

Əlyazması hüququnda

BAGHERİ SARA MOHAMMAD

$A^I, B^{IV} \parallel X, X$ (A^I –Cu, Ag; B^{IV} –Ge, Sn; X^I, X –S, Se)

QARŞILIQLI SİSTEMLƏRİNİN BƏZİ QATILIQ

MÜSTƏVİLƏRİ VƏ KƏSİKLƏRİ ÜZRƏ

FİZİKİ–KİMYƏVİ TƏDQIQI

2303.01 - Qeyri-üzvi kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2014

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin "Ümumi və qeyri-üzvi kimya" kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

AMEA müxbir üzvü, professor

M.B.Babanlı

Rəsmi opponentlər:

Kimya elmləri doktoru, professor

İ.B.Bəxtiyarlı

Kimya elmləri doktoru, professor

S.M.Hacıyev

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası ("Ümumi və qeyri-üzvi kimya" kafedrası)

Dissertasiyanın müdafiəsi "___" _____ 2014-cü il tarixdə saat ___ AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda fəalliyət göstərən D 01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113.

Dissertasiya ilə AMEA akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat "___" _____ 2014-cü il tarixdə göndərilmişdir.

Dissertasiya Şurasının elmi katibi,
k.ü.f.d., b.e.i.

S.Ə.Əliyeva

İşin ümumi xarakteristikası

Aktuallıq. Müasir elm və texnikanın sürətli inkişafı müxtəlif fiziki və fiziki-kimyəvi xassələrə malik yeni qeyri-üzvi funksional materialların - enerji çevriciləri üçün fotovoltaiq və termoelektrik materiallarının, ifrat keçiricilərin, superion keçiricilərinin, topoloji izolyatorların və s. fasiləsiz axtarışını, sintezini və tədqiqini tələb edir.

Bu tədqiqatlar çoxkomponentli sistemlərin kimyasının və materialşünaslığının inkişafına yeni təkan verir, çünki həmin sistemlərin faza tarazlıqlarına, termodinamikasına, kristal quruluşuna və digər fiziki-kimyəvi xassələrinə aid məlumatlar, həm tarazlıq halında olan poli- və monokristallik fazaların, həm də nanostruktur hissəciklərin, nazik təbəqələrin, kompozitlərin və s. alınmasının elmi əsasını təşkil edir. Qeyd edilənlər müasir funksional materialşünaslığın inkişafı üçün çoxkomponentli qeyri-üzvi sistemlərin fiziki-kimyəvi analizi və termodinamikası sahəsində geniş fundamental tədqiqatlar aparılmasının aktuallığını göstərir.

Mis və gümüşün üçlü və daha mürəkkəb tərkibli xalkogenidləri müasir texnika və texnologiyanın ən mühüm funksional materiallardır. Bu fazaların bir çoxu yüksək fotoelektrik, akustooptik, termoelektrik göstəricilərinə malikdirlər, alternativ enerji qurğularında və müasir elektronikanın müxtəlif sahələrində istifadə olunur və ya istifadə üçün perspektivli sayılırlar. Onların bəziləri isə $\text{Cu}^+(\text{Ag}^+)$ kationlarına görə yüksək ion keçiriciliyinə malikdirlər və ion-selektiv elektrodlar, bərk elektrolitlər və s. kimi istifadə edilə bilərlər. Bu xalkogenid fazaları sırasında mis və gümüşün germanium və qalayla xalkogenidləri xüsusi yer tutur və dünyanın bir çox elmi mərkəzlərində intensiv tədqiq olunurlar.

Funksional xassəli birləşmələrin tətbiqi xassələrinin optimallaşdırılması yollarından biri onlar əsasında bərk məhlulların alınmasıdır, çünki bərk məhlullarda tərkibi dəyişməklə xassələri məqsədyönlü şəkildə dəyişmək – idarə etmək mümkündür. Bu baxımdan mis (gümüş) və germanium (qalay) xalkogenidlərindən təşkil olunmuş çoxkomponentli sistemlərin kompleks fiziki-kimyəvi tədqiqi mühüm elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Ədəbiyyat məlumatlarının analizi göstərir ki, son dövrlərdə tərkibində mis (gümüş) və Ge-yarımqrupu elementləri olan çoxkomponentli sistemlərin faza diaqramlarının bəzi fraqmentləri tədqiq olunmuş və bu sistemlərin bir çoxunda perspektivli fotoelektrik, termoelektrik, akustooptik xassələrə, həmçinin ion keçiriciliyinə malik olan yeni fazalar aşkar edilmişdir. Lakin $A^I, B^{IV} || X, X'$ ($A^I - \text{Cu, Ag}$; $B^{IV} - \text{Ge, Sn}$; $X, X' - \text{S, Se, Te}$) tipli qarşılıqlı sistemlər, demək olar ki, öyrənilməmişdir.

İşin məqsədi. $A^I, B^{IV} || \text{S, Se}$ qarşılıqlı sistemlərinin bəzi qatılıq müstəviləri

və kəsikləri üzrə faza tarazlıqlarına və termodinamik xasələrinə aid qarşılıqlı tənzimlənmiş nəticələr kompleksinin alınması, onlarda aşkar edilən yeni qeyri-stexiometrik fazaların sintezinin fiziki-kimyəvi əsaslarının işlənməsi.

Bu məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı **konkret məsələlər** qoyulmuş və həll edilmişdir:

- ✓ $A^I, B^{IV} || S, Se$ qarşılıqlı sistemlərinin $Cu_8GeS_6-Cu_8GeSe_6$, $Ag_8GeS_6-Ag_8GeSe_6$, $Ag_8SnS_6-Ag_8SnSe_6$, $Cu_2GeS_3-Cu_2GeSe_3$ və $Cu_2SnS_3-Cu_2SnSe_3$ kəsikləri üzrə fiziki-kimyəvi tədqiqi, onlarda yeni aralıq fazaların və bərk məhlul sahələrinin aşkar edilməsi;
- ✓ $2Cu_2S+GeSe_2 \leftrightarrow 2Cu_2Se+GeS_2$ və $3Cu_2S+Cu_2SnSe_3 \leftrightarrow 3Cu_2Se+Cu_2SnS_3$ qarşılıqlı sistemlərinin T-x-y diaqramlarının, onların müxtəlif politermik və izotermik kəsiklərinin qurulması;
- ✓ Aşkar edilən qeyri-stexiometrik fazaların müxtəlif tərkibli nümunələrinin fərdi şəkildə alınması, onların kristalloqrafik parametrlərinin təyini;
- ✓ $Cu^+(Ag^+)$ keçiricilikli bərk elektrolitli EHQ üsulu ilə qeyd edilən sistemlərin bərkfaza tarazlıqları diaqramlarının dəqiqləşdirilməsi və bərk məhlullarda misin (gümüşün) parsial termodinamik funksiyalarının təyini;
- ✓ EHQ üsulu ilə Ag_8GeSe_6 və Ag_8SnSe_6 birləşmələrinin polimorf çevrilmələrinin tədqiqi imkanlarının araşdırılması;

Elmi yenilik. Dissertasiya işində aşağıdakı yeni elmi nəticələr alınmışdır və müdafiəyə çıxarılır:

- ❖ $A^I, B^{IV} || S, Se$ dördkomponentli sistemlərinin eyni formullu birləşmələri arasında fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu sistemlərin $A_8^I B^{IV} S_6 - A_8^I B^{IV} Se_6$ tipli kvazibinar və kvazistabil kəsiklərində ilkin üçlü birləşmələrin yüksəktemperaturlu kubik modifikasiyaları arasında arasıkəsilməz, aşağıtemperaturlu modifikasiyaları arasında isə geniş bərk məhlul sahələri əmələ gəlir və bu, polimorf çevrilmə temperaturlarının azalması ilə müşayiət olunur. $Cu_2GeS_3-Cu_2GeSe_3$ və $Cu_2SnS_3-Cu_2SnSe_3$ politermik kəsikləri kvazibinardırlar, birinci Røzeboma görə I tipə, ikinci isə peritektik tipə aiddir;
- ❖ $2Cu_2S+GeSe_2 \leftrightarrow 2Cu_2Se+GeS_2$ və $3Cu_2S+Cu_2SnSe_3 \leftrightarrow 3Cu_2Se+ Cu_2SnS_3$ qarşılıqlı sistemlərinin faza diaqramlarının bir sıra politermik və izotermik kəsikləri, həmçinin likvidus səthlərinin proyeksiyaları qurulmuş, binar və üçlü birləşmələr əsasında geniş bərk məhlul sahələri aşkar edilmiş, onların ilkin kristallaşma və homogenlik sahələri təyin edilmişdir;
- ❖ alınmış qeyri-stexiometrik fazaların müxtəlif tərkibli nümunələri sintez və identifikasiya edilmiş, onların kristalloqrafik parametrləri təyin edilmişdir;
- ❖ Ag^+ kation keçiriciliyinə malik bərk elektrolitli EHQ üsulu ilə Ag_8GeSe_6 və Ag_8SnSe_6 birləşmələrinin polimorf çevrilmə termodinamik funksiyaları və hər iki modifikasiyalarının parsial və inteqral termodinamik funksiyaları

təyin edilmişdir;

- ❖ $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$, $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ və $\text{Ag}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ sistemlərində bərkfaza tarazlıqlarının EHQ üsulu ilə tədqiqi nəticəsində onlarda bərk məhlul sahələrinin sərhədləri və bərk məhlullarda misin (gümüşün) parsial termodinamik funksiyaları təyin edilmişdir. Bərk məhlullarda və faza sərhədlərində bu funksiyaların dəyişmə xarakterininin faza diaqramları ilə uyğunluğu müəyyən edilmişdir.

Praktiki əhəmiyyət. $\text{Cu}(\text{Ag})$, $\text{Ge}(\text{Sn})\|\text{S}$, Se qarşılıqlı sistemlərinin bəzi qatılıq müstəviləri və kəsikləri üzrə faza tarazlıqlarına və termodinamik xassələrinə aid dissertasiya işində alınmış yeni nəticələr kompleksi bu sistemlərdə aşkar edilən dəyişən tərkibli çoxkomponentli xalkogenid fazalarının istiqamətli sintezinin və monokristal halında alınması metodikalarının işlənməsi üçün istifadə edilə bilər.

Qurulmuş faza diaqramları, həmçinin üçlü birləşmələrin və onlar əsasında bərk məhlulların termodinamik, kristalloqrafik və digər xassələri maddələrin fundamental fiziki-kimyəvi göstəriciləri olub müvafiq elektron-informasiya banklarına və məlumat sorğu kitablarına salına bilər.

Aprobasiya. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: VI Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах", Воронеж, 2012; XII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, Lviv, Ukraine, 2013; XIX Международная конференция по Химической термодинамике в России (RCCT-2013), Москва, 2013; X Международное Курнаковское Совещание по физико-химическому анализу, Самара, 2013; II Всероссийская научная конференция «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы, Улан-Уде, 2014; Biokimyəvi nəzəriyyələrin aktual problemləri" II-ci Beynəlxalq konfransı, Gəncə, 2014.

Çap olunmuş əsərlər. Dissertasiyanın mövzusu üzrə 14 elmi əsər, o cümlədən resenziya olunan elmi jurnallarda 7 məqalə və elmi konfransların dərgilərində 2 məqalə və 5 məruzə tezisi çap olunmuşdur.

İşin həcmi və strukturu. Dissertasiya girişdən, dörd fəsildən, əsas nəticələrdən, 225 adda istifadə edilən elmi ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, 150 kompüter səhifəsindən ibarətdir. Bu ümumi həcmnin 100 səhifəsini işin əsas mətni, qalan hissəsini qrafiklər (47 şəkil) və cədvəllər (35 cədvəl) təşkil edir.

İşin əsas məzmunu

Girişdə dissertasiyanın mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, alınan nəticələrin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti göstərilmişdir.

Birinci fəsildə dissertasiyanın tədqiqat obyektləri olan $\text{A}^I, \text{B}^{IV} \|\text{S}, \text{Se}$

($A^I - Cu, Ag; B^{IV} - Ge, Sn$) sistemlərinin ilkin binar Ag^I-X , $B^{IV}-X$ və üçlü ($A^I - B^{IV}-X$, A^I-S-Ge , $B^{IV}-S-Ge$) sistemlərində faza tarazlıqlarına və aralıq fazaların kristalkimyəvi, termiki, termodinamik və s. xassələrinə aid ədəbiyyat məlumatları verilir. Həmin məlumatlar təcrübi tədqiqatların planlaşdırılmasında və onların nəticələrinin işlənməsində istifadə edilmişdir.

Burada həmçinin tərkibində mis (gümüş) və Ge-yarımqrupu elementləri olan çoxkomponentli xalkogenid sistemlərinin fiziki-kimyəvi tədqiqinin müasir vəziyyəti araşdırılmış və dissertasiyanın tədqiqat obyektlərinin seçilməsi əsaslandırılmışdır.

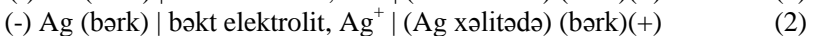
İkinci fəsil dissertasiya işində istifadə olunan sintez və fiziki-kimyəvi tədqiqat metodlarının qısa şərhinə həsr olunmuşdur.

Tədqiq edilən sistemlərin ilkin binar və üçlü birləşmələrinin sintezi üçün yüksək təmizlik dərəcəsinə malik elementar komponentlərdən (ikiqat rafinə edilmiş gümüş, M0 markalı elektrolitik mis, OЧГ markalı germanium, OBЧ-000 markalı qalay, OCЧ-15-3 markalı kükürd və OCЧ-17-3 markalı selen) istifadə edilmişdir.

Sintez yüksək müvafiq bəsit maddələrin stexiometrik nisbətdə götürülmüş qarışıqlarının kvarts ampulalarda vakuum şəraitində (10^{-2} Pa) əridilməsi ilə aparılmışdır. Birləşmələrin ərimə temperaturlarında kükürdün və selenin doymuş buxar təzyiqi yüksək olduğundan sintez maili sobada ikizonalı rejimdə aparılmışdır.

Xəlitələr əvvəlcədən sintez və identifikasiya edilmiş binar və üçlü birləşmələrin vakuum şəraitində birgə əridilməsilə sintez edilmişdir. Sintezdən sonra DTA üçün nəzərdə tutulan nümunələr solidusdan 30-50⁰ aşağı temperaturlarda 500-600s. müddətində termiki emaldan keçirilmiş və sobanı cəzəyan mənbəyindən ayırmaqla tədricən soyudulmuşdur. RFA, MSA və mikrobərklik ölçmələri üçün nümunələr faza diaqramlarının müvafiq izotermik kəsiklərinə uyğun temperaturlarda əlavə olaraq ~200s. saxlandıqdan sonra ampulaları soyuq suya atmaqla kəskin soyudulmuşdur. EHQ ölçmələrində sağ elektrodlar kimi istifadə edilən nümunələr isə əlavə olaraq 400K-də 200s. müddətində termiki emal edilmişlər.

Tədqiqatlar DTA ("Termoskan-2" pirometrik qurğusu və NETZSCH 404 F1Pegasus sistemi), RFA (Bruker D8 ADVANCE və D2 Phaser difraktometr-ləri, CuK_{α} -şüalanması), mikroquruluş analizi (JEOLJSM-7600F skanədicci elektron mikroskopu) üsulları ilə, həmçinin mikrobərkliyin (PMT-3 markalı cihaz) və



tipli qatılıq dövrlərinin elektrik hərəkət qüvvəsinin (EHQ) ölçülməsi ilə aparılmışdır.

EHQ ölçmələri B7-34A markalı rəqəmli voltmetrlə, kompensasiya üsulu ilə 290-430 K temperatur intervalında aparılmışdır. EHQ ölçmələrinin nəticələri ən kiçik kvadratlar üsulu ilə işlənmiş və

$$E = a + bT \pm t \left[\left(S_E^2 / n \right) + S_b^2 \cdot (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

(n-E və T qiymətləri cütlərinin sayı; S_E və S_b – müvafiq olaraq, ayrı-ayrı EHQ ölçmələrinin və b əmsalının dispersiyası; \bar{T} – orta temperatur, K; t – Student kriteriyasıdır. 95% etibarlılıq səviyəsində $n \geq 20$ olduqda $t \leq 2$) tipli xətti tənliklər şəklində verilmişdir. Nümunələrin ovuntu rentgenoqramları və EHQ ölçmələrinin nəticələri müvafiq olaraq "TopasV3.0 software" və "Microsoft Excel 2010" kompüter proqramları ilə işlənmişdir.

Üçüncü fəsildə $A^I, B^{IV} || X, X'$ (A^I – Cu, Ag; B^{IV} – Ge, Sn; X, X' – S, Se) qarşılıqlı sistemlərinin bəzi qatılıq müstəviləri və kəsikləri üzrə fiziki-kimyəvi tədqiqinin nəticələri verilir.

$2Cu_2S + GeSe_2 \leftrightarrow 2Cu_2Se + GeS_2$ qarşılıqlı sistemi. Apardığımız tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edildi ki, bu sistem qarşılıqlı dönərdir, onun $Cu_2GeS_3 - Cu_2GeSe_3$ kəsiyi kvazibinar, $Cu_8GeS_6 - Cu_8GeSe_6$ kəsiyi isə kvazistabildir.

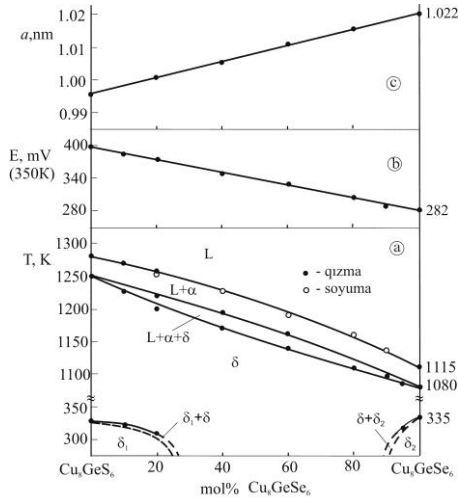
$Cu_8GeS_6 - Cu_8GeSe_6$ sistemi komponentlərin maye halda və yüksək temperaturu kristallik modifikasiya halında tam qarşılıqlı həllolması ilə səciyyəlidir (şək.1a). Hər iki ilkin birləşmə inkonkruent əridiyindən sistem bütövlükdə qeyri-kvazibinardır. Maye fazadan ilkin olaraq yüksəktemperaturlu $Cu_2S_xSe_{1-x}$ bərk məhlulları (α) kristallaşır, sonra kristallaşma $L + \alpha \leftrightarrow \delta$ monovariant peritektik reaksiyası ilə davam edir. Bu proses müəyyən temperatur intervalını əhatə edir və faza diaqramında $L + \alpha + \delta$ üçfazlı sahəsinə formalaşdırır. Peritektik reaksiya başa çatdıqdan sonra sistem birfazlı (δ) hala keçir.

Yüksəktemperaturlu δ -bərk məhlulların əmələ gəlməsi hər iki birləşmənin polimorf çevrilmə temperaturunu kəskin azaldır. Nəticədə yüksək temperaturlu kubik quruluşlu faza 30-90mol% Cu_8GeSe_6 tərkib intervalında otaq temperaturunda tarazlıq halında mövcud olur.

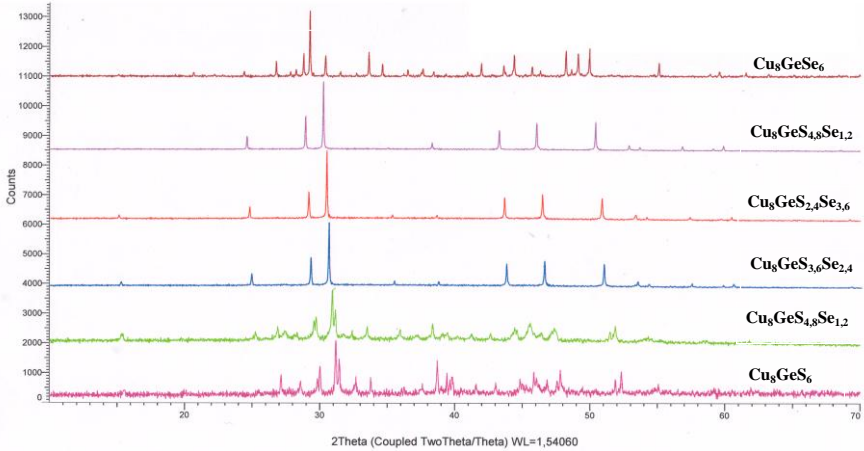
EHQ ölçmələrinin nəticələrinə görə 350K temperaturda E-x asılılığı arasıkəsilməz monoton xarakterə malikdir (şək.1,b). Bu, həmin temperaturda sistemdə fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gəlməsini təsdiq edir.

RFA nəticələri (cədv.1, şək.1,c; 2) faza diaqramını təsdiq edir. Ovuntu rentgenoqramlarından görünür ki, tərkibində 20 mol% Cu_8GeSe_6 olan nümunə Cu_8GeS_6 ilə keyfiyyətcə eyni difraksiya mənzərəsinə malikdir, yəni bu birləşmənin əsasında bərk məhluldur (β). Tərkibində 40, 60 və 80mol% Cu_8GeSe_6 olan nümunələr isə hər iki birləşmənin aşağıtemperaturlu modifikasiyalarından fərqli difraksiya mənzərəsinə malikdirlər. Həmin rentgenoqramların analizi onların ilkin birləşmələrin yüksəktemperaturlu kubik modifikasiyası ilə eyni tipli difraksiya mənzərəsinə malik olmasını və tərkibin dəyişməsilə əksolunma bucaqlarının dəyişməsinə göstərir.

$\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Cu}_2\text{GeSe}_3$ sistemi (şək.3,a) kvazibinardır və Rozeboma görə I tipə aiddir. Ovuntu rentgenoqramlarına əsasən hər iki birləşmənin və bərk məhlulların kristal qəfəs tipləri və parametrləri müəyyən edilmiş və qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılı olaraq xətti dəyişməsi göstərilmişdir (şək.3,b).



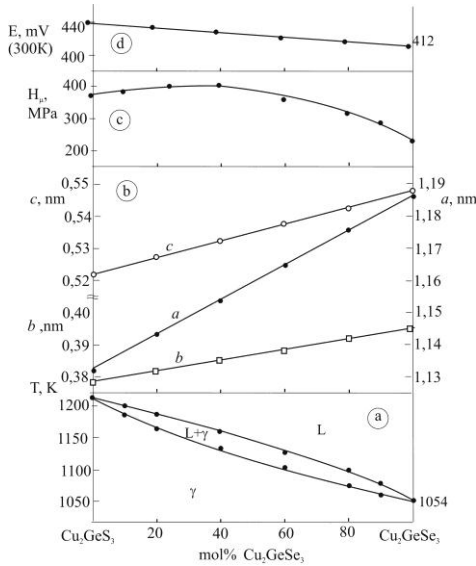
Şəkil 1. $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ sisteminin faza diaqramı (a), (1) tipli qatılıq dövrələrinin EQ-nin (b) və 900K-dən tavlandırılmış nümunələrin qəfəs periodunun (c) tərkibdən asılılıq qrafikləri.



Şəkil 2 $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Cu}_8\text{GeSe}_6$ sisteminin xətlələrinin ovuntu difraktoqramları (otaq temperaturu).

Cu₂GeS₃-Cu₈GeSe₆ sistemində bərk məhlulların kristalloqrafik parametrləri

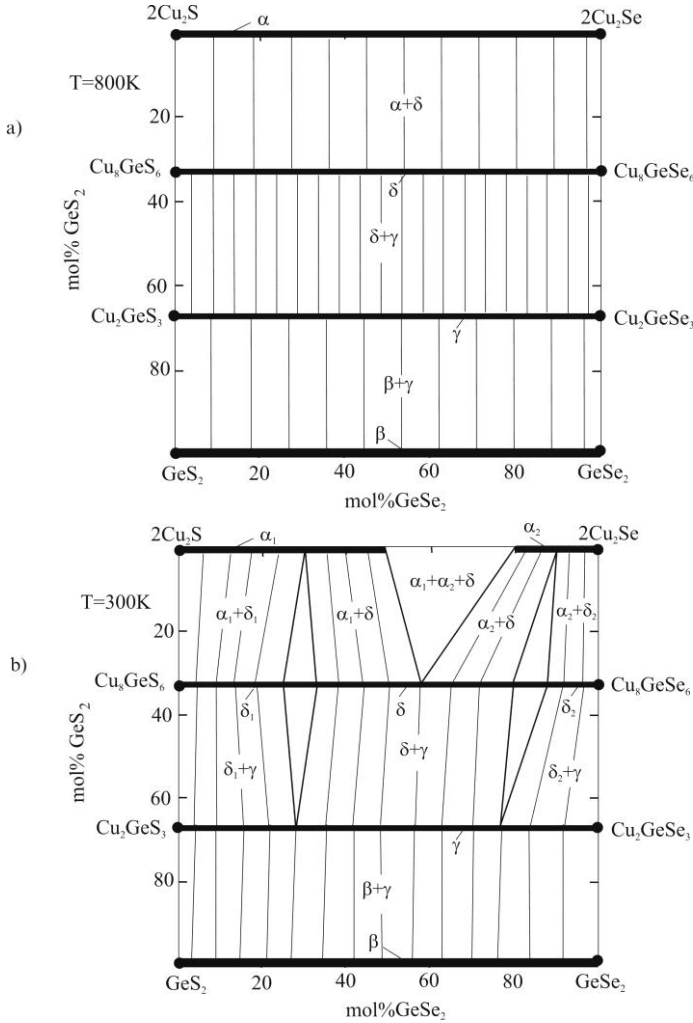
Tərkib, mol% Cu ₈ GeSe ₆	Otaq temperaturunda			900K-dən tavlənmiş		
	Sinqoniya, fəza qrupu	Qəfəs parametrləri, nm			Sinqoniya fəza qrupu	Qəfəs periodu, nm,
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
0 (Cu ₈ GeSe ₆)	Ortorom- bikPmn2 ₁	0,7041	0,6963	0,9856	Kubik, F -43m,	0,9957
20	"_"	0,7082	0,7018	0,9926	"_"	1,0013
40	Kubik, F -43m	1,0053	-	-	"_"	1,0058
60	"_"	1,0109	-	-	"_"	1,0113
80	"_"	1,0147	-	-	"_"	1,0152
100	heksaqonal, P6 ₃ mcm	1,2639	-	1,1755	"_"	1,0221



Şəkil.3. Cu₂GeS₃-Cu₂GeSe₃ sisteminin faza diaqramı (a), kristal qəfəs parametrlərinin (b), mikrobərkliyin (c) və (1) tipli qatılıq dövrələrinin EQ-nin (d) tərkibdən asılılıq qrafikləri.

Mikrobərklik ölçmələri göstərdi ki, H_μ-x (şək.3,c) diaqramı yaygın maksimumdan keçən əyri şəklindədir. (1) tipli qatılıq dövrələrinin EQ-nin tərkibdən asılılığı (şək.3,d) isə monotondur. Bu mənzərələr fasiləsiz əvəzolunma bərk məhlulları üçün xarakterikdir.

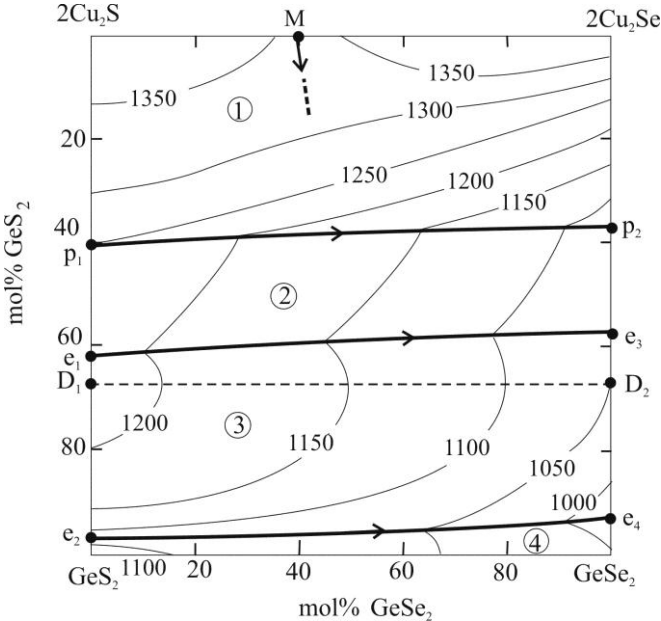
$2\text{Cu}_2\text{S} + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Se} + \text{GeS}_2$ qarşılıqlı sisteminin faza diaqramının 300 və 800 K-də izotermik kəsikləri (şək.4,a,b). Bu diaqramların müqayisəli təhlili göstərir ki, 800K-də $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{Se}$ (α), $\text{GeS}_2-\text{GeSe}_2$ (β) kənar sistemlərinin, həmçinin $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ (γ) və $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ (δ) daxili kəsiklərinin arasıkəsilməz bərk məhlullara malik olması qarşılıqlı sistemdə $\alpha+\delta$, $\delta+\gamma$ və $\beta+\gamma$ ikifazlı sahələrinin formalaşmasına səbəb olur.



Şəkil 4. $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Se} + \text{GeS}_2$ qarşılıqlı sisteminin faza diaqramının 800K (a) və 300K (b)-də izotermik kəsikləri.

300K-də $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{Se}$ kənar sistemində $\alpha_1+\alpha_2$, $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$ daxili kəsiyində isə $\delta+\delta_1$ və $\delta+\delta_2$ ikifazlı sahələrinin mövcudluğu qarşılıqlı sistemdə bir sıra yeni faza sahələrinin formalaşmasına səbəb olur (şək.4b).

$2\text{Cu}_2\text{S}+\text{GeSe}_2\leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Se}+\text{GeS}_2$ qarşılıqlı sisteminin likvidus səthi (şək.5) 4 ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir. Bu sahələr bir-biri ilə p_1p_2 peritektik, e_1e_3 və e_2e_4 evtektik tarazlıq ayrılırları ilə sərhədlənilirlər. Həmin ayrılırlar üzrə monovariant tarazlıqlar cədvəl 2-də verilir. Cədvəl 2-də həmçinin kənar kvazibinar sistemlərdə bərqərar olan nonvariant tarazlıqların tipləri və temperaturları verilir.



Şəkil 5. $2\text{Cu}_2\text{S}+\text{GeSe}_2\leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Se}+\text{GeS}_2$ qarşılıqlı sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1- α ; 2- δ ; 3- γ ; 4- β .

Dissertasiya işində $2\text{Cu}_2\text{S}+\text{GeSe}_2\leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Se}+\text{GeS}_2$ qarşılıqlı sisteminin faza diaqramının $1,5\text{GeSe}_2-\text{Cu}_2\text{GeS}_3$, $1,5\text{GeS}_2-\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$, $2\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Cu}_8\text{GeSe}_6$, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{GeSe}_2$, $2\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeS}_2$ politermik kəsikləri, həmçinin 1200 və 1100K-də izotermik kəsikləri verilmiş və onlarda faza tarazlıqlarının xarakteri ətraflı şərhləndirilmişdir.

$3\text{Cu}_2\text{S}+\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\leftrightarrow 3\text{Cu}_2\text{Se}+\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ qarşılıqlı sistemi $2\text{Cu}_2\text{S}+\text{SnSe}_2\leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Se}+\text{SnS}_2$ sisteminin bir hissəsidir. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, onun 4 yan tərəfindən üçü kvazibinardır. Aldığımız təcrübə nəticələri bu qatılıq kvadratının dördüncü yan tərəfinin ($\text{Cu}_2\text{SnS}_3-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$) də kvazibinar olmasını göstərdi və

onun müstəqil qarşılıqlı sistem kimi təqdim etməyə imkan verdi.

Cu₂SnS₃-Cu₂SnSe₃ kvazibinar kəsiyi. DTA nəticələrinə əsasən sistemin T-x diaqramının birqiymətli mənzərəsini almaq çətin olmuşdur. Bütün tərkiblər üçün DTA ayrılırlarında müəyyən temperatur intervalını əhatə edən 1 yaygın termiki effekt müşahidə olunmuşdur. Bu isə Rozeboma görə I tip diaqramlar üçün xarakterikdir. Lakin RFA nəticələri (cədv.3) aşkar şəkildə göstərdi ki, tərkibində ≤50mol% Cu₂SnSe₃ olan nümunələr (β₁-faza) Cu₂SnS₃ birləşməsi ilə eyni, ≥70mol% Cu₂SnSe₃ olan nümunələr (β₂-faza) isə Cu₂SnSe₃ birləşməsi ilə eyni difraksiya mənzərəsinə malikdirlər. Hər iki tərkib intervalında əks-olunma bucaqları tərkibdən asılı olaraq fasiləsiz dəyişir. 60mol% Cu₂SnSe₃ tərkibli nümunə isə β₁- və β₂-fazaları difraksiya xətlərinin toplusundan ibarətdir.

Cədvəl 2

2Cu₂S+GeSe₂↔2Cu₂Se+GeS₂ qarşılıqlı sistemində non- və monovariant tarazlıqlar

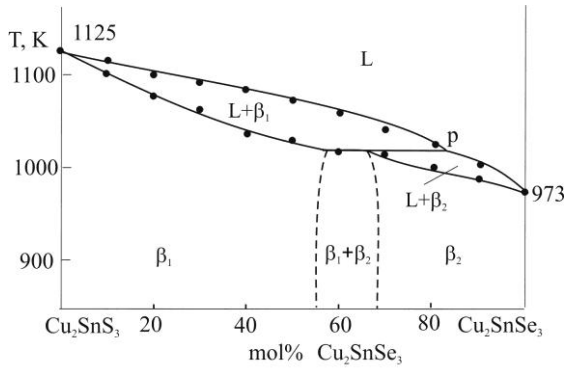
Şək.5-də nöqtə və ya əyri	Tarazlıq	Temperatur və ya temperatur intervalı, K
D ₁	L↔Cu ₂ GeS ₃	1215
D ₂	L↔Cu ₂ GeSe ₃	1054
M	L↔α	1330
p ₁	L+(Cu ₂ S) _{III} ↔(Cu ₈ GeS ₆) _{II}	1250
p ₂	L+(Cu ₂ Se) _{III} ↔(Cu ₈ GeSe ₆) _{II}	1080
e ₁	L↔(Cu ₈ GeS ₆) _{II} + Cu ₂ GeS ₃	1205
e ₂	L↔Cu ₂ GeS ₃ +GeS ₂	1088
e ₃	L↔(Cu ₈ GeSe ₆) _{II} + Cu ₂ GeSe ₃	1033
e ₄	L↔Cu ₂ GeSe ₃ +GeSe ₂	973
p ₁ p ₂	L+α↔δ	1250-1080
e ₁ e ₃	L↔γ+δ	1205-1033
e ₂ e ₄	L↔γ+β	1088-973

Beləliklə, RFA nəticələri Cu₂SnS₃-Cu₂SnSe₃ sistemində ilkin birləşmələr əsasında geniş, lakin məhdud bərk məhlul sahələri əmələ gəlməsini sübut edir. Bu nəticələri əsas götürməklə DTA ayrılırlarının analizi baxılan sistemin peritektik tipli kvazibinar kəsik olmasını müəyyən etməyə imkan verdi (şək.6).

3Cu₂S+Cu₂SnSe₃↔3Cu₂Se+Cu₂SnS₃ qarşılıqlı sistemində bərkfaza tarazlıqları. 900K temperaturda α-, β₁- və β₂- fazaların, həmçinin Cu₄SnS₄ birləşməsinin qarşılıqlı təsiri nəticəsində sistemdə α+ Cu₄SnS₄, β₁+Cu₄SnS₄, α+β₁ və α+β₂ ikifazlı sahələri və bunları bir-biri ilə sərhədləndirən Cu₄SnS₄+α+β₁ və α+β₁+β₂ üçfazlı sahələri formalaşır (şək.7).

300K-də bərkfaza tarazlıqlarının xarakteri bir qədər fərqlidir. Bu ondan irəli gəlir ki, otaq temperaturunda Cu₂S-Cu₂Se sistemində ilkin birləşmələrin aşağıtemperaturlu modifikasiyaları əsasında məhdud həllolma mövcuddur və

bu, sistemdə bir sıra yeni iki- və üçfazlı sahələrin formalaşmasına gətirib çıxarır.

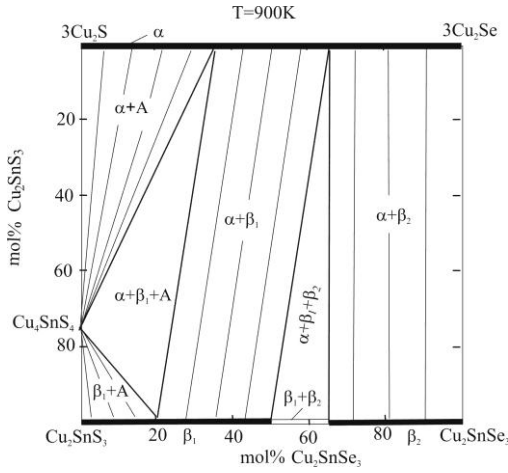


Şəkil 6. Cu_2SnS_3 - Cu_2SnSe_3 sisteminin faza diaqramı.

Cədvəl 3

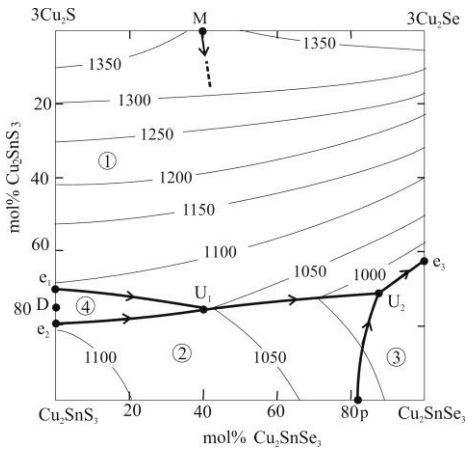
Cu_2SnS_3 - Cu_2SnSe_3 sistemi üçün DTA nəticələri və fazaların kristalloqrafik parametrləri

Tərkib, mol% Cu_2SnSe_3	Termiki effektlər, K	Sinqoniya, F.qr., kristal qəfəs parametrləri, nm
Cu_2SnS_3	1125	monoklinik, Cc: $a=0,66581$; $b=1,1531$; $c=0,66672$; $\beta=109,39^0$
10	1100-1115	monoklinik, Cc: $a=0,67111$; $b=1,1621$; $c=0,67204$; $\beta=109,31^0$
20	1077-1100	monoklinik, Cc: $a=0,67642$; $b=1,1712$; $c=0,67735$; $\beta=109,24^0$
30	1063-1092	monoklinik, Cc: $a=0,68171$; $b=1,1803$; $c=0,68266$; $\beta=109,15^0$
40	1037-1085	monoklinik, Cc: $a=0,68697$; $b=1,1897$; $c=0,68794$; $\beta=109,07^0$
50	1030-1075	monoklinik, Cc: $a=0,69473$; $b=1,1989$; $c=0,69324$; $\beta=108,98^0$
60	1020-1060	ikifazlı xəlitə $\alpha+\beta$: α -monoklinik ($a=0,69243$; $b=1,2037$; $c=0,69584$; $\beta=108,94^0$); β -kubik ($a=0,56303$).
70	1015-1043	kubik, $a=0,56311$
80	1000-1025	kubik, $a=0,56535$
90	986-1004	kubik, $a=0,56744$
Cu_2SnSe_3	973	kubik, $a=0,56962$



Şəkil 7. $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 \leftrightarrow 3\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ qarşılıqlı sisteminin 900 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı

$3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 \leftrightarrow 3\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ qarşılıqlı sisteminin likvidus səthi (şəkil.8) Cu_4SnS_4 , α , β_1 və β_2 -fazalarının ilkin kristallaşmasına uyğun gələn 4 sahədən ibarətdir. Bu sahələr bir-biri ilə e_1U_1 , e_2U_2 , U_1U_2 və U_2e_3 evtektika və pU_2 peritektika ayrılırları ilə, həmçinin nonvariant keçid tarazlıqlarını əks etdirən U_1 və U_2 nöqtələri ilə sərhədlənilir. Bu tarazlıqların tipləri və temperaturları (temperatur intervalları) cədv.4-də verilir.



Şəkil 8. $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 \leftrightarrow 3\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ qarşılıqlı sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlkin kristallaşma sahələri: 1- α ; 2- β_1 ; 3- β_2 ; 4- Cu_4SnS_4 .

$3\text{Cu}_2\text{S}+\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\leftrightarrow 3\text{Cu}_2\text{Se}+\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ sistemində non- və monovariant tarazlıqlar

Şək.8-də nöqtə və ya əyri	Tarazlıq	Temperatur və ya temperatur intervalı, K
D	$\text{L}\leftrightarrow\text{Cu}_4\text{SnS}_4$	1100
p	$\text{L}+\beta_2\leftrightarrow\beta_1$	1020
e ₁	$\text{L}\leftrightarrow\alpha+\text{Cu}_4\text{SnS}_4$	1095
e ₂	$\text{L}\leftrightarrow\text{Cu}_2\text{SnS}_3+\text{Cu}_4\text{SnS}_4$	1090
e ₃	$\text{L}\leftrightarrow\alpha+\text{Cu}_2\text{SnS}_3$	940
M	$\text{L}\leftrightarrow\alpha$	1330
U ₁	$\text{L}+\text{Cu}_4\text{SnS}_4\leftrightarrow\alpha+\beta_1$	1055
U ₂	$\text{L}+\beta_1\leftrightarrow\alpha+\beta_2$	980
e ₁ U ₁	$\text{L}\leftrightarrow\alpha+\text{Cu}_4\text{SnS}_4$	1095-1055
e ₂ U ₁	$\text{L}\leftrightarrow\beta_1+\text{Cu}_4\text{SnS}_4$	1090-1055
U ₁ U ₂	$\text{L}\leftrightarrow\alpha+\beta_1$	1055-980
pU ₂	$\text{L}+\beta_1\leftrightarrow\beta_2$	1020-980
U ₂ e ₃	$\text{L}\leftrightarrow\alpha+\beta_2$	980-940

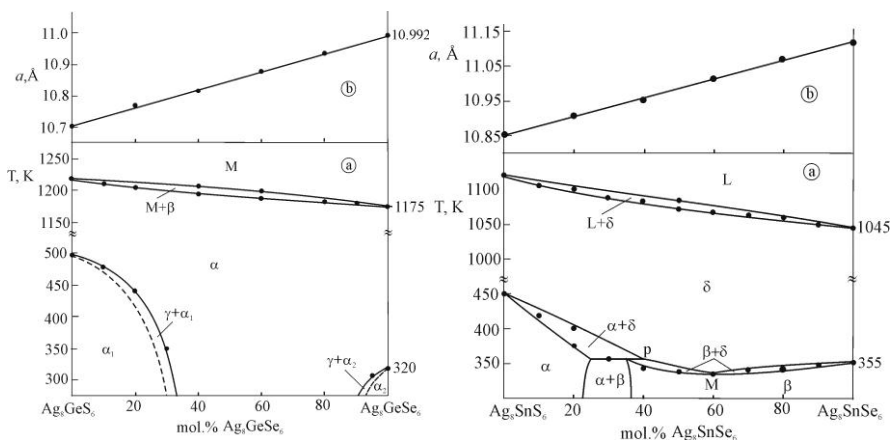
Dissertasiyada $3\text{Cu}_2\text{S}+\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\leftrightarrow 3\text{Cu}_2\text{Se}+\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ qarşılıqlı sisteminin faza diaqramının $3\text{Cu}_2\text{S}+\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$, $3\text{Cu}_2\text{Se}+\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ politermik kəsikləri, həmçinin 1100 və 1000K-də izotermik kəsikləri verilir və ətraflı araşdırılır.

Ag₈GeS₆-Ag₈GeSe₆ və Ag₈SnS₆-Ag₈SnSe₆ sistemləri müvafiq dördlü sistemlərin kvazibinar kəsikləri olub, komponentlərin maye halda və yüksək temperaturlu kristallik modifikasiya halında tam qarşılıqlı həllolması ilə səciyyələnilir (şək.9,a). Likvidus və solidus əyriləri üzərində ekstremum nöqtəsi yoxdur.

Ag₈GeS₆-Ag₈GeSe₆ sistemində bərk məhlulların əmələ gəlməsi hər iki birləşmənin polimorf çevrilmə temperaturunu azaldır, yüksəktemperaturlu kubik quruluşlu α-fazanın termiki davamlılıq sahəsini genişləndirir və o, artıq otaq temperaturunda tarazlıq halında mövcud olur.

Ag₈SnS₆-Ag₈SnSe₆ sistemində ilkin komponentlərin və bərk məhlulların polimorf çevrilmələri peritektoid $\delta+\alpha\leftrightarrow\beta$ reaksiyası üzrə baş verir və ilkin birləşmələrin aşağıtemperaturlu modifikasiyaları əsasında məhdud bərk məhlul sahələri formalaşır (şək.9,a).

RFA nəticələri hər iki sistemin (şək.9,b, cədv.5) faza diaqramını təsdiq edir. 900K-də termiki emaldan sonra tavlandırılmış nümunələrin ovuntu rentgenoqramları onların birləşməli olub, kubik quruluşda kristallaşmasını göstərir. Bu, ilkin birləşmələrin yüksək temperaturlu modifikasiyaları əsasında arasıkəsilməz bərk məhlullar əmələ gəlməsini sübut edir. Qəfəs periodunun tərkibdən asılılığı Veqard qaydasına tabe olur.



Şəkil 9. Ag_8GeS_6 - Ag_8GeSe_6 və Ag_8SnS_6 - Ag_8SnSe_6 sistemlərinin faza diaqramları (a) və 900K-dən tavlandırılmış nümunələrin qəfəs periodlarının (b) tərkibdən asılılıqları.

Cədvəl 5

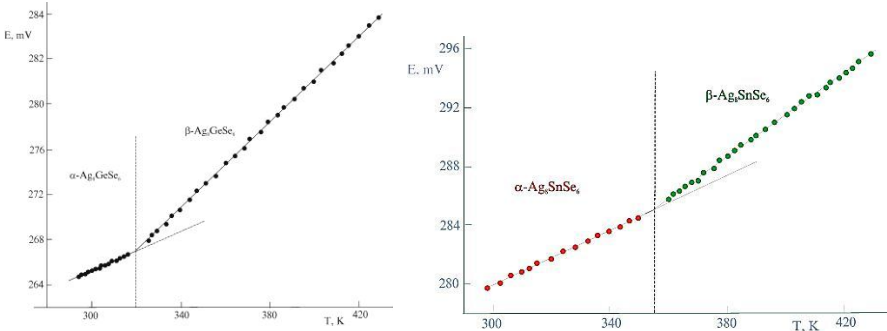
Ag_8GeS_6 - Ag_8GeSe_6 və Ag_8SnS_6 - Ag_8SnSe_6 sistemlərində bərk məhlulların kristal qəfəs tipləri və parametrləri

Tərkib,	Otaq temperaturunda			900K-dən tavllanmış		
	Sinqoniya, fəza qrupu	Qəfəs parametrləri, nm			Sinqoniya, fəza qrupu	Qəfəs periodu nm
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Ag_8GeS_6	Ortorombik, Pna2 ₁	1,5129	0,7456	1,0553	Kubik, F -43m,	1,0705
$Ag_8GeS_{4,8}Se_{1,2}$	"-"				"-"	1,0772
$Ag_8GeS_{3,6}Se_{2,4}$	Kubik, F -43m	1,0812	-	-	"-"	1,0816
$Ag_8GeS_{2,4}Se_{3,6}$	"-"	1,0875	-	-	"-"	1,0879
$Ag_8GeS_{1,2}Se_{4,8}$	"-"	1,0930	-	-	"-"	1,0935
Ag_8GeSe_6	Ortorombik, Pmn2 ₁	0,7840	0,7732	1,0912	"-"	1,0992
Ag_8SnS_6	Ortorombik, Pna2 ₁	1,5334	0,7562	1,0724	"-"	1,0858
$Ag_8SnS_{4,8}Se_{1,2}$	"-"	1,5425	0,7618	1,0795	"-"	1,0911
$Ag_8SnS_{3,6}Se_{2,4}$	Ortorombik, Pmn2 ₁	0,7769	0,7656	1,0823	"-"	1,0953
$Ag_8SnS_{2,4}Se_{3,6}$	"-"	0,7819	0,7712	1,0898	"-"	1,1018
$Ag_8SnS_{1,2}Se_{4,8}$	"-"	0,7865	0,7768	1,0973	"-"	1,1073
Ag_8SnSe_6	Ortorombik, Pmn2 ₁	0,7913	0,7825	1,1047	"-"	1,1122

Dördüncü fəsil A^I, B^{IV} || S, Se sistemlərində əmələ gələn bəzi üç- və dörd-komponentli aralıq fazaların termodinamik tədqiqinə həsr edilmişdir. Fəslin əvvəlində EQ üsulu üçün üçkomponentli və daha mürəkkəb heterogen sistemlərə tətbiqinin xüsusiyyətləri araşdırılır və bu üsulla aparılan təcrübə tədqiqatları planlaşdırılır. Sonra Ag₈GeSe₆ və Ag₈SnSe₆ birləşmələrinin, həmçinin Ag₈GeSe₆-Ag₈GeSe₆, Cu₈GeSe₆-Cu₈GeSe₆ və Cu₂GeSe₃-Cu₂GeSe₃ sistemlərində əmələ gələn bərk məhlulların termodinamik tədqiqinin nəticələri verilir.

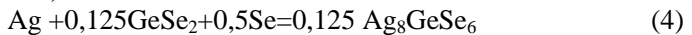
Ag₈GeSe₆ və Ag₈SnSe₆ birləşmələrinin EQ üsulu ilə termodinamik tədqiqi. Ag₈GeSe₆ və Ag₈SnSe₆ birləşmələri üçün (2) tipli qatılıq dövrlərinin EQ qiymətlərinin temperaturundan asılılıq qrafikləri şəkil 10-da verilir. Bu asılılıqları müxtəlif bucaq əmsalına malik olan iki düz xəttəndən ibarətdir və onların kəsişmə nöqtələri bu birləşmələrin polimorf çevrilmə temperaturuna uyğun gəlir.

Termodinamik hesablamalar aparmaq üçün Ag₈GeSe₆ və Ag₈SnSe₆ birləşmələrinin hər iki kristallik modifikasiyası üçün EQ-nin temperaturdan xətti asılılıq tənlikləri alınmışdır (cədv.6). Bu tənliklər əsasında həmin fazalarda gümüşün parsial termodinamik funksiyaları hesablanmışdır (cədvəl 7).



Şəkil 10. Ag₈GeSe₆ və Ag₈SnSe₆ birləşmələri üçün (2) tipli qatılıq dövrlərinin EQ qiymətlərinin temperaturdan asılılığı

Ag-Ge-Se sisteminin bərkfaza tarazlıqları diaqramından məlumdur ki, 490K-dən aşağı temperaturlarda Ag₈GeSe₆ birləşməsindən tarazlıq şəraitində 1 mol təmiz gümüş ayrılması onun GeSe₂+Se heterogen qarışığına parçalanmasına səbəb olardı. Bu onu göstərir ki, əks proses, yəni (2) qatılıq dövrəsində Ag₈GeSe₆ üçün potensialəmələgətirici reaksiya tənliyi belə yazılmalıdır (bütün maddələr bərk haldadır):



Onda Ag₈GeSe₆ birləşməsinin əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi və entalpiyası üçün

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6) = 8\Delta_f \bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2) \quad (5)$$

Ag₈GeSe₆ və Ag₈SnSe₆ birləşmələrin kristallik modifikasiyaları üçün (2) dövrlərinin EHQ-nin temperaturdan asılılıq tənlikləri

Faza	Temperatur intervalı, K	$E, mV = a + bT \pm 2S_E(T)$
α -Ag ₈ GeSe ₆	298-317	$237,7 + 0,092T \pm 2,2 \left[\frac{0,06}{15} + 4 \cdot 10^{-5} (T - 306,9)^2 \right]^{1/2}$
β -Ag ₈ GeSe ₆	325-430	$218,2 + 0,153T \pm 2 \left[\frac{0,18}{24} + 8,1 \cdot 10^{-6} (T - 371,4)^2 \right]^{1/2}$
α -Ag ₈ SnSe ₆	298-350	$253,5 + 0,089T \pm 2,2 \left[\frac{0,08}{15} + 1,5 \cdot 10^{-5} (T - 328,2)^2 \right]^{1/2}$
β -Ag ₈ SnSe ₆	360-430	$233,6 + 0,145T \pm 2 \left[\frac{0,28}{24} + 2,2 \cdot 10^{-5} (T - 394,3)^2 \right]^{1/2}$

(burada Z işarəsi G və ya H funksiyasıdır), entropiyası üçün isə

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeSe}_6) = 8[\Delta\bar{S}_{\text{Ag}} + S^0(\text{Ag})] + 4S^0(\text{Se}) + S^0(\text{GeSe}_2) \quad (6)$$

yaza bilirik.

(5) və (6) ifadələri əsasında Ag₈GeSe₆ birləşməsinin hər iki modifikasiyasının müvafiq inteqral termodinamik funksiyaları hesablanmışdır (cədvəl 9). Ag₈SnSe₆ birləşməsi üçün termodinamik funksiyalar eyni yolla hesablanmışdır. Xətalər additivlik şərtinə görə hesablanmışdır.

Ag₈GeSe₆ və Ag₈SnSe₆ birləşməsinin kristallik modifikasiyalarında gümüşün parsial molyar funksiyaları

Faza	T, K	$-\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Ag}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{Ag}}$
		$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
α - Ag ₈ GeSe ₆	298	25,582±0,014	22,93±0,38	8,88±1,23
β - Ag ₈ GeSe ₆	400	26,968±0,043	21,05±0,21	14,76±0,55
α -Ag ₈ SnSe ₆	298	27,013±0,025	24,46±0,25	8,57±0,76
β -Ag ₈ SnSe ₆	400	28,136±0,090	22,54±0,36	13,99±0,91

Hesablamalarda elementar gümüş və selenin standart entropiyalarının ($S^0(\text{Ag}) = 42,55 \pm 0,50 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $S^0(\text{Se}) = 42,44 \pm 0,50 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), həmçinin GeSe₂ və SnSe₂ birləşmələrinin standart inteqral termodinamik funksiyalarının (cədv.8) ədəbiyyatda tövsiyə olunan qiymətlərindən istifadə edilmişdir.

Ag_8GeSe_6 və Ag_8SnSe_6 birləşmələrinin kristallik modifikasiyalarının, həmçinin SnSe_2 və GeSe_2 -nin inteqral termodinamik funksiyaları

Faza	T, K	$\Delta_f G^0$	$\Delta_f H^0$	S^0 $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
		$\text{kC} \cdot \text{mol}^{-1}$		
GeSe_2 (ədəb.)	298	101,3±2,9	102,3±2,6	112,6±3,4
SnSe_2 (ədəb.)	298	119,2±2,5	124,7±8,4	118,0±3,0
α - Ag_8GeSe_6	298	306,0±3,1	285,7±5,7	694,0±19,2
β - Ag_8GeSe_6	400	316,6±3,4	270,7±4,2	740,9±13,8
α - Ag_8SnSe_6	298	335,3±2,8	320,4±10,4	696,7±15,0
β - Ag_8SnSe_6	400	342,4±3,3	305,0±11,3	740,0±16,5

Tədqiqat aparılan temperatur intervalında bu birləşmələrin hər iki modifikasiyalarının əmələgəlmə istiliklərinin praktiki olaraq sabit qalmasını nəzərə alaraq yazıla bilər:

$$\Delta H_{p.k.} = \Delta_f H^0(\beta) - \Delta_f H^0(\alpha) , \quad (7)$$

burada $\Delta H_{p.k.}$ - birləşmənin polimorf keçid istiliyi, $\Delta_f H^0(\beta)$ və $\Delta_f H^0(\alpha)$ isə onun müvafiq olaraq yüksək- və aşağıtemperaturlu modifikasiyasının əmələgəlmə entalpiyasıdır. Digər tərəfdən, potensialəmələgətirici reaksiyadan (4) görünür ki, hər iki kəmiyyətdə GeSe_2 (SnSe_2) birləşməsinin payı - $\Delta_f H^0$ eynidir. Ona görə də (7)-də əmələgəlmə entalpiyalarını gümüşün müvafiq parsial molyar kəmiyyətləri ilə əvəz etmək olar:

$$\Delta H_{p.k.} = 8[\Delta \bar{H}_{\text{Ag}}(\beta) - \Delta \bar{H}_{\text{Ag}}(\alpha)] . \quad (8)$$

Hesablamalar üçün (8) ifadəsi daha əlverişlidir, çünki bu halda GeSe_2 (SnSe_2) birləşməsinin əmələgəlmə entalpiyası və onun xətası nəzərə alınmır.

Hər iki birləşmənin polimorf çevrilmə istiliyi (8), polimorf çevrilmə entropiyası isə

$$\Delta S_{p.k.} = \Delta H_{p.k.} / T_{p.k.}$$

ifadəsi əsasında hesablanmış və aşağıdakı nəticələr alınmışdır:

$$\text{Ag}_8\text{GeSe}_6: \quad \Delta H_{p.k.} = 15,04 \pm 4,72 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta S_{p.k.} = 47,0 \pm 14,8 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} .$$

$$\text{Ag}_8\text{SnSe}_6: \quad \Delta H_{p.k.} = 15,36 \pm 4,80 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad \Delta S_{p.k.} = 43,3 \pm 13,5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} .$$

Alınan kəmiyyətlərin xətlərinin nisbətən yüksək olması onunla əlaqədardır ki, EQ üsulu ilə entalpiya və entropiya, Gibbs sərbəst enerjisindən fərqli olaraq, birbaşa deyil, EQ-nin temperatur asılığının bucaq əmsalından hesablanır.

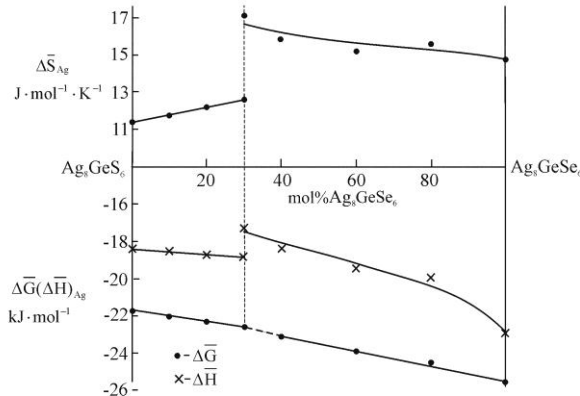
Ag_8GeSe_6 - Ag_8SnSe_6 bərk məhlullarının termodinamik xassələri. Cədvəl 9-da bu sistemin xəlitələrində gümüşün parsial termodinamik funksiyaları, şəkl.11-də isə həmin funksiyaların tərkibdən asılılıq qrafikləri verilir. Burada

30 mol% Ag_8GeSe_6 tərkibli nümunə üçün parsial entalpiya və entropiyanın həm aşağı, həm də yüksəktemperaturlu modifikasiya üçün qiymətləri verilmişdir. Bu funksiyaların temperaturdan çox zəif asılı olmasını nəzərə alsaq, onların eyni qrafikdə verilməsinin mümkünlüyü aydın olur.

Cədvəl 9

Ag_8GeS_6 - Ag_8GeSe_6 xəlitələrində gümüşün parsial molyar funksiyaları

Faza	T,K	$-\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Ag}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{Ag}}$
		kJ/mol		$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\alpha\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$	298	$21,75 \pm 0,12$	$18,36 \pm 0,61$	$11,39 \pm 1,75$
$\text{Ag}_8\text{GeS}_{5,4}\text{Se}_{0,6}$	298	$22,02 \pm 0,03$	$18,52 \pm 0,18$	$11,77 \pm 0,54$
$\text{Ag}_8\text{GeS}_{4,8}\text{Se}_{1,2}$	298	$22,35 \pm 0,04$	$18,70 \pm 0,26$	$12,25 \pm 0,77$
$\text{Ag}_8\text{GeS}_{3,6}\text{Se}_{2,4}$	298	$22,59 \pm 0,03$	$18,82 \pm 0,23$	$12,64 \pm 0,72$
$\text{Ag}_8\text{GeS}_{2,4}\text{Se}_{3,6}$	350	$24,05 \pm 0,04$	$17,21 \pm 0,31$	$17,08 \pm 0,84$
$\text{Ag}_8\text{GeS}_{1,2}\text{Se}_{4,8}$	298	$23,10 \pm 0,03$	$18,35 \pm 0,20$	$15,92 \pm 0,58$
$\text{Ag}_8\text{GeS}_{0,6}\text{Se}_{5,4}$	298	$23,92 \pm 0,04$	$19,37 \pm 0,28$	$15,24 \pm 0,82$
$\text{Ag}_8\text{GeS}_{0,3}\text{Se}_{5,7}$	298	$24,58 \pm 0,04$	$19,92 \pm 0,26$	$15,63 \pm 0,75$

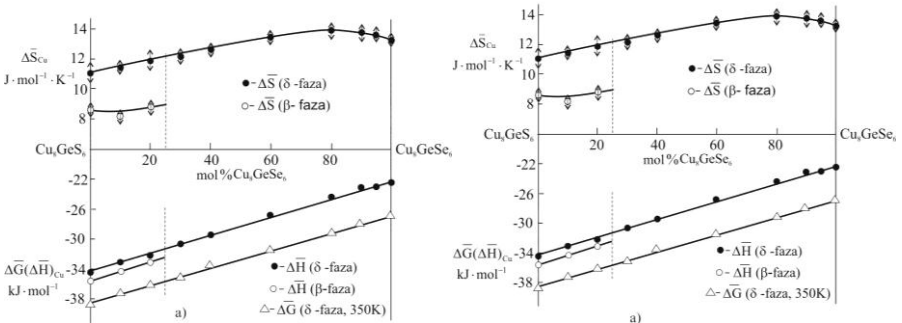


Şəkil 11. Ag_8GeS_6 - Ag_8GeSe_6 sistemində gümüşün parsial molyar funksiyalarının tərkibdən asılılıqları

Parsial termodinamik funksiyaların tərkibdən asılılıq qrafiklərinin analizi göstərir ki, onlar faza diaqramı ilə yaxşı uyğun gəlir. 0-30 və 30-100 mol% Ag_8GeSe_6 tərkib sahələrində bərk məhlullarda gümüşün parsial entropiyası fasiləsiz dəyişir, təxminən 30 mol% Ag_8GeSe_6 tərkibdə isə ortorombik quruluşlu α -fazadan kubik quruluşlu β -fazaya keçid parsial entropiyanın qiymətinin sıçrayışla artması ilə müşayiət olunur. Bu, Ag atomlarının kubik

qəfəsdə ortorombik qəfəsə nisbətən daha az nizamlılığa malik olmasını göstərir. Parsial entalpiyanın da $\alpha \leftrightarrow \beta$ keçidi zamanı sıçrayışla dəyişməsi, parsial Gibbs sərbəst enerjisinin tərkibdən asılılıq xəttinin isə yalnız sınımaya məruz qalması bərk məhlullarda I növ faza keçidi baş verməsini təsdiq edir.

Cu₈GeS₆-Cu₈GeSe₆ və Cu₂GeS₃-Cu₂GeSe₃ sistemlərində bərk məhlulların termodinamik xassələri. (1) tipli qatılıq dövrlərinin EHQ ölçmələrindən alınmış $E \sim f(T)$ tənliklərindən xəlitələrdə misin parsial molyar funksiyaları hesablanmış və bu funksiyaların tərkibdən asılılıq qrafikləri qurulmuşdur (şək.12). Cu₈GeS₆-Cu₈GeSe₆ sistemində bu asılılıqlar (şək.12a), xüsusilə də struktur dəyişikliklərinə həssas olan parsial entropiya üçün, sistemdə bərkfaza tarazlıqlarının xarakterinə uyğundur. α_1 - və β - fazaların homogenlik sahəsində hər üç funksiya tərkibdən asılı olaraq fasiləsiz dəyişir. Ortorombik quruluşlu α_1 - fazanın homogenlik sahəsində $\Delta \bar{S}_{Cu}$ funksiyası $8-9 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ tərtibində qiymətlər alır. Təxminən 25 mol%Cu₈GeSe₆ tərkibdə parsial entropiya sıçrayışla kəskin artır. Bu, kubik quruluşlu β - fazaya keçidi əks etdirir və göstərir ki, kubik qəfəs daha yüksək simmetriyaya malik olsa da, onda Cu atomlarının yerləşmə nizamlılığı daha aşağıdır.



Şəkil 12. Cu₈GeS₆-Cu₈GeSe₆ və Cu₂GeS₃-Cu₂GeSe₃ sistemlərində misin parsial molyar funksiyalarının tərkibdən asılılıqları

Digər tərəfdən, şək.12,a-dan görünür ki, yüksəktemperaturlu δ fazanın parsial molyar funksiyaları tərkibin arasıkəsilməz funksiyasıdır. Bu, sistemdə ilkin birləşmələrin yüksəktemperaturlu kubik modifikasiyası əsasında fasiləsiz bərk məhlullar sırası əmələ gəlməsini düzgün əks etdirir.

Cu₂GeS₃-Cu₂GeSe₃ sistemində misin parsial molyar funksiyalarının izotermələri arasıkəsilməz əvəzölünmə bərk məhlulları əmələ gəlməsini təsdiq edir və onlarda tərkibin dəyişməsilə heç bir struktur dəyişikliyi baş vermədiyini göstərir.

NƏTİCƏLƏR

1. DTA, RFA və SEM üsulları ilə, həmçinin mikrobərqliyin və $\text{Cu}^+(\text{Ag}^+)$ kation keçiriciliyinə malik bərk elektrolitli qatılıq dövrələrinin EHQ-nin ölçülməsi ilə $\text{Cu}(\text{Ag})$, $\text{Ge}(\text{Sn})\|\text{S}$, Se qarşılıqlı sistemləri bir sıra müstəvi və kəsiklər üzrə kompleks tədqiq edilmiş, onlarda yeni dəyişən tərkibli xalkogenid fazaları aşkar edilmişdir.
2. $2\text{Cu}_2\text{S} + \text{GeSe}_2 \leftrightarrow 2\text{Cu}_2\text{Se} + \text{GeS}_2$ və $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{SnSe}_3 \leftrightarrow 3\text{Cu}_2\text{Se} + \text{Cu}_2\text{SnS}_3$ qarşılıqlı sistemlərinin faza diaqramlarının bir sıra izotermik və politermik kəsikləri, həmçinin likvidus səthlərinin proyeksiyaları qurulmuşdur. Likvidus səthləri üzərində fazaların ilkin kristallaşma sahələri, onları sərhədləndirən monovariant tarazlıq əyrilərinin və nonvariant tarazlıq nöqtələrinin tipləri və koordinatları təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki sistem qarşılıqlı dönrə olub, ilkin binar və üçlü birləşmələr əsasında geniş bərk məhlul sahələri əmələ gəlməsilə səciyyələnir.
3. Müəyyən edilmişdir ki, faza diaqramlarının Ag_8GeS_6 - Ag_8GeSe_6 (1) və Ag_8SnS_6 - Ag_8SnSe_6 (2) politermik kəsikləri kvazibinar, Cu_8GeS_6 - Cu_8GeSe_6 (3) isə qismən kvazibinar olub, ilkin birləşmələrin yüksəktemperaturlu kubik modifikasiyaları arasında fasiləsiz, aşağıtemperaturlu modifikasiyaları əsasında isə geniş bərk məhlul sahələri əmələ gətirirlər. (1) və (3) sistemlərində bərk məhlulların əmələ gəlməsi polimorf çevrilmə temperaturlarını kəskin azaldır ki, bu da yüksəktemperaturlu modifikasiyalar əsasında bərk məhlulların davamlılıq sahəsinin otaq temperaturuna qədər genişlənməsinə gətirib çıxarır. (2) sistemində isə yüksək və aşağıtemperaturlu modifikasiyalar əsasında bərk məhlullar arasında peritektoid tarazlıq aşkar edilmişdir.
4. Göstərilmişdir ki, Cu_2GeS_3 - Cu_2GeSe_3 (4) və Cu_2SnS_3 - Cu_2SnSe_3 (5) sistemləri də kvazibinardır. (4) sistemi Rozeboma görə I tipə, (5) isə peritektik tipə aiddir. Sonuncuda Cu_2SnS_3 və Cu_2SnSe_3 birləşmələri əsasında həllolma otaq temperaturunda müvafiq olaraq 55 və 33 mol% təşkil edir.
5. Tədqiq olunan sistemlərin faza diaqramlarına əsaslanmaqla müxtəlif tərkibli bərk məhlullar sintez edilmiş, onların kristalloqrafik parametrləri təyin edilmişdir.
6. EHQ üsulu ilə Ag_8GeSe_6 və Ag_8SnSe_6 birləşmələri 295-430K temperatur intervalında tədqiq edilmiş, onların müvafiq olaraq 320 və 355 K-də polimorf çevrilməyə məruz qalmaları müəyyən edilmişdir. EHQ ölçmələri əsasında bu birləşmələrin hər iki modifikasiyalarının standart parsial və inteqral termodinamik funksiyaları, həmçinin polimorf çevrilmə termodinamik funksiyaları hesablanmışdır.
7. Bərk elektrolitli EHQ üsulunun, tədqiq olunan sistemlərin bərkfaza tarazlıqları diaqramlarında faza sahələrinin sərhədlərinin təyini üçün istifadə edilməsinin mümkünlüyü göstərilmiş, bu üsulla Cu_8GeS_6 - Cu_8GeSe_6 , Cu_2GeS_3 - Cu_2GeSe_3 və Ag_8GeS_6 - Ag_8GeSe_6 bərk məhlullarında misin (gümüşün) parsial termodinamik funksiyaları hesablanmışdır. Həmin funksiyaların, xüsusilə quruluşa həssas parsial entropiyanın, tərkibdən asılılıq xarakterinin faza diaqramları ilə yaxşı uyğun gəlməsi göstərilmişdir.

Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə çap olunmuşdur.

1. Бабанлы М.Б., Багхери С.М., Алвердиев И.Дж., Юсиров Ю.А. "Фазовые диаграммы систем $Ag_8A^{IV}S_6-Ag_8A^{IV}Se_6$ ($A^{IV}-Ge, Sn$)" / Материалы VI Всеросс. Конф. "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах", Воронеж, 2012, с.297
2. Alverdiyev I.J., Bagheri S.M., Abbasova V.A., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. Phase diagrams of the $A'_8GeS_6 - A'_8GeSe_6$ ($A' - Cu, Ag$) systems / XII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, Lviv, Ukraine, 2013, p.78
3. Юсиров Ю.А., Алвердиев И.Дж., Алиева З.М., Багхери С.М., Бабанлы М.Б. Термодинамические свойства халькогерманатов и халькостанатов серебра / XIX Международная конференция по Химической термодинамике в России, Москва, 2013, с.173
4. Бабанлы М.Б., Багхери С.М., Алвердиев И.Дж. Фазовые равновесия во взаимной системе $3Cu_2S+Cu_2SnS_3 \leftrightarrow 3Cu_2Se+Cu_2SnS_3$. / X Международное Курнаковское Совещание по физико-химическому анализу, Самара, 2013, с.233-235
5. Bagheri S.M., Imamaliyeva S.Z., Mashadiyeva L.F., Babanly M.B. Phase equilibria in the $Ag_8SnS_6-Ag_8SnSe_6$ system // International Journal of Advanced Scientific and Technical Research (India), 2014, Issue 4, №2, p.291-296
6. Bagheri S.M., Alverdiyev I.J., Imamaliyeva S.Z., Babanly M.B. The phase equilibria in the $Cu_8GeS_6-Cu_8GeSe_6$ system and thermodynamic properties of solid solutions // Chemistry Journal (United Kingdom), 2014, issue 2, pp.26-31.
7. Bagheri S.M., Alverdiyev I.J., Babanly M.B. $Ag_8GeS_6-Ag_8GeSe_6$ sistemində faza tarazlıqları və bərk məhlulların bəzi xassələri // Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2014, №3, s.15-21
8. Багхери С.М., Алвердиев И.Дж., Юсиров Ю.А., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе $Cu_2GeS_3-Cu_2GeSe_3$ // Современные наукоемкие технологии, Москва, 2014, №3, 139-141
9. Багхери С.М., Имамалиева С.З., Бабанлы М.Б. Физико-химическое взаимодействие в системе $Cu_2SnS_3-Cu_2SnSe_3$ // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, Москва, 2014, №9, с.54-57
10. Baqheri S.M., İmaməliyeva S.Z., Mahmudova M.A., Babanlı M.B. Ag_8SnSe_6 birləşməsinin bərk elektrolitli EHQ üsulu ilə termodinamik tədqiqi // Fizika, 2014, т.XX, №1, с.8-11
11. Bagheri S.M., Alverdiyev I.J., Yusibov Y.Ə., Babanly M.B. Ag_8GeSe_6 birləşməsinin faza çevrilməsi və termodinamik xassələri // Kimya Problemləri, 2014, №1, с.9-13

12. Багхери С.М., Алвердиев И.Дж., Бабанлы М.Б. Кристаллизация и полиморфные превращения твердых растворов в системах $\text{Ag}_8\text{A}^{\text{IV}}\text{S}_6$ - $\text{Ag}_8\text{A}^{\text{IV}}\text{Se}_6$ (A^{IV} -Ge, Sn) / VIII международная научная конф. "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества", Иваново, 2014, с.141.
13. Багхери С.М., Шукурова Г.М., Бабанлы М.Б. Новые фазы переменного состава во взаимных системах $2\text{Ag}_2\text{S}+\text{A}^{\text{IV}}\text{Se}_2\leftrightarrow 2\text{Ag}_2\text{Se}+\text{A}^{\text{IV}}\text{S}_2$ (A^{IV} -Ge, Sn) / II всерос. науч. конф. «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы, Улан-Уде, 2014, с.21-22
14. Alverdiyev İ.C., Baqheri S.M., Əliyeva Z.M., Baloğlanova K.V., Babanlı M.B. $\text{A}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$ tipli bəzi birləşmələrin bərk elektrolitli EHQ üsulu ilə termodinamik tədqiqi / "Biokimyəvi nəzəriyyələrin aktual problemləri" II-ci Beynəlxalq konfransının materialları, Gəncə, 2014, s.26-31

Багхери Сара Мохаммад
Физико-химическое исследование взаимных систем $A^I, B^{IV} \parallel X, X$
($A^I - Cu, Ag; B^{IV} - Ge, Sn; X^I, X - S, Se$) по некоторым
концентрационным плоскостям и разрезам
2303.01- неорганическая химия

Методами ДТА, РФА и СЭМ, а также измерением ЭДС с твердым катионпроводящим $Cu^+(Ag^+)$ электролитом изучены взаимные системы $Cu(Ag), Ge(Sn)||S, Se$ по некоторым концентрационным плоскостям и разрезам и выявлены новые халькогенидные фазы переменного состава.

Построен ряд изотермических и политермических сечений фазовых диаграмм, а также проекции поверхностей ликвидуса взаимных систем $2Cu_2S + GeSe_2 \leftrightarrow 2Cu_2Se + GeS_2$ и $3Cu_2S + Cu_2SnSe_3 \leftrightarrow 3Cu_2Se + Cu_2SnS_3$. Определены области первичной кристаллизации фаз, типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Показано, что обе исследованные системы взаимнообратимые и характеризуются образованием широких областей твердых растворов на основе исходных бинарных и тройных соединений.

Установлено, что квазибинарные $Ag_8GeS_6 - Ag_8GeSe_6$ (1), $Ag_8SnS_6 - Ag_8SnSe_6$ (2) и частично квазибинарный $Cu_8GeS_6 - Cu_8GeSe_6$ (3) системы образуют непрерывные ряды твердых растворов на основе высокотемпературных кубических модификаций исходных соединений и широкие области гомогенности – на основе низкотемпературных модификаций. Образование твердых растворов в системах (1) и (3) резко понижает температуры полиморфных переходов, что приводит к устойчивости твердых растворов на основе высокотемпературных модификаций вплоть до комнатной температуры. В системе (2) имеет место перитектоидное равновесие между твердыми растворами на основе высоко- и низкотемпературных модификаций соединений.

Показано, что системы $Cu_2GeS_3 - Cu_2GeSe_3$ (4) и $Cu_2SnS_3 - Cu_2SnSe_3$ (5) также квазибинарны. Система (4) относится к I типу по Розебому, а (5) относится к перитектическому типу. Растворимость на основе Cu_2SnS_3 в Cu_2SnSe_3 при комнатной температуре достигает 55 и 32 мол% соответственно.

На основании фазовых диаграмм изученных систем синтезированы твердые растворы различного состава, определены их кристаллографические параметры.

Из данных измерений ЭДС рассчитаны термодинамические функции полиморфных переходов соединений Ag_8GeSe_6 и Ag_8SnSe_6 , парциальные и интегральные термодинамические функции их обеих модификаций. Методом ЭДС также изучены твердофазные равновесия в системах $Cu_8GeS_6 - Cu_8GeSe_6$, $Cu_2GeS_3 - Cu_2GeSe_3$ и $Ag_8GeS_6 - Ag_8GeSe_6$, рассчитаны парциальные термодинамические функции меди (серебра) в сплавах и проведен сравнительный анализ концентрационных зависимостей этих функций с фазовыми диаграммами.

Bagheri Sara Mohammad

Physico-chemical investigation of reciprocal A^I, B^{IV} || X, X (A^I-Cu, Ag; B^{IV}-Ge, Sn; XI, X -S, Se) systems on some concentration planes and sections
2303.01-Inorganic chemistry

By combination of DTA, XRD and SEM methods as well as EMF measurements with the Cu⁺(Ag⁺) conducting electrolyte the reciprocal Cu(Ag), Ge(Sn)||S, Se system was investigated on some concentration planes and sections.

Several isothermal and vertical sections of phase diagrams of 2Cu₂S+GeSe₂ ↔ 2Cu₂Se+GeS₂ and 3Cu₂S+Cu₂SnSe₃ ↔ 3Cu₂Se+Cu₂SnS₃ systems as well as liquidus surface projection were constructed. The primary crystallization areas and also the type and coordinates of non- and monovariant equilibria were determined. It was shown that both studied systems are reciprocally reversible and characterized by the formation of wide solid solutions areas based on initial binary and ternary compounds.

It was revealed that the polythermal Ag₈GeS₆-Ag₈GeSe₆ (1) and Ag₈SnS₆-Ag₈SnSe₆ (2) sections are quasi-binary or partly quasi-binary Cu₈GeS₆-Cu₈GeSe₆ (3) and characterized by continuous series of solid solutions based on high temperature modifications of starting compounds and wide areas of solid solutions based on low temperature ones. Formation of solid solutions in (1) and (3) systems decreases the temperature of polymorphic transitions of both compounds that leads to stability of the solid solutions based on high-temperature modifications up to room temperature. The peritectoid equilibria between solid solutions based on the high- and low-temperature modifications of the compounds was found in system (2).

The Cu₂GeS₃-Cu₂GeSe₃ (4) and Cu₂SnS₃-Cu₂SnSe₃ (5) systems are quasi-binary too. System (4) refers to the I type diagram by Rozeboom and (5) belongs to the peritectic type. Solubility based on Cu₂SnS₃ and Cu₂SnSe₃ at room temperature is 55 and 33 mol% respectively.

Based on the phase diagrams of the investigated systems the solid solutions of variable composition were synthesized and their crystallographic parameters were defined.

From the EMF measurements the thermodynamic functions of polymorphic transitions of Ag₈GeSe₆ and Ag₈SnSe₆ compounds as well as partial and integral thermodynamic functions of both their polymorphic modifications are calculated. Using the EMF method the solid-phase equilibria in Cu₈GeS₆-Cu₈GeSe₆, Cu₂GeS₃-Cu₂GeSe₃ and Ag₈GeS₆-Ag₈GeSe₆ were studied and partial thermodynamic functions of copper (silver) in the alloys were calculated. The comparative analysis of the concentration dependences these functions with the phase diagrams were carried out.

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им.М.НАГИЕВА

На правах рукописи

БАГХЕРИ САРА МОХАММАД

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНЫХ
СИСТЕМ $A^I, B^{IV} \parallel X, X (A^I - Cu, Ag; B^{IV} - Ge, Sn; X^I, X - S, Se)$
ПО НЕКОТОРЫМ КОНЦЕНТРАЦИОННЫМ ПЛОСКОСТЯМ
И РАЗРЕЗАМ

2303.01- неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Баку – 2014