

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMİK M.F.NAĞİYEV adına KİMYA PROBLEMLƏRİ
İNSTITUTU**

Əlyazma hüququnda

ŞƏRAFƏT HACIĞA OĞLU MƏMMƏDOV

**PB-SB-SN-S SİSTEMİNİN PB-SB-S VƏ PBS-SB2S3-SNS
QATILIQ MÜSTƏVİLƏRİNDƏ FAZA TARAZLIĞI VƏ YENİ
FAZALARIN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ**

2303.01-qeyri-üzvi kimya

**Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın**

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

B A K I –2013

İş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

kimya elmləri doktoru, professor
kimya elmləri doktoru, b.e.i

İ.B.Bəxtiyarlı
D.S.Əjdərova

Rəsmi opponentlər:

kimya elmləri doktoru, professor
kimya elmləri doktoru, professor

M.B.Babanlı
Ö.M.Əliyev

Aparıcı təşkilat:

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası,
("Ümumi və qeyri-üzvi kimya" kafedrası)

Dissertasiya işinin müdafiəsi "____" _____" 2013-cü ildə saat 10⁰⁰-da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D 01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Bakı şəhəri Az 1143, H.Cavid prospekti 29.

E-mail: itpcht@itpcht.ab.az.

Dissertasiya işi ilə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat "____" _____2013-cü il tarixdə göndərilmişdir.

**D 01.021 Dissertasiya Şurasının
Elmi katibi, k.ü.f.d., b.e.i**

S.A.Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Qalay, qurğuşun, stibium sulfidləri və onlar əsasında bərk məhlullar İQ-texnikada, mikro- və ortoelektronika sənayesində detektorların, fotorezistorların, fotodiodların və fotoçevricilərin hazırlanmasında geniş tətbiq olunur. Makrokristallik quruluşdan nanoquruluşa keçdikdə tarazlıqda olmayan elektron proseslərinə xas olan xassələrin kəskin dəyişməsi bu materialların, xüsusi ilə onlar əsasında nazik təbəqələrin, spektrin görünən və İQ sahəsində tətbiq imkanlarını daha da genişləndirir.

Xassələri tərkibdən asılı olaraq monoton dəyişən fasiləsiz və geniş qatılıq intervalını əhatə edən mürəkkəb tərkibli bərk məhlullar funksional xassəli yeni materialların axtarışı üçün əsas tədqiqat obyektlərindən biridir.

Lakin bu materiallardan hazırlanmış optimal tərkiblər çox vaxt empirik yolla-çoxsaylı təcrübələrlə təyin olunur. Ona görə də onların sintezində, termiki işlənməsində, işləmə intervalının seçilməsində müəyyən çətinliklər yaranır.

Obyektin tətbiq imkanlarını nəzərə alıb, materialın istehsal texnologiyasının təşkili və ilkin parametrlərinin hesablanması baxımından Pb-Sn-Sb-S sisteminin Pb-Sb-S və PbS-Sb₂S₃-SnS qatılıq müstəvisində faza tarazlığının öyrənilməsi, qeyd olunan sistemlərdə kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterini müəyyən etməklə, alınan yeni fazaları fərdi şəkildə ayıraraq onların fiziki-kimyəvi, elektrofiziki və optiki xassələrinin tədqiqi elmi və praktiki əhəmiyyətə malikdir və dissertasiya işinin mövzusunun aktuallığını təmin edir.

Aparılan tədqiqatların nəticələri alınan materialların kimyasını genişləndirir və onların yeni sahələrdə tətbiqinə imkan verir.

Tədqiqat işinin məqsədi Pb-Sn-Sb-S sisteminin Pb-Sb-S və PbS-Sb₂S₃-SnS qatılıq müstəvilərində faza tarazlıqlarının tam mənzərəsini aşkar etmək, fərdi şəkildə ayrılmış yeni fazaların fiziki-kimyəvi, elektrofiziki və optiki xassələrini öyrənməklə onların tətbiq sahələrini müəyyənləşdirməkdən ibarətdir.

Məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı məsələlərin həlli planlaşdırılmışdır:

- Pb-Sn-Sb-S sisteminin Pb-Sb-S və PbS-Sb₂S₃-SnS qatılıq müstəvisində faza tarazlığının öyrənilməsi, kvazibinar və qeyri-kvazibinar kəsiklərin faza diaqramının və likvidus səthlərinin proyeksiyalarının qurulması;

- sistemlərdə baş verən non- və monovariant tarazlıqların koordinatlarının, mövcud fazaların ilkin kristallaşma sahələrinin sərhədlərinin müəyyən edilməsi;

- yeni fazaların sistemdən fərdi şəkildə ayrılmasının və monokristallarının yetişdirilməsinin optimal şəraitinin seçilməsi;

- alınan fazaların tətbiq imkanlarını müəyyən etmək üçün onların fiziki-kimyəvi, elektrofiziki və optiki xassələrinin öyrənilməsi.

İşin elmi yeniliyi. Pb-Sb-S və PbS-Sb₂S₃-SnS sistemləri 16 kvazibinar, 1 qismən kvazibinar və 9 qeyri-kvazibinar politermik kəsiklər üzrə tədqiq olunaraq faza tarazlığının tam mənzərəsi aşkar edilmiş, kəsiklərin T-x faza diaqramı, likvidus səthlərinin isə T-x-y proyeksiyaları qurulmuşdur. Sistemlərdə fazaların ilkin kristallaşma sahələrinin sərhədləri, nonvariant və monovariant tarazlıqların koordinatları müəyyən edilmişdir.

Alınan yeni fazaların əmələgəlmə xarakteri aşkar edilmiş, onların sistemdən fərdi şəkildə ayrılmasının, Bricman-Stokbarger və kimyəvi qazdaşyıcı reaksiya vasitəsilə (daşyıcı kristallik yod J₂) monokristallarının yetişdirilməsi şəraiti hazırlanmışdır.

Sistemdən ayrılan yeni fazaların fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmiş, kristal qəfəsin parametrləri təyin edilmişdir. PbSnSb₄S₈, Pb₂SnSb₂S₆ birləşmələrinin və (PbS)_{1-x}(Pb₂SnSb₂S₆)_x (0,01 ≤ x ≤ 0,05), (SnS)_{1-x}(PbSnSb₄S₈)_x (0,02 ≤ x ≤ 0,06) (Sb₂S₃)_{1-x}(SnPbSb₄S₈)_x (0,02 ≤ x ≤ 0,06) tərkibli bərk məhlulların elektrofiziki və optiki xassələri öyrənilərək onların tətbiq sahələri müəyyənləşdirilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Pb-Sb-S və PbS-Sb₂S₃-SnS sistemlərində faza tarazlığına dair T-x faza diaqramları, T-x-y likvidus səthinin proyeksiyaları aralıq fazaların məqsədli sintezi üçün elmi əsas olub, monokristalların alınmasında, müəyyən texnoloji məsələlərin həllində istifadəsi zəruridir. Onlar yeni elmi nəticə kimi sorğu kitablarına, məlumat banklarına, beynəlxalq elmi informasiya sistemlərinə daxil edilə bilər.

Fotokeçiriciliyə görə qadağan olunmuş zonanın eni uyğun olaraq 0,78 və 0,48 eV olan PbSnSb₄S₈ və Pb₂SnSb₂S₆ birləşmələrinin fətohəssaslığı 0,2·10⁻⁸ və 0,4·10⁻⁷ A/V·san olmuşdur ki, onlardan da fətohəssas material kimi spektrin IQ –sahəsində işləyə bilən fətoçevricilərin hazırlanmasında istifadə oluna bilər.

Müdafiəyə çıxarılan müddəalar:

- Pb-Sb-S və PbS-Sb₂S₃-SnS sistemlərində kimyəvi qarşılıqlı təsirin tam mənzərəsini əks etdirən politermik kəsiklərin faza diaqramı, likvidus səthinin proyeksiyaları kimi ümumiləşdirilmiş eksperimental nəticələr toplusu;

- yeni fazaların əmələgəlmə şəraitinin, onların sistemdən fərdi şəkildə ayrılmasının və monokristallarının yetişdirilməsinin texnoloji şərtləri;

- $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$ və $\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6$ birləşmələrinin monokristallarının və SnS , PbS , Sb_2S_3 əsasında bərk məhlul sahəsindən bəzi nümunələrin optiki və elektrofiziki xassələrin öyrənilməsinin eksperimental nəticələri.

İşin müzakirə dərəcəsi. Dissertasiya işinin elmi nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə edilərək müzakirə olunmuşdur.

- Azərbaycan MEA-nın müxbir üzvü H.X.Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransda (Bakı, 2007);

- Akademik M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransda (Bakı, 2008);

- Ümummilli lider H.Əliyevin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransda (Bakı, 2008);

- Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransında (Bakı, 2009);

- ADNA-nın 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft-qaz emalı və Neft-kimyə” beynəlxalq elmi konfransında (Bakı, 2010);

- Akademik T.N.Şahtaxtinskiyin anadan olmasının 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransında (Bakı, 2011).

İşin dərc olunma dərəcəsi. Dissertasiya işinin mövzusu üzrə 22 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 15 məqalə, 7-si isə konfrans tezisləridir. Məqalələrdən üçü REA-nın “Неорганическая химия” (Moskva) jurnalında çap olunmuşdur.

Dissertasiyanın quruluşu və həcmi: Dissertasiya işi girişdən, 4 fəsildən, əsas nəticələrdən, istifadə edilmiş 199 ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. 65 şəkil və 25 cədvəl də daxil olmaqla işin ümumi həcmi 176 kompüter çap vərəqi təşkil edir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiya işinin **girişində** mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, həll olunacaq məsələlər, elmi yeniliklər, işin praktiki əhəmiyyəti, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar və ayrı-ayrı fəsillərin qısa məzmunu öz əksini tapmışdır.

Birinci fəsildə verilən ədəbiyyat icmalında qurğusunun, qalayın və stibiumun binar, üçlü və daha mürəkkəb sulfidlərinin fiziki-kimyəvi xassələri və onların tətbiq perspektivləri təhlil edilmişdir. Bu təhlil əsasən ədəbiyyat icmalının sonunda qoyulan məqsədlə əlaqədar həll olunacaq məsələlər müəyyənləşdirilmişdir.

İkinci fəsildə Pb-Sn-Sb-S sistemin Pb-Sb-S və PbS-Sb₂S₃-SnS qatılıq müstəvilərinin tədqiqində ilkin komponent kimi istifadə olunan maddələrin qısa xarakteristikası, ərintilərin sintezi, onların fiziki-kimyəvi, elektrofiziki və optiki xassələrinin tədqiqi metodları şərh olunmuşdur.

Dissertasiya işinin təcrübi hissəsinin yerinə yetirilməsində ilkin komponentlər (PbS, SnS, Sb₂S₃) elementlərindən, ərintilər isə ilkin komponentlərdən stexiometrik tərkibdə çəkilərək havasızlaşdırılmış kvars ampulada (0, 013 Pa) vizual kombinə edilmiş metodla elektrik sobasında mərhələli temperaturda (550-900 K, 2-3 s, 1200-1400 K, 2-3 s) sintez edilmişdir.

Sintez olunmuş nümunələri homogenləşdirmək məqsədilə tərkibdən asılı olaraq solidusdan 50 K aşağı temperaturda 300 saat termiki emal edilmişdir.

Homogenləşdirilmiş nümunələrin tədqiqi üçün fiziki-kimyəvi analizin kompleks metodlarından: diferensial termiki (DTA), rentgenfaza (RFA) və mikroquruluş (MQA) analiz metodlarından, eləcə də ərintilərin mikrobərkliyinin, sıxlığının ölçülməsindən istifadə edilmişdir.

DTA-NTR-75 pirometrində, RFA-ümumi təyinatlı DRON-2 difrakto-metrində (CuK_α- şüalanması, Ni-filtr) aparılmışdır. MQA MİM-7 mikros-kopunda, mikrobərklik PMT-3 cihazında, sıxlıq isə piknometrik üsulla (doldurucu kimi toluol) təyin edilmişdir.

Nümunələrin elektrofiziki xassələri zond üsulu ilə ölçülmüş, udma və buraxma əmsalı təkşüalı, “Endim -602” markalı elektron özü yazan cihazında qeyd olunmuşdur.

Optiki və fotoelektrik xassələri isə xüsusi konstruksiya edilmiş metal kriostatda tədqiq edilmişdir.

Üçüncü fəsildə Pb-Sb-S və PbS-Sb₂S₃-SnS sistemlərinin kvazibinar və qeyri-kvazibinar kəsikləri üzrə tədqiqindən alınan nəticələr öz əksini tapmışdır. Bu sistemlər Pb-Sb-Sn-S dördlü sisteminin müəyyən qatılıq müstəviləridir.

Pb-Sb-S üçlü sistemi PbS-Sb₂S₃, PbS-Sb (hər ikisi dəqiqləşmə aparmaq üçün təkrar tədqiq olunmuşdur), Pb₅Sb₄S₁₁-S, PbSb₂S₄-S, Pb₅Sb₄S₁₁-Sb, PbSb₂S₄-Sb kvazibinar və PbS-Sb_{0,45}S_{0,55}, Pb-Sb₂S₃, Pb_{0,40}Sb_{0,60}-Sb_{0,45}S_{0,55}, Pb_{0,75}S_{0,25}-Sb_{0,75}S_{0,25} qeyri-kvazibinar politermik kəsiklər üzrə öyrənilmişdir.

PbS-Sb₂S₃ kəsiyi bizim tədqiq etdiyimiz Pb-Sb-S üçlü sisteminin sinqulyar tranqulyasiyasında rolu böyükdür və PbS-Sb₂S₃-SnS kvaziüçlü sisteminin yan tərəflərindən birini təşkil edir. Deyilənləri və ədəbiyyatda müəyyən uyğunsuzluqları nəzərə alıb, bu sistemi yenidən tədqiq etmişik və 5PbS-2Sb₂S₃ qatılıq müstəvilərində onun faza diaqramını qurmuşuq.

PbS-Sb₂S₃ kəsiyi kvazibinardır. Faza diaqramında üç evtektik tarazlıq mövcuddur, uyğun olaraq 1075 və 875 K-də konqruent əriyən Pb₅Sb₄S₁₁, PbSb₂S₄ tərkibli birləşmələri alınır.

Aldığımız nəticələr ədəbiyyat materialını demək olar ki, təsdiq edir.

PbS-Sb, Pb₅Sb₄S₁₁-S, PbSb₂S₄-S, Pb₅Sb₄S₁₁-Sb, PbSb₂S₄-Sb kəsikləri də kvazibinardır və onların faza diaqramı evtektik tiptədir. Kəsiklərdə evtektik tarazlıqların və ilkin komponentlər əsasında bərk məhlul sərhədlərinin koordinatları cədvəl 1-də göstərilmişdir.

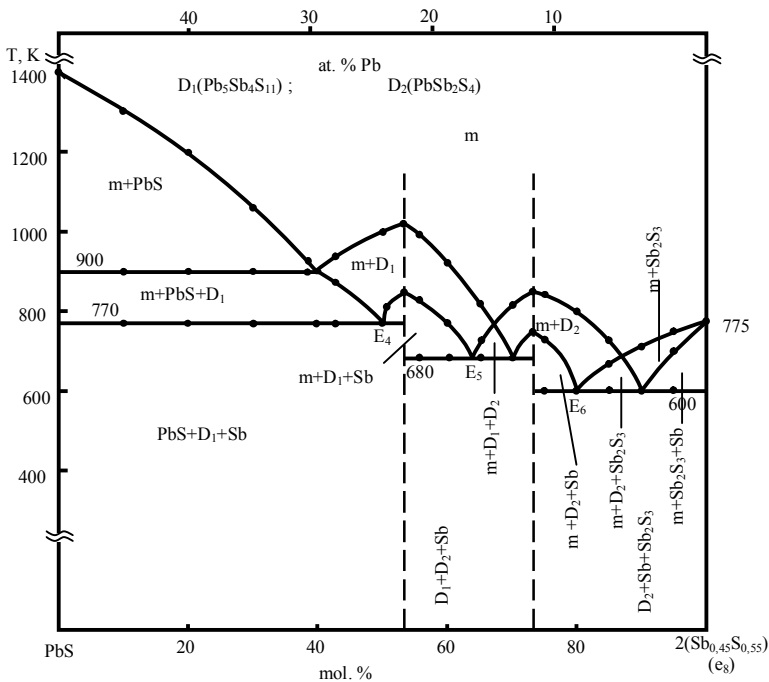
Cədvəl 1

Kəsiklər	Evtektikanın koordinatları	Həllolma sahəsi
PbS-Sb	e ₁₁ -82 mol. % Sb, 865 K	2 mol.% Sb 5 mol.% PbS
Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁ -S,	cırılmış evtektika	-
PbSb ₂ S ₄ -S	cırılmış evtektika	-
Pb ₅ Sb ₄ S ₁₁ -Sb	e ₁₀ -36 mol.% Sb, 850 K	-
PbSb ₂ S ₄ -Sb	e ₉ -20 mol.% Sb, 750 K	2 mol.% Sb

Pb-Sb-S üçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiyasında nonvariant nöqtələrin, monovariant əyrilərin, izotermaların və ilkin kristallaşma sahə-lərinin koordinatlarını müəyyən etmək üçün 4 qeyri-kvazibinar kəsiklər tədqiq edilmişdir. Onlardan 2-si üzərində ətraflı dayanaq.

PbS-Sb_{0,45}S_{0,55} kəsiyi Pb-SbS üçlü sisteminin qeyri-kvazibinar kəsiyidir (şək.1). Kəsik Pb-Sb-S üçlü sisteminin PbS-Sb-Pb₅Sb₄S₁₁ (D₁), Pb₅Sb₄S₁₁ (D₁)-Sb-PbSb₂S₄ (D₂) və PbSb₂S₄(D₂)-Sb-Sb₂S₃ tabeli sistemlə-rindən keçərək dörd ilkin kristallaşma sahəsini kəsir. Bu səbəbdən də PbS-Sb_{0,45}S_{0,55} kəsiyinin faza diaqramını üç hissəyə bölünür və kəsiyin likvidusu ilkin kristallaşmaları (PbS, Pb₅Sb₄S₁₁ (D₁), PbSb₂S₄ (D₂), Sb₂S₃) xarakterizə edən dörd budaqdan ibarətdir.

Kəsiyin faza diaqramından görünür ki, solidusda qatılıqdan asılı olaraq tabeli üçlü sistemlərdə baş verən 4 fazalı nonvariant tarazlıqlar (E₄, E₅, E₆) müşahidə olunur və subsolidusda uyğun üçfazalı mexaniki qarışıqlar kristallaşır.

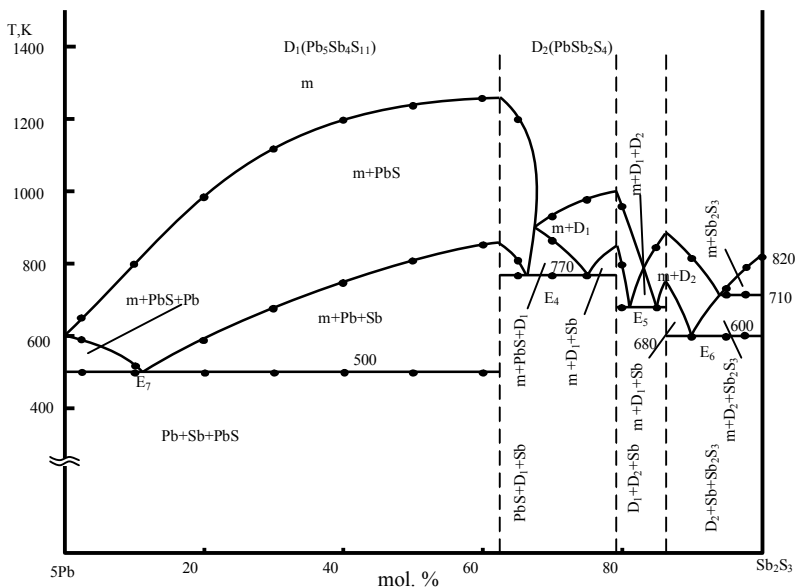


Şəkil.1. PbS-C_{60,45}C_{0,55} kəsiyinin faza diaqramı

Pb-Sb₂S₃ kəsiyi qeyri-kvazibinardır (şəkil.2). Faza diaqramından aydın olur ki, kəsikdə kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri mürəkkəbdır.

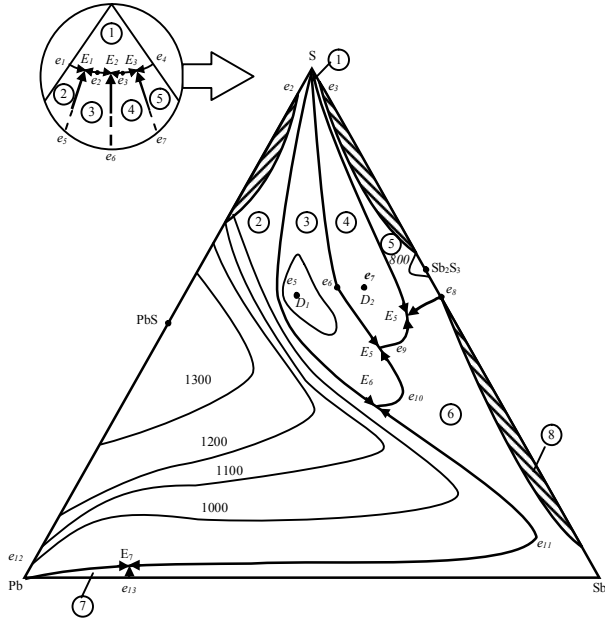
Sinqulyar trianqulyasiyaya əsasən Pb-Sb₂S₃ kəsiyi Pb-Sb-S üçlü sistemin dörd tabeli sistemini (Pb-Sb-PbS, PbS-Sb-Pb₅Sb₄S₁₁ (D₁), Pb₅Sb₅S₁₁(D₁)-Sb-PbSb₂S₄ (D₂), PbSb₂S₄(D₂)-Sb-Sb₂S₃) kəsir. Ona görə də onun faza diaqramı dörd hissəyə bölünür.

Faza diaqramında solidusda müşahidə edilən 500 K (E₇), 770 K (E₄), 680 K (E₅), 600 K (E₆) izotermaları tabeli üçlü sistemlərdə kristallaşmanın sona çatdığı dörd fazalı evtektik tarazlıqları xarakterizə edir və subsolidusda üçfaza birlikdə kristallaşır.



Şəkil. 2. Pb-Sb₂S₃ kəsyiyinin fəzə dyaqramy

Fiziki-kimyəvi analizin kompleks metodlarından əldə edilən nəticələrə və ədəbiyyat materiallarına əsasən Pb-Sb-S üçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur (şəkil.3). Likvidus səthinin proyeksiyasında PbS ən yüksək ərimə temperaturuna (1400 K) malikdir. Onun ilkin kristallaşma sahəsi böyük bir sahəni əhatə edir və 7 ilkin kristallaşma sahəsindən dördü ilə monovariant tarazlıqdadır. Pb-Sb-S üçlü sistemində 20 nonvariant tarazlıq (cədv. 2) mövcuddur ki, onlardan da 13-ü üç fazalı ikili (e₁-e₁₃) evtektika, 7 isə (E₁-E₇) dörd fazalı üçlü evtektikadır. Sistemdə baş verən 14 monovariant tarazlıq cədvəl 3-də göstərilmişdir.



Şəkil.3. Pb-Sb-C sisteminin likvidus sətşinin proyeksiyası
 1. -C; 2.- α (PbC); 3.- D_1 (Pb₅Sb₄C₁₁); 4.- D_2 (PbSb₂C₄);
 5.- Sb₂C₃; 6.- β (Sb); 7.-Pb; 8.- (штрих) тябягляшмя

PbS-Sb₂S₃-SnS üçlü sistemində kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri

PbS-Sb₂S₃-SnS üçlü sistemində faza tarazlığı 16 politermik kəsiklər üzrə tədqiq olunmuşdur. Bunlardan PbS-SnS, SnS-Sb₂S₃ (hər iki kəsik dəqiqləşmə aparmaq üçün təkrar tədqiq edilmişdir), PbSnSb₄S₈-SnS, PbSnSb₄S₈-Sb₂S₃, PbSnSb₄S₈-Sn₂Sb₆S₁₁, PbSb₂S₄-SnS, PbSnS₂-PbSb₂S₄, Pb₂SnSb₂S₆-SnS, Pb₂SnSb₂S₆-PbS, Pb₂SnSb₂S₆-Pb₅Sb₄S₁₁ kvazibinar, SnSb₂S₄-PbSb₂S₄ qismən kvazibinar, (5PbS)_{0,25}(2Sb₂S₃)_{0,75}(a)–(5SnS)_{0,25}(2Sb₂S₃)_{0,75}(b), (5PbS)_{0,50}(2Sb₂S₃)_{0,50}(D₁)–(5SnS)_{0,50}(2Sb₂S₃)_{0,50}, (5PbS)_{0,70}(2Sb₂S₃)_{0,30}(k)–(5SnS)_{0,70}(2Sb₂S₃)_{0,30}(l), (5PbS)_{0,34}(2Sb₂S₃)_{0,66}(e₂)–(5PbS)_{0,30}(5SnS)_{0,70} (e₇), (5PbS)_{0,30} (5SnS)_{0,70} (e₇)–2Sb₂S₃ kəsikləri isə qeyri-kvazibinarlardır.

Pb-Sb-S sistemində nonvariant tarazlıqlar

Шягті ішагяляр	Tarazlıqlar	Тягкиб, ат.%			Temperatur, К
		Pb	Sb	S	
e ₁	$m \rightleftharpoons Pb+S$			сыглашты ш	
e ₂	$m \rightleftharpoons D_1(Pb_5Sb_4S_{11})+S$			сыглашты ш	
e ₃	$m \rightleftharpoons D_2(PbSb_2S_4)+S$			сыглашты ш	
e ₄	$m \rightleftharpoons Sb_2S_3+S$			сыглашты ш	
e ₅	$m \rightleftharpoons \alpha(PbS)+D_1(Pb_5Sb_4S_{11})$	28,75	17,00	54,25	925
e ₆	$m \rightleftharpoons D_1(Pb_5Sb_4S_{11})+D_2(PbSb_2S_4)$	17,00	26,40	56,60	825
e ₇	$m \rightleftharpoons D_2(PbSb_2S_4)+Sb_2S_3$	6,00	35,20	58,80	770
e ₈	$m \rightleftharpoons (Sb_2S_3)+\beta(Sb)$	-	45,30	54,70	775
e ₉	$m \rightleftharpoons D_2(PbSb_2S_4)+\beta(Sb)$	11,43	42,86	45,71	750
e ₁₀	$m \rightleftharpoons D_{\text{Ы}}(Pb_5Sb_4S_{11})+\beta(Sb)$	16,00	48,80	35,20	850
e ₁₁	$m \rightleftharpoons \alpha(PbS)+\beta(Sb)$	9,50	81,00	9,50	865
e ₁₂	$m \rightleftharpoons \alpha(PbS)+Pb$			сирлашмыш	
e ₁₃	$m \rightleftharpoons Pb+\beta(Sb)$	82,5	17,50	-	525
E ₁	$m \rightleftharpoons \alpha(PbS)+D_1(Pb_5Sb_4S_{11})+S$			сирлашмыш	
E ₂	$m \rightleftharpoons D_1(Pb_5Sb_4S_{11})+D_2(PbSb_2S_4)+S$			сирлашмыш	
E ₃	$m \rightleftharpoons D_2(PbSb_2S_4)+Sb_2S_3+S$			сирлашмыш	
E ₄	$m \rightleftharpoons \alpha(PbS)+D_1(Pb_5Sb_4S_{11})+\beta(Sb)$	21,00	45,00	34,00	770
E ₅	$m \rightleftharpoons D_1(Pb_5Sb_4S_{11})+D_2(PbSb_2S_4)+\beta(Sb)$	15,00	40,00	45,00	680
E ₆	$m \rightleftharpoons \beta(Sb)+Sb_2S_3+D_6(PbSb_2S_4)$	7,50	41,00	51,50	600
E ₇	$m \rightleftharpoons Pb+\beta(Sb)+\alpha(PbS)$	81,25	16,75	2,00	500

Pb-Sb-S üçlü sistemində monovariant tarazlıqlar

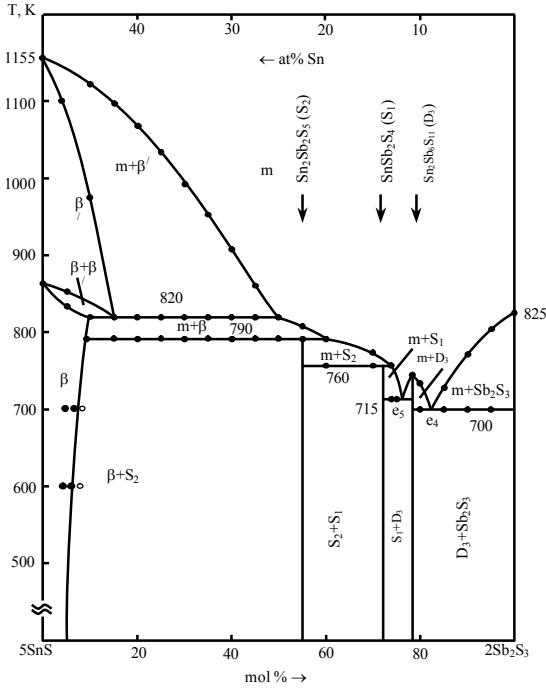
Şərti işarədə	Tarazlıqlar	Temperatur, K
e_1E_1	$m \rightleftharpoons S + \alpha(\text{PbS})$	cırлаşmış
$E_1e_2E_2$	$m \rightleftharpoons S + D_1(\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})$	cırлаşmış
$E_2e_3E_3$	$m \rightleftharpoons S + D_2(\text{PbSb}_2\text{S}_4)$	cırлаşmış
e_4E_3	$m \rightleftharpoons S + \text{Sb}_2\text{S}_3$	cırлаşmış
$E_4e_5E_1$	$m \rightleftharpoons \alpha(\text{PbS}) + D_1(\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})$	770-925 –cırлаşmış
$E_7e_{11}E_4$	$m \rightleftharpoons \alpha(\text{PbS}) + \beta(\text{Sb})$	500-865-770
$e_{12}E_7$	$m \rightleftharpoons (\text{PbS}) + \text{Pb}$	cırлаşmış-500
$e_{13}E_7$	$m \rightleftharpoons (\text{PbS}) + \beta(\text{Sb})$	525-500
$E_4e_{10}E_5$	$m \rightleftharpoons D_1(\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}) + \beta(\text{Sb})$	770-850-680
$E_5e_9E_6$	$m \rightleftharpoons D_2(\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}) + \beta(\text{Sb})$	680-750-600
e_8E_6	$m \rightleftharpoons \text{Sb}_2\text{S}_3 + \beta(\text{Sb})$	775-600
$E_5e_6E_2$	$m \rightleftharpoons D_1(\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}) + D_2(\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})$	680-825-cırлаşmış
$E_6e_7E_3$	$m \rightleftharpoons D_2(\text{PbSb}_2\text{S}_4) + \text{Sb}_2\text{S}_3$	600-770-cırлаşmış
e_4E_3	$m \rightleftharpoons S + \text{Sb}_2\text{S}_3$	cırлаşmış-cırлаşmış

PbS-SnS və SnS-Sb₂S₃ kəsikləri ədəbiyyatda müxtəlif müəlliflər tərəfindən tədqiq edilmişdir. Alınan nəticələrdə müəyyən ziddiyyətlər və uyğunsuzluqlar vardır. Bu kəsiklər bizim tədqiq etdiyimiz PbS-Sb₂S₃-SnS tərəfi kvaziüçlü sistemin yan tərəflərini təşkil etdiyi üçün, dəqiqləşmələr aparmaq məqsədilə, onlar tərəfimizdən yenidən tədqiq edilmişdir.

Fiziki-kimyəvi analizin kompleks metodlarından alınan nəticələrə əsasən PbS-SnS kəsiyinin faza diaqramı qurulmuşdur. Faza diaqramı kvazibinardır və 1:1 nisbətində əmələ gəlmiş PbSn₂ birləşməsi ilkin komponentlərlə evtektik tarazlıqdadır (e_6 və e_7).

Faza diaqramında həm ilkin komponentlər, həm də PbSn₂ birləşməsi əsasında məhdud miqdarda həllolma sahəsinin olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

DTA, RFA, MQA və mikroberkliyin, sıxlığın təyini zamanı alınan nəticələrə görə qurulan SnS-Sb₂S₃ kəsiyinin faza diaqramı (şək. 4) ədəbiyyat materiallarından bir qədər fərqlidir.

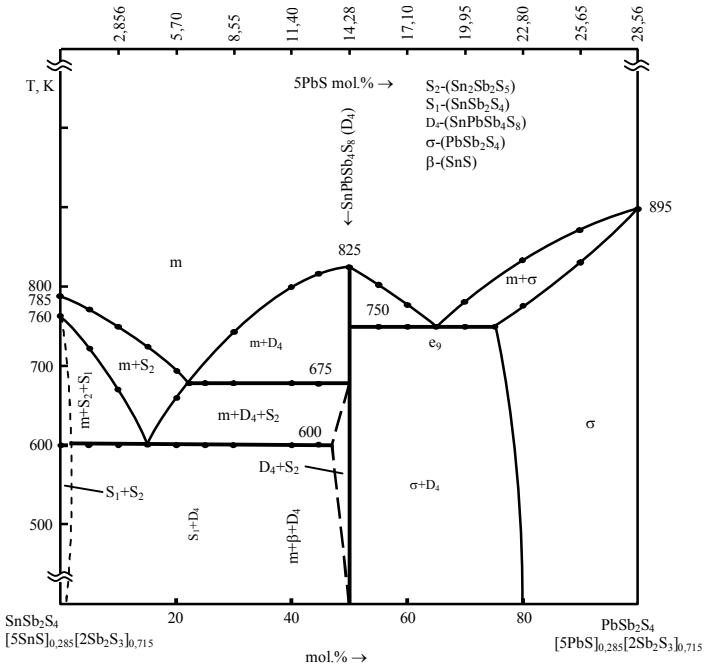


Şəkil. 4 SnS-Sb₂S₃ sisteminin faza diaqramı

Şəkindən aydın olur ki, faza diaqramı kvazibinardır. Diaqramın likvidusu β' , β , S₂, S₁, D₃ və Sb₂S₃ fazalarının ilkin kristallaşmasını ifadə edən 6-budaqdan ibarətdir. Sistemdə əmələ gələn üç birləşmədən ikisi-Sn₂Sb₂S₅ və SnSb₂S₄ uyğun peritektik reaksiya ilə 790 K və 760 K temperaturda əmələ gəlir.

Sn₂Sb₆S₁₁ birləşməsi isə 750 K-də konqruent əriyir. O 715 K-də S₁(SnSb₂S₄) ilə, 700 K-də isə Sb₂S₃ -lə evtektik tarazlıqdadır. Evtektika nöqtəsinin koordinatları uyğun olaraq 715 K-də 76 mol. % Sb₂S₃ (e₃) və 700 K-də 82 mol.% Sb₂S₃(e₄)-dür.

SnSb₂S₄-PbSb₂S₄ kəsiyinin faza diaqramından görünür ki, orada kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri nisbətən mürəkkəbdir (şək.5).



Şəkil. 5. SnSb_2S_4 - PbSb_2S_4 kəsiyinin faza diaqramı

$\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3\text{-SnS}$ üçlü sisteminin daxilində əmələ gələn və 825 K-də konqruent əriyən $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$ birləşməsi bərk tarazlıq halında SnSb_2S_4 - PbSb_2S_4 kəsiyinin qatılıq müstəvisinə düşür və üçlü sisteminin sinqulyar tranqulyasiyasında iştirak edir. O SnSb_2S_4 - PbSb_2S_4 faza diaqramını şərti olaraq iki hissəyə - SnSb_2S_4 - $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$ (1) və $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$ - PbSb_2S_4 (2) bölür.

Faza diaqramının SnSb_2S_4 - $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$ (1) hissəsində SnSb_2S_4 birləşməsinin inkonqruent əriməsi ilə əlaqədar olaraq sublikvidusda üç fazalı sahə müşahidə edilir.

Üç fazalı peritektik reaksiyada iştirak edən maye faza ilə bərk faza $\text{S}_2(\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5)$ stexiometrik miqdarda olduğu üçün hər ikisi eyni zamanda qurtardığından proses üçlü peritektik tarazlığa çatmır və kristallaşma prosesi ikili nonvariant peritektik tarazlıqda $\text{m}+\text{S}_2(\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5)\rightleftharpoons\text{S}_1(\text{SnSb}_2\text{S}_4)$,

600 K qurtarır. Subsolidusda iki faza $S_1(\text{SnSb}_2\text{S}_4)+D_4(\text{PbSnSb}_4\text{S}_8)$ kristallaşır. Bu səbəbdən də biz kəsiyi qismən kvazibinar adlandırmışıq.

Kəsiyin faza diaqramının ikinci hissəsi isə PbSb_2S_4 əsasında geniş qatılıq intervalında həllolma sahəsi olan evtektik diaqramdır.

$\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$ birləşməsi sistemdən fərdi şəkildə ayrılmış və kimyəvi qazdaşıyıcı metodla (daşıyıcı kristallik J_2) monokristal alınmışdır. Birləşmə rombik sinqoniyada kristallaşır və qəfəs sabitləri $a=21,68$, $b=7,47$, $c=4,12$ Å, fəza qrupu Pbmm , $Z=2$, $V=667,2$ Å³-dir.

$\text{PbSnSb}_4\text{S}_8\text{-SnS}$, $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8\text{-Sb}_2\text{S}_3$, $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8\text{-Sn}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}$, $\text{PbSb}_2\text{S}_4\text{-SnS}$ kəsikləri də kvazibinardır və faza diaqramları evtektik tiptədir.

Kəsiklərdə ilkin komponentlər əsasında bərk məhlul sahələrinin və evtektik tarazlıqların koordinatları aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəl 4

Kəsiklər	Evtektikanın koordinatları	Həllolma sahəsi
$\text{PbSnSb}_4\text{S}_8\text{-SnS}$	e_{11} - 30 mol.% SnS, 750 K	8 mol.% SnS 8 mol.% $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$
$\text{PbSnSb}_4\text{S}_8\text{-Sb}_2\text{S}_3$	e_8 - 50 mol.% Sb_2S_3 , 750 K	10 mol.% Sb_2S_3 10 mol.% $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$
$\text{PbSnSb}_4\text{S}_8\text{-Sn}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}$	e_{10} - 42 mol.% $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$, 6000 K	4 mol.% $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$ 6 mol.% $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11}$
$\text{PbSb}_2\text{S}_4\text{-SnS}$	e_{12} - 30 mol.% SnS, 785 K	6 mol.% SnS 7 mol.% PbSb_2S_4

$\text{PbSnS}_2\text{-PbSb}_2\text{S}_4$ kəsiyi kvazibinardır və sistemdə 950 K temperaturda konqruent əriyən $\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6$ birləşməsi əmələ gəlir. Həmin birləşmə 20 mol. % PbSb_2S_4 qatılıqda 850 K-də (e_{16}) PbSnS_2 ilə, 72 mol.% PbSb_2S_4 qatılıqda isə 815 K-də (e_{13}) PbSb_2S_4 ilə evtektik tarazlıqdadır.

$\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6$ birləşməsi rombik sinqoniyada kristallaşır və qəfəs sabitləri $a=15,42$, $b=7,73$, $c=4,15$ Å; fəza qrupu Pbmm , $Z=2$, $V=494,67$ Å³-dir.

Kəsikdə ilkin komponentlər əsasında məhdud miqdarda həllolma sahəsi vardır. PbSnS_2 əsasında 6 mol.% PbSb_2S_4 və PbSb_2S_4 əsasında isə 12 mol. % PbSnS_2 bərk məhlul sahəsi əmələ gəlir.

$\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6\text{-SnS}$, $\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6\text{-PbS}$, $\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6\text{-Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ kəsikləri kvazibinar olub, onların faza diaqramı evtektik tiptədir.

Kəsiklərdə ilkin komponentlər əsasında bərk məhlul sahələrinin və evtektik tarazlıqların koordinatları aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 5

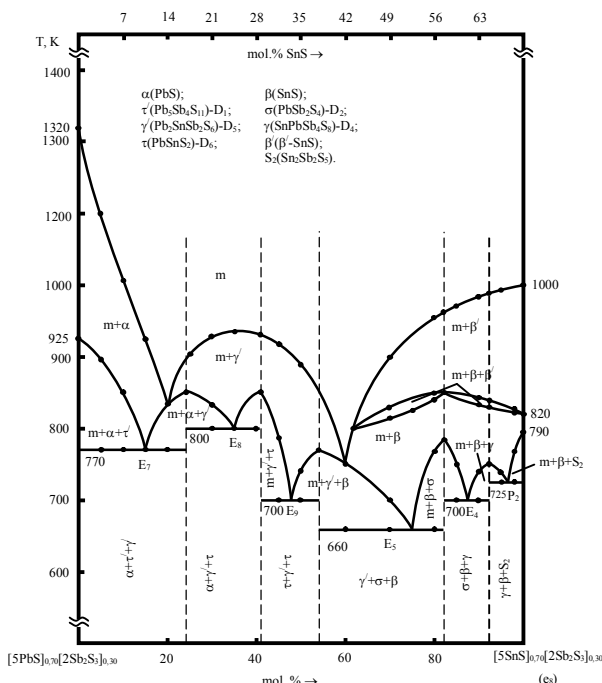
Kəsiklər	Evtektikanın koordinatları	Həllolma sahəsi
$\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6\text{-SnS}$	e_{17} - 25 mol.% SnS, 770 K	10 mol.% SnS 5 mol.% $\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6$

$Pb_2SnSb_2S_6$ -PbS	e_{15} - 30 mol.% PbS, 850 K	8 mol.% PbS 10 mol.% $Pb_2SnSb_2S_6$
$Pb_2SnSb_2S_6$ - $Pb_5Sb_4S_{11}$	e_{14} - 51,5 mol.% $Pb_2SnSb_2S_6$, 800 K	6 mol.% $Pb_2SnSb_2S_6$ 4 mol.% $Pb_5Sb_4S_{11}$

Likvidus səthinin proyeksiyasında müşahidə olunan nonvariant nöqtələrin, monovariant ayrılırların, izotermaların və ilkin kristallaşma sahələrinin sərhədlərinin koordinatlarını müyyən etmək üçün 5 qeyri-kvazibinar kəsiklər üzrə tədqiqat aparılmışdır.

Bunlardan likvidus səthinin bütün qatılıq sərhədlərindən keçən 2 qeyri-kvazibinar kəsiklər üzərində ətraflı dayanaq.

(5PbS)_{0,70}(2Sb₂S₃) (k)- (5SnS)_{0,70}(2Sb₂S₃) (e) kəsiyi qeyri-kvazibinardır (şəkl. 6).



Şəkil. 6. (5PbS)_{0,70}(2Sb₂S₃)_{0,30}-(5SnS)_{0,70}(2Sb₂S₃)_{0,30} kəsiyinin faza diaqramı

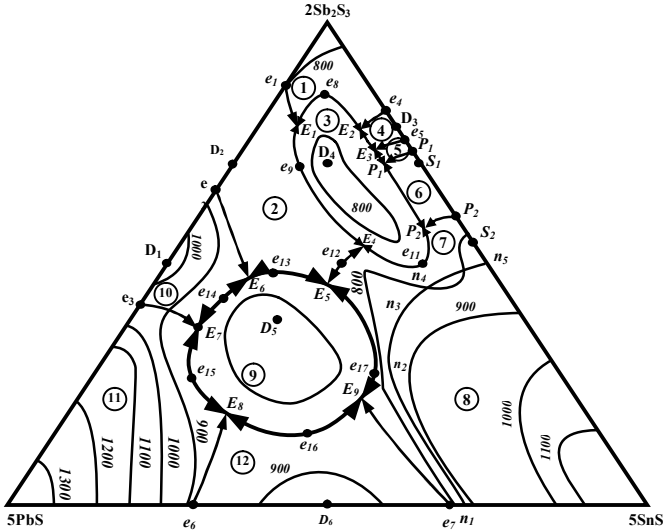
Şəkildən görünür ki, orada baş verən kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri çox mürəkkəbdir. Kəsik altı tabeli sistemlərin (PbS - $Pb_5Sb_4S_{11}$ - $Pb_2SnSb_2S_6$, PbS - $Pb_2SnSb_2S_6$ - $PbSnS_2$, $PbSnS_2$ - $Pb_2SnSb_2S_6$ - SnS ,

Şəkil. 7. $(5\text{PbS})_{0,30}(5\text{SnS})_{0,70} - 2\text{Sb}_2\text{S}_3$ kəsiyinin faza diaqramı

Faza diaqramından görünür ki, kəsik 5 tabeli üçlü sistemin sahələrindən keçərək dörd ilkin kristallaşma sahəsini kəsir.

Bu səbəbə görə kəsiyinin faza diaqramı beş hissəyə bölünür və onun likvidusu ilkin kristallaşmaları xarakterizə edən dörd budaqdan ibarətdir. Subsolidusda kristallaşma tabeli üçlü sistemlərdə beş dörd fazalı üçlü ektetik tarazlıq izotermaları (E_9, E_5, E_4, E_3, E_2) üzrə başa çatır. 595 K-dən keçən izoterma isə dörd fazalı üçlü peritektik tarazlığı (P_1) xarakterizə edir.

$\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{SnS}$ kvaziüçlü sistemin likvidus səthinin proyeksiyası kvazibinar və qeyri-kvazibinar politermik kəsiklərdən, bu kəsiklərin qatılıq müstəvisinə düşməyən bir neçə nümunənin tədqiqindən alınan nəticələrə və ədəbiyyat materialına əsasən qurulmuşdur (şəkil.8).



Şəkil.8 $5\text{PbS}-2\text{Sb}_2\text{S}_3-5\text{SnS}$ kvazi üçlü sistemin likvidus səthinin proyeksiyası

1. - $\alpha(\text{Sb}_2\text{S}_3)$; 2. - $\sigma(\text{PbSb}_2\text{S}_4)$ D_2 ; 3.- $\gamma(\text{SnPbSb}_4\text{S}_8)$ D_4
4. - $\varepsilon(\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{S}_{11})$ D_3 ; 5. - $S_1(\text{SnSb}_2\text{S}_4)$; 6.- $S_2(\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5)$;
- 7.- $\beta(\text{SnS})$; 8.- $\beta'(\text{SnS})$; 9. $\gamma'(\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6)$; 10.- $\tau'(\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{Sn})$ D_5 ;
11. - $\alpha(\text{PbS})$; 12- $\tau(\text{PbSnS}_2)$ D_6

Likvidus səthinin proyeksiyasında izotermalar hər 100 K-dən bir qrafik interpolyasiya yolu ilə çəkilmişdir.

Ümumiyyətlə $\text{PbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{SnS}$ üçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiyasında 12 ilkin kristallaşma sahəsi, 30 nonvariant (onlardan 17-si üç fazalı ikili ektetika (e_1-e_{17}), 2-si üç fazalı ikili (p_1, p_2) peritektika, 9-u

dörd fazalı üçlü evtektika (E₁-E₇) və 2-si dörd fazalı üçlü (P₁, P₂) peritektikadır (cədvəl 6). Likvidus səthinin proyeksiyasında 22 monovariant əyri (cədvəl 7) müşahidə edilmişdir.

Cədvəl 6

PbS-Sb₂S₃-SnS sistemində nonvariant tarazlıqlar

Şərti işarələr	Tarazlıqlar	Tərkib, mol %			Temperatur, K
		PbS	Sb ₂ S ₃	SnS	
e ₁	$m \rightleftharpoons \alpha'(Sb_2S_3) + \sigma(PbSb_2S_4)$	12,00	88,00	-	770
e ₂	$m \rightleftharpoons \sigma(PbSb_2S_4) + \tau'(Pb_5Sb_4S_{11})$	34,50	65,50	-	825
e ₃	$m \rightleftharpoons \tau'(Pb_5Sb_4S_{11}) + \alpha(PbS)$	57,00	43,00	-	925
e ₄	$m \rightleftharpoons \alpha'(Sb_2S_3) + \varepsilon(Sn_2Sb_6S_{11})$	-	82,00	18,00	700
e ₅	$m \rightleftharpoons \varepsilon(Sn_2Sb_6S_{11}) + S_1(SnSb_2S_4)$	-	71,50	28,50	715
e ₆	$m \rightleftharpoons \alpha(PbS) + \tau(PbSnS_{12})$	70,00	-	30,00	850
e ₇	$m \rightleftharpoons \tau(PbSnS_2) + \beta(SnS)$	30,00	-	70,00	800
e ₈	$m \rightleftharpoons \alpha'(Sb_2S_3) + \gamma(SnPbSb_4S_8)$	7,14	85,72	7,14	750
e ₉	$m \rightleftharpoons \gamma'(SnPbSb_4S_8) + \sigma(PbSb_2S_4)$	18,53	71,50	9,97	750
e ₁₀	$m \rightleftharpoons \varepsilon(Sn_2Sb_6S_{11}) + \gamma(SnPbSb_4S_8)$	6,00	75,82	18,18	600
e ₁₁	$m \rightleftharpoons \gamma(SnPbSb_4S_8) + \beta(SnS)$	10,00	50,00	40,00	750
e ₁₂	$m \rightleftharpoons \sigma(PbSb_2S_4) + \beta(SnS)$	21,45	53,55	25,00	785
e ₁₃	$m \rightleftharpoons \sigma(PbSb_2S_4) + \gamma'(SnPbSb_2S_6)$	34,52	51,48	14,00	815
e ₁₄	$m \rightleftharpoons \tau'(Pb_5Sb_4S_{11}) + \gamma'(SnPbSb_2S_6)$	42,80	40,45	16,75	800
e ₁₅	$m \rightleftharpoons \alpha(PbS) + \gamma'(Pb_2SnSb_2S_6)$	57,48	25,02	17,50	850
e ₁₆	$m \rightleftharpoons \tau(PbSnS_2) + \gamma'(Pb_2SnSb_2S_6)$	45,70	14,30	40,00	850
e ₁₇	$m \rightleftharpoons \gamma'(Pb_2SnSb_2S_6) + \beta(SnS)$	29,44	26,81	43,75	770
P ₁	$m + S_2(Sn_2Sb_2S_5) \rightleftharpoons S_1(SnSb_2S_4)$	-	74,00	26,00	760
P ₂	$m + \beta(SnS) \rightleftharpoons S_2(Sn_2Sb_2S_5)$	-	60,00	40,00	790
E ₁	$m \rightleftharpoons \sigma(PbSb_2S_4) + \alpha'(Sb_2S_3) + \gamma(SnPbSb_4S_8)$	15,00	79,00	6,00	665
E ₂	$m \rightleftharpoons \gamma(SnPbSb_4S_8) + \alpha'(Sb_2S_3) + \varepsilon(Sn_2Sb_6S_{11})$	5,50	78,50	16,00	575
E ₃	$m \rightleftharpoons \gamma(SnPbSb_4S_8) + \varepsilon(Sn_2Sb_6S_{11}) + S_1(SnSb_2S_4)$	5,00	74,50	20,50	550
E ₄	$m \rightleftharpoons \sigma(PbSb_2S_4) + \gamma(SnPbSb_4S_8) + \beta'(SnS)$	17,00	53,00	30,00	700
E ₅	$m \rightleftharpoons \sigma(PbSb_2S_4) + \gamma'(Pb_2SnSb_2S_6) + \beta'(SnS)$	25,50	44,50	30,00	660
E ₆	$m \rightleftharpoons \tau'(Pb_5Sb_4S_{11}) + \sigma(PbSb_2S_4) + \gamma'(Pb_2SnSb_2S_6)$	38,00	47,50	14,50	750
E ₇	$m \rightleftharpoons \tau'(Pb_5Sb_4S_{11}) + \gamma'(Pb_2SnSb_2S_6) + \alpha(PbS)$	51,00	37,00	12,00	770
E ₈	$m \rightleftharpoons \alpha(PbS) + \gamma'(Pb_2SnSb_2S_6) + \tau(PbSnS_2)$	55,00	19,00	25,50	800
E ₉	$m \rightleftharpoons \gamma'(Pb_2SnSb_2S_6) + \tau(PbSnS_2) + \beta'(SnS)$	33,00	22,00	45,00	700
P ₁	$m + S_2(Sn_2Sb_2S_5) \rightleftharpoons S_1(SnSb_2S_4) + \gamma(SnPbSb_4S_8)$	5,50	71,50	23,00	595
P ₂	$m + \beta(SnS) \rightleftharpoons S_2(Sn_2Sb_2S_5) + \gamma(SnPbSb_4S_8)$	5,50	58,50	36,00	725

PbS-Sb₂S₃-SnS sistemində monovariant tarazlıqlar

Şərti işarələr	Tarazlıqlar	Temperatur, K
e ₁ E ₁	$m \rightleftharpoons \alpha'(Sb_2S_3) + \sigma(PbSb_2S_4)$	770-665
E ₁ e ₈ E ₂	$m \rightleftharpoons \alpha'(Sb_2S_3) + \gamma(SnPbSb_4S_8)$	665-750-575
e ₄ E ₂	$m \rightleftharpoons \alpha'(Sb_2S_3) + \varepsilon(Sn_2Sb_6S_{11})$	700-575
E ₂ e ₁₀ E ₃	$m \rightleftharpoons \varepsilon(Sn_2Sb_6S_{11}) + \gamma(SnPbSb_4S_8)$	575-600-550
e ₅ E ₃	$m \rightleftharpoons \varepsilon(Sn_2Sb_6S_{11}) + S_1(SnSb_2S_4)$	715-550
P ₁ E ₃	$m \rightleftharpoons \gamma(SnPbSb_4S_8) + S_1(SnSb_2S_4)$	595-550
p ₁ P ₁	$m \rightleftharpoons S_1(SnSb_2S_4) + S_2(Sn_2Sb_2S_5)$	760-595
P ₂ P ₁	$m \rightleftharpoons \gamma(SnPbSb_4S_8) + S_2(Sn_2Sb_2S_5)$	725-595
p ₂ P ₁	$m \rightleftharpoons S_2(Sn_2Sb_2S_5) + \beta'(SnS)$	790-725
P ₂ e ₁₁ E ₄	$m \rightleftharpoons \gamma(SnPbSb_4S_8) + \beta'(SnS)$	725-750-700
E ₄ e ₉ E ₁	$m \rightleftharpoons \gamma(SnPbSb_4S_8) + \sigma(PbSb_2S_4)$	700-750-665
E ₅ e ₁₂ E ₄	$m \rightleftharpoons \sigma(PbSb_2S_4) + \beta'(SnS)$	660-785-700
e ₂ E ₆	$m \rightleftharpoons \sigma(PbSb_2S_4) + \tau'(Pb_5Sb_4S_{11})$	825-750
E ₆ e ₁₃ E ₅	$m \rightleftharpoons \sigma(PbSb_2S_4) + \gamma'(Pb_2Sb_4Sb_2S_6)$	750-815-660
e ₃ E ₇	$m \rightleftharpoons \tau'(Pb_5Sb_4S_{11}) + \alpha(PbS)$	925-770
E ₇ e ₁₄ E ₆	$m \rightleftharpoons \tau'(Pb_5Sb_4S_{11}) + \gamma'(Pb_2Sb_4Sb_2S_6)$	770-800-750
E ₈ e ₁₅ E ₇	$m \rightleftharpoons \gamma'(PbS) + \gamma'(Pb_2SnSb_2S_6)$	800-850-770
E ₈ e ₁₆ E ₉	$m \rightleftharpoons \gamma'(Pb_2SnSb_2S_6) + \tau(PbSnS_2)$	800-850-700
E ₉ e ₁₇ E ₅	$m \rightleftharpoons \gamma'(Pb_2SnSb_2S_6) + \beta'(SnS)$	700-770-660
e ₆ E ₈	$m \rightleftharpoons \alpha(PbS) + \tau(PbSnS_2)$	850-800
e ₇ E ₉	$m \rightleftharpoons \tau(PbSnS_2) + \beta'(SnS)$	800-700
n ₁ n ₂ n ₃ n ₄ n ₅	$m \rightleftharpoons \beta'(SnS) + \beta(SnS)$	----

PbS-Sb₂S₃-SnS üçlü sistemində əmələ gələn birləşmələrin termodinamiki funksiyaları k.e.d. prof. A.N.Məmmədovun iştirakı ilə hesablanmışdır. Birləşmələrin sərbəst enerjisinin temperatur asılılığı və əmələgəlmə enerjisinin mənfi qiymətləri üçlü və dördlü birləşmələrin geniş temperatur intervalında davamlılığını, kristalın qismən nizamlı quruluşa malik olmasını və qurulmuş hal diaqramlarının düzgün olduğunu göstərir.

Entropiyanın müxtəlif üsullarla hesablanmış qiymətlərinin təcrübə xətası daxilində uzlaşması və additivlikdən kənara çıxmanın nəzərə alınması, alınmış nəticələrin etibarlığını göstərir.

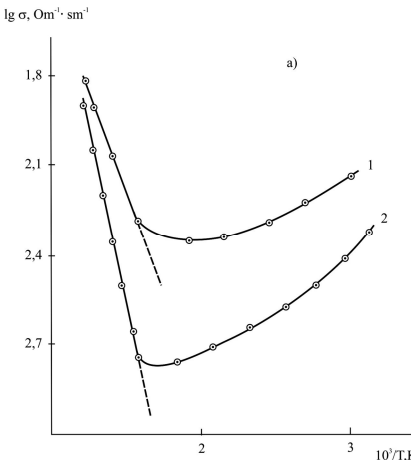
Tədqiq olunan sistemlərdə alınan yeni fazaların tətbiq sahələrini müəyyən etmək üçün onların elektrofiziki və optiki xassələri öyrənilmişdir.

Elektrofiziki xassələr $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$, $\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6$ birləşmələrində və $(\text{PbS})_{1-x}(\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6)_x$ ($0,01 \leq x \leq 0,05$), $(\text{SnS})_{1-x}(\text{PbSnSb}_4\text{S}_8)_x$ ($0,02 \leq x \leq 0,06$), $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbSnSb}_4\text{S}_8)_x$ ($0,02 \leq x \leq 0,06$) tərkibli bərk məhlullarında, optiki xassələr isə $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$, $\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6$ birləşmələrinin və $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,98}(\text{PbSnSb}_4\text{S}_8)_{0,02}$, $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,94}(\text{PbSnSb}_4\text{S}_8)_{0,06}$, $(\text{SnS})_{0,96}(\text{PbSnSb}_4\text{S}_8)_{0,04}$ tərkibli monokristallarında tədqiq olunmuşdur.

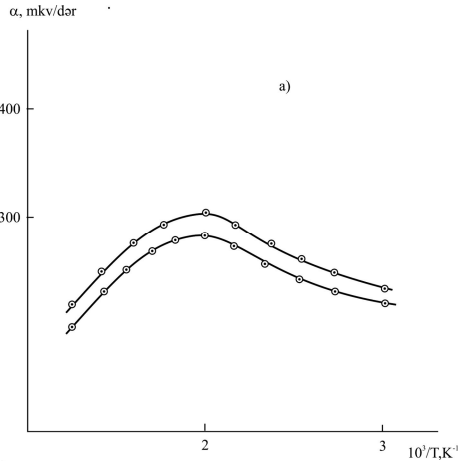
Onlardan praktiki cəhətdən daha maraqlı olanları haqqında ətraflı məlumat veririk.

Monokristallar kimyəvi qazdaşıcı və Bricman-Stokbarger metodu ilə alınmışdır. Optimal şərait dissertasiyada ətraflı göstərilmişdir.

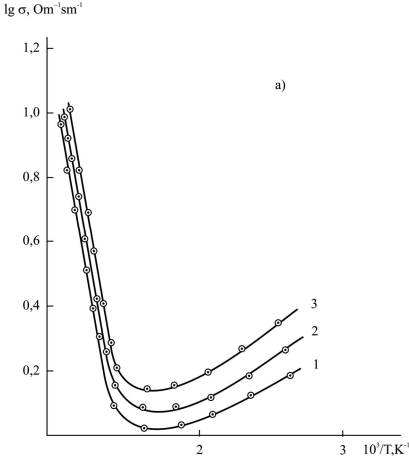
$\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$, $\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6$, $(\text{SnS})_{0,98}(\text{PbSnSb}_4\text{S}_8)_{0,02}$, $(\text{SnS})_{0,96}(\text{PbSnSb}_4\text{S}_8)_{0,04}$ və $(\text{SnS})_{0,94}(\text{PbSnSb}_4\text{S}_8)$ tərkibli nümunələrdə elektrikkeçiriciliyinin və termo-e.h.q-nin temperaturdan asılılıq qrafikləri (9, 10) şəkillərdə verilmişdir.



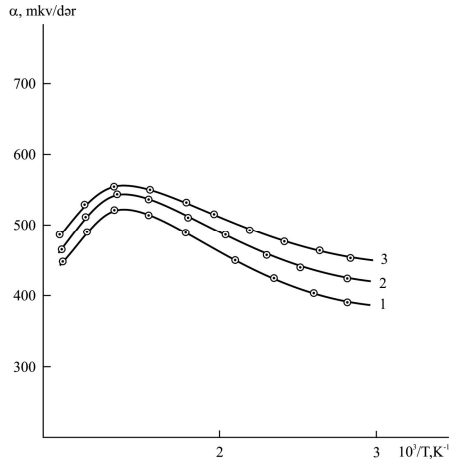
Şəkil. 9 1-PbSnSb₄S₈ və 2-Pb₂SnSb₂S₆ birləşmələrinin elektrikkeçiriciliyinin temperatur asılılığı



Şəkil. 10 1-PbSnSb₄S₈ və 2-Pb₂SnSb₂S₆ birləşmələrinin termo.-e.h.q əmsalının temperatur asılılığı



Şəkil 11 $(\text{SnS})_{1-x}(\text{PbSnSb}_4\text{S}_8)_x$ tərkibli bərk məhlulların elektrikkeçiriciliyinin temperatur asılılığı. 1-x=0,02, 2-x=0,04, 3-x=0,06



Şəkil 12 $(\text{SnS})_{1-x}(\text{PbSnSb}_4\text{S}_8)_x$ tərkibli bərk məhlulların termo.e.h.q-nin temperatur asılılığı. 1-x=0,02, 2-x=0,04, 3-x=0,06

Şəkil 9-dan görünür ki, hər iki birləşmə üçün temperaturun otaq temperaturundan 660 K-ə qədər artması zamanı elektrikkeçiriciliyin metallarda olduğu kimi azalması müşahidə edilir. 600 K-dən etibarən valent zonasındaki yükdaşıyıcıların qadağan olunmuş zonanın eninə bərabər və ondan çox enerji olaraq keçirici zonaya keçməsi ilə əlaqədar elektrikkeçiriciliyin kəskin artması baş verir.

Eyni zamanda həmin birləşmələrin termo-e.h.q-nin temperatur asılılığına (şək.10) diqqət yetirdikdə temperaturun otaq temperaturundan 550 K-ə qədər artması zamanı termo-e.h.q-nin artması boş verir. Məxsusi keçiricilik oblastında isə onun qiyməti azalır. Bu da yarımkeçiricilərə xas xassədir. Aşağı temperaturda termo-e.h.q-nin anomal artması çoxkomponentli birləşmələrin zona quruluşlarının mürəkkəb olmasının nəticəsidir.

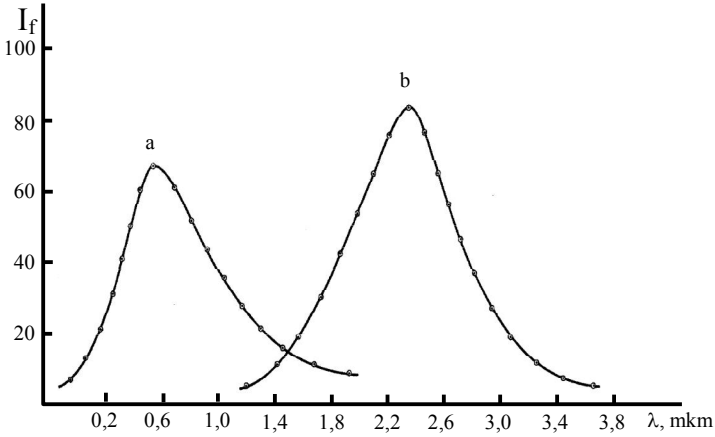
$(\text{SnS})_{1-x}(\text{PbSnSb}_4\text{S}_8)_x$ ($0,02 \leq x \leq 0,06$) tərkibli nümunələrin elektrikkeçiriciliyinin temperatur asılılığından (şək.11) aydın olur ki, tədqiq etdiyimiz hər üç bərk məhlul σ -sı otaq temperaturundan 620 K-ə qədər azalır daha sonra məxsusi elektronların valent zonasından keçirici zonaya keçməsi ilə əlaqədar olaraq kəskin artır.

Eyni zamanda həmin tərkibli bərk məhlulların termo-e.h.q temperatur asılılığı öyrənilmişdir. Şəkil 12-dən görüldüyü kimi, həmin kristalların termo.-e.h.q əmsalının otaq temperaturundan 700 K-ə qədər artması,

məxsusi keçiricilik oblastında isə azalması baş verir. Bu tip asılılıqlar mürəkkəb valent zonasına malik yarımkəçiricilərə xas olan əlamətdir.

$\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$ və $\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6$ birləşmələrinin fotokeçiriciliyinin tədqiqinin nəticələri şəkil 13-də verilmişdir.

Şəkildən aydın olur ki, $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$ birləşməsinin həssaslıq sahəsi dalğa uzunluğunun $0,1 \div 2$ mkm intervalına, $\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6$ birləşməsi isə dalğa uzunluğunun $1,2 \div 3,7$ mkm intervalında müşahidə edilir.



Şəkil 13. $\text{SnPbSb}_4\text{S}_8$ (a) və $\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6$ (b) birləşmələrinin fotokeçiricilikləri

Bu birləşmələrin fotohəssaslığının qiyməti $\text{PbSnSb}_4\text{S}_8$ birləşməsi üçün $0,2 \cdot 10^{-8}$, $\text{Pb}_2\text{SnSb}_2\text{S}_6$ üçün isə $0,4 \cdot 10^{-7}$ A/V·san olmuşdur.

Qeyd edək ki, bu da kifayət qədər yüksək qiymətlərdir. Yəni həmin birləşmələrdən spektrin İQ sahəsində işləyə bilən fotoçevricilərin hazırlanmasında müvəffəqiyyətlə istifadə oluna bilər.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. Differensial termiki, rentgenfaza, mikroquruluş analizləri və mikrobərəkliyin, sıxlığın ölçülməsi ilə Pb-Sb-Sn-S sistemin Pb-Sb-S və $\text{PbS-Sb}_2\text{S}_3\text{-SnS}$ qatılıq müstəvisində faza tarazlığı 16 kvazibinar, 1 qismən kvazibinar və 9 qeyri-kvazibinar poltermik kəsiklər üzrə tədqiq edilmiş, poltermik kəsiklərin faza diaqramı, likvidus səthlərinin isə proyeksiyaları qurulmuşdur.

2. Tədqiq olunmuş likvidus səthinin proyeksiyalarında fazaların ilkin kristallaşma sahələri, non-, monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları

təyin edilmişdir. Belə ki, Pb-Sb-S üçlü sistemində 7 kristallaşma (+təbəqələşmə) sahəsi, 20 nonvariant tarazlıq nöqtəsi (onlardan 13 üçfazlı ikili evtektika (e_1-e_{13}), 7 isə dördfazlı üçlü evtektikadır (E_1-E_7)), 14 monovariant tarazlıq əyrisi mövcuddur. PbS-Sb₂S₃-SnS kvaziüçlü sistemində isə 12- ilkin kristallaşma sahəsi, 30 nonvariant tarazlıq nöqtəsi (onlardan 17 üçfazlı ikili evtektika, 2-üçfazlı ikili peritektika, 9-dördfazlı üçlü evtektika və 2-dördfazlı üçlü peritektikadır) və 22 monovariant tarazlıq əyriləri aşkar edilmişdir.

3. PbS-Sb₂S₃-SnS kvaziüçlü sistemində əmələ gələn PbSnSb₄S₈ və Pb₂SnSb₂S₆ birləşmələr və (PbS)_{1-x}(Pb₂SnSb₂S₆)_x ($0,01 \leq x \leq 0,05$), (SnS)_{1-x}(SnPbSb₄S₈)_x ($0,02 \leq x \leq 0,06$) və (Sb₂S₃)_{1-x}(SnPbSb₄S₈)_x ($0,02 \leq x \leq 0,06$) tərkibli bərk məhlulların sistemdən fərdi şəkildə ayrılmış və optimal texnoloji üsul seçilərək kimyəvi qazdaşıyıcı reaksiya metodu ilə (daşıyıcı kristallik J₂) birləşmələrin, Bricman-Stokbarger metodu ilə isə bərk məhlulların monokristalları alınmışdır. Məlum olmuşdur ki, PbSnSb₄S₈ birləşməsi rombik sinqoniyada kristallaşır, elementar qəfəsin parametrləri a=21,68; b=7,47; c=4,12 Å, fəza qrupu Pbm̄m, Z=2; V=667,2 Å³.

Pb₂SnSb₂S₆ rombik sinqoniyada kristallaşır, elementar qəfəsin parametrləri; a=15,42, b=7,73, c= 4,15 Å, fəza qrupu Pbm̄m, Z=2, V=494,67 Å³.

4. PbS-Sb₂S₃-SnS kvaziüçlü sistemində əmələ gələn birləşmələrin sərbəst enerjisinin temperatur asılılığı və əmələgəlmə entalpiyasının mənfi qiymətləri bu birləşmələrin geniş temperatur intervalında davamlılığını, kristalların qismən nizamlı quruluşa malik olmasını və quruluş faza diaqramlarının düzgün olduğunu göstərir.

5. (Sb₂S₃)_{0,98}(PbSnSb₄S₈)_{0,02}, (Sb₂S₃)_{0,94}(PbSnSb₄S₈)_{0,06} (SnS)_{0,96}(PbSnSb₄S₈)_{0,04} bərk məhlullarda fotoelektrik xassələrinin nəticələri və həll olan maddələrin miqdarından asılı olaraq elektrik keçiriciliyinin artması, termo-e.h.q- nin azalması, qadağan olunmuş zonanın qiymətinin xəttiyyə yaxın qanunla dəyişməsi onlardan fətohəssas material kimi istifadə olunmasına zəmin yaradır.

6. PbSnSb₄S₈ və Pb₂SnSb₂S₆ birləşmələri p-tip yarımkəçiricidir. Termiki qadağan olunmuş zolağın eni uyğun olaraq 0,85 və 0,5 eV, optiki qadağan olunmuş zolağın eni isə 0,78 və 0,48 eV-dur. Bu birləşmələrin otaq temperaturunda fotokeçiriciliyi $0,2 \cdot 10^{-8}$ və $0,4 \cdot 10^{-7}$ A/V-san-dir.

Onlardan spektrin İQ sahəsində işləyə bilən fotoçeyiricilərin hazırlanmasında istifadə oluna bilər.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU AŞAĞIDAKI ELMI ƏSƏRLƏRDƏ NƏŞR OLUNMUŞDUR

1. Məmmədov Ş.H., Qurbanov H.R. SnSb₂S₄-PbSb₂S₄ sistemi /AMEA-nın müxbir üzvü N.X.Əfəndiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın materialları. Bakı, 2007, s.58.
2. Məmmədov Ş.H., Qurbanov H.R. SnSb₂S₄-PbSb₂S₄ sisteminin tədqiqi // Kimya Problemləri, 2007, № 1, s.156-157
3. Bəxtiyarlı İ.B., Məmmədov Ş.H., Əjdərova D.S., Qurbanov H.R. SnS-PbS sisteminin tədqiqi // Kimya problemləri, 2008, № 2, s.348-350
4. Bəxtiyarlı İ.B., Məmmədov Ş.H., Əjdərova D.S., Qurbanov H.R. SnPbSb₄S₈-4SnS sistemində ərintilərin fiziki-kimyəvi tədqiqi // Azərbaycan Ali Texniki məktəbinin xəbərləri, 2008, № 5, s.27-29
5. Məmmədov Ş.H., Bəxtiyarlı İ.B., Əjdərova D.S., Qurbanov H.R. SnPbSb₄S₈- 4Sb₂S₃ sisteminin tədqiqi // Kimya Problemləri, 2008, № 1, s.114-116
6. Məmmədov Ş.H., Bəxtiyarlı İ.B., Əjdərova D.S., Qurbanov H.R. SnPbSb₄S₈- 4Sb₂S₃ sistemi ərintilərinin fiziki-kimyəvi tədqiqi / Akad. M.F.Nağiyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın məruzələrinin tezisləri. Bakı-2008, s.130-131
7. Məmmədov Ş.H., Bəxtiyarlı İ.B., Qurbanov H.R. PbSb₂S₄-2SnS sistemi ərintilərinin fiziki-kimyəvi tədqiqi / Ümummilli lider Heydər Əliyevin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransının materialları. Bakı, 2008, s.94-95
8. Bəxtiyarlı İ.B., Məmmədov Ş.H., Qurbanov H.R. PbSb₂S₄ - 2SnS sistemində faza tarazlığının tədqiqi // Azərb. Kimya. jurn., 2008, № 4, s.93-95
9. Аждарова Д.С., Мехтиева С.А., Бахтиярлы И.Б., Мамедов Ш.Г. О взаимодействии PbSb₂S₄ и Pb₅Sb₄S₁₁ с серой // Азерб.хим. журн., 2009, № 3, с.66 -67
10. Бахтиярлы И.Б., Аждарова Д.С., Мамедов Ш.Г., Курбанов Г.Р. Система SnPbSb₄S₈ - 4SnS // Изв. Высших учебных заведений. Химия и химическая технология: Иванов, 2009, т.52, № 4, с.120-122.
11. Məmmədov Ş.H., Bəxtiyarlı İ.B., Qurbanov H.R. Pb₂SnSb₂S₆-SnS sisteminin tədqiqi/ Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının materialları. Bakı, 2009, s.88
12. Мамедов Ш.Г., Бахтиярлы И.Б., Курбанов Г.Р. Фазовые равновесия в системе PbSnS₂-PbSb₂S₄ // Ж.Неорганической химии, 2010, т.55, № 4, с.676-678

13. Мамедов Ш.Г. Фазовые равновесие в системе $Pb_2SnSb_2S_6-SnS$ // Ж.Неорган.химии, 2010, т.55, № 8, с.1370-1372
14. Мəммədov Ş.Н. $Pb_2SnSb_2S_6-PbS$ sistemində qarşılıqlı kimyəvi təsirin xarakteri / ADNA 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft-qaz, neft emalı və neft-kimya” Beynəlxalq elmi konfransının materialları, Bakı, 2010, s.90
15. Мəммədov Ş.Н., Bəxtiyarlı İ.Б., Əjdərova D.S. $Pb_5Sb_4S_{11}-Pb_2SnSb_2S_6$ sistemində ərintilərin fiziki-kimyəvi tədqiqi / ADNA 90 illik yubileyinə həsr olunmuş “Neft-qaz, neft emalı və neft-kimya” Beynəlxalq elmi konfransının materialları, Bakı, 2010, s.91
16. Qocayev E.M. Məmmədov Ş.Н., Qurbanov H.R. $SnPbSb_4S_8$ birləşməsinin elektrofiziki xassələri// Elmi əsərlər-fundamental elmlər, 2010, cild IX (35), №3, s.13-15
17. Аждарова Д.С., Бахтиярлы И.Б., Мамедов Ш.Г., Гусейнова Э.С. О взаимодействии $PbSb_2S_4$ и $Pb_5Sb_4S_{11}$ с сурьмой // Азерб.хим. журн., 2011, № 2, с.120-122.
18. Мамедов Ш.Г., Курбанов Г.Р. Механизм образования монокристаллов соединения $SnPbSb_4S_8$ // Азерб. хим. журн., 2011, № 1, с.207-209
19. Мамедов Ш.Г., Курбанов Г.Р. Диаграмма состояния системы $Pb_5Sb_4S_{11} - Pb_2SnSb_2S_6$ //Ж. Неорган.химии, 2011, т.56, № 8, с.1398-1400
20. Мəммədov Ş.Н., Qurbanov H.R. $(SnS)_{1-x}(SnPbSb_4S_8)_x$ bərk məhlullarının elektrik xassələri //Fizika jurnalı, 2011, т. XVII, №1, s.3-5.
21. Мамедов Ш.Г., Аждарова Д.С., Бахтиярлы И.Б. Система $PbS-Sb_{0,45}S_{0,55}$. // Тезисы Докл.Респуб.Науч.Конференции посв.85-летию акад. Т.Н.Шахтахтинского. Ваку, 2011, с.52-53.
22. Бахтиярлы И.Б., Курбанов Г.Р., Аждарова Д.С., Мамедов Ш.Г. Взаимодействие в системе $SnS-Sb_2S_3-PbS$ // Докл. НАН Азерб, 2012, т. LXVIII с., № 4, s.52-65

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ
ПЛОСКОСТИ Pb-Sb-S и PbS-Sb₂S₃-SnS СИСТЕМЫ Pb-Sb-Sn-S
и ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ФАЗ.**

АННОТАЦИЯ

Комплексными методами Физико-химического анализа изучены системы Pb-Sb-S и PbS-Sb₂S₃-SnS.

Представлена полная картина фазовых равновесий, построено 16 квазибинарных, одно частично квазибинарное и 9 неквазибинарных диаграмм состояний, две проекции поверхности ликвидусов тройных систем.

Определены области первичной кристаллизации фаз, координаты моновариантных и невариантных равновесий.

Установлен характер образования новых фаз которые выделены в индивидуальном виде, рассчитаны термодинамические функции и разработан оптимальный режим выращивания монокристаллов газотранспортным и Бриджман-Стокбаргер методом.

Исследованы электрофизические и оптические свойства соединений PbSnSb₄S₈, Pb₂SnSb₂S₆ и твердых растворов состава (Sb₂S₃)_{0,98}(PbSnSb₄S₈)_{0,02}, (Sb₂S₃)_{0,94}(PbSnSb₄S₈)_{0,06}, (SnS)_{0,96} (PbSnSb₄S₈)_{0,04} и определены области применения.

Изучена фотопроводимость соединения PbSnSb₄S₈ и Pb₂SnSb₂S₆ установлено, что они имеют высокую фоточувствительность ($0,2 \cdot 10^{-8}$ и $0,4 \cdot 10^{-7}$ А/В·сек.) в ИК области спектра и могут быть использованы в изготовлении фоторезистров и других преобразователей.

**PHASE EQUILIBRIUM IN CONCENTRATED PLANE Pb-Sb-S
AND PbS-Sb₂S₃-SnS OF Pb-Sb-Sn-S SYSTEM AND PHYSICAL-
CHEMICAL PROPERTIES OF NEW PHASES**

SUMMARY

Pb-Sb-S and PbS-Sb₂S₃-SnS systems were studied using complex physical-chemical analysis methods.

A complete picture of phase equilibrium was presented, 16 quasi binary, 1 partially quasi binary and 9 non-quasi binary state diagrams, 2 liquidus surface diagrams of ternary systems were constructed.

Primary crystallization region of phases, coordinates of monovariant and nonvariant equilibrium were determined.

The formation natures of new phases, which are highlighted in individual form, and thermodynamic functions were calculated; an optimal mode was developed for single-crystal growth using gas-transport and Bridgman-Stockbarger methods.

Electrophysical and optical properties of compounds PbSnSb₄S₈, Pb₂SnSb₂S₆ and solid solutions of (Sb₂S₃)_{0.98}(PbSnSb₄S₈)_{0.02}, (Sb₂S₃)_{0.94}(PbSnSb₄S₈)_{0.06}, (SnS)_{0.96}(PbSnSb₄S₈)_{0.04} and application fields have been studied.

Photoconductivity of compounds PbSnSb₄S₈ and Pb₂SnSb₂S₆ was investigated, it was established that they have a high photosensitivity ($0,2 \cdot 10^{-8}$ and $0,4 \cdot 10^{-7}$ A/V·sec) in IR spectral region and can be used in the preparation of photoconductive cells and other converters.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ
имени акад. М.Ф.НАГИЕВА**

на правах рукописи

МАМЕДОВ ШАРАФАТ ГАДЖИАГА оглы

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ
ПЛОСКОСТИ Pb-Sb-S и PbS-Sb₂S₃-SnS СИСТЕМЫ
Pb-Sb-Sn-S и ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НОВЫХ ФАЗ**

2303.01 – Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**Диссертация на соискание научной степени доктора
философии по химии**

Б А К У - 2013