 (6-7) (1959) 567.
- 26 Sh. Miyatani, J. Phys. Soc. Japan, 14 (1959) 1634.
- 27 V. V. Gorbatshev, Isv. AN SSSR, ser. Neorgan. Material, 13 (9) (1977) 1578 (russisch).
- 28 O. Pavlov und Z. Bontschewa-Mladenowa, Phys. Stat. Sol., (a) 47 (1978) K59.
- 29 O. Pavlov und Z. Bontschewa-Mladenowa, Godischnik BHTI, Sofia, 23 (1) (1977) 301 (bulgarisch).
- 30 Z. Bontschewa-Mladenowa und V. Vassilev, Godischnik VHTI, Sofia, 25 (1) (1978) 80 (bulgarisch).
- 31 Z. Bontschewa-Mladenowa, P. Schanowa, L. Lalov und S. Stojanov, Godischnik BHTI, Sofia, 24 (2) (1978) 91 (bulgarisch).
- 32 V. Vassilev und Z. Bontschewa-Mladenowa, Godischnik BHTI, Sofia, 24 (4) (1978) 227 (bulgarisch).
- 33 K. Tschanewa und Z. Bontschewa-Mladenowa, Godischnik BHTI, Sofia, 24 (4) (1978) 235 (bulgarisch).
- 34 V. Vassilev und Z. Bontschewa-Mladenowa, Godischnik BHTI, Sofia, 24 (4) (1978) 243 (bulgarisch).

- 35 O. Pavlov und Z. Bontschewa-Mladenowa, Godischnik BHTI, Sofia, 24 (3) (1980) 111 (bulgarisch).
- 36 V. Vassilëv und Z. Bontschewa-Mladenowa, Wissenschaftliche Konferenz gewidmet 1300 Jahr der Gründung Bulgariens, Band IV, 1981, pp. 11–14.
- 37 V. Vassilev, Z. Bontschewa-Mladenowa und B. S. Vassilina, J. Phys. Chim., 56 (5) (1982) 1302 (russisch).
- 38–44 Z. Bontschewa-Mladenowa und Mitarb. Jahrbuch des Chem.-techn. Inst. (Godischnik BHTI, Sofia) (bulgarisch) (unter Druck).

Zusammenfassung — Auf Grund einer von uns durchgeführten Untersuchung über die Zustandsdiagramme der Silberchalkogenidsysteme $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Se}$, $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{S}$ und über die Diagonalquerschnitte $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Se}$, $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Te}$ wurden ein Projektion des Raumdiagramms der Liquidusflächen und einige der wichtigsten isothermen Schnitte des dreidimensionalen Systems $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{S}$ aufgestellt. Nach der Interpretation der Art und Lage der einzelnen Phasen wurden für jedes der Systeme die elektrischen und wärmephysikalischen Eigenschaften bei Temperaturen von der des flüssigen Stickstoffes bis zu den Temperaturen des Phasenübergangs untersucht und der thermoelektrische Wirkungsgrad (Z , K^{-1}) berechnet.

Резюме — На основании ранее проведенного одним из авторов исследования фазовых диаграмм смешанных халькогенидов серебра $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Se}$, $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{S}$ и диагональных разрезов для систем $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Te}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Se}$, $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}-\text{Ag}_2\text{Te}$, были построены проекции поверхностей ликвидуса и наиболее характерные изотермические разрезы пространственной диаграммы для системы $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{S}$. Для каждой из изученных систем дана интерпретация типа и положения отдельных фаз. Электрические и термофизические свойства систем исследованы в области температур от 77 К до температур фазовых переходов. Вычислены значения термоэлектрического выхода.