

Untersuchung des Systems Silbertellurid—Silbersulfid

Von

Zorka Bontschewa-Mladenowa und Ognjan Pawlow

Lehrstuhl für Chemie und Technologie der
Halbleitermaterialien und Elektronenelemente,
Hochschule für chemische Technologie, Sofia, Bulgarien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 16. April 1976)

Investigation of the System Silver Telluride—Silver Sulphide

The system $\text{Ag}_2\text{Te—Ag}_2\text{S}$ has been investigated by differentialthermal, X-ray phase and micro-structural analysis within the concentration range from 0 to 100 mole% silver telluride. Equilibrium samples obtained by tempering for 1000 hours at 120 °C were used. The system $\text{Ag}_2\text{Te—Ag}_2\text{S}$ represents a solid solution with a minimum, with complicated solid phase interactions at temperatures under the solidus line.

In den letzten Jahren wurden die Verbindungen vom Typ $A_2\text{IBVI}$ wegen ihrer für die Praxis günstigen photoelektrischen (Ag_2S) und thermoelektrischen (Ag_2Te) Eigenschaften eingehend untersucht.

Parallel zu dem Studium der bereits bekannten Verbindungen einer gegebenen Klasse ist es von Interesse, weitere Halbleitermaterialien mit komplizierterer Zusammensetzung kennenzulernen, da in ihnen neue Eigenschaften zum Vorschein kommen können^{1, 2}. Für ihre Herstellung muß man das Zustandsdiagramm der entsprechenden Systeme kennen.

Das Studium des Systems $\text{Ag}_2\text{Te—Ag}_2\text{S}$ (*Sh. Miyatani*³ und *K. Lida*⁴) zeigt, daß in dem Gebiet von 20 bis 80 Mol% Ag_2S bei Zimmertemperatur eine feste Lösung der Hochtemperatur-Modifikationen der Ausgangsverbindungen existiert, während das Zustandsdiagramm, das von *Takahashi*⁵ angegeben wird, Hinweise auf das Vorhandensein einer neuen Phase mit einem Gehalt 50 Mol% Ag_2S enthält. Offensichtlich besteht weder eine einheitliche Meinung hinsichtlich der Art des Zustandsdiagramms noch auch darüber, ob eine chemische Verbindung besteht, oder ob eine feste Lösung der beiden Komponenten — Silbertellurid und Silbersulfid — im äquimolaren Verhältnis 1 : 1 vorliegt.

Eine ähnliche Untersuchung wurde auch von uns vorgenommen, jedoch nur im Hochtemperatur-Gebiet.

Experimenteller Teil

Proben des Systems $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$ in dem Gebiet 0 bis 100 Mol% Ag_2S wurden durch direkte Eintemperatur-Synthese aus von uns synthetisiertem Silbertellurid und Silbersulfid in evakuierten Quarzampullen (Restdruck 10^{-3} mm Quecksilbersäule) bei 1000°C unter Vibrationsrühren herge-

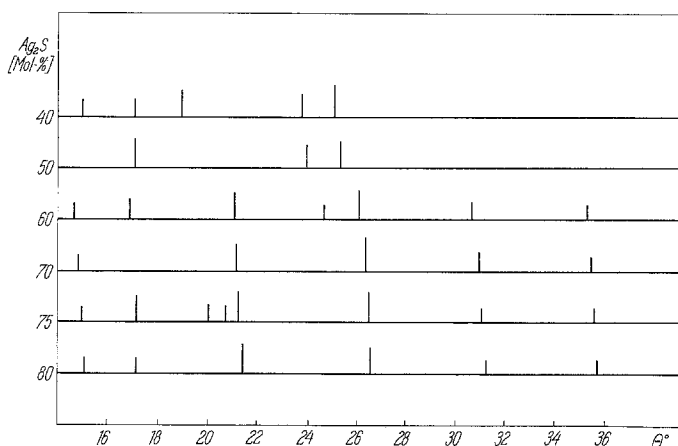


Abb. 1. Strich-Röntgenogramme der Ausgangsverbindungen und von Legierungen vom System $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$ mit einem Gehalt von 40 bis 80 Mol% Ag_2S

stellt. Nach 12stündiger Synthese wurden die Ampullen an der Luft abgeschreckt. Alle Proben wurden unter Vak. 40 Tage in einem Thermostat mit Silikonöl bei $120 \pm 5^\circ\text{C}$ angelassen.

Zur Untersuchung der auf diese Weise erhaltenen Proben wurden folgende Verfahren angewendet: Differential-thermoanalyse (*DTA*), Mikrostruktur- und Röntgen-Phasenanalyse, Bestimmung der Mikrohärtigkeit und der Dichte.

Die Differentialthermoanalyse wurde mit einem Derivatograph Paulin-Paulik-Erdey vorgenommen. Die Aufheizgeschwindigkeit war $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Das Gewicht der Proben lag um 2,5 g. Als Standard wurde geglühtes Al_2O_3 benutzt.

Bei den Ausgangsstoffen Silbertellurid und Silbersulfid wurden beim Erhitzen 4 bzw. 3 Thermoefekte beobachtet. Aus Tab. 1 und 2 ist ersichtlich, daß die Temp. der Phasenübergänge der Ausgangsverbindungen in guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben sind. Auf den Aufheizungskurven traten die Effekte der Liquidus-Linie nicht merklich auf, während sie auf den Abkühlungskurven mit der nötigen Genauigkeit registriert werden konnten.

Tabelle 1. Daten von der differential-thermischen Analyse der Legierungen vom System Ag_2Te — Ag_2S

Gehalt der Legierungen in Mol% Ag_2Te Ag_2S		t des Liquidus, °C	t des Solidus, °C	t der Umwandlung in festem Zustand, °C	Gehalt der Legierungen in Mol% Ag_2Te Ag_2S		t des Liquidus, °C	t des Solidus, °C	t der Umwandlung in festem Zustand, °C
100	0	960		150 250 790	45	55	775	760	290
95	5		935	130 768	40	60		755	50 130
90	10		920	100 750 80	35	65		765	65
85	15	900	895	300 720 78	30	70		750	60
80	20		868	295 665	25	75		760	60
75	25	865	850	300 640	20	80	775	760	60
70	30		850	300 620 85	15	85		782	70 648
65	35		815	330 550 75	10	90	815	790	95 618
60	40	810	795	330 535	5	95		817	140 600
55	45		790	90 320 40	0	100	835		182 590
50	50	800	780	280 300					

Die Röntgenphasen-Analyse der Proben wurde auf einem Diffraktionsmesser Typ TUR-M 61 mit einem Geiger-Zählrohr (Co-K_α -Strahlung) durchgeführt. Das Strich-Röntgenogramm der Ausgangsverbindungen und Legierungen des Systems Ag_2Te — Ag_2S mit einem Gehalt von 40 bis 80 Mol% Ag_2S ist in Abb. 1 dargestellt. Die erhaltenen Diffraktogramme für das Silbersulfid zeigen bei Zimmertemp. das Vorhandensein von zwei Phasen. Ein Teil der Linien stimmt mit den in der Lit.²¹ angegebenen Linien, indiziert mit einem monoklinen Gitter mit den Perioden: $a = 9,49 \text{ \AA}$, $b = 6,93 \text{ \AA}$, $c = 8,30 \text{ \AA}$, $\beta = 124^\circ 13'$ überein. Die Anwesenheit einer tetragonalen Phase mit Parametern $a = 6,90 \text{ \AA}$, $c = 4,77 \text{ \AA}$ ⁷ wurde durch das Vorhandensein der Linien $d_{120} = 3,079 \text{ \AA}$, $d_{201} = 2,843 \text{ \AA}$, $d_{002} = 2,379 \text{ \AA}$ bewiesen. Die Linien, die den Netzebenenabständen 2,580 und 2,079 \AA entsprechen, sind überlagerte Reflexe: 022 der Monoklin-

Tabelle 2. *Polymorphe Formen der Ausgangsverbindungen Silbertellurid und Silbersulfid*

Ver- bindung	Polymorphe Form	Temperatur des Bestehens und Temp. des polymorphen Übergangs	Strukturtyp und Parameter des Gitters	
Ag ₂ S	β-Ag ₂ S	unter 180 ⁷	monoklin	
		177 ⁸	$a = 9,531 \pm 0,008 \text{ \AA}$,	
		176—178 ⁹	$b = 6,925 \pm 0,008 \text{ \AA}$,	
		179 ¹⁰	$c = 8,278 \pm 0,008 \text{ \AA}$,	
		182*	$\beta = 123,85 \pm 0,10^\circ$ 11	
			$a = 9,49 \text{ \AA}$, $b = 6,93 \text{ \AA}$,	
			$c = 8,30 \text{ \AA}$, $\beta = 124^\circ$ 13, 21, *	
			$a = 4,23 \text{ \AA}$, $b = 6,91 \text{ \AA}$,	
			$c = 7,87 \text{ \AA}$, $\beta = 99,35^\circ$ 14	
			rhombisch	
		$a = 4,759 \text{ \AA}$, $b = 7,124 \text{ \AA}$,		
		$c = 6,883 \text{ \AA}$ 9, 15		
		tetragonal		
		$a = 6,90 \text{ \AA}$, $c = 4,77 \text{ \AA}$ 7, 21, *		
	α-Ag ₂ S (1)	unter 600 ¹¹	raumzentriert	
		588 ¹⁰	$a = 4,890 \pm 0,008 \text{ \AA}$	
		650 ¹²	bei 300 °C 11, 21, *	
		590*		
	α-Ag ₂ S (2)	unter der Schmelztemp.	flächenzentriert	
			$a = 6,34 \text{ \AA}$ 12	
			Antifluorittyp	
			$a = 6,269 \pm 0,020 \text{ \AA}$	
			bei 600 °C 11	
Ag ₂ Te	β-Ag ₂ Te	unter 157 ¹⁶	monoklin	
		152 ¹⁰	$a = 8,09 \text{ \AA}$, $b = 4,48 \text{ \AA}$,	
		150*	$c = 8,96 \text{ \AA}$, $\beta = 123,20^\circ$ 17, *	
		α'-Ag ₂ Te	unter 250 ¹⁸	tetragonal
				$a = 10,4 \text{ \AA}$, $c = 6,7 \text{ \AA}$ 18
		α-Ag ₂ Te (1)	unter 772 ¹⁰	flächenzentriert
			790*	$a = 6,572 \text{ \AA}$ 19, 20
	α-Ag ₂ Te (2)	unter der Schmelztemp.	raumzentriert	
			$a = 5,29 \text{ \AA}$ bei 825 °C 12	

* Vorliegende Arbeit.

phase und 121 der Tetragonalphase bzw. 023 der Monoklinphase und 031 der Tetragonalphase. Über das Vorliegen der Hochtemperaturphase (raumzentriert kubisch)^{11, 19, 21}, $a = 4,88 \text{ \AA}$, kann man nichts bestimmtes sagen, da die Reflexionen mit den Reflexen der tetragonalen Phase übereinstimmen. Das Vorhandensein von zwei Phasen der Proben bei Zimmer-

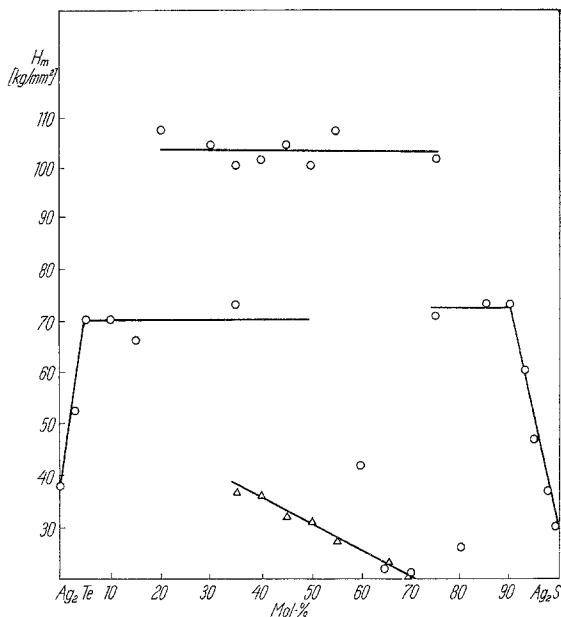


Abb. 2. Mikrohärtigkeit von Proben des Systems $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$. ○ ○ ○ Getempert im Laufe von 1000 Std. bei 120°C . △ △ △ Getempert bei Temp., die der Liquiduslinie entsprechen

temp. wird auch durch die elektronengraphische Untersuchung²¹ des Silbersulfids bewiesen. Die Verschiebung der Linien des Silbersulfids in Richtung auf kleinere Winkel wird bei Erhöhung der Konzentration des Silbertellurids bis zu 10 Mol% beobachtet, während sich die Linien des Silbertellurids nach den größeren Winkeln bei der Erhöhung der Konzentration des Silbersulfids bis zu 5 Mol% verschieben. Die so verschobenen Linien der Niedertemperatur-Modifikation bleiben bis zu 30 Mol% Ag_2S erhalten. In dem Gebiet von 40 bis 60 Mol% Ag_2S nimmt die Zahl der Linien ab, während von 60 bis 80 Mol% Ag_2S die Reflexionen der Hochtemperaturform des Silbersulfids, mit Erhöhung des Silbersulfidgehalts nach größeren Winkeln entsprechend verschoben, vorherrschen.

Die Mikrohärtigkeit und die Mikrostruktur wurden auf geschliffenen und mit Paste GOI (UdSSR) polierten Proben mit dem metallographischen Mikroskop MLM-Z und dem Mikrohärtemesser PMT-3 unter Belastung von 10 und 20 g für Proben von 60 bis einschl. 100 Mol% Ag_2S , die vorher angelassen wurden, gemessen; 20 g für 0 bis 15 und 50 g für Proben von

20 bis 55 Mol% Ag_2S . Die Mikrohärtigkeit der Proben, die durch Abschrecken von der Temp. der Liquidus-Linie erhalten wurden, wurde bei einer Belastung von 10 g gemessen. Die Daten von den beiden Probeserien wurden

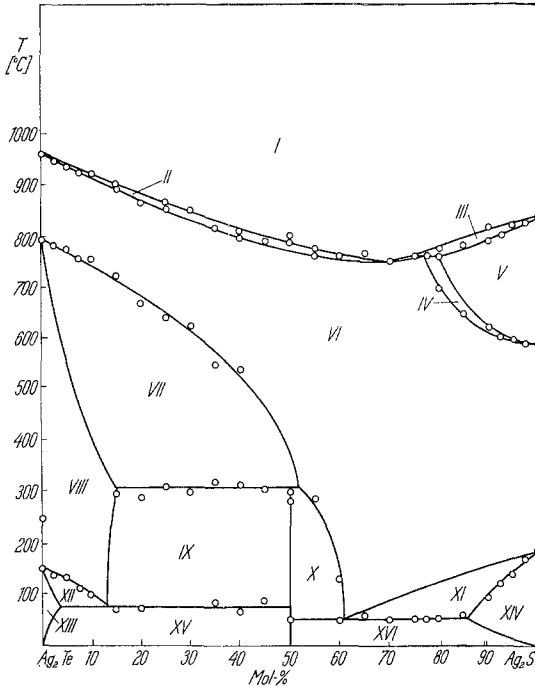


Abb. 3. T - X -vs. x -Phasendiagramm des Systems Ag_2Te — Ag_2S , aufgebaut durch die Untersuchung von Proben, die 1000 Stdn. bei 120°C getempert wurden. I: Flüssige Phase. II: Feste Lösung von α - Ag_2Te (2) + flüssige Phase. III: Feste Lösung von α - Ag_2S (2) + flüssige Phase. IV: Feste Lösung von α - Ag_2Te (2) + feste Lösung von α - Ag_2S (2). V: Feste Lösung von α - Ag_2S (2). VI: Feste Lösung von α - Ag_2Te (2). VII: Feste Lösung von α - Ag_2Te (2) + feste Lösung auf der Grundlage von α - Ag_2Te (1). VIII: Feste Lösung von α - Ag_2Te (1). IX: Feste Lösung von α - Ag_2Te (1) + Zwischenphase ($\text{Ag}_2\text{Te} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$). X: Feste Lösung von α - Ag_2S (1) + Zwischenphase ($\text{Ag}_2\text{Te} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$). XI: Feste Lösung von β - Ag_2S + feste Lösung von α - Ag_2Te (1). XII: Feste Lösung von β - Ag_2Te + feste Lösung von α - Ag_2S (1). XIII: Feste Lösung von β - Ag_2Te . XIV: Feste Lösung von β - Ag_2S . XV: Feste Lösung von β - Ag_2Te + Zwischenphase. XVI: Feste Lösung von β - Ag_2S + Zwischenphase

statistisch ausgewertet. Zu diesem Zweck wurden auf jedem Schliff des Systems je 100 Abdrücke mit einem Meßfuß von 0,15 mm eingetragen. Die Ergebnisse der Messung der Mikrohärtigkeiten sind in Abb. 2 dargestellt. Für jede Zusammensetzung wurden nachstehende Kennziffern der Verteilung der Mikrohärtigkeit berechnet²²: \bar{H}_m durchschnittlicher Wert, σ_{Hm}^2 Dis-

person, σ_{H_m} grundlegende quadratische Abweichung, V_{H_m} Koeffizient der Variation.

Die Zahlenwerte der statistischen Charakteristiken dieser Phase sind in Tab. 3 dargestellt. Es wird das Minimum des Variationskoeffizienten einer Probe gegeben, die dem Gehalt $\text{Ag}_2\text{Te}:\text{Ag}_2\text{S} = 1:1$ entspricht. Der absolute Wert der Mikrohärtigkeit des Silbertellurids ist mit den Literaturangaben in guter Übereinstimmung²³.

Tabelle 3. *Statistische Charakteristiken der empirischen Verteilung der Mikrohärtigkeit von Proben des Systems $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$, die bei $120 \pm 5^\circ\text{C}$ 1000 Stunden getempert wurden (Normalverteilung)*

Statistische Charakteristiken	Gehalt in Mol% Silbersulfid						
	0	20	30	40	50	55	100
\bar{H}_m , kg/mm ²	38	107	104	101	100	107	30
$\sigma_{h_m}^2$	2,96	18,84	10,37	9,12	6,05	10,30	2,66
σ_{h_m}	1,72	4,34	3,22	3,02	2,46	3,21	1,63
$\bar{H}_m \pm 2\sigma_{h_m}$, kg/mm ²	38 ± 3	107 ± 9	104 ± 6	101 ± 6	100 ± 5	107 ± 7	30 ± 3
V_{H_m} , %	4,5	4,1	3,1	2,9	2,5	3,1	5,5

Die Dichte der Proben wurde durch das hydrostatische Verfahren unter Anwendung einer Flüssigkeit mit höherer Dichte (CH_2J_2) bestimmt, was eine höhere Meßgenauigkeit, 0,005 g/cm³, gewährleistet.

Ergebnisse

In Abb. 3 ist das T - X - vs. x -Phasendiagramm von $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$ dargestellt, das ein polythermischer (und nicht quasibinäer) Schnitt des ternären Systems $\text{Ag}-\text{Te}-\text{S}$ ist, da in dem gesamten Konzentrationsgebiet außer den Ausgangsverbindungen Silbertellurid und Silbersulfid eine Phase $\text{Ag}_2\text{Te}:\text{Ag}_2\text{S} = 1:1$ existiert. Wie aus dem Diagramm zu sehen ist, besteht eine peritektische Reaktion bei 760 °C, zwei eutektoide Dissoziationen 80 und 60 °C mit eutektoiden Punkten um 10—15 Mol% Ag_2S und 60 Mol% Ag_2S sowie eine peritektische Reaktion bei $315 \pm 10^\circ$.

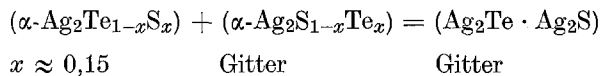
Die Liquidus- und Soliduskurven haben ein für die Bildung von Hochtemperatur-Mischkristallen typisches Aussehen (Gebiet II) mit einem Minimum im Invariantenpunkt bei 70 Mol% Ag_2S bei 750 °C. Rechts davon befindet sich das heterogene Gebiet III, feste Lösung der Grundlage von $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (2) und flüssige Phase.

Auf der Silbersulfidseite wird in dem Hochtemperaturgebiet mit der Erhöhung der Konzentration von Silbertellurid eine Erhöhung der Temperatur der Phasenumwandlung von dem raumzentrierten Gitter^{11, 19} [feste Lösung auf der Grundlage von $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (1)-Gebiet VI] in das Gitter mit Antifluorid-Typ¹¹ [feste Lösung $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (1)-Gebiet V],

beobachtet. Dieser Verlauf ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Modifikation α -Ag₂Te (2) mit α -Ag₂S (1) isomorph ist, nicht jedoch mit α -Ag₂S (2) (Tab. 2), und dieser Unterschied in den Strukturen läßt das Vorhandensein des Zweiphasengebiets IV vermuten. Das peritektische Dreiphasengleichgewicht (zwei feste und eine flüssige Phase) liegt in einem schmalen Konzentrationsintervall von 75 bis 80 Mol% Ag₂S bei 760 °C.

In dem Intervall von 60 bis 80 Mol% Ag₂S zeigen die Diffraktogramme der 1000 Stunden bei 120 ± 5 °C getemperten Proben das Vorhandensein einer festen Lösung α -Ag₂S (1) (Gebiet VI auf Abb. 3). In dem Gebiet der festen Lösung wird der Netzebenenabstand mit der Zunahme des Silbersulfidgehalts kleiner. Beim Ersatz der Telluratome gegen die kleinen Schwefelatome wird das Volumen der Elementarzelle selbstverständlich kleiner. Es sei erwähnt, daß die festen Lösungen in diesem Gebiet bei Zimmertemperatur unbeständig sind. Nach einer Zeitdauer von etwa sechs Monaten wurden infolge des eutektoiden Zerfalls der Probe von 60 Mol% Ag₂S bei 60°C Gebiete mit erhöhter Mikrohärtigkeit (Abb. 2) beobachtet, und auf den Diffraktogrammen erschienen neue Linien, die der festen Lösung der Tieftemperatur-Modifikation des Silbersulfids (Fig. 1) gehören.

α -Ag₂S (1) bildet eine feste Lösung (Gebiet VIII), die bei 315 ± 10 °C im Gleichgewicht mit α -Ag₂S (1) ist nach dem Schema:



Als Ergebnis obiger Reaktion wird die in der Lit.⁵ beschriebene neue Phase erhalten, mit dem Unterschied, daß bei uns die Temperatur der peritektoiden Reaktion um etwa 100 °C höher ist. Der peritektische Punkt liegt bei etwa 50 Mol% Silbersulfid.

Zwecks Bestätigung des obigen Schemas wurden in dem Konzentrationsintervall von 15 bis 50 Mol% Ag₂S eine Serie von Proben durch das Abschrecken an der Temperatur, die der Liquidus-Linie entspricht, bereitet. Die Analyse zeigte, daß bei einem solchen Verfahren die Bildung der Zwischenphase nicht vor sich geht. Auf den Thermogrammen dieser Proben verschwindet bei der peritektoiden Temperatur der endotherme Effekt (Abb. 4). Dabei ändert sich auch die Mikrohärtigkeit, die einen bedeutend niedrigeren Wert hat; ihr Verhalten bei der Änderung der Zusammensetzung ist typisch für das Vorhandensein einer festen Lösung in dem betrachteten Konzentrationsintervall (Abb. 2). Es kann angenommen werden, daß in der Lit.^{3, 4} dasselbe Verfahren benutzt wurde, da auch dort Hinweise über die Anwesenheit fester Lösungen zwischen α -Ag₂Te (2) und α -Ag₂S (1) gegeben werden. Zum Unterschied von den

letzteren zeigen die von uns erhaltenen Diffraktogramme von Proben, die 1000 Stunden bei $120 \pm 5^\circ\text{C}$ getempert wurden, neue Reflexe bei $\theta = 15^\circ 18', 19^\circ 15', 25^\circ 12'$ (Co- K_α -Strahlung). Ihre Intensität erreicht ein Maximum bei 50 Mol% Ag_2S . Die geringe Zahl der Reflexe erlaubte nicht die Bestimmung ihrer Struktur.

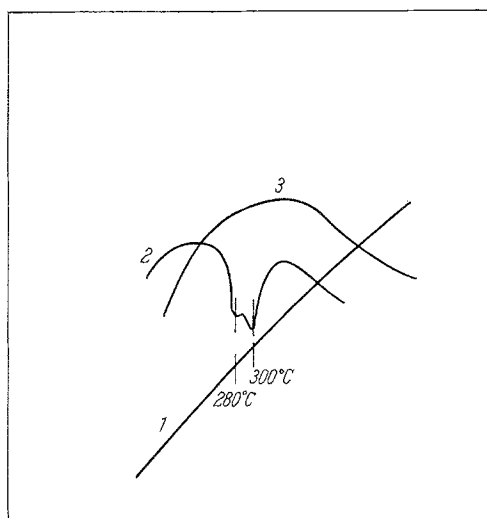


Abb. 4. Thermogramme der Legierung mit 50 Mol% Ag_2S , aufgenommen bei ein und derselben Aufheizgeschwindigkeit (Kurve 1). Kurve 2: Differentialaufnahme einer Legierung mit derselben Zusammensetzung, getempert 1000 Stdn. bei 120°C . Kurve 3: Differentialaufnahme derselben Legierung, jedoch getempert bei der Temp., die der Liquidus-Linie entspricht

Die Phasengrenzen in dem Gebiet IX sind auf Grund der Angaben von der Differential-Thermoanalyse bestimmt, und das Bestehen von zwei Phasen wurde auf Grund der Beobachtung beider Werte der Mikrohärtte, etwa 70 kg/mm^2 und 103 kg/mm^2 entsprechend, als auch auf Grund der Daten der Röntgenphasenanalyse, bestätigt.

Die Phasengrenze zwischen Gebiet X und VI wurde im wesentlichen auf Grund der Daten der Röntgenanalyse, der Mikrohärtte und der Dichte gezogen. Bei dem Übergang von 55 bis 60 Mol% Ag_2S wird einerseits eine scharfe Änderung der Mikrohärtte (von 107 kg/mm^2 auf 42 kg/mm^2) der Dichte (von $7,74\text{ g/cm}^3$ auf $7,40\text{ g/cm}^3$) beobachtet, andererseits sieht man in den Diffraktogrammen Linien der festen Lösung von $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ (1).

Die Phasengrenze zwischen VI und XI wurde aus der Röntgenphasenanalyse festgelegt.

In dem Konzentrationsintervall $0 < x < 5$ Mol% Ag_2S (Gebiet XIII) und $90 < x < 100$ Mol% Ag_2S (Gebiet XIV) ändert sich die Mikrohärtigkeit mit der Änderung der Zusammensetzung linear. Mit der Änderung der Zusammensetzung ändern sich auch die Diffraktionsreflexe. Daher wird die Bildung von beschränkten festen Lösungen auf Grund der Tieftemperatur-Modifikationen Silbertellurid und Silbersulfid angenommen. Diese Mischkristalle werden mit abnehmender Temperatur infolge der starken Deformation des Gitters thermodynamisch immer unbeständiger (großer Unterschied zwischen den Atomradien von Te und S).

Schlußfolgerungen

Es wurden das System $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{S}$ untersucht und festgestellt, daß der Schnitt polythermisch und nicht quasibinär ist. Die Struktur der beobachteten Zwischenphase wurde nicht ermittelt. Im System werden beschränkte feste Lösungen der Tieftemperatur-Modifikationen gebildet. Es wurde bewiesen, daß die isotypen Hochtemperatur- α -Formen feste Lösungen bilden, die in einem bestimmten Intervall bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur instabil sind.

Das von uns erhaltene Diagramm unterscheidet sich von dem Zustandsdiagramm, das von *Takahashi* et al. angegeben wurde. Deren Vermutung vom Bestehen einer festen Lösung bei 200 °C (bis zur Soliduskurve) zwischen α - Ag_2Te (2) und α - Ag_2S (2) ist nicht richtig. Wir erhalten ein neues Gebiet V mit einer Struktur, die sich von der Struktur vom Gebiet VI (Tab. 2) unterscheidet. Experimentell wurden die beiden Kurven, die mit punktierten Linien im rechten Teil von Abb. 2 in derselben Arbeit bezeichnet sind, nicht bestätigt.

Zum Schluß sei erwähnt, daß die Wechselwirkung zwischen dem Silbertellurid und dem Silbersulfid kompliziert verläuft und vom technologischen Herstellungsverfahren der Legierungen stark abhängig ist.

Literatur

- ¹ *A. F. Joffe*, Poluprovodnikowje termoelementi [russ.], S. 104. Moskva-Leningrad: Nauk. 1960.
- ² *J. Richard* und *J. Schwartz*, *J. Appl. Phys.* **38**, 2865 (1967).
- ³ *S. Mijatani*, *J. Phys. Soc. Japan.* **15**, 1586 (1960).
- ⁴ *K. Jida*, *K. Honma* und *H. Okazaki*, *Nippon Kinzoku Gakkaishi* **38**, 682 (1974).
- ⁵ *T. Takahashi*, *E. Nomura* und *D. Yamamoto*, *Denki Kagaku* **40**, 595 (1972).
- ⁶ *S. Karbanov*, *Z. Bontschewa-Mladenowa* und *O. Pawlow*, *C. r. Acad. bulg. Sci.* **25**, 917 (1972).
- ⁷ *A. Boettcher*, *G. Haase* und *H. Treudel*, *Z. angew. Physik* **7**, 478 (1955).
- ⁸ *M. Hebb*, *J. Chem. Physics* **20**, 185 (1952).
- ⁹ *F. Kracek*, *Trans. Amer. Geophys. Union* **27**, 364 (1946).

- ¹⁰ B. H. Tavernier, J. Verweken, P. Messien und M. Baiwier, Z. anorg. allg. Chem. **B 356**, 77 (1967).
- ¹¹ S. Djurbe, Acta Chem. Scand. **12**, 1426 (1958).
- ¹² A. J. Frueh, Amer. Mineralogist **46**, 654 (1961).
- ¹³ L. S. Ramsdel, Amer. Mineralogist **28**, 404 (1943).
- ¹⁴ J. Alfred und J. Frueh, Z. Kristallogr. **110**, 136 (1958).
- ¹⁵ S. K. Sharma, Nature [London] **206**, 187 (1965).
- ¹⁶ S. K. Sharma, Nature [London] **198**, 280 (1963).
- ¹⁷ A. J. Frueh, Z. Kristallogr. **112**, 44 (1959).
- ¹⁸ Y. Izumi und S. Miyatani, J. Phys. Soc. Japan. **35**, 312 (1973).
- ¹⁹ P. Ralphs, Z. physik. Chem. **31**, 157 (1936).
- ²⁰ G. Llabres und P. Messien, Bull. Soc. roy. Sci., Liège **37**, 329 (1968).
- ²¹ R. Shafizade, F. Aliev, I. Ivanova, M. Kaziner, I. Nuriev und R. Sultanov, Izv. Akad. Nauk UdSSR, Neorg. mat. **9**, 1094 (1973).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. Z. Bontschewa-Mladenowa
Lehrstuhl für Chemie und Technologie
der Halbleiternaterialien
und Elektronenelemente
Hochschule für chemische Technologie
Sofia-Darwenitza 57
Bulgarien