

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akad. M.NAĞIYEV adına KATALİZ və QEYRİ-ÜZVİ
KİMYA İNSTİTUTU

Əlyazma hüququnda

TURAC İBRAHİM QIZI SÜLEYMANOVA

ARSENİN İKİLİ VƏ MİS, GÜMÜŞ, TALLIUMLA ÜÇLÜ
XALKOGENİDLƏRİNİN SULU VƏ ÜZVİ MÜHİTDƏ
YENİ ALINMA METODLARININ İŞLƏNMƏSİ

İxtisas: 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

BAKI – 2018

Dissertasiya işi AMEA Naxçıvan Bölməsi Təbii Ehtiyatlar İnstitutunun “Mineral xammalın kimyası və texnologiyası” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

kimya üzrə elmlər doktoru

Bayram Zülfüqar oğlu Rzayev

Rəsmi opponentlər:

kimya üzrə elmlər doktoru, professor

Fuad Mikayıl oğlu Sadıqov

kimya üzrə elmlər doktoru, professor

Özbək Misirxan oğlu Əliyev

Aparıcı təşkilat:

Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
“Ümumi kimya və kimyanın tədrisi
metodikası” kafedrası

Dissertasiya işinin müdafiəsi “ _____ ” _____ 2018-ci ildə saat _____-da AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D 01. 021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti 113,
e-mail: kqki@kqki.science.az

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

Avtoreferat “ _____ ” _____ 2018-ci ildə paylanmışdır.

D 01.021 Dissertasiya

Şurasının elmi katibi:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, b.e.İ.

Sevər Ələkbər qızı Əliyeva



GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı. Hazırda elm və texnikanın inkişafı yarımkeçirici materialların alınması üsulları və tətbiqinin inkişafı ilə bilavasitə bağlıdır. Buna görə də yarımkeçiricilərin yeni, sadə alınma üsullarının işlənməsi, xüsusilə solvo- və ya hidrotermal sintez şəraitində nanobirləşmələrinin və kimyəvi çökdürmə üsulu ilə yarımkeçirici nazik təbəqələrin alınması istiqamətində dünyada geniş miqyaslı tədqiqatlar aparılır.

Qeyd olunanları nəzərə alaraq şüşəvari xalkogenid yarımkeçirici materiallar olan arsenin sulfidlərinin, selenidlərinin və bunlar əsasında alınan misin, gümüşün və talliumun üçlü birləşmələrinin su və üzvi mühitdə alınması və onların geniş tətqiqi işin qarşısında duran əsas məqsəd hesab olunmuşdur.

Dövrü ədəbiyyatların analizi göstərir ki, su və üzvi həlledici mühitlərdə natrium metaarsenitə mis, gümüş, talliumun müvafiq duzları, sulfidləşdirici və selenidləşdirici ilə təsir etməklə arsenin ikili və üçlü şüşəvari xalkogenidləri sintez edilməmiş, nano- və mikrohissəcikləri alınmamışdır. Arsenin ikili və üçlü birləşmələri əsasən birbaşa sintez üsulu ilə alınmış, onların quruluşları tətqiq edilmişdir. Ona görə də arsenin məlum, tətbiq sahəsi geniş olan ikili və üçlü yarımkeçirici birləşmələrinin su və üzvi mühitlərdə sintezinin yeni çökdürmə üsulları işlənilib hazırlanmış, solvotermal üsullarla sintez edilmiş birləşmələrin nano- və mikrohissəcikləri alınmış, onların fərdiliyini müəyyən etmək üçün fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir. Üsulların yerinə yetirilməsi sadə və alınan birləşmələr sabit tərkibli olduğu üçün işin aktuallığı həm elmi, həm də praktiki cəhətdən şübhə doğurmur.

İşin məqsədi. Ampula sintez metoduna alternativ olaraq arsenin ikili (As_2S_3 , As_2Se_3) və mis, gümüş və talliumla əmələ gətirdiyi üçlü sulfid və selenidlərinin su və üzvi mühitlərdə sintezinin müxtəlif metodikalarının işlənməsindən, onların nano- və mikrohissəciklərinin alınmalarının yeni üsullarını işləyib hazırlamaqdan, fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsindən, ikili birləşmələrin nazik təbəqələrinin alınmasından ibarətdir.

Bu məqsədlə, müvafiq olaraq, aşağıdakı məsələlərin həlli nəzərdə tutulmuşdur:

- $\sqrt{\text{As}_2\text{S}_3}$ və As_2Se_3 -in su və etilenqlikol mühitlərində sintezi, mikrohissəciklərinin quruluş və xassələrinin öyrənilməsi, kimyəvi çökdürmə üsulu ilə nazik təbəqələrinin alınması və optik tədqiqatların aparılması;

- $\sqrt{\text{H}[\text{CuCl}_2]-\text{As}_2\text{S}_3-\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}$ sistemindən CuAsS_2 və Cu_3AsS_3 tərkibli tiobirləşmələrin solvotermal üsulla alınması, mikromorfologiyalarının öyrənilməsi;

- \checkmark $\text{H}[\text{CuCl}_2]\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-H}_2\text{O}$ və $\text{H}[\text{CuCl}_2]\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-C}_2\text{H}_6\text{O}$ sistemlərinə
dən CuAsSe_2 və Cu_3AsSe_3 tərkibli üçlü selenidlərin sintezi, rentgenfaza,
element və differensial termiki analizlərinin tədqiqi;

- \checkmark $\text{CuCl}_2\text{-As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemindən CuAs_2S_4 , $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{S}_6$, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{S}_5$
tərkibli üçlü birləşmələrin sintezi, kimyəvi, termogravimetrik və differen-
sial termiki analizlərinin öyrənilməsi, xüsusi çəkirlərinin təyini;

- \checkmark $\text{CuCl}_2\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-H}_2\text{O}$ və $\text{CuCl}_2\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-C}_2\text{H}_6\text{O}$ sistemlərindən
 CuAs_2Se_4 , $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{Se}_5$, $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{Se}_6$ tərkibli üçlü birləşmələrin sintezi və
fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi;

- \checkmark $\text{AgAsS}_2(\text{Se}_2)$, $\text{Ag}_3\text{AsS}_3(\text{Se}_3)$, $\text{TlAsS}_2(\text{Se}_2)$ və $\text{Tl}_3\text{AsS}_3(\text{Se}_3)$ tərkibli
üçlü xalkogenidlərin su və üzvi mühitlərdə sintezi üsullarının işlənməsi,
mikrohissəciklərinin alınması və tədqiqi;

Elmi yeniliklər. Geniş tətbiq sahəsinə malik olan As_2S_3 və As_2Se_3
birləşmələrinin su və üzvi mühitlərdə alınması üçün ətraf mühiti çirkləndir-
mədən çox sadə sintez üsulları işlənilib hazırlanmışdır.

Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə arsen (III) sulfidin və arsen (III) seleni-
din nazik təbəqələri alınmışdır.

Arsen (III) sulfid və arsen (III) selenidlə mis (I) və mis (II)-nin suda
həll olan duzlarının su və üzvi mühitlərdə qarşılıqlı təsirindən sabit tərkibli
üçlü birləşmələrin alınma üsulları işlənməmiş və birləşmələr geniş tədqiq
olunmuşdur.

Arsen (III) sulfidlə və arsen (III) selenidlə gümüş və tallium duzları-
nın su və üzvi mühitlərdə qarşılıqlı təsirindən müvafiq üçlü birləşmələrin
asan alınma metodları işlənməmiş, nano- və mikrohissəcikləri alınmış və
birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. As_2S_3 və As_2Se_3 birləşmələrinin alınması
üçün işlənməmiş sadə metodlardan praktikada onların alınmasında geniş
istifadə etmək olar. Arsenin üçlü birləşmələrinin su və üzvi mühitlərdə
alınma üsullarının üstünlüyü onların istehsal texnologiyasının çox sadə
olub aşağı temperaturda (293-363K) yerinə yetirilməsi, enerji və əmək sərfi
az tələb etdiyindən və çox miqdar maddənin alınmasına imkan verməsidir.
Tədqiq edilən sistemlərdə aşkar edilmiş arsenin ikili xalkogenidləri, eləcə
də onlar əsasında alınan mis, gümüş və talliumun üçlü birləşmələrinin su və
üzvi mühitlərdə alınma üsullarından nazik təbəqələrin, nanostrukturların və
klasterlərin alınmasında istifadə edilə bilər. Bundan əlavə sintez edilmiş
birləşmələrdən müxtəlif yarımkeçirici qurğuların hazırlanmasında və digər
sahələrdə də çox geniş tətbiq edilə bilər.

Müdafiəyə təqdim edilir.

-Arsen (III) sulfidin və arsen (III) selenidin su və üzvi mühitlərdə alınması;

-Cu-As-S(Se) sistemlərindən arsenin üçlü xalkogenidlərinin su və üzvi mühitlərdə alınması üsullarının işlənməsi və tədqiqi;

-Ag-As-S(Se) sistemlərindən arsenin üçlü xalkogenidlərinin su və üzvi mühitlərdə sintezi üsullarının işlənməsi, nano- və mikrohissəciklərinin alınması və tədqiqi;

-Tl-As-S(Se) sistemlərindən arsenin üçlü xalkogenidlərinin su və üzvi mühitlərdə sintezi üsullarının işlənməsi, nano- və mikrohissəciklərinin alınması və tədqiqi;

İşin aprobasiyası. Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfraslarda məruzə və müzakirə olunmuşdur:

1st International Scientific Conference of young scientists and specialists “The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences” (Baku, 2014), Professor A.Ə. Verdizadənin anadan olmasının 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II Respublika konfransı (Bakı, 2014), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92 illiyinə həsr olunmuş Gənc tədqiqatçıların III Beynəlxalq Elmi konfransı (Bakı, 2015), Akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı (Bakı, 2015), “Academic Science Week-2015” International Multidisciplinary Forum (Baku, 2015), 2nd International Young Scientists School “Nanostructured materials” (Tomsk, 2016), Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93 illiyinə həsr edilmiş “Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri” Beynəlxalq elmi konfransı (Gəncə, 2016), XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry “RTAC-2016” (Saint-Petersburg, 2016), International Youth Forum “Integration processes of the world science in the 21st century” (Ganja, 2016), XVI International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering-2016» with elements of school of young scientists (Moscow, 2016), M. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı (Bakı, 2016), X Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев-2017» (Санкт-Петербурге, 2017), Международный молодежный научный форум «Ломоносов» XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017» (Москва, 2017), 6th Physical Chemistry Congress (Turkey, 2017), Koordinasiyon birləşmələr kimyası: Analitik kimyanın aktual problemləri “R.Ə.Əliyevanın 85

illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi Konfrans” (Bakı, 2017).

Nəşrlər. Dissertasiya mövzusu üzrə 27 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 15-i tezis, 12-i respublika və xarici jurnallarda nəşr edilmiş məqalələrdir.

İşin quruluşu və həcmi. Dissertasiya giriş, 5 fəsil, nəticə və ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. İş 147 səhifədən ibarətdir. İşin ümumi həcminə 32 cədvəl, 83 şəkil və 152 adda ədəbiyyat siyahısı da daxildir.

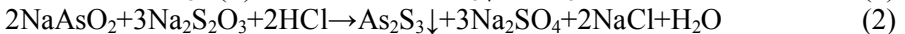
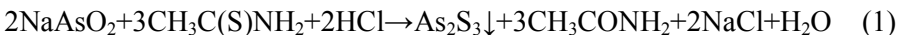
İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Girişdə dissertasiya işinin aktuallığı əsaslandırılmış, elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti göstərilmiş, işin məqsədi və qarşıya qoyulan vəzifələr, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar ümumiləşdirilmişdir.

Birinci fəsilə As_2S_3 , As_2Se_3 , $Cu-As-S(Se)$, $Ag-As-S(Se)$, $Tl-As-S(Se)$ sistemlərində ədəbiyyatda mövcud olan birləşmələrin alınması, quruluş və xassələri, həmçinin As_2S_3 və As_2Se_3 -in müxtəlif altlıqlar üzərində çökdürülərək nazik təbəqələrinin alınmasına aid və dissertasiyada öz əksini tapmış tədqiqatlarla bağlı geniş məlumatlar sistemləşdirilmişdir. Ədəbiyyat icmalının təhlilindən aydın olmuşdur ki, arsenin ikili və üçlü birləşmələri əsasən ampula üsulu ilə sintez edilmiş, onların quruluşları tədqiq edilmiş və son illərin materiallarına münasibət bildirilmişdir.

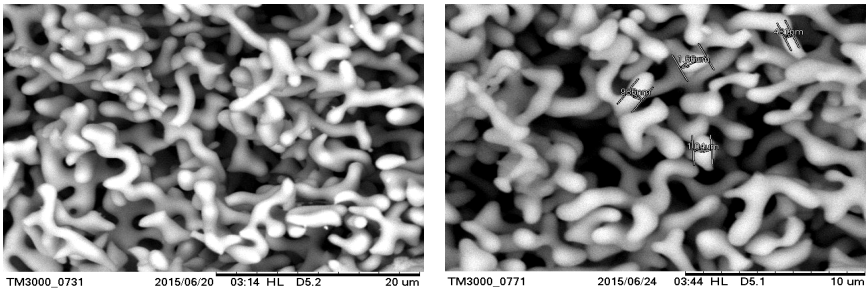
İkinci fəsilə arsenin sulfid və selenidinin su və üzvi mühitdə alınması metodlarının işlənməsi, birləşmələrin nanohissəciklərinin və nazik təbəqələrinin alınması və tədqiqi haqqında məlumat verilir.

As_2S_3 -in sintezi. As_2S_3 su mühitində natrium metarsenitlə ($NaAsO_2$) tioasetamidin (C_2H_5NS) və ya natrium tiosulfatın ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) qarşılıqlı təsirindən sintez edilmişdir:



353K-dən yuxarı qızdırdıqda qənaətləndirici nəticələr alınır. Alınan birləşmənin fərdiliyi rentgenfaza analiz (RFA), termoqrammetrik analiz (TQA), differensial termiki analiz (DTA), element və kimyəvi analizlə müəyyən edilmişdir. Kimyəvi analiz zamanı arsen ionları fotokolorometrik metodla, kükürd $BaCl_2$ -lə çökdürməklə çəki üsulu ilə təyin edilir. As_2S_3 -ün optiki qadağan olunmuş zonasının eni təyin edilib ($E_g^0 = 2.4 \text{ eV}$). As_2S_3 üzvi mühitdə (etilenqlikol- CH_2OH-CH_2OH) stexiometriyaya uyğun natrium metarsenitlə natrium tiosulfatdan və natrium sulfiddən solvotermal üsulla 413-463K temperaturda 2 saat müddətində sintez edilmişdir. Hər iki üsulla

alınan birləşmənin elektron mikroskopunda mikroquruluş analizi aparılıb, nanohissəciklərin ölçüləri 200-850 nm arasında dəyişilir. Solvotermal üsulla sintez edilmiş arsen (III) sulfidin nano- və mikrohissəciklərinin əmələ gəlməsinə, böyüməsinə və formalaşmasına mühitin pH-nın, temperaturun və vaxtın təsiri öyrənilmiş, alınan nano- və mikrohissəciklərin şəkilləri şüşə altlıq üzərində çəkilmişdir (şəkil 1).

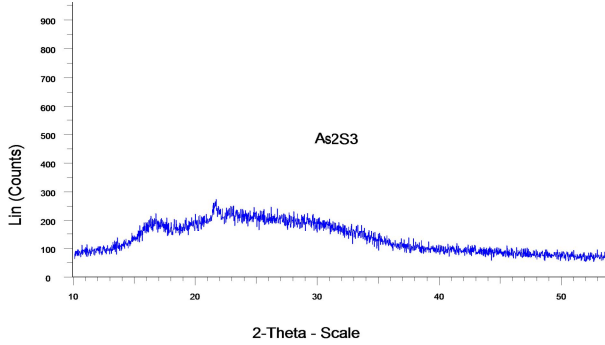


Şəkil 1. As_2S_3 birləşməsinin mikromorfologiyası

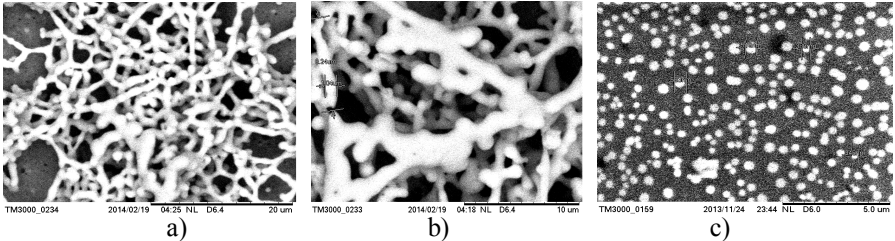
RFA nəticələrinə görə birləşmə monoklinik sinqoniyada kristallaşır ($a = 11.48 \text{ \AA}$, $b = 9.57 \text{ \AA}$, $c = 4.26 \text{ \AA}$, $\beta = 90.68^\circ$, $Z = 4$ və f.q.r.: $P2_1/n$, intensivliyi $I/I_0 = 4.82, 2.7, 4.0$, piklərin ölçüləri standartla (PDF 24-75) uyğunluq təşkil edir). TQ və DTA analizlərinin nəticələrinə görə As_2S_3 578K-də əriyir. Aparılan fiziki-kimyəvi analizlər zamanı müəyyən edilib ki, su və üzvi mühitlərdə alınan birləşmə amorf haldadır, fərq mikroquruluş analizində müşahidə olunur.

As_2S_3 -in nazik təbəqələrinin alınması. Otaq temperaturunda kimyəvi çökdürmə üsulu ilə ammonium sulfid $(NH_4)_2S$ və arsen (III) sulfid As_2S_3 distillə suyunda həll edilərək alınan ammonium tioarsenit $(NH_4)_3AsS_3$ məhlulu şüşəaltlıq üzərinə əlavə edilir, 413K temperaturda qurudulur. Alınan nazik təbəqənin xarakteristikası rentgenfaza analizi ilə təyin edilmişdir (şəkil 2.). RFA nəticələrinə görə adi şəraitdə alınmış As_2S_3 nazik təbəqəsinin amorf təbiətli olduğu aşkar edilmişdir.

Nazik təbəqənin mikromorfologiyası elektron mikroskop vasitəsilə öyrənilmişdir (Hitachi TM3000). Mikroskopik analizin nəticələrinə görə hissəciklərin ölçüləri müxtəlif nano- və mikro formaya (30 mkm qalınlıqda mikrohissəciklərin uzunluğu 8.0-10 mkm, eni 1.04 mkm; qalınlıq 4.0-6.0 mkm olduqda nanohissəciklərin ölçüsü təxminən 320-450 nm) malikdir (şəkil 3 a, b, c).



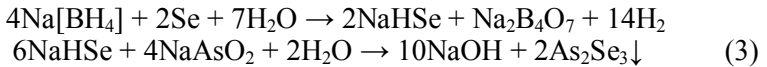
Şəkil 2. As_2S_3 birləşməsinin nazik təbəqəsinin rentgenfaza analizi



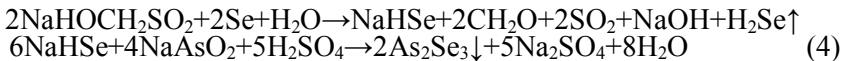
Şəkil 3. As_2S_3 nazik təbəqəsinin mikromorfolojiyası
(a, b qatın qalınlığı 30 mkm, c qatın qalınlığı 4.0-6.0 mkm)

As_2S_3 -ün qadağan olunmuş zonasının eni ($E_g^0 = 2.34$ eV) və aktivləşmə enerjisi (0.36-0.40 eV) hesablanmışdır.

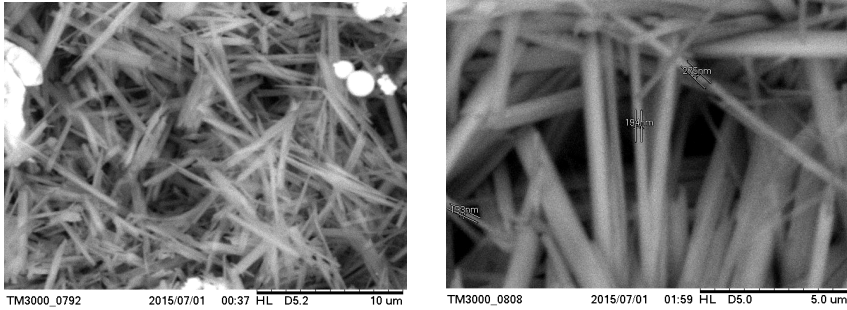
As_2Se_3 -in sintezi. As_2Se_3 su mühitində iki üsulla alınır. 1-ci üsul natrium metaarsenitlə natrium hidroselenidin qarşılıqlı təsirinə əsaslanır. Reaksiya iki mərhələdən ibarətdir: əvvəlcə elementar selen natrium tetrahidroboratda $Na[BH_4]$ həll edilir, $NaHSe$ məhlulu hazırlanır, sonra stexiometriyaya uyğun olaraq $NaHSe$ məhlulu üzərinə $NaAsO_2$ məhlulu əlavə edilir. Reaksiya pH-ın 6-7 qiymətində və 323-343K temperaturda aparılmışdır, çıxım 98%-dən yuxarı olmuşdur.



İkinci üsulda selenin ronqaltdə ($NaHOCH_2SO_2 \cdot H_2O$) məhlulundan istifadə edilmişdir, proses eyni qayda ilə aparılmışdır, çıxım 96.65%-dir.



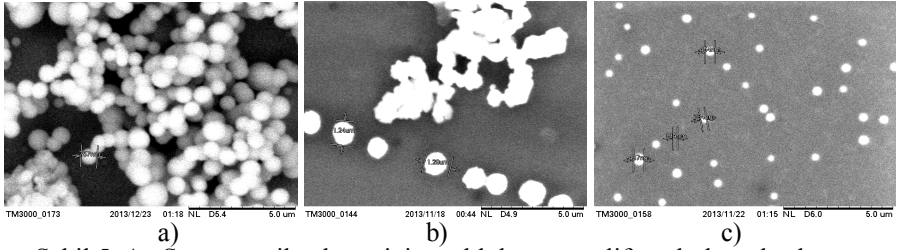
Alınan birləşmənin fərdiliyi RFA, TQA və kimyəvi analizlərlə yoxlanılmışdır. Arsen ionları fotokolorometrik metodla, selen isə hidrosilaminlə təyin edilmişdir. Optiki qadağan olunmuş zonasının eni təyin edilib ($E_g^0 = 1.68$ eV). Üzvi mühitdə natrium metaarsenitlə natrium seleniddən 413-443K temperaturda 8 saat müddətində sintez edilmişdir. Alınmış birləşmənin elektron mikroskopunda mikroquruluş analizi aparılıb, birləşmə çubuqvari nanohissəcik şəklindədir, hissəciklərin ölçüsü 190-280 nm arasında dəyişir (şəkil 4).



Şəkil 4. As_2Se_3 birləşməsinin mikromorfologiyası

RFA-nin nəticələrinə görə birləşmə monoklinik sinqoniyada kristallaşır: $a = 12.07$ Å, $b = 9.90$ Å, $c = 4.28$ Å, $\beta = 90.45^\circ$, $Z = 4$ və fəza qrupu $P2_1/n$, piklərin ölçüləri standartla (PDF 01-075-0739) uyğunluq təşkil edir. DTA nəticələrinə görə As_2Se_3 -ün ərimə temperaturu 653K, kristallaşma temperaturu 473K, yumşalma temperaturu və şüşə halı $T_g = 458$ K-dir. Aparılan fiziki-kimyəvi analizlər zamanı müəyyən edilib ki, su və üzvi mühitlərdə alınan birləşmə amorf halındadır.

As_2Se_3 -in nazik təbəqəsinin alınması. Əvvəlcə natrium metaarsenitin natrium selenosulfatla qarşılıqlı təsirindən As_2Se_3 alınır və 2-3 ml etilendiamində həll edilir, sonra isə məhlul etil spirti ilə durulaşdırılır. Hazırlanmış məhlul təmizlənmiş şüşə altlıq üzərinə çəkilir, əvvəlcə otaq temperaturunda qurudulur, sonra isə bir neçə saat 423K temperaturda quruducu şkafda saxlanılır. Müxtəlif qatılıqlı məhlulların nazik təbəqələrinin mikroquruluş analizinin nəticələrinə görə məhlulun qatılığından asılı olaraq təbəqənin qalınlığı dəyişir (şəkil 5 a, b, c). Belə ki, a) şəkilində təbəqənin qalınlığı 6-8 µm, b)-də isə təbəqənin qalınlığı 1-3 µm həddində olmuşdur. Hissəciklər dairəvi formalı olub ölçüləri 650-780 nm intervalında dəyişir.



Şəkil 5. As_2Se_3 -ün nazik təbəqəsinin məhlulun müxtəlif qatılıqlarında alınmış mikromorfologiyası: a) qatı məhlul (1%); b) duru məhlul (0.5%); c) çox duru məhlul (0.1%)

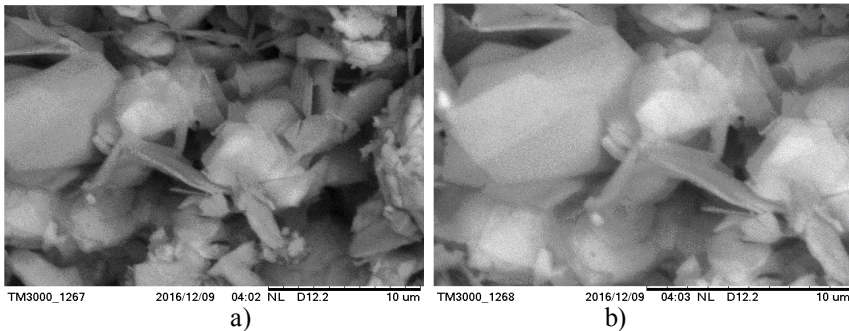
Nazik təbəqənin udma spektri çəkilmiş və birləşmənin qadağan olunmuş zonasının eni hesablanmışdır ($E_g^0 = 1.76-1.78$ eV). Müəyyən edilmişdir ki, təbəqənin qalınlığı dəyişən zaman qadağan olunmuş zonasının qiyməti də dəyişir.

Üçüncü fəsilə Cu-As-S(Se) sistemlərindən arsenin üçlü halkogenidlərinin su və üzvi mühitlərdə sintezi üsullarının işlənməsi və tədqiqi haqqında məlumat verilir.

$H[CuCl_2]-As_2S_3-C_2H_6O$ sistemindən $CuAsS_2$ və Cu_3AsS_3 birləşmələrini sintez etmək üçün ilkin komponent kimi mis (I) xlorid, natrium metaarsenit və sulfidləşdirici reagent kimi tioasetamiddən istifadə edilmişdir. Reaksiya zamanı reagentlərin miqdarı stexiometriyaya uyğun müəyyən edilir. Proses 413-443K temperaturda, 10 saat müddətində və pH = 6-7 həddində aparılmışdır. Yuxarı temperaturda (453-473K) nümunələr bir qədər həll olur. Sintez olunmuş tiobirləşmələrin tərkibini öyrənmək üçün fiziki və kimyəvi parametrləri təyin edilmişdir. Birləşmələrin fərdiliyini müəyyən etmək üçün morfologiyası, rentgenfaza və termoqrametrik xassələri öyrənilmiş və çöküntünün kimyəvi analizi aparılmışdır. Mikroquruluş analizindən məlum olmuşdur ki, alınmış birləşmələr pambıq formalı hissəciklərdən ibarət olub, nano- və mikrohissəciklərə rast gəlinmir. Differensial termiki analizinin nəticələrinə görə hər iki birləşmədə bir endo effekt müşahidə olunur: $T = 898K$ $CuAsS_2$ -nin, $T = 938K$ endotermik effekt isə Cu_3AsS_3 birləşməsinin ərimə temperaturuna uyğundur.

$H[CuCl_2]-As_2Se_3-H_2O$ sistemindən $CuAsSe_2$ və Cu_3AsSe_3 tərkibli üçlü selenidlərin sintezi zamanı təzə çökdürülmüş arsen (III) selenid üzərinə formullara uyğun ekvivalent miqdarda mis (I) xlorid məhlulu əlavə edilir. Reaksiyanın gedişi zamanı çevrilmənin tam baş verməsi üçün prosesə təsir edən amillər yoxlanmışdır. Birləşmələrin əmələ gəlməsinin hidrogen ionlarının qatılığından asılılığı öyrənilib və optimal olaraq mühitin pH-nı 1-5 intervalında

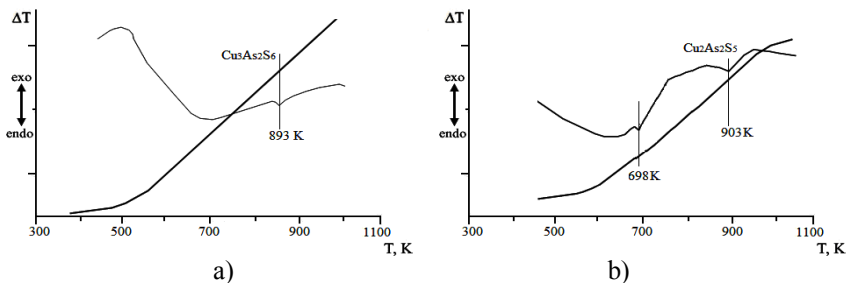
götürmək məqsədə uyğun hesab edilir. Həmin birləşmələri üzvi mühitdə almaq üçün natrium metaarsenit mis (I) xloridlə etilenqlikolda qarışdırılır və üzərinə 0.1 M qatılıqlı selenidləşdirici reagent kimi natrium selenosulfat (Na_2SeSO_3) məhlulu asta-asta əlavə olunur və qarışdırılır. Təcrübə qabı teflon küveytə yerləşdirilib mikrodalğalı elektrik qızdırıcısına qoyulur və peçdə 413-443K temperaturda 10 saat müddətində saxlanılır. Birləşmələrin mikroquruluş analizinin nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, nano- və mikrohissəciklər altı bucaqlı laylardan ibarətdir (şəkil 6 a, b).



Şəkil 6. CuAsSe_2 (a) və Cu_3AsSe_3 (b) birləşmələrinin 443K-də mikromorfologiyası

RFA nəticələrinə görə hər iki birləşmə kubik kristal qəfəsinə malikdir. DTA görə CuAsSe_2 birləşməsi 743K-də, Cu_3AsSe_3 birləşməsi isə 773K-də əriyir. Su və üzvi mühitlərdəki fərq mikroquruluş analizində müşahidə edilir.

$\text{CuCl}_2\text{-As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemindən üçlü sulfidlərin alınması zamanı təcrübələri aparmaq üçün mis (II) xlorid, natrium metaarsenit və sulfidləşdirici reagent kimi tioasetamiddən ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) istifadə edilmişdir. Çökdürücünün miqdarından asılı olaraq CuAs_2S_4 , $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{S}_6$, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{S}_5$ tərkibli birləşmələr 323-333K temperaturda ($\text{pH} = 3\text{-}5$) sintez edilmişdir. Birləşmələrin element və kimyəvi analizləri aparılmış, turşu və qələvilərə qarşı davamlılığı öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, göstərilən birləşmələr nitrat turşusunun təsirindən parçalanır, qatı ammonium hidrokسيد məhlulunda və 3 M kalium və natrium hidrokسيد məhlullarında müəyyən qədər həll olur. Rentgenfaza analizinin nəticələrinə görə alınan birləşmələr ortorombik kristal quruluşuna uyğundur ($a = 7.9040 \text{ \AA}$, $b = 7.8400 \text{ \AA}$, $c = 11.081 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). DTA nəticələrindən məlum olmuşdur ki, $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{S}_6$ birləşməsi 893K-də konqruyent əriyir. $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{S}_5$ birləşməsi isə 698K temperaturda peritektik reaksiya üzrə parçalanır: $m + \text{CuAsS}_2 \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{As}_2\text{S}_5$. Deməli, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{S}_5$ birləşməsi 698K temperatura kimi davamlıdır (şəkil 7 a, b).



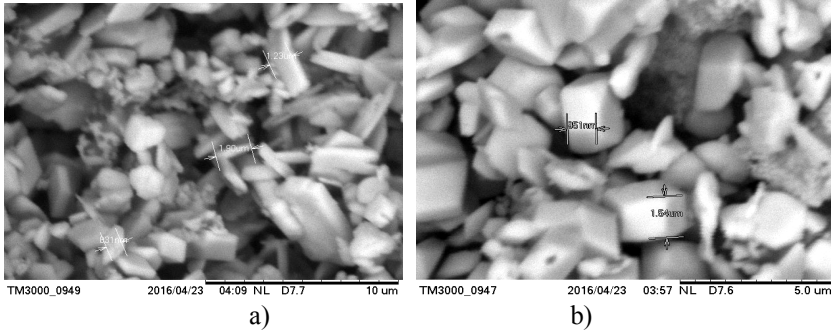
Şəkil 7. $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{S}_6$ və $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{S}_5$ birləşmələrinin DTA ayrılırları

$\text{CuCl}_2\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemindən CuAs_2Se_4 , $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{Se}_5$, $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{Se}_6$ birləşmələrinin sintezi zamanı qələvidə həll edilmiş arsen (III) selenid məhlulu üzərinə birləşmələrin formullarına uyğun ekvivalent miqdarda mis (II) xlorid məhlulu əlavə edilir. Proses 323-333K temperaturda, pH = 3-5 həddində aparılır. Sintez olunmuş birləşmələrin fərdiliyi RFA ilə təyin edilmiş, element və kimyəvi analizləri aparılmışdır. $\text{CuCl}_2\text{-As}_2\text{Se}_3\text{-C}_2\text{H}_6\text{O}$ sistemindən isə üçlü selenidlər $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaAsO_2 və Na_2SeSO_3 -dan 413-443K temperaturda, 10 saat müddətində (pH = 6-7) sintez edilmişdir. Birləşmələrin mikroquruluş analizinin nəticələrindən aydın olmuşdur ki, alınan hissəciklər xüsusi forma vermirlər. RFA-nin nəticələrinə görə hər iki mühitdə alınan birləşmələr heksaqonal və kubik kristal quruluşuna malikdir: $a_{\text{hex.}} = b_{\text{hex.}} = 4.3580 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex.}} = 4.9500 \text{ \AA}$, $\alpha_{\text{hex.}} = \beta_{\text{hex.}} = 90^\circ$, $\gamma_{\text{hex.}} = 120^\circ$; $a_{\text{kub.}} = b_{\text{kub.}} = c_{\text{kub.}} = 5.4580 \text{ \AA}$, $\beta_{\text{kub.}} = 90^\circ$. Termoqravimetrik analizləri aparılmış, ərimə temperaturu öyrənilmişdir. Hər iki birləşmənin DTA əyrisində bir endotermik effekt müşahidə olunmuşdur: $T = 688\text{K}$ -dəki endotermik effekt CuAs_2Se_4 birləşməsinin, $T = 723\text{K}$ -dəki endotermik effekt isə $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{Se}_5$ birləşməsinin ərimə temperaturuna uyğundur.

IV fəsilə Ag-As-S(Se) sistemlərindən üçlü halkogenidlərin su və üzvi mühitlərdə sintezi üsullarının işlənməsi, nano- və mikrohissəciklərinin alınması və tədqiqi haqqında məlumat verilir.

$\text{As}_2\text{S}_3\text{-AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemindən AgAsS_2 və Ag_3AsS_3 birləşmələrinin sintezi üçün AgNO_3 -dan və natrium metaarsenitlə tioasetamidin qarşılıqlı təsirindən alınmış As_2S_3 -dən istifadə edilmişdir. Birləşmələrin əmələ gəlməsinin hidrogen ionlarının qatılığından asılılığı öyrənilmişdir, mühitin pH-nı 1-5 intervalında götürmək məqsədə uyğun hesab edilir. Birləşmələrin formullarının təyini üçün element və kimyəvi analizləri aparılmışdır. AgAsS_2 və Ag_3AsS_3 birləşmələri $\text{As}_2\text{S}_3\text{-AgNO}_3\text{-C}_2\text{H}_6\text{O}$ sistemindən isə solvothermal üsulla alınmışdır. Bu zaman AgNO_3 , NaAsO_2 və $\text{CH}_3\text{-CS-NH}_2$ -

dən istifadə edilmişdir. Qarışıqlar 453K-də 24 saat müddətində peçdə qızdırılmışdır. Birləşmələrin mikroquruluş analizinin nəticələrinə görə alınan nümunələrin nano- və mikrohissəciklərinin ölçüləri və forması temperatordan asılı olaraq formalaşır, kubik və rombşəkilli laylara bənzəyir, diametrləri 830-960 nm arasında dəyişir (şəkil 8 a, b).

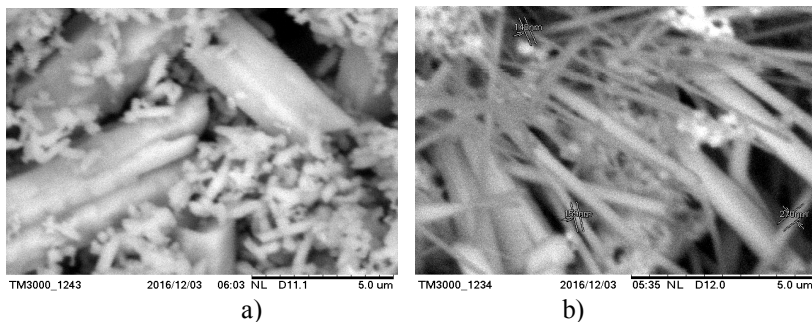


Şəkil 8. AgAsS_2 (a) və Ag_3AsS_3 (b) birləşmələrinin 443K temperaturda mikromorfologiyası

RFA nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, Ag_3AsS_3 birləşməsi həm rombvari, həm də monoklinik formada kristallaşır, difraksiya xətlərinin intensivlikləri və kristal qəfəs parametrləri bu birləşmələrin etalon qiymətlərinə uyğun gəlir. DTA nəticələrindən məlum olmuşdur ki, birləşmələrin DTA əyrilərində iki endotermik effekt müşahidə olunur. Birinci endotermik effekt $T = 393\text{K}$ kükürdün əriməsinə, ikinci endotermik effekt $T = 693\text{K}$ AgAsS_2 birləşməsinin ərimə temperaturuna uyğundur. Ag_3AsS_3 birləşməsinin DTA əyrisində $T = 393\text{K}$ kükürdün, $T = 763\text{K}$ endotermik effekt isə birləşmənin ərimə temperaturlarına uyğundur.

As_2Se_3 - AgNO_3 - H_2O sistemindən AgAsSe_2 və Ag_3AsSe_3 tərkibli selenobirləşmələr təzə çökdürülmüş As_2Se_3 -lə 0.1 M qatılıqlı gümüş nitrat məhlulundan sintez edilmişdir. AgAsSe_2 və Ag_3AsSe_3 birləşmələrinin əmələ gəlməsinin hidrogen ionlarının qatılığından asılılığına görə mühitin optimal pH-ı 3-5 intervalında hesab edilir, birləşmələrin tərkibi element və kimyəvi analizlərlə öyrənilmişdir. AgAsSe_2 və Ag_3AsSe_3 birləşmələrini etilenqlikol mühitində sintez etmək üçün analitik təmiz AgNO_3 , NaAsO_2 və selenidləşdirici reagent kimi Na_2SeSO_3 reagentlərindən istifadə edilmişdir. Reaksiya zamanı reagentlərin miqdarı stexiometriyaya uyğun müəyyən edilir. 413-443K temperaturda 8 saat müddətində qızdırılır, mühitin indikator göstəricisi $\text{pH} = 6-7$ aralığında nizamlanır. Alınmış birləşmələrin fərdiliyi

və fiziki-kimyəvi xassələri RFA, DTA, TQA və mikroquruluş analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir. Mikroquruluş analizə görə alınan nümunələr boruşəkilli və çubuqşəkilli nanohissəciklərə bənzəyir, ölçüləri 140-310 nm aralığında dəyişir (şəkil 9 a, b).

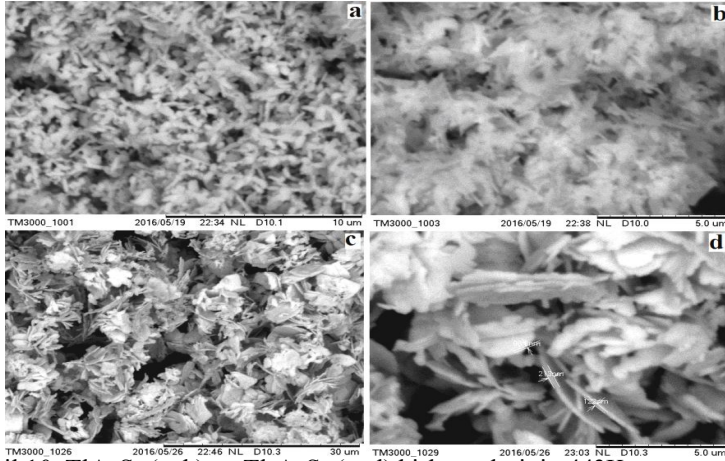


Şəkil 9. AgAsSe_2 (a) və Ag_3AsSe_3 (b) birləşmələrinin 443K temperaturda mikromorfologiyası

RFA nəticələrinə görə AgAsSe_2 tetraqonal sinqoniyada, Ag_3AsSe_3 birləşməsi isə ortorombik sinqoniyada kristallaşır və β -fazaya uyğun gəlir. DTA əyrilərində bir endotermik effekt müşahidə olunur. $T = 683\text{K}$ AgAsSe_2 birləşməsinin, $T = 663\text{K}$ Ag_3AsSe_3 birləşməsinin ərimə temperaturuna uyğundur. Fərq mikroquruluş analiz üsulundadır.

V fəsilədə Tl-As-S(Se) sistemlərindən üçlü halkogenidlərin su və üzvi mühitlərdə sintezi üsullarının işlənməsi, nano- və mikrohissəciklərinin alınması və tədqiqi haqqında məlumat verilir.

$\text{As}_2\text{S}_3\text{-CH}_3\text{COOTl-H}_2\text{O}$ sistemindən TlAsS_2 və Tl_3AsS_3 tərkibli birləşmələrin sintezi və tədqiqi üçün çökdürücünün miqdarından asılı olaraq reaksiyanın gedişi zamanı birləşmələrin stexiometrik tərkiblərinə uyğun olaraq təzə çökdürülmüş As_2S_3 üzərinə CH_3COOTl məhlulu əlavə edilir. Proses 293-313K temperaturda aparılır, birləşmələrin əmələ gəlməsinin hidrogen ionlarının qatılığından asılılığı öyrənilmişdir. Nəticələrdən görünür ki, mühitin pH-nı 1-4 intervalında götürmək məqsədə uyğun hesab edilir. TlAsS_2 və Tl_3AsS_3 üçlü birləşmələri etilenqlikol mühitində tallium asetat, natrium metaarsenit və sulfidləşdirici reagent kimi tioasetamiddən 413-443K temperaturda 10 saat müddətində solvotermal üsulla sintez edilmişdir. Elektron mikroskop analizinin təhlili göstərdi ki, TlAsS_2 birləşməsinin nanohissəcikləri tam şəkildə formalaşmayıb, Tl_3AsS_3 birləşməsinin nanohissəcikləri gülşəkilli nanokristallardan ibarətdir, onların ölçüləri 96.6-213 nm aralığında dəyişir (şəkil 10).



Şəkil 10. $TlAsS_2$ (a, b) və Tl_3AsS_3 (c, d) birləşmələrinin 443K temperaturda mikromorfologiyası

Birləşmələrin fərdiliyini təsdiq edən RFA nəticələrinə görə $TlAsS_2$ birləşməsi monoklinik, Tl_3AsS_3 birləşməsi isə romboedirik formada kristallaşır. DTA nəticələrindən məlum olmuşdur ki, hər iki birləşmənin ərimə temperaturunun qrafiki əyrisində iki endo effekt müşahidə olunmuşdur: $T = 573K$ $TlAsS_2$ birləşməsinin ərimə, $T = 403K$ isə yumşalma (şüşə) temperaturuna uyğundur. Tl_3AsS_3 birləşməsində isə $T = 568 K$ ərimə, $T = 398 K$ yumşalma (şüşə) temperaturunu göstərir və inkonqruent əyirir.

$TlAsSe_2$ və Tl_3AsSe_3 tərkibli selenobirləşmələrin $As_2Se_3-CH_3COOTl-H_2O$ sistemindən sintezi zamanı As_2Se_3 -in təyin edilən miqdarı üzərinə CH_3COOTl -in ekvivalent miqdarda məhlulu əlavə edilərək 298-303K temperaturda, $pH = 3-5$ intervalında sintez edilmişdir. RFA nəticələrinə görə $TlAsSe_2$ birləşməsi monoklinik, Tl_3AsSe_3 birləşməsi isə heksaqonal sinqoniyada kristallaşır. $As_2Se_3-CH_3COOTl-C_2H_6O$ sistemindən isə həmin birləşmələr As_2Se_3 , CH_3COOTl və Na_2SeSO_3 -in qarşılıqlı təsirindən sintez edilmişdir. 413-443K temperaturda 10 saat müddətində qızdırılır. Alınan birləşmələrin tərkibi analiz edilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, Tl_3AsSe_3 birləşməsi alınmamışdır, əmələ gələn çöküntü həll olmuşdur. $TlAsSe_2$ birləşməsinin mikroquruluş analizində göstərilmişdir ki, alınan nümunə həb şəkilli nanohissəciklərə bənzəyir və ölçüləri 590-800 nm aralığında dəyişir. RFA nəticələri su mühitində alınmış tərkiblə eynidir. DTA əyrisində iki endotermik effekt müşahidə olunur. $T = 398K$ endotermik effekt birləşmənin yumşalma (şüşə) temperaturuna, $T = 538K$ endo-

termik effekt isə ərimə temperaturuna uyğundur. Birləşmənin sadə formulunun təyini üçün element analizi də aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏR

1. Arsen (III) sulfid üzvi mühitdə natrium metaarsenitlə natrium sulfidin qarşılıqlı təsirindən alınmışdır. Proses 2 saat müddətində, 443K temperaturda yerinə yetirilmişdir ($\text{pH} = 3$). Birləşmənin mikroquruluş analizindən müəyyən olunmuşdur ki, nanohissəciklərinin ölçüləri 200-850 nm arasında dəyişilir.

2. Arsen (III) selenid su mühitində natrium metaarsenitlə 0.1 M selen məhlullarından və ya selenin rəqəltidə məhlulundan alınmışdır ($\text{pH} = 6-8$). Müəyyən edilmişdir ki, 343K temperaturda maddə tam çökərək məhluldan ayrılır. Alınan birləşmənin qadağan olunmuş zonasının eni təyin edilib ($E_g^0 = 1.68 \text{ eV}$). Arsen (III) selenid, həmçinin üzvi mühitdə natrium metaarsenitlə natrium seleniddən 413-443K temperaturda 8 saat müddətində sintez edilmişdir. Mikroquruluş analizinin nəticələrinə görə birləşmə çubuqşəkilli nanohissəciklərdən ibarətdir, hissəciklərin ölçüsü 190-280 nm arasında dəyişir, amorf haldadır.

3. Kimyəvi çökdürmə üsulu ilə şüşə altlıq üzərində ammonium tioarsenit məhlulundan As_2S_3 -in, etilendiamində həll edilmiş arsen (III) selenidin müxtəlif qatılıqlı məhlullarından isə As_2Se_3 -in nazik təbəqəsi alınmışdır. Mikroquruluş analizinin nəticələrinə görə məhlulun qatılığından asılı olaraq təbəqənin qalınlığı dəyişir. As_2S_3 -in nanohissəciklərinin ölçüsü təxminən 320-450 nm arasında, As_2Se_3 -in hissəcikləri isə dairəvi formalı olub, ölçüləri 650-780 nm intervalında dəyişir. Təbəqələrin qadağan olunmuş zonasının eni hesablanmışdır və müəyyən edilmişdir ki, onun qalınlığı dəyişdikcə qiyməti də dəyişir: $\text{As}_2\text{S}_3 - E_g^0 = 2.34 \text{ eV}$, aktivləşmə enerjisi 0.36-0.40 eV; $\text{As}_2\text{Se}_3 - E_g^0 = 1.76-1.78 \text{ eV}$.

4. $\text{CuAsS}_2(\text{Se}_2)$ və $\text{Cu}_3\text{AsS}_3(\text{Se}_3)$ birləşmələri solvotermal üsulla etilenqlikol mühitində 413-443K temperaturda 10 saat müddətində alınmışdır. 443K temperaturda alınan CuAsS_2 və Cu_3AsS_3 tərkibli nano- və mikro-hissəciklər yüksək adgeziyalı pambıq formalı hissəciklərdən, CuAsSe_2 və Cu_3AsSe_3 birləşmələri isə altı bucaqlı laylardan ibarətdir.

5. İlk dəfə $\text{CuCl}_2\text{-As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}$ sistemindən CuAs_2S_4 , $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{S}_6$, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{S}_5$ tərkibli üçlü sulfidlərin alınması üsulları işlənmişdir. RFA nəticələrinə görə birləşmələr ortorombik kristal quruluşuna uyğundur. $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{S}_6$ birləşməsi 893K-də konqruent, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{S}_5$ birləşməsi isə 698K temperaturda peritektik reaksiya üzrə parçalanmaqla əriyir. $\text{CuCl}_2\text{-As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$ sistemlərindən

isə ilk dəfə CuAs_2Se_4 , $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{Se}_5$, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{Se}_6$ tərkibli birləşmələr sintez edilmişdir. RFA nəticələrinə görə hər iki mühitdə alınan birləşmələr müvafiq olaraq heksaqonal və kubik kristal quruluşuna malik olub, 688K (CuAs_2Se_4) və 723K-də ($\text{Cu}_2\text{As}_2\text{Se}_5$) konqruent əriyirlər.

6. $\text{AgAsS}_2(\text{Se}_2)$ və $\text{Ag}_3\text{AsS}_3(\text{Se}_3)$ tərkibli üçlü tiobirləşmələrin sintezi 24 saat müddətində 453K temperaturda, selenobirləşmələrin sintezi isə 8 saat ərzində 443K temperaturda aparılmışdır. Birləşmələrin mikroquruluş analizinin nəticələrinə görə alınan nümunələrin nano- və mikrohissəciklərinin ölçüləri və forması temperaturdan asılı olaraq formalaşır. AgAsS_2 və Ag_3AsS_3 birləşmələri kubik və rombsəkilli laylara bənzəyir, diametrləri 830-960 nm arasında dəyişir. AgAsSe_2 və Ag_3AsSe_3 birləşmələri boru və çubuşəkilli nanohissəciklərdən ibarətdir və ölçüləri 140-310 nm aralığında dəyişir. RFA nəticələrinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, Ag_3AsS_3 birləşməsi həm rombik, həm də monoklinik sinqoniyada kristallaşır, Ag_3AsSe_3 birləşməsi isə ortorombik sinqoniyada kristallaşır və β -fazaya uyğun gəlir.

7. $\text{TlAsS}_2(\text{Se}_2)$ və $\text{Tl}_3\text{AsS}_3(\text{Se}_3)$ tərkibli tio- və selenobirləşmələr etilenqlikol mühitində 413-443K temperaturda, 10 saat müddətində sintez edilmişdir. Mikroquruluş analizinin nəticələri göstərmişdir ki, 443K temperaturda TlAsS_2 -nin nanohissəcikləri formasız, Tl_3AsS_3 -ün nanohissəcikləri isə gül formasını xatırladır. RFA nəticələrinə görə üzvi mühitdə Tl_3AsSe_3 birləşməsi alınmır.

Dissertasiya işinin məzmunu aşağıdakı elmi əsərlərdə dərc olunmuşdur:

1. Rzayev B.Z., Süleymanova T.İ. Natrium arsenitlə natrium tiosulfatdan arsen(III)sulfidin alınma şəraitinin öyrənilməsi / Professor A.Ə. Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş "Üzvi reagentlər analitik kimyada" Respublika konfransının materialları. Bakı: 2014, s. 235
2. Rzayev B.Z., Süleymanova T.İ. Natrium arsenitdən və tioasetamiddən arsen(III)sulfidin alınma şəraitinin tədqiqi // AMEA Naxçıvan Bölməsinin Xəbərləri. Təbiət və texniki elmlər seriyası. Naxçıvan: 2014, № 4, s. 19-23
3. Suleymanova T.I. The study of obtaining conditions of arsenic(III)sulfide from sodium arsenite thioacetamide / 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists "The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (earth, technical and chemical). Bakı: 2014, p. 337-338
4. Süleymanova T.İ. Arsen(III)selenidin su mühitində yeni metodla alınması / Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 92 illiyinə həsr olun-

- muş Gənc tədqiqatçıların III Beynəlxalq Elmi konfransı. Bakı: 2015, s. 270-272
5. Рзаев Б.З., Сулейманова Т.И. Получение трисульфида мышьяка в органической среде // *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. Vienna / Austria: 2015, № 7-8, p. 59-61
 6. Rzayev B.Z., Süleymanova T.İ. Arsen(III)selenidin su mühitində sintezi / Akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı. Bakı: 2015, s. 134
 7. Suleymanova T.I., Suleymanova Z.I. Production thin film of arsenic(III)sulfide and investigate optical properties / "Academic Science Week - 2015" International Multidisciplinary Forum. Baku: 2015, p. 207-209
 8. Rzaev B.Z., Karaev A.M., Suleymanova T.I. Production of arsenic triselenide in water medium in a new way // *Journal of Qafqaz University, Chemistry and Biology*. Baku: 2015, Vol.3, № 2, p. 113-116
 9. Рзаев Б.З., Сулейманова Т.И. Исследование условий получения селенида мышьяка(III) из мышьяковистого натрия и гидроселенида натрия // *Вестник Томского Государственного Университета. Химия*. Россия: 2015, №2, с. 111-116
 10. Rzayev B.Z., Süleymanova T.İ. Üzvi mühitdə natrium tiosulfatdan As_2S_3 -ün alınması / Ümummillî Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 93 illiyinə həsr edilmiş "Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri Beynəlxalq elmi konfransı". Gəncə: 12-13 may 2016, s. 90-94
 11. Рзаев Б.З., Сулейманова Т.И. Метод получения трисульфида мышьяка в этиленгликолевой среде // *Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация*. Россия: 2016, № 2, с. 28-31
 12. Suleymanova T.I. The method obtaining arsenic trisulphide ethylene glycol medium / 2nd International Young Scientists School "Nanostructured Materials". Russian: 2016, p. 57
 13. Rzayev B.Z., Süleymanova T.İ. Natrium arsenitlə natrium tiosulfatdan arsen(III)sulfidin alınma şəraitinin öyrənilməsi // *AMEA Naxçıvan Bölməsinin Xəbərləri. Təbiət və texniki elmlər seriyası*. Naxçıvan: 2016, № 2. s. 8-12
 14. Rzayev B.Z., Süleymanova T.İ. Müxtəlif tərkibli mis(II)tioarsenitlərin su mühitində alınması / M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi kimya İnstitutunun 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfrans Materialları. Bakı: 15-16 noyabr 2016, s. 16-17
 15. Suleymanova T.I. Synthesis of As_2Se_3 in ethylene glycol medium / XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia

- (RTAC-2016). Saint-Petersburg: 16-23 September 2016, p. 367-369
16. Suleymanova T.I., Suleymanova Z.I. The synthesis of nanoparticles of AgAsS_2 and Ag_3AsS_3 compounds in organic medium / Integration processes of the world science in the 21st century, Ganja: 10-14 october 2016, p. 70-71
 17. Huseynov G.M., Suleymanova T.I. The preparation of compounds CuAsS_2 and Cu_3AsS_3 from colloidal solutions / XVI International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering - 2016» with elements of school of young scientists. Moscow: 2016, p. 166
 18. Rzayev B.Z., Süleymanova T.İ. Müxtəlif tərkibli mis(II)tioarsenitlərin su və üzvi mühitdə sintezi // AMEA Naxçıvan Bölməsinin Xəbərləri. Təbiət və texniki elmlər seriyası. Naxçıvan: 2016, № 4. səh. 14-21
 19. Suleymanova T.I. Synthesis of the TlAsS_2 and Tl_3AsS_3 by hydrothermal method / Программа заседаний подсекции «Неорганическая химия, аспиранты и молодые учёные» конференции «Ломоносов - 2017», Россия: 10-14 апреля 2017, с. 32
 20. Сулейманова Т.И. Получение тонкой пленки селенида мышьяка(III) / X Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев-2017» Санкт-Петербурге: 4-7 апреля 2017, с.145-146
 21. Suleymanova T.I., Suleymanova Z.I. Synthesis of thallium arsenic selenide semiconductors compound in the solution // Gənc Tədqiqatçı, Bakı, 2017, III cild, № 1. s. 66-70
 22. Suleymanova T.I. Production of nanoparticles of the complicated semiconductors AgAsSe_2 and Ag_3AsSe_3 compounds / 6th Physical Chemistry Congress. Bulent Ecevit University, Turkey: 15-18 may 2017, p. 57
 23. Rzayev B.Z., Süleymanova T.İ. CuAs_2Se_4 , $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{Se}_5$ və $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{Se}_6$ birləşmələrinin su mühitində alınması şəraitinin tədqiqi // Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universitetin Xəbərləri, Riyaziyyat və təbiət elmləri seriyası, 2017, C. 65, № 2. s. 133-140
 24. Гусейнов Г.М., Сулейманова Т.И. Получение соединений AgAsS_2 и Ag_3AsS_3 гидротермальным методом // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. Россия: 2017, № 3 (2), с.228-231
 25. Rzayev B.Z., Süleymanova T.İ. Cu(II)-As-S sistemindən su və üzvi mühitdə misin üçlü birləşmələrinin sintezi // AMEA Naxçıvan Bölməsinin Xəbərləri. Təbiət və texniki elmlər seriyası. Naxçıvan: 2017, № 2. s. 12-18
 26. Rzayev B.Z., Suleymanova T.I., Suleymanova Z.I. Synthesis of the Cu^{2+} -As-Se ternary compound in organic medium / Koordinasiyon birləşmələr

kimyası: Analitik kimyanın aktual problemləri “R.Ə.Əliyevanın 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq Elmi Konfrans”, Bakı, Azərbaycan, 2017, 16-17 noyabr, p. 238-240

27. Suleymanova T.I. Production of nanoparticles of AgAsSe_2 and Ag_3AsSe_3 compounds // Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry. Turkey: 2018

TURAC IBRAHIM SULEYMANOVA

DEVELOPMENT OF NEW METHODS FOR OBTAINING ARSENIC OF DOUBLE AND TRIPLE COPPER, SILVER, AND THALLIUM CHALCOGENIDES IN AQUEOUS AND ORGANIC MEDIUM

ABSTRACT

The paper offers materials on the production of arsenic sulphides and selenides and on their basis the production of triple copper, silver, and thallium chalcogenides in aqueous and organic medium by a new deposition method. The compounds were obtained by the solvothermal method, nano and microparticles were synthesized, and their physicochemical properties were also studied.

In the $\text{NaAsO}_2\text{-Na}_2\text{S-C}_2\text{H}_6\text{O}$ system at a temperature of 443K and for 2 hours, a compound of the composition As_2S_3 was obtained. It is stated that the dimensions of As_2S_3 nanoparticles vary within the limits of 200-850 nm.

Using a chemical precipitation method, thin films of As_2S_3 on the surface of a glass substrate were obtained from a solution of thio-arsenates ammonium, the width of the band gap and the activation energy ($E_g^0 = 2.34$ eV, and activation energy 0.36-0.40 eV) were calculated.

As_2Se_3 was prepared in an aqueous medium from NaAsO_2 and a solution of selenium dissolved in rongalite and sodium tetraborate. In the organic medium, As_2Se_3 was synthesized in the $\text{NaAsO}_2\text{-Na}_2\text{Se-C}_2\text{H}_6\text{O}$ system at a temperature of 413-443K and for 8 hours. The width of the band gap (1.68 eV) is determined.

At different concentrations of ethylenediamine on a glass substrate, As_2Se_3 was dissolved and thin films were obtained, and the width of the band gap (1.76-1.78 eV) was calculated.

In the Cu-As-S(Se) system, CuAsS_2 and Cu_3AsS_3 were synthesized in an organic medium by the solvothermal method. The microparticles of CuAsS_2 and Cu_3AsS_3 have the form of cotton, and the compounds CuAsSe_2 and Cu_3AsSe_3 have a layered shape. In the aqueous medium, methods for the preparation of ternary sulfides of the composition CuAs_2S_4 , $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{S}_6$, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{S}_5$ in the Cu-As-S system have been developed, and also it has been found that all compounds have orthorhombic crystal structure. In the system Cu-As-Se were synthesized in the aqueous and organic medium, compounds of the composition CuAs_2Se_4 , $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{Se}_5$, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{Se}_6$, having a hexagonal and cubic crystal structure.

The ternary chalcogenides of the composition $\text{AgAsS}_2(\text{Se}_2)$ and $\text{Ag}_3\text{AsS}_3(\text{Se}_3)$ were synthesized in the $\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se})\text{-AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)\text{-AgNO}_3\text{-C}_2\text{H}_6\text{O}$ systems, and their nano- and microparticles were obtained at a temperature of 413-453K and during the 8-24 hours.

The $\text{As}_2\text{S}_3\text{-CH}_3\text{COOTI-C}_2\text{H}_6\text{O}$ and $\text{NaAsO}_2\text{-CH}_3\text{COOTI-Na}_2\text{SeSO}_3$ system synthesized triple arsenic chalcogenides of the compounds $\text{TlAsS}_2(\text{Se}_2)$ and Tl_3AsS_3 . The process was carried out at a temperature of 413-443K and for about 10 hours.

ТУРАДЖ ИБРАГИМ КЫЗЫ СУЛЕЙМАНОВА

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДВОЙНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЫШЬЯКА И ТРОЙНЫХ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ С МЕДЬЮ, СЕРЕБРОМ И ТАЛЛИЕМ В ВОДНОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДАХ

РЕЗЮМЕ

В работе представлены материалы по получению сульфидов и селенидов мышьяка и на их основе получение тройных халькогенидов меди, серебра и таллия в водной и органической средах новым способом осаждения. Соединения получены сольвогермальным способом, синтезированы нано- и микрочастицы, а также изучены их физико-химические свойства.

В системе $\text{NaAsO}_2\text{-Na}_2\text{S-C}_2\text{H}_6\text{O}$ при температуре 443К и в течение 2 часов получено соединение состава As_2S_3 . Установлено, что размеры наночастиц As_2S_3 изменяются в пределах 200-850 нм. Методом химического осаждения, из раствора тиомышьяковистого аммония получены тонкие пленки As_2S_3 на поверхности стеклянной подложки, вычислена ширина запрещенной зоны и энергия активации ($E_g^0 = 2.34 \text{ eV}$ и энергия активации 0.36-0.40 eV).

As_2Se_3 получен в водной среде из NaAsO_2 и раствора селена растворенного в ронгалите и тетраборате натрия. В органической среде в системе $\text{NaAsO}_2\text{-Na}_2\text{Se-C}_2\text{H}_6\text{O}$ синтезирован As_2Se_3 при температуре 413-443К и в течение 8 часов. Определена ширина запрещенной зоны (1.68 eV). При разных концентрациях этилендиамина на стеклянной подложке растворили As_2Se_3 и получили тонкие пленки, а также вычислена ширина запрещенной зоны (1.76-1.78 eV).

В системе Cu-As-S(Se) синтезированы CuAsS_2 и Cu_3AsS_3 в органической среде сольвогермальным способом. Микрочастицы- CuAsS_2 и Cu_3AsS_3 имеют вид хлопка, а соединений CuAsSe_2 и Cu_3AsSe_3 слойстую форму. В водной среде разработаны методы получения тройных сульфидов состава CuAs_2S_4 , $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{S}_6$, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{S}_5$ в системе Cu-As-S , а также выяснено, что все соединения имеют орторомбическую кристаллическую структуру. В системе Cu-As-Se в водной и органической средах синтезированы соединения состава CuAs_2Se_4 , $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{Se}_5$, $\text{Cu}_2\text{As}_2\text{Se}_6$, имеющие гексагональную и кубическую кристаллическую структуру.

В системе $\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se})\text{-AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se})\text{-AgNO}_3\text{-C}_2\text{H}_6\text{O}$ синтезированы тройные халькогениды составов $\text{AgAsS}_2(\text{Se}_2)$, $\text{Ag}_3\text{AsS}_3(\text{Se}_3)$ и получены их нано- и микрочастицы при температуре 413-453К и в течение 8-24 часов. В системе $\text{As}_2\text{S}_3\text{-CH}_3\text{COOTl-C}_2\text{H}_6\text{O}$ и $\text{NaAsO}_2\text{-CH}_3\text{COOTl-Na}_2\text{SeSO}_3$ синтезированы тройные халькогениды мышьяка составов $\text{TlAsS}_2(\text{Se}_2)$ и Tl_3AsS_3 . Процесс проводился при температуре 413-443К и в течение около 10 часов.

Sifariş № 9. Tirajı 100 nüsxə

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası
Geologiya və Geofizika İnstitutunun mətbəəsi.
Bakı, H.Cavid pr. 119, Tel.: 539-39-72

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. АКАДЕМИКА М.НАГИЕВА**

На правах рукописи

ТУРАДЖ ИБРАГИМ КЫЗЫ СУЛЕЙМАНОВА

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ДВОЙНЫХ
ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЫШЬЯКА И ТРОЙНЫХ ЕГО
СОЕДИНЕНИЙ С МЕДЬЮ, СЕРЕБРОМ И ТАЛЛИЕМ В
ВОДНОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДАХ**

Специальность: 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 – 2018