

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazma hüququnda

Bi-Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ SİSTEMİNDƏ TOPOLOJİ İZOLYATOR XASSƏLİ FAZALARIN ALINMASI VƏ FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Günel Samir qızı Zeynalova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2023

Dissertasiya işi Gəncə Dövlət Universitetinin kimya kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: kimya elmləri doktoru, professor
Yusif Əmiralı oğlu Yusibov

Elmi məsləhətçi: AMEA müxbir üzvü, professor
Məhəmməd Baba oğlu Babanlı

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, professor
İxtiyar Bəhram oğlu Bəxtiyarlı
kimya elmləri doktoru, professor
Hüseyn Ramazan oğlu Qurbanov
kimya üzrə fəlsəfə doktoru
Səba Hüseynxan qızı Məmmədova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikasının Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəalliyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya Şurasının sədri:



kimya elmləri doktoru, akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya Şurasının elmi katibi:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, professor
Akif Şıxan oğlu Əliyev

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Bismutun tetradi-
mitəbənzər laylı quruluşlu xalkogenidləri, xüsusən də, Bi_2Se_3 və Bi_2Te_3
birləşmələri, onlar əsasında bərk məhlullar, aşqarlanmış fazalar və
kompozisiya materialları qiymətli yarımkeçirici və termoelektrik ma-
terialları kimi keçən əsrin ortalarından tədqiqatçıların diqqət mərkə-
zində olmuşdur. Onların bəziləri portativ soyuducularda temperatur
tənzimləyici qurğularda, kosmik stansiyalarda elektrik enerjisi əldə
edilməsində tətbiq olunurlar.

Əsrimizin ilk onilliyində materiyanın yeni kvant halının-topo-
loji izolyatorun (Tİ) kəşfi bu maddələrə olan marağı yenidən kəskin
artırdı. Müəyyən edildi ki, tetradiomitəbənzər laylı quruluşlu binar və
üçlü birləşmələr Tİ xassəsinə malik olub, spintronika və kvant kom-
püterindən tutmuş, tibbə və təhlükəsizlik sistemlərinə qədər bir çox
sahələrdə tətbiq üçün olduqca perspektivlidir.

Bismutun selenid və telluridlərinə olan bu böyük marağa bax-
mayaraq Bi-Se(Te) sistemlərində faza tarazlıqlarının ümumi qəbul
olunmuş etibarlı mənzərələri indiyədək əldə edilməmişdir. Hər iki
sistemin faza diaqramının ədəbiyyatda məlum olan müxtəlif variant-
ları bir-birindən kəskin fərqlənir. Hətta son tədqiqatlarda belə həmin
sistemlərdə əmələ gələn birləşmələrin tərkiblərinə, kristal quruluşla-
rına, homogenlik sahələrinə və s. aid ziddiyyətli məlumatlar verilir.

Ədəbiyyat məlumatlarının analizi həmçinin göstərir ki, bismu-
tun çoxsaylı selenid və telluridlərindən yalnız Bi_2Se_3 və Bi_2Te_3 bir-
ləşmələrinin termodinamik xassələri ətraflı öyrənilmişdir.

Bi-Se(Te) sistemlərinin faza tarazlıqlarına aid etibarlı məlu-
matların olmaması bu binar sistemlər əsasında çoxkomponentli sis-
temlərin kimyası və materialşünaslığı sahəsindəki tədqiqatlara da
mənfi təsir göstərir. Məsələn, apardığımız təhlil göstərir ki, Bi-Se-Te,
 $\text{A}^{\text{IV}}\text{-Bi}-\text{Te}(\text{A}^{\text{IV}}\text{-Ge, Sn, Pb})$ kimi üçlü sistemlərin məlum faza diaq-
ramları etibarlı hesab edilə bilməz və onlara yenidən baxılmasına eh-
tiyac vardır.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Dissertasiyanın tədqiqat ob-
yekti Bi-Bi₂Se₃, Bi-Bi₂Te₃, və Bi-Se-Te sistemləri, tədqiqat predmeti
həmin sistemlərin kompleks fiziki-kimyəvi tədqiqi olmuşdur.

Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri. Qeyd edilənləri nəzərə alaraq dissertasiya işinin məqsədi Bi-Bi₂Se₃, Bi-Bi₂Te₃ və Bi-Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ sistemlərində faza tarazlıqlarına və aralıq fazaların termodinamik xassələrinə aid yeni qarşılıqlı tənzimlənmiş nəticələr komplekslərinin alınması olmuşdur. Bu məqsədə nail olmaq üçün işdə aşağıdakı konkret məsələlər qoyulmuş və həll edilmişdir:

- hazırlanma metodikalarını təkmilləşdirməklə Bi-Se(Te) və Bi-Se-Te sistemlərində tarazlıq halına maksimal yaxın olan xəlitələrin alınması və müasir fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə kompleks tədqiqi;

- Bi-Bi₂Se₃, Bi-Bi₂Te₃ və Bi-Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ sistemlərində faza diaqramlarının yeni, daha mükəmməl variantlarının qurulması;

- qurulmuş faza diaqramlarında öz əksini tapan birləşmə və bərk məhlulların fərdi şəkildə alınması, identifikasiyası və kristalloqrafik xarakterizə edilməsi;

- bismut elektroduna görə qatılıq dövrlərinin EHQ-nin ölçülməsi Bi-Se, Bi-Te və Bi₂Se₃-Bi₂Te₃-Te-Se sistemlərinin termodinamik tədqiqi.

Tədqiqat metodları. Dissertasiyanın mövzusu üzrə tədqiqatlar fiziki – kimyəvi analizin ənənəvi metodları olan differensial termiki analiz (DTA), rentgenfaza analizi (RFA), elektrik hərəkət qüvvəsi (EHQ), skanedici elektron mikroskopiya (SEM) və mikroquruluş analizi üsulları ilə aparılmışdır. DTA "NETZSCH 404 F1Pegasus system" və "Termoskan – 2" cihazlarında aparılmışdır. Ovuntu difraktoqramları Almaniyanın Bruker firmasının D8 ADVANCE və D2 Phaser cihazlarında çəkilmiş və müvafiq difraktometrlerin kompüter təminatı proqramları ilə analiz edilmişdir. SEM analizi JEOLJSM-7600FJEOLJSM-7600F markalı skanedici elektron mikroskopunda, mikroquruluş analizi isə BİOBASE metalloqrafik mikroskopunda aparılmışdır. EHQ ölçmələri xüsusi yığılmış elektrokimyəvi qurğuda həyata keçirilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.

- Bi-Se, Bi-Te və Bi-Se-Te sistemlərinin fiziki-kimyəvi tədqiqi üçün tarazlıq halına maksimal yaxın halda olan nümunələrin hazırlanma metodikaları;

- Bi-Se və Bi-Te sistemlərinin faza diaqramlarının yeni qurulmuş

variantları, bismutun selenid və telluridlərinin ərimə (parçalanma) xarakterləri və temperaturları haqqında məlumatlar;

- Bi-Se-Te sisteminin Bi-Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ tərkib sahəsində T-x-y diaqramı, onun izotermik və politermik kəsikləri, aşkar edilmiş dəyişən tərkibli fazalar, onların homogenlik və ilkin kristallaşma sahələri;

- tədqiq olunan sistemlərdə EQ ölçmələrinin nəticələri, onlar əsasında alınmış $E=a+bT \pm t \cdot S_{E(T)}$ tipli xətti tənliklər, xəlitələrdə bismutun parsial molyar funksiyaları, bismut selenid və telluridlərinin, həmçinin Bi₂Se_{3-x}Te_x bərk məhlullarının standart integral termodinamik funksiyaları.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Dissertasiya işində aşağıdakı yeni elmi nəticələr alınmışdır:

- müxtəlif yanaşmalar tətbiq etməklə alınmış nümunələrin kompleks fiziki-kimyəvi tədqiqi nəticəsində Bi-Se, Bi-Te və Bi-Se-Te sistemlərinin ≥ 40 at% Bi tərkib sahələrində faza tarazlıqlarının yeni, ədəbiyyatda verilənlərdən fərqli mənzərələri alınmışdır;

- Bi-Se və Bi-Te sistemlərinin yeni qurulmuş T-x faza diaqramlarında bismutun 7 selenidi və 7 telluridi öz əksini tapmışdır. Bu birləşmələrin, Bi₂Se₃ və Bi₂Te₃ istisna olmaqla, peritektik reaksiya üzrə parçalanmaqla ərimələri müəyyən edilmiş, həmin reaksiyaların temperaturları və peritektika nöqtələrinin tərkibləri təyin olunmuşdur;

- müəyyən edilmişdir ki, Bi-Se(Te) sistemlərində ədəbiyyat məlumatlarından fərqli olaraq, bismutun selenid və telluridləri əsasında geniş bərk məhlul sahələri mövcud deyil. Tetradimitəbənzər laylı quruluşda kristallaşan və nBi₂·mBi₂Se₃(Te₃) homoloji sıralarına aid olan bu birləşmələr öz quruluş xüsusiyyətlərinə görə praktiki olaraq sabit tərkibli birləşmələrdir;

- Bi-Bi₂Se₃-Bi₂Te₃sisteminin T-x-y faza diaqramının yeni qurulmuş variantında fazaların ilkin kristallaşma və homogenlik sahələri, non- və monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları təyin edilmişdir. Sistemdə Bi₂Se₃-Bi₂Te₃, Bi₈Se₉-Bi₈Te₉, BiSe-BiTe və Bi₄Se₃-Bi₄Te₃ kəsikləri üzrə fasiləsiz, digər bismut selenid və telluridləri əsasında isə geniş bərk məhlul sahələri aşkar edilmişdir;

- Bi-Bi₂Se₃-Bi₂Te₃sistemində aşkar edilmiş bərk məhlulların seçilmiş tərkibləri fərdi şəkildə alınmış və identifikasiya edilmişlər.

Müəyyən edilmişdir ki, fasiləsiz əvəzolunma bərk məhlulları əmələ gələn kəşiklər üzrə kristal qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılıqları Veqard qaydasını ödəyir;

- bismut elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərinin EHQ-nin ölçülməsilə Bi-Se, Bi-Te və $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te-Se}$ sistemlərinin müxtəlif faza sahələrində EHQ-nin temperaturdan asılılıq tənlilikləri tərtib edilmiş və həmin sahələrdə bismutun parsial termodinamik funksiyaları hesablanmışdır;

- tədqiq olunan binar sistemlərdə aşkar edilmiş 14 kimyəvi birləşmə üçün potensialəmələgətirici reaksiyalar müəyyən edilmiş, onların standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları hesablanmışdır. Həmçinin $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ bərk məhlullarının müxtəlif tərkibləri üçün müvafiq standart əmələgəlmə və qarışma termodinamik funksiyaları təyin edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Dissertasiyada alınan nəticələrin nəzəri əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, Bi-Se, Bi-Te və Bi-Se-Te sistemlərində faza tarazlıqlarına, bismutun selenid və telluridlərinin, həmçinin onların əsasında bərk məhlulların termodinamik xassələrinə aid yeni nəticələr müvafiq fazaların istiqamətli sintezinin və monokristal halında alınma metodikalarının işlənməsi üçün elmi əsasdır və tetradimitəbənzer laylı quruluşlu xalkogenidlərin kimyasına və materialşünaslığına töhvədir.

Alınan nəticələrin praktiki əhəmiyyəti ilk növbədə ondan ibarətdir ki, tədqiq olunan sistemlərdə aşkar edilən yeni fazalar potensial topoloji izolyatorlar və termoelektriklər kimi böyük maraq kəsb edirlər. Digər tərəfdən, qurulmuş faza diaqramları, birləşmə və bərk məhlulların termiki, termodinamik, kristalloqrafik və s. xassələri fundamental fiziki-kimyəvi parametrlər olub, müvafiq elektron-informasiya bazalarına daxil edilə bilər.

Aprobasiya və tətbiq. Dissertasiyanın mövzusu üzrə 17 elmi əsər, o cümlədən 8 məqalə (o cümlədən 7 məqalə WoS və SCOPUS beynəlxalq bazalarında indekslənməyən elmi jurnallarda) çap olunmuşdur.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri (Gəncə, Azərbaycan, 2017, 2018, 2019, 2021); 5th

International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, ITWCCST 2019; 9th Rostocker International Conference "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics" (Rostock, Germany, 2020); XII International conference "Electronic Processes in organic and Inorganic Materials" (Kamianets-Podilskyi, Ukraine, 2020); International Conference On Actual Problems Of Chemical Engineering, dedicate to the 100th anniversary of the Azerbaijan State Oil and Industry University (Baku, Azerbaijan, 2020); XI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества" (Иваново, Россия, 2021).

Dissertasiya üzrə tədqiqatlar nəticəsində aşkar edilən yeni fazalar potensial topoloji izolyatorlar və termoelektrik materiallarıdır və bu məqsədlə istifadə edilə bilər. Qurulmuş faza diaqramları, yeni fazaların fiziki-kimyəvi parametrləri müvafiq elektron-informasiya bazalarına və məlumat kitablarına daxil edilə və materialşünaslıq sahəsində çalışan tədqiqatçılar tərəfindən, həmçinin respublika ali məktəblərinin magistraturasında ixtisas kurslarının tədrisində istifadə oluna bilər.

"Google Scholar Citations" informasiya sistemindən götürülən məlumatlara görə müəllifin dissertasiya mövzusu üzrə beynəlxalq elmi jurnallarda çap olunan 2 məqaləsinə 27 istinad edilmişdir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Gəncə Dövlət Universitetinin kimya kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi.–Dissertasiya girişdən (12.150 işarə), dörd fəsildən (I fəsil – 41.703 işarə, II – 35.463 işarə, III – 37.880 işarə, IV – 27.810 işarə), əsas nəticələrdən (3. 167 i.şarə), 189 adda istifadə edilən elmi ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, 161 səhifə həcmə malikdir. Dissertasiyaya 51 şəkil və 23 cədvəl daxil edilmişdir.

Təşəkkürlər. Müəllif rentgenoqrafik tədqiqatlarının aparılmasında və onların nəticələrinin şərh edilməsində göstərdikləri köməyə görə prof. İmaməddin Əmiraslanova (AMEA-nın Fizika İnstitutu) və dos. Vaqif Qasımova (AMEA-nın KQÜKİ) minnətdarlığını bildirir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiyanın **birinci fəslində** tədqiqat obyektləri olan Bi-Se, Bi-Te və Bi-Se-Te sistemlərində faza tarazlıqlarına və aralıq fazaların kristalkimyəvi, termik, termodinamik və s. xassələrinə aid ədəbiyyat məlumatları verilir. Həmin məlumatlar təcrübi tədqiqatların planlaşdırılmasında və onların nəticələrinin işlənməsində istifadə edilmişdir.

Burada həmçinin tetradimitəbənzər fazalar əmələ gətirən çox-komponentli xalkogenid sistemlərinin fiziki-kimyəvi tədqiqinin müasir vəziyyəti araşdırılmış və dissertasiyanın tədqiqat obyektlərinin seçilməsi əsaslandırılmışdır.

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

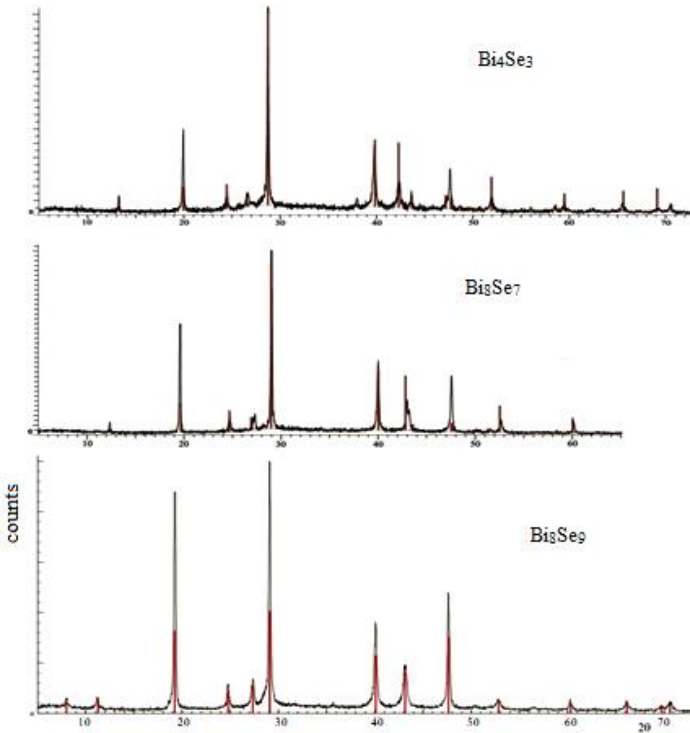
Tədqiq edilən sistemlərin ilkin binar və üçlü birləşmələrinin sintezi üçün təmizlik dərəcəsi yüksək olan (99.999%) reagentlərdən həmçinin elementar komponentlərdən istifadə edilmişdir. Sintez müvafiq bəsit maddələrin stexiometrik nisbətdə götürülmüş qarışıqlarının kvarts ampulalarda vakuum şəraitində (10^{-2} Pa) əridilməsi ilə aparılmışdır. Əridildikdən sonra nümunələr, ampulaları 650° C-dən buzu suya atmaqla kəskin soyudulmuş və tərkibdən asılı olaraq 250-500 $^{\circ}$ C- də 1500 saat müddətində termiki emaldan keçirilmişdir.

III fəsildə Bi-Se-Te sisteminin Bi-Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ tərkib sahəsində fiziki-kimyəvi tədqiqinin nəticələri verilmişdir

Üçlü sistemi təşkil edən Bi-Se və Bi-Te sərhəd binar sistemlərinə aid ədəbiyyat məlumatları ziddiyyətli olduğu üçün əvvəlcə onlarda faza tarazlıqlarının yeni dəqiqləşdirilmiş mənzərələri alınmışdır. Bunun üçün tarazlıq halına maksimal yaxın nümunələr alınmış və müxtəlif üsullarla tədqiq edilmişdir.

RFA, DTA və SEM üsulları ilə apardığımız tədqiqatlar göstərdi ki, maye haldan tavlandırmış və termiki emaldan keçirilmiş nümunələr tarazlıq halına daha yaxındır – onların həm kristalliklik dərəcəsi daha yüksəkdir, həm də faza tərkibləri Gibbsin fazalar qaydasını ödəyir. Ona görə də faza diaqramlarının qurulması üçün bu nümunələrə aid nəticələr əsas götürülmüşdür.

Bi-Se sistemi. "Mayedən tavlandırma+termiki emal" yolu ilə alınmış xəlitələrin RFA nəticələrinin müvafiq ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisəsi göstərdi ki, Bi_2Se_3 -lə yanaşı, Bi_4Se_3 , Bi_8Se_7 , BiSe və Bi_8Se_9 tərkibli nümunələr də birfazalıdır və müvafiq birləşmələr üçün ədəbiyyatda verilən difraksiya mənzərələrinə malikdir. Həmçinin müəyyən edildi ki, Bi_3Se_2 (40 at % Se) və Bi_3Se_4 (57,1 at % Se) tərkibli nümunələrdə əsas fazalar Bi_3Se_2 və Bi_3Se_4 olsa da, onlar bir-cinsli deyillər: birincidə elementar bismutun və Bi_4Se_3 birləşməsinin, ikincidə isə Bi_8Se_9 və Bi_2Se_3 birləşmələrinin difraksiya xətləri də müşahidə olunur. Sintez edilmiş bəzi bismut selenidlərinin toz difraktoqramları Şəkil 1-də verilir.



Şəkil 1. Sintez edilmiş bəzi bismut selenidlərinin toz difraktoqramları. Qırmızı ştrixlər - ədəbiyyat məlumatlarıdır.

Toz difraktoqramları əsasında sintez olunmuş birləşmələrin

kristal qəfəs tipləri müəyyən edilmiş və parametrləri hesablanmışdır. Alınmış nəticələrin (Cədvəl 1) müvafiq ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisəsi onlar arasında yaxşı uyğunluq olmasını göstərir.

Qızma termoqramları əsasında, RFA nəticələrini nəzərə almaqla, Bi-Se sisteminin Bi-Bi_{0,4}Se_{0,6} tərkib sahəsində T-x faza diaqramının yeni variantı qurulmuşdur (Şəkil 2).

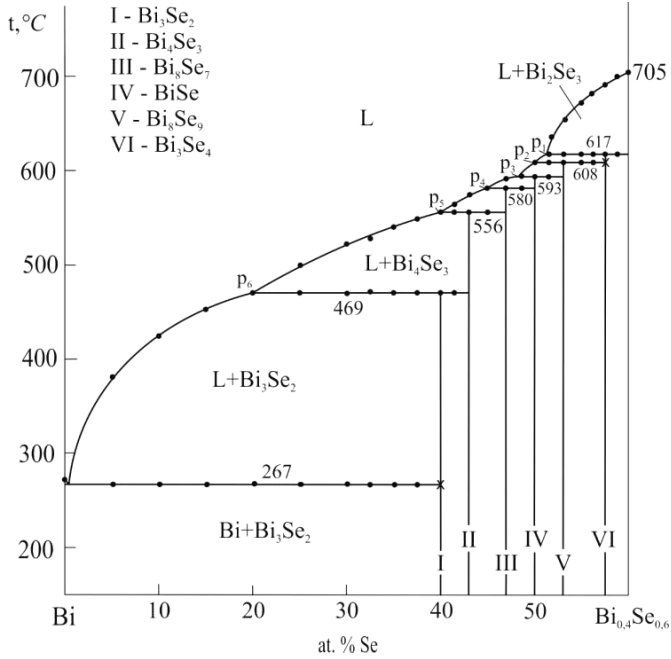
Cədvəl 1

Sintez edilmiş ismut selenidlərinin və telluridlərinin kristal qəfəs tipləri və parametrləri

Birləşmə	Sinqoniya, fəza qrupu, qəfəs parametrləri, Å
Bi ₂ Se ₃	<i>Romboedrik, R3m, a = 4.1396(4); c = 28,6360(4)</i>
Bi ₃ Se ₄	<i>Romboedrik, R3m, a = 4.230; c = 40.400</i>
Bi ₈ Se ₉	<i>Romboedrik, R3m, a = 4.222; c = 97.10</i>
BiSe	<i>Trigonal, P3m1, a = 4.1790; c = 23.0280</i>
Bi ₈ Se ₇	<i>Trigonal, P3m1, a = 4.220; c = 85.65</i>
Bi ₄ Se ₃	<i>Romboedrik, R3m, a = 4.332; c = 40.610</i>
Bi ₃ Se ₂	<i>Trigonal, P3m1, a = 4.256; c = 58.720</i>
Bi ₇ Te ₃	<i>Romboedrik, R3m, a = 4.4726(3); c = 119.04(8)</i>
Bi ₂ Te	<i>Trigonal, P3m1, a = 4.4683(3); c = 18.068</i>
Bi ₄ Te ₃	<i>Romboedrik, R3m, a = 4.4472(2); c = 41.886(3)</i>
BiTe	<i>Trigonal, P3m1, a = 4.4328(2); c = 24.014(2)</i>
Bi ₈ Te ₉	<i>Romboedrik, R3m, a = 4.4245(4); c = 103.91(9)</i>
Bi ₄ Te ₅	<i>Trigonal, P3m1, a = 4.4105(3); c = 54.341(7)</i>
Bi ₂ Te ₃	<i>Romboedrik, R3m, a = 4.3828(1); c = 30.482(5)</i>

Faza diaqramından görünür ki, sistemdə 7 faza mövcuddur. Bismut seskviselenid 705°C-də konqruent əriyir. Digər 6 birləşmə isə peritektik reaksiyalar üzrə parçalanmaqla əriyir və bu sistemdə peritektik reaksiyalar seriyası əmələ gətirir. Bi₃Se₂ birləşməsi elementar Bi-la evtektika əmələ gətirir.

Sistemdə müşahidə olunan bütün nonvariant tarazlıqlar və müvafiq nöqtələrin koordinatları Cədvəl 2-də verilir.



Şəkil 2. Bi- Bi₂Se₃ sisteminin faza diaqramı

Cədvəl 2
Bi- Bi₂Se₃ sistemində nonvariant tarazlıqlar

Şəkil 2-də nöqtə	Tarazlıq	t, °C	Tərkib mol %	
			Bi	Se
P ₁	L+ Bi ₂ Se ₃ ↔ Bi ₃ Se ₄	617	49	51
P ₂	L+ Bi ₃ Se ₄ ↔ Bi ₈ Se ₉	608	50	50
P ₃	L+ Bi ₈ Se ₉ ↔ BiSe	593	51,5	48,5
P ₄	L+ BiSe ↔ Bi ₈ Se ₇	580	56,5	43,5
P ₅	L+ Bi ₈ Se ₇ ↔ Bi ₄ Se ₃	556	60	40
P ₆	L+ Bi ₄ Se ₃ ↔ Bi ₃ Se ₂	469	80	20
E	L ↔ Bi+Bi ₃ Se ₂	267	98	2

Dissertasyada Bi-Bi₂Se₃ sisteminin faza diaqramının müxtəlif variantlarının müqayisəsi kontekstində soyudulma termoqramları və müxtəlif üsullarla hazırlanmış nümunələrin qızma termoqramları

araşdırılmış və bizim tərəfimizdən qurulmuş T-x diaqramın tarazlıq halını daha düzgün əks etdirməsi göstərilmişdir.

Xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, BiSe birləşməsinin geniş homogenlik sahəsinə malik olması haqda ədəbiyyat məlumatları bizim tərəfimizdən təsdiq olunmamışdır. Bu birləşmənin homogenlik sahəsi kimi göstərilən 42-55,5 at % Se tərkib intervalında fərdi difraksiya mənzərəsinə malik 4 kimyəvi birləşmənin (Bi_4Se_3 , Bi_8Se_7 , BiSe və Bi_8Se_9) mövcud olması sübut edilmişdir (Şəkil 2). Okamoto tərəfindən verilən kompilyativ T-x diaqramla¹ müqayisə isə göstərir ki, orada qeyd olunan 15 birləşmədən yalnız 7-si bizim tərəfimizdən təsdiq olunmuşdur.

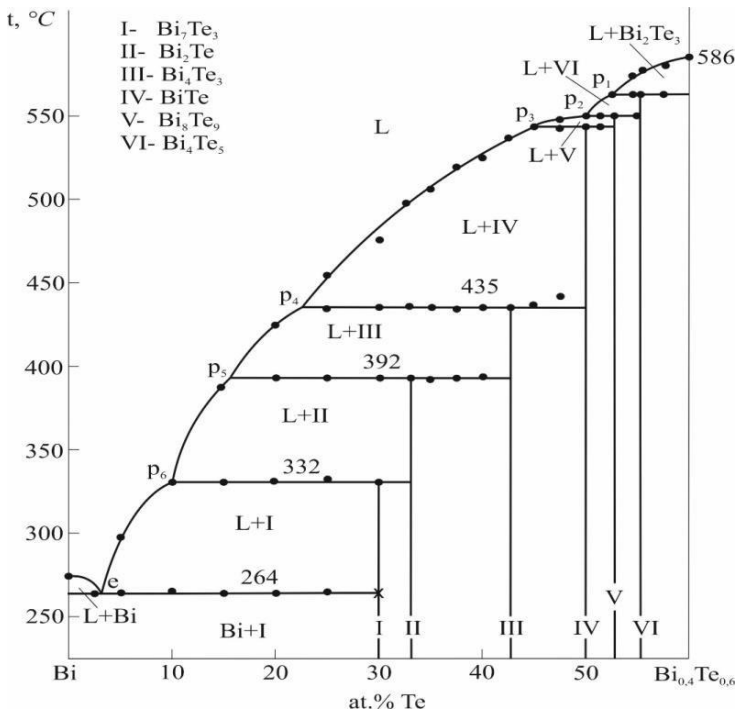
Bi-Se sisteminin faza diaqramının dəqiqləşdirilməsi üzrə tədqiqatların nəticələri [3, 9, 17] işlərində öz əksini tapmışlar.

Bi-Te sistemi. Bu sistem üçün də "maye haldan tavlandırma+termiki emal" üsulu ilə alınmış nümunələrin tədqiqi nəticəsində Bi- Bi_2Te_3 tərkib sahəsində faza tarazlıqlarının yeni, ədəbiyyatda verilənlərdən fərqli mənzərəsi alınmışdır (Şəkil 3).

Bi-Se sistemində olduğu kimi bu sistemin T-x diaqramında da 6 peritektik və 1 evtektik tarazlığı əks etdirən üfqi xətlər kaskadı mövcuddur. Həmin nonvariant tarazlıqlar və müvafiq nöqtələrin koordinatları Cədvəl 2 -də verilir. Aldığımız nəticələr sistemdə 7 kimyəvi birləşmə əmələ gəlməsini göstərir: Bi_2Te_3 , Bi_4Te_5 , Bi_8Te_9 , BiTe, Bi_4Te_3 , Bi_2Te və Bi_7Te_3 . Birinci 586 °C-də konkruent əriyir, qalanları isə müvafiq olaraq 562, 550, 541, 435, 392 və 332°C-də peritektik reaksiyalar (Cədvəl 3) üzrə parçalanmaqla əriyirlər. Bi_7Te_3 birləşməsi elementar bismutla ~2,5 at % tərkibə malik olan və 264°C-də kristallaşan evtektika əmələ gətirir.

Faza diaqramında əks olunan birləşmələrin bircinsliliyi RFA və SEM üsulları ilə təsdiq edilmişdir. Şəkil 4.-də nümunə olaraq Bi_2Te və Bi_4Te_3 birləşmələrinin SEM mənzərələri verilir. Onlar hər iki birləşmənin bircinsliliyini və laylı quruluşu malik olmasını göstərir.

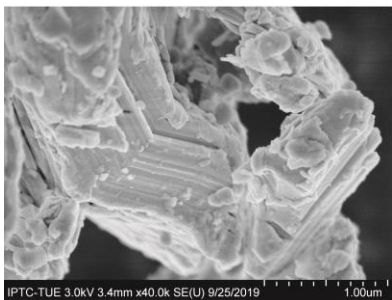
¹ Okamoto, H. The Bi-Se (Bismuth-Selenium) System. // J.Phase Equilibria, 1994, vol.15, p.195–201



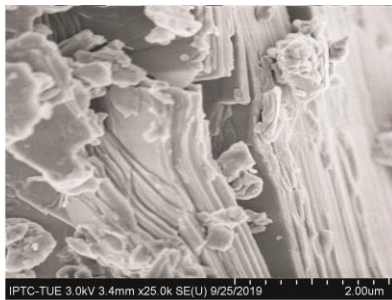
Şəkil 3. Bi-Te sisteminin faza diaqramı

Cədvəl 3
Bi- Bi_2Te_3 sistemində nonvariant tarazlıqlar

Şəkil 3-də nöqtə	Tarazlıq	t, °C	Tərkib, at %	
			Bi	Te
P ₁	$\text{L} + \text{Bi}_2\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_4\text{Te}_5$	562	48	52
P ₂	$\text{L} + \text{Bi}_4\text{Te}_5 \leftrightarrow \text{Bi}_8\text{Se}_9$	550	50	50
P ₃	$\text{L} + \text{Bi}_8\text{Te}_9 \leftrightarrow \text{BiTe}$	541	55	45
P ₄	$\text{L} + \text{BiTe} \leftrightarrow \text{Bi}_4\text{Te}_3$	435	77	23
P ₅	$\text{L} + \text{Bi}_4\text{Te}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}$	392	84	16
P ₆	$\text{L} + \text{Bi}_2\text{Te} \leftrightarrow \text{Bi}_7\text{Te}_3$	332	90	10
E	$\text{L} \leftrightarrow \text{Bi} + \text{Bi}_7\text{Te}_3$	264	97,5	2,5



a)



b)

Şəkil 4. Bi_2Te_3 (a) və Bi_4Te_3 (b) birləşmələrinin SEM mənzərələri

Cədvəl 1-də bismut telluridlərinin bizim tərəfimizdən alınan kristalloqrafik göstəriciləri verilir. Dissertasiyada faza diaqramının və bismut telluridlərinin kristalloqrafik parametrlərinin müvafiq ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisəli təhlili verilir.

Bi-Te sisteminin faza diaqramının dəqiqləşdirilməsi istiqamətində aparılmış tədqiqatların nəticələri [4, 8, 11] işlərində öz əksini tapmışlar.

$\text{Bi}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ sisteminin T-x-y diaqramı. Bi-Se-Te sisteminin faza diaqramının Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 kəsiyi kvazibinar olub, komponentlərin bir-birində həm maye, həm də bərk halda tam həllolması ilə səciyyəlidir. Bu, onun Bi- Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 qatılıq sahəsini müstəqil alt sistem kimi ayıraraq tədqiq etməyə imkan yaradır. Bu alt sistemin Bi- Bi_2Se_3 və Bi- Bi_2Te_3 yan tərəflərində əmələ gələn bütün birləşmələr Bi_2 bilayları ilə Bi_2X_3 pentalaylarının müxtəlif növbələşmələri nəticəsində formalaşan qarışıq laylı quruluşlu Van-der-Vaals birləşmələri olduğundan tərkibi $\text{Bi}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ kimi ifadə etmək əlverişlidir.

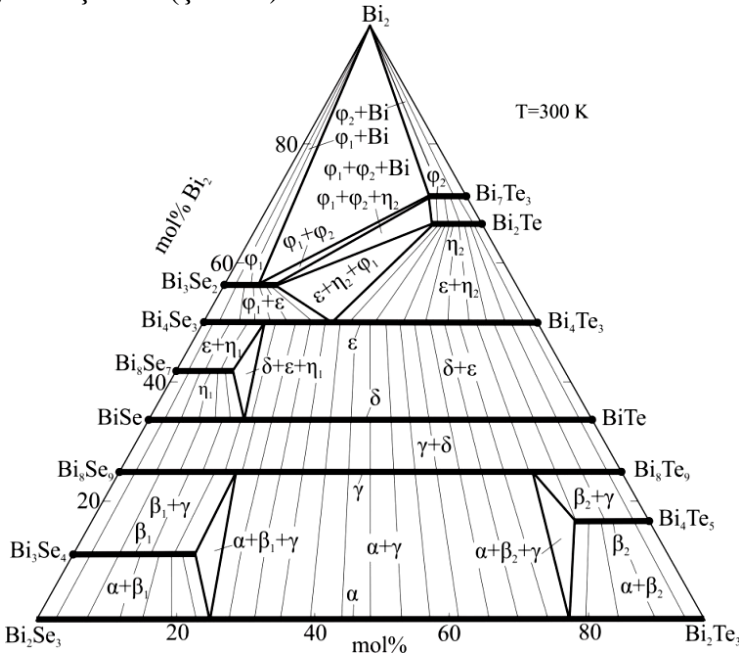
Bi_2 - Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 sistemində bərkfaza tarazlıqları. Yuxarıda göstərilən şəraitdə hazırlanmış nümunələrin RFA nəticələri əsasında sistemdə bərkfaza tarazlıqlarının ümumi mənzərəsi müəyyən edilmişdir (Şəkil 5). Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Bi}_4\text{Se}_3\text{-Bi}_4\text{Te}_3$, BiSe-BiTe və $\text{Bi}_8\text{Se}_9\text{-Bi}_8\text{Te}_9$ kəsikləri üzrə fasiləsiz əvəzlənmə bərk məhlulları əmələ gəlir.

Şəkil 6-da nümunə kimi $\text{Bi}_4\text{Se}_3\text{-Bi}_4\text{Te}_3$ kəsiyi üzrə bəzi xəlitələrin toz difraktoqramları verilir. Şəkildən görüldüyü kimi, bütün xəli-

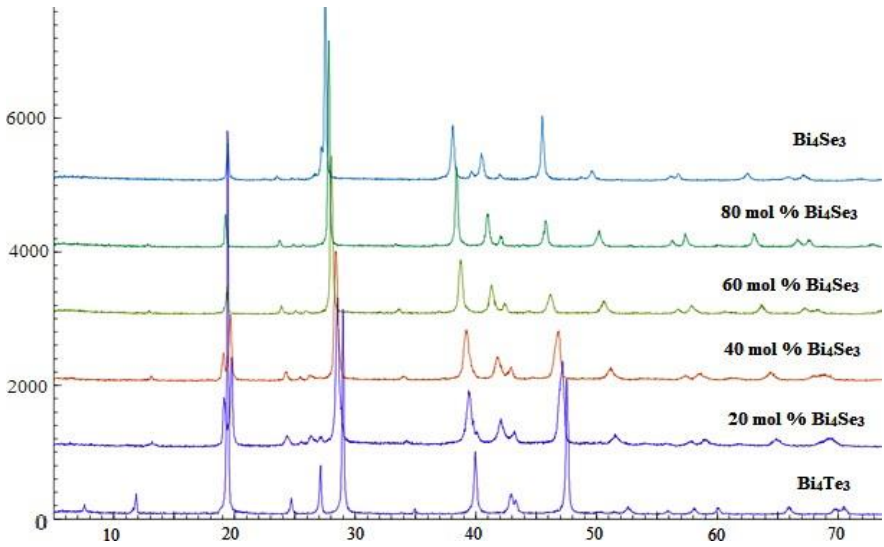
tələrin difraksiya mənzərələri keyfiyyətcə ilkin birləşmələrin difraktoqramları ilə eynidir. Tərkibin seleniddən telluridə doğru dəyişməsilə difraksiya pikləri kiçik bucaqlar istiqamətində “sürüşür”. Bu, bərk məhlullarda tellurun qatılığının artması ilə qəfəs parametrlərinin yüksəlməsilə əlaqədardır.

RFA nəticələri, həmçinin sistemin digər binar birləşmələri əsasında geniş (10-20 mol %) bərk məhlul sahələri əmələ gəlməsini göstərir.

Şəkil 5-də bərk məhlullar aşağıdakı kimi işarələnmişdir: $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x(\alpha)$, $\text{Bi}_8\text{Se}_{9-x}\text{Te}_x(\gamma)$, $\text{BiSe}_{1-x}\text{Te}_x(\delta)$, $\text{Bi}_4\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x(\varepsilon)$, $\text{Bi}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x(\beta_1)$, $\text{Bi}_4\text{Te}_{5-x}\text{Se}_x(\beta_2)$, $\text{Bi}_8\text{Se}_{7-x}\text{Te}_x(\eta_1)$, $\text{Bi}_2\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x(\eta_2)$, $\text{Bi}_3\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x(\varphi_1)$, $\text{Bi}_7\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x(\varphi_2)$. Bu fazaların homogenlik sahələri qatılıq üçbucağının $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ oturacağına paralel istiqamətində yönəlmiş və eni 1-2 mol % olan zolaqlar şəklindədir. Bu homogen sahələrin mövcudluğu sistemdə bir sıra 2 və 3-fazlı sahələrin formalaşmasına gətirib çıxarır (Şəkil 5).



Şəkil 5. $\text{Bi}_2\text{-Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ sisteminin otaq temperaturda bərkfaza tarazlıqları diaqramı

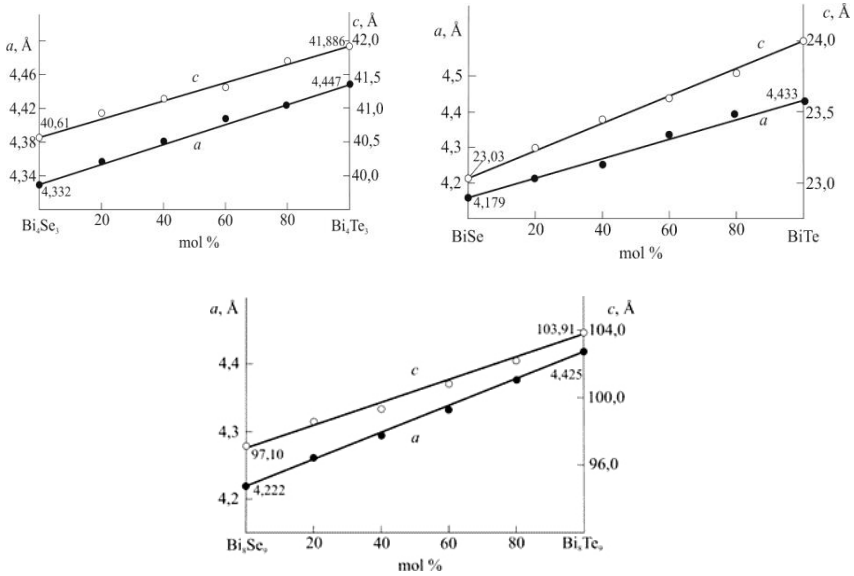


Şəkil 6. Bi₄Se₃-Bi₄Te₃ kəsiyi üzrə bəzi nümunələrin ovuntu difraktoqramları

Şəkil 7-dən görünür ki, Bi₄Se₃ - Bi₄Te₃, BiSe - BiTe və Bi₈Se₉-Bi₈Te₉ kəsikləri üzrə bərk məhlullarda qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılıqları Veqard qaydasını ödəyir.

Bi₂-Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ sisteminin likvidus səthi. Bi₂-Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ sistemi üzrə aldığımız DTA nəticələrini, sərhəd Bi-Bi₂Se₃ (şəkil 2), Bi-Bi₂Te₃ (Şəkil 3) və Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ sistemlərinin T-x diaqramlarını və sistemin bərkfaza tarazlıqları diaqramını (Şəkil 5) nəzərə almaqla interpretasiyası likvidus səthinin qatılıq üçbucağı üzərinə proyeksiyasını qurulmağa imkan vermişdir (Şəkil 8).

Göründüyü kimi sistemin faza diaqramı 11- ilkin krisrallaşma sahəsindən ibarətdir. Bu sahələrdən 10-u müxtəlif binar birləşmələr əsasında bərk məhlullara aiddir. Həmin bərk məhlulların homogenlik sahələrinin çox geniş, 3 kəsik üzrə isə fasiləsiz olması temperaturdan asılı olaraq yalnız maye fazanın deyil, həm də kristallaşan bərk faza lara da tərkibinin kəskin dəyişməsinə və kristallaşma yolunun çox mü-rəkkəb olmasına gətirib çıxarır.



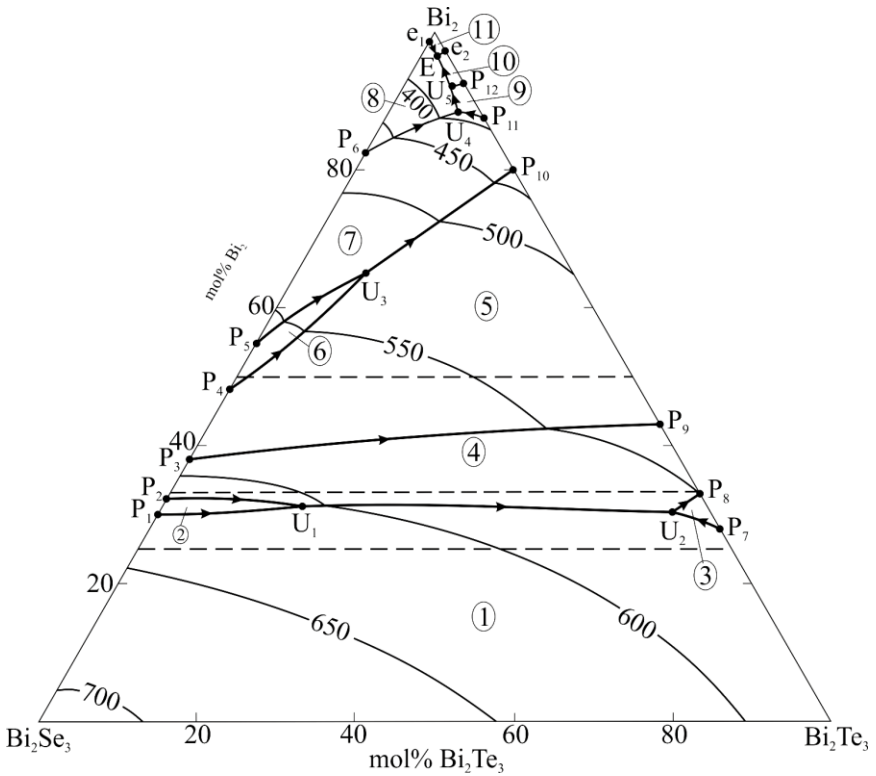
Şəkil 7. Bi_4Se_3 - Bi_4Te_3 (a), BiSe - BiTe (b) və Bi_8Se_9 - Bi_8Te_9 kəsikləri üzrə kristal qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılıqları

Baxdığımız sistemin başqa bir xüsusiyyəti onun kvazibinar kəsiklərinin olmamasıdır. Politermik kəsiklərdən yalnız üçü (Bi_4Se_3 - Bi_4Te_3 , BiSe - BiTe və Bi_8Se_9 - Bi_8Te_9) kvazistabildir. Onlar Şəkil 8-də qırıq xətlərlə verilir.

Likvidus səthləri bir-biri ilə bir sıra monovariant tarazlıq əyriləri ilə və nonvariant tarazlıq nöqtələri ilə sərhədlənirlər (Şəkil 8).

Sistemdə aşkar edilən bütün nonvariant və monovariant tarazlıqların tipləri və temperaturları Cədvəl 4-də verilir.

Maraqlı cəhət odur ki, üç halda eyni yan sistemin qonşu peritektika nöqtələrindən (P_1 və P_2 ; P_4 və P_5 ; P_7 və P_8) çıxan əyrilər birləşərək nonvariant keçid tarazlıqlarının (U_1 , U_2 , U_3 nöqtələri) yaranmasına səbəb olurlar. Bu keçid reaksiyaları β_1 -; η_1 - və β_2 -bərk məhlul sahələrinin məhdud olmasını və müvafiq olaraq $\alpha+\beta_1+\gamma$, $\delta+\varepsilon+\eta_1$ və $\alpha+\beta_2+\gamma$ üçfazlı sahələrinin yaranmasını əks etdirirlər.



Şəkil 8. Bi_2 - Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1- α ; 2- β_1 ; 3- β_2 ; 4- γ ; 5- δ ; 6- η_1 ; 7- ϵ ; 8- φ_1 ; 9- η_2 ; 10- φ_2 ; 11-Bi.

Qatılıq üçbucağının bismutla zəngin hissəsində U_4 və U_5 keçid, həmçinin E-dördfazlı evtektik tarazlıqlarının yaranması ϵ -, η_1 -, η_2 -, φ_1 -, φ_2 - fazaların və elementar bismutun iştirak etdiyi heterogen faza sahələrinin formalaşma ardıcılığını əks etdirir.

Dissertasiyada Bi_2 - Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 sisteminin faza diaqramının bəzi politermik kəsikləri verilir və ümumi T-x-y diaqramla konteksdə ətraflı təhlil olunur.

Bi_2 - Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 sistemində faza tarazlıqlarına aid alınmış yeni nəticələri [1, 2, 13-16] işlərində çap olunmuşdur.

Cədvəl 4

Bi₂-Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ sistemində non- və monovariant tarazlıqlar

Şəkil 8-də nöqtə və ya əyri	Tarazlıq	t, °C	Tərkib, mol %		
			Bi ₂	Bi ₂ Se ₃	Bi ₂ Te ₃
U ₁	L + β ₁ ↔ α + γ	603	31	8	51
U ₂	L + α ↔ γ + β ₂	557	31	5	64
U ₃	L + η ₁ ↔ δ + ε	530	65	26	9
U ₄	L + ε ↔ φ ₁ + η ₂	384	88	3	9
U ₅	L + η ₂ ↔ φ ₁ + φ ₂	325	92	2	6
E	L ↔ Bi + φ ₁ + φ ₂	262	97	1	2
P ₁ U ₁	L + α ↔ β ₁	617-603			
P ₂ U ₁	L + β ₁ ↔ γ	608-603			
U ₁ U ₂	L + α ↔ γ	603-564			
U ₂ P ₇	L + α ↔ β ₂	564-562			
U ₂ P ₈	L + β ₂ ↔ γ	564-550			
P ₃ P ₉	L + γ ↔ δ	593-541			
P ₄ U ₃	L + δ ↔ η ₁	580-530			
P ₅ U ₃	L + η ₁ ↔ ε	556-530			
U ₃ P ₁₀	L + δ ↔ ε	530-435			
P ₆ U ₄	L + ε ↔ φ ₁	469-384			
P ₁₁ U ₄	L + ε ↔ η ₂	392-384			
U ₄ U ₅	L ↔ φ ₁ + η ₂	384-325			
P ₁₂ U ₅	L + η ₂ ↔ φ ₂	332-325			
u ₅ E	L ↔ φ ₁ + φ ₂	325-262			
e ₁ E	L ↔ φ ₁ + Bi	267-262			
e ₂ E	L ↔ φ ₂ + Bi	264-262			

Qeyd: Sərhəd binar sistemlərin nonvariant tarazlıqları cədvəl 2 və 3-də verilmişdir.

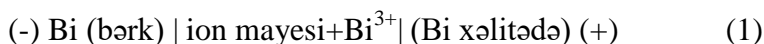
IV fəsildə EHQ üsulu ilə aparılan termodinamik tədqiqatların nəticələri verilir. EHQ üsulunun əsasları, onun termodinamik tədqiqatlarda istifadə olunan müxtəlif modifikasiyaları və onlara qoyulan tələblər haqqında məlumatlar dissertasiyanın ikinci fəslində verilmişdir. Bu fəslin əvvəlində EHQ üsulunun çoxfazlı çoxkomponentli sistemlərə tətbiqinin xüsusiyyətləri şərh edilir. Həmin məlumatlar əsasında EHQ üsulunun bizim tədqiqat obyektlərinə tətbiqinin mümkün-

lüyü əsaslandırılır. Sonra EHQ üsulu ilə tədqiqatlarımızın təşkili, həyata keçirilməsi və nəticələrin işlənmə metodikaları, aldığımız orijinal nəticələr verilir və müzakirə olunur.

Bi-Se, Bi-Te və Bi-Se-Te sistemlərində birləşmə və bərk məhlulların termodinamik tədqiqinin nəticələri [5, 7, 8-12, 17] işlərində verilmişdir.

Bismut selenid və telluridlərinin termodinamik xassələri.

Bi-Se və Bi-Te sistemlərinin bizim tərəfimizdən qurulmuş faza diaqramında (Şəkillər 2 və 3) bismutun 7 selenidi və 7 telluridi öz əksini tapmışdır. Bu birləşmələrin termodinamik xassələrinin öyrənilməsi üçün



tipli qatılıq dövrləri tərtib olunmuş və 300-450 K temperatur intervalında onların EHQ ölçülmüşdür. Bu dövrlərdə sağ elektrod olaraq tədqiq olunan sistemlərin müxtəlif ikifazlı sahələrindən tarazlıq halında olan nümunələr götürülmüşdür.

Elektrolit olaraq üzərinə ~0,2 kütlə% BiCl_3 (ultra quru, təmizliyi 99.99%) əlavə edilmiş ion mayesi (morfolin formiat) götürülmüşdür. Morfolin formiat təmizliyi 99% olan morfolin və təmizliyi 97% olan qarışqa turşusundan hazırlanmışdır. Hər üç reaktiv Alfa Aesar firmasından alınmışdır. Morfolin formiat aşağıdakı üsulla hazırlanmışdır: morfolin qirdədibli üçboğazlı kolbaya tökülür. Kolba buzlu su hamamına daxil edilir. Kolbaya əks soyuducu, damcılı qıf və temperaturu ölçmək üçün termometr daxil edilir. Morfolini intensiv qarışdırmaqla qarışqa turşusu 60 dəq. ərzində damcı-damcı. Kolbada ekzotermik reaksiya getdiyindən temperaturu 25 °C –dən aşağıda saxlamaq üçün turşunun daxil edilməsi zamanı buzlu su hamamından istifadə etmək zəruridir. Qarışqa turşusunu əlavə edib qurtardıqdan sonra aminin və ya turşunun artığı aşağı təzyiqdə qovmaqla buxarlandırılır, qalan maye 80 °C və 1-5 mm.c.s.təzyiqdə ion mayesi alınana qədər tam susuzlaşdırılır. Alınmış ion mayesinə inert mühitdə (quru azot və ya arqon) quru BiCl_3 əlavə edilir. Bu qayda ilə hazırladığımız elektrolit elektrokimyəvi dövrə yığılana qədər təsirsiz qaz mühitində qapalı konteynerdə saxlanılmışdır.

Elektrodlara nəzərən qatılıq dövrlərində elektrodlara qoyulan

ən mühüm tələb onların tarazlıq halına maksimal yaxın halda olmasıdır. Bunu təmin etmək üçün hər iki tədqiq etdiyimiz sistemin xəlitələri müvafiq solidus temperaturlarından ~50 dərəcə aşağıda uzun müddət (2-3 ay) saxlanmışdır. Nümunələrin termiki emalı üçün optimal temperaturlar həmin sistemlərin T-x diaqramları əsasında təyin edilmişdir. Termiki emaldan sonra elektrod-ərintilərin halını EHQ ölçmələrinin temperatur intervalına uyğunlaşdırmaq məqsədilə onlar 380-400 K-də əlavə olaraq daha 1 həftə termiki emaldan keçirilmişlər.

Tərtib etdiyimiz qatılır dövrlərinin sağ elektrodları əvvəlcədən sintez olunmuş və yuxarıda qeyd etdiyimiz rejimlərdə termiki emaldan keçirilmiş nümunələrini həvəng dəstədə toz halına keçirərək, cərəyan ötürücü rolu oynayan molibden məftil üzərinə diametri 5-6 mm və qalınlığı 2-3 mm olan həblər şəklində presləməklə hazırlanmışdır. Sol elektrod da eyni üsulla elementar bismutdan hazırlanmışdır.

Hazırlanmış elektrod nümunələrinin üzərinə xüsusi qoruyucu örtüklər keçirilmişdir. Bu, onların elektrokimyəvi qurğunun tərtib olunması prosesində zədələnmədən qorunması və təcrübələr gedişində elektrodlar arasında mümkün kontaktların qarşısını almaq üçün vacibdir.

Sonra yükötürücü məftilləri təbii qaz alovundan keçirməklə onların səthi təmizlənir və xüsusi kapilyar şüşə borularla örtülür ki, bu da EHQ ölçmələri zamanı dövrdə müxtəlif elektrodların cərəyanötürücüləri arasında qısa qapanmalara imkan verməmək üçündür.

Maye elektrolitli EHQ üsulu ilə tədqiqatlarda müxtəlif tipli elektrokimyəvi yuvalardan istifadə edilir. Bu məqsədlə ²monoqrafiyasında göstərilən elektrokimyəvi yuva yığılmışdır. Həmin qurğu eyni zamanda səkkizə qədər elektrod-xəlitəni tədqiq etməyə imkan yaradır. Elektrokimyəvi hücrə və onun daxilindəki bütün şüşə halındakı elementlər pireks markalı şüşədən hazırlanmışdır. Elektrokimyəvi yuvanın hazırlanma metodikası qeyd edilən monoqrafiyasında ətraflı verilir. Həmin metodika üzrə elektrokimyəvi yuvanı hazırladıqdan və onun həcmnin yarısını elektrolitlə doldurduqdan hücrəyə quru və təmiz azot və ya arqon qazı (300-400 mm.c.s) daxil edilmişdir.

² Бабанлы М.Б., Юсипов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем, Баку, ЭДМ, 2011

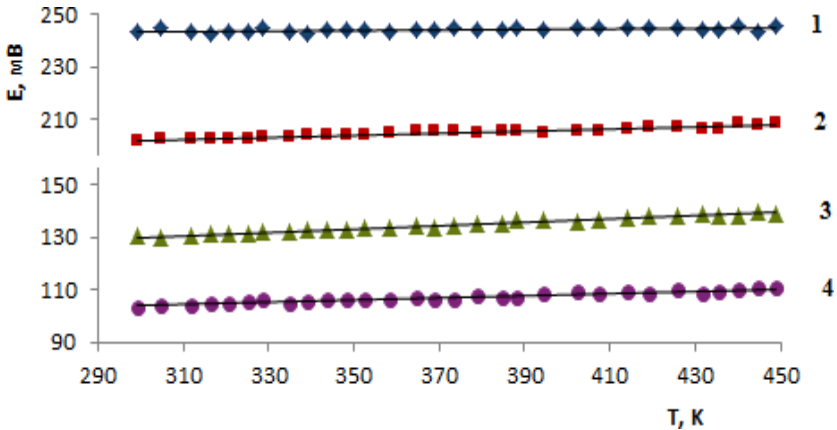
EHQ ölçmələri B7-34A və Keithley Model 193 tipli yüksək müqavimətli rəqəmli voltmetrlərlə aparılmışdır. EHQ ölçmələri apararkən elektrokimyəvi yuvadan əlavə elektrik sobası, termocüt və ölçü cihazlarından istifadə olunmuşdur. Sobada temperatur qradienti 100 mm hündürlükdə 3-4 dərəcədən yüksək olmamışdır. Nəzərə alsaq ki, hücrə daxilində elektrodlar ± 10 mm dəqiqliklə eyni hündürlükdə yerləşdirilir, onlar arasında temperatur qradiyenti sıfıra bərabər olur. Soba yuxarıdan qalın izoləedici lövhə ilə örtülmüşdür. Təcrübələr gedişində temperatur $\pm 0,5$ °C dəqiqliklə civə termometri və əvvəlcədən dərəcələnməmiş xromel-alümel termocütü ilə ölçülmüşdür.

Elektrokimyəvi qurğu yığıldırdan sonra ~ 380 K temperaturda 3-4 gün ərzində ölçmələr aparmadan saxlanmışdır. Bu, tarazlıq halı yaranmazdan əvvəl sistemə elektrik cərəyanı verilməməsi üçündür, çünki əks halda qalvanik elementdə elektrolit və elektrodlar arasında cüzi də olsa dəyişmə reaksiyaları baş verə bilər.

Aparadığımız ölçmələr göstərdi ki, tərtib olunmuş qatılıq dövrlərində EHQ-nin ilk təkrarlanan qiymətləri 1-2 sutkadan sonra, təcrübə gedişində sonrakı qiymətləri isə müəyyən sabit temperatur alındıqdan 3-5 saat sonra ölçülmüşdür. Eyni bir temperaturda təkrar ölçmələr nəticəsində alınan qiymətlər 0,2 mV-dan artıq fərqlənməzsə bu qiymətlər tarazlıq qiymətləri hesab edilmişdir.

Təcrübələrdən əvvəl və sonra qatılıq dövrlərinin bəzi elektrod ərintilərinin kütlələri təyin edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, onların kütlə itkisi $\sim 0,01\%$ -dən çox deyil. Bu, elektrodların elektrolitlə və onun vasitəsilə bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olmadığını göstərir. EHQ ölçmələri həm sobanın qızdırılması həm də soyudulması prosesində ölçülmüşdür. Alınmış nəticələr temperaturun dəyişmə istiqamətindən asılı olmamışdır ki, bu da istifadə etdiyimiz qatılıq dövrlərinin dönrəliyini sübut edir.

Şəkil 9-da Bi-Se sisteminin bəzi faza sahələri üçün EHQ-nin temperaturdan asılılıqları göstərilmişdir. Göründüyü kimi, EHQ tərkibin xətti funksiyasıdır. Bunu nəzərə alaraq, EHQ ölçmələrinin nəticələri ən kiçik kvadratlar metodu ilə işlənmiş və müasir elmi ədəbiyyatda tövsiyyə olunan



Şəkil 9. Bi-Se sisteminin $\text{Bi}_2\text{Se}_3+\text{Se}$ (1), $\text{Bi}_3\text{Se}_4+\text{Bi}_2\text{Se}_3$ (2), $\text{Bi}_8\text{Se}_9+\text{Bi}_3\text{Se}_4$ (3), $\text{BiSe}+\text{Bi}_8\text{Se}_9$ (4) ikifazlı sahələri üçün EHQ-nin temperaturdan asılılıqları

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

xətti tənlikləri şəklində verilmişdir. Burada a və b – xətti tənliyin əmsalları, n – E və T qiymətləri cütlərinin sayı; \bar{T} – orta temperatur, K; t –Stüdent kriteriyası, T - temperatur, K, S_E^2 və S_b^2 - müvafiq olaraq EHQ qiymətlərinin və b sabitinin dispersiyalarıdır. İşdə təcrübi nöqtələrin sayı $n=30$ olduğundan 95% etibarlılıq səviyyəsində $t \leq 2$ olur.

Bi-Se sistemi üçün həmin tənliklər Cədvəl 5-də verilir.

Alınmış xətti tənliklər əsasında

$$\overline{\Delta G}_{Bi} = -zFE \quad (3)$$

$$\overline{\Delta S}_{Bi} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = zFb \quad (4)$$

$$\overline{\Delta H}_{Bi} = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \right] = -zFa \quad (5)$$

Cədvəl 5

Bi-Se sistemində EHQ-nin temperaturdan asılılıq tənlikləri
(T=300-450 K)

Faza sahəsi	$E, \text{ mV} = a + bT \pm t \cdot S_E(T)$
$\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$	$241.08 + 0.0082T \pm 2 \left[\frac{0.33}{30} + 5.4 \cdot 10^{-6} (T - 374.53) \right]^{1/2}$
$\text{Bi}_3\text{Se}_4 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$	$190.31 + 0.0391T \pm 2 \left[\frac{0.18}{30} + 2.9 \cdot 10^{-6} (T - 374.53) \right]^{1/2}$
$\text{Bi}_8\text{Se}_9 + \text{Bi}_3\text{Se}_4$	$11.08 + 0.0633T \pm 2 \left[\frac{0.17}{30} + 2.8 \cdot 10^{-6} (T - 374.53) \right]^{1/2}$
$\text{BiSe} + \text{Bi}_8\text{Se}_9$	$90.19 + 0.0452T \pm 2 \left[\frac{0.24}{30} + 4.2 \cdot 10^{-6} (T - 374.92) \right]^{1/2}$
$\text{Bi}_8\text{Se}_7 + \text{BiSe}$	$67.59 + 0.0685T \pm 2 \left[\frac{0.28}{30} + 4.9 \cdot 10^{-6} (T - 374.92) \right]^{1/2}$
$\text{Bi}_4\text{Se}_3 + \text{Bi}_8\text{Se}_7$	$60.04 + 0.0548T \pm 2 \left[\frac{0.16}{30} + 2.8 \cdot 10^{-6} (T - 374.92) \right]^{1/2}$
$\text{Bi}_3\text{Se}_2 + \text{Bi}_4\text{Se}_3$	$29.07 + 0.0884T \pm 2 \left[\frac{0.24}{30} + 4.1 \cdot 10^{-6} (T - 374.92) \right]^{1/2}$

termodinamik ifadələrindən istifadə etməklə bismutun xəlitələrdə parsial molyar funksiyaları – Gibbs sərbəst enerjisi, entalpiyası və entropiyası hesablanmışdır (Cədvəl 6).

Bi-Se və Bi-Te sistemlərinin faza diaqramları əsasında bu parsial molyar kəmiyyətlərə uyğun gələn potensialmələgətirici reaksiyalar tərtib edilmiş və onlar əsasında birləşmələrin standart inteqral termodinamik funksiyaları hesablanmışdır (Cədvəl 7).

Misal kimi, Bi_2Se_3 və Bi_3Se_4 birləşmələri üçün hesablamaların gedişinə baxaq. Faza diaqramına əsasən həmin birləşmələr üçün potensialmələgətirici reaksiyalar



Cədvəl 6

**Bi-Se və Bi-Te sistemlərinin xəlitələrində bismutun 298 K-də
parsial molyar funksiyaları**

Faza sahəsi	$-\overline{\Delta G}_{Bi}$	$-\overline{\Delta H}_{Bi}$	$\overline{\Delta S}_{Bi}$
	kJ·mol ⁻¹		C·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Bi ₂ Se ₃ +Se	70.50 ± 0.08	69.78 ± 0.33	2.41 ± 0.87
Bi ₃ Se ₄ +Bi ₂ Se ₃	58.46 ± 0.06	55.09 ± 0.25	11.32 ± 0.66
Bi ₈ Se ₉ +Bi ₃ Se ₄	37.61 ± 0.06	32.15±0.24	18.32±0.65
BiSe+Bi ₈ Se ₉	30.01±0.07	26.11±0.30	13.08±0.79
Bi ₈ Se ₇ +BiSe	25.48±0.08	19.57±0.32	19.84±0.85
Bi ₄ Se ₃ +Bi ₈ Se ₇	22.11±0.06	17.38±0.25	15.85±0.65
Bi ₃ Se ₂ +Bi ₄ Se ₃	16.04±0.07	8.42±0.30	25.58±0.78
Bi ₂ Te ₃ + Te	38.43±0.06	39.58±0.27	-3.85±0.71
Bi ₄ Te ₅ + Bi ₂ Te ₃	29.50±0.07	25.81±0.28	12.38±0.74
Bi ₈ Te ₉ + Bi ₄ Te ₅	25.16 ± 0.07	22.85 ± 0.29	7.76 ± 0.76
BiTe + Bi ₈ Te ₉	21.024 ± 0.07	18.97 ± 0.28	6.89 ± 0.74
Bi ₄ Te ₃ +BiTe	15.07±0.07	12.56±0.31	8.40±0.82
Bi ₂ Te+Bi ₄ Te ₃	11.89±0.07	8.80±0.28	10.37±0.74
Bi ₇ Te ₃ +Bi ₂ Te	8.52±0.07	3.10±0.27	18.16±0.72

tənlikləri şəklindədir. Bu tənliklərdən görünür ki, Bi₂Se₃ və Bi₃Se₄ birləşmələrinin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları

$$\Delta_f Z^0 (Bi_2Se_3) = 2\overline{\Delta Z}_{Bi} \quad (8)$$

$$\Delta_f Z^0 (Bi_3Se_4) = \frac{1}{3}\overline{\Delta Z}_{Bi} + \frac{4}{3}\Delta_f Z^0 (Bi_2Se_3) \quad (9)$$

ifadələri (Z≡G, H), standart entropiyaları isə

$$S^0 (Bi_2Se_3) = 2\overline{\Delta S}_{Bi} + 2S^0 (Bi) + 3S^0 (Te) \quad (10)$$

$$S^0 (Bi_3Se_4) = \frac{1}{3}\overline{\Delta S}_{Bi} + \frac{1}{3}S^0 (Bi) + \frac{4}{3}S^0 (Bi_2Se_3) \quad (11)$$

ifadələri əsasında hesablanı bilər (Cədvəl 7).

Cədvəl 7

Bismutun selenid və telluridlərinin standart integral termodinamik funksiyaları

Birləşmə	$-\Delta_f G^0(298K)$	$-\Delta_f H^0(298K)$	$S^0(298 K)$
	kJ·mol ⁻¹		C·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Bi ₂ Se ₃	141.0 ± 0.2	139.6 ± 0.7	245.1 ± 4.3
Bi ₃ Se ₄	207.5 ± 0.3	204.5 ± 1.1	349.5 ± 6.1
Bi ₈ Se ₉	513.9±0.8	500.3±2.9	880.2±15.3
BiSe	60.4±0.1	58.5±0.4	105.6±1.8
Bi ₈ Se ₇	448.3±0.8	429.1±3.9	815.0 ±14.0
Bi ₄ Se ₃	204.8±0.4	193.8±1.9	391.0±6.8
Bi ₃ Se ₂	141.9±0.3	132.0±1.5	288.1±5.0
Bi ₂ Te ₃	76.9±0.2	79.2±0.5	254.2±3.0
Bi ₄ Te ₅	147.8±0.8	149.2±1.1	375.2±5.1
Bi ₈ Te ₉	268.2 ± 1.5	286.8 ± 2.3	897.0 ± 12.0
BiTe	34.2 ± 0.2	34.0 ± 0.3	106.7 ± 1.3
Bi ₄ Te ₃	117.7 ± 0,7	114.6 ± 1.2	385.2 ± 5.3
Bi ₂ Te	47.2 ± 0.2	44.1 ± 0.6	173.1 ± 2.8
Bi ₇ Te ₃	150.1 ± 0.7	135.4 ± 2.1	594.2 ± 9.6

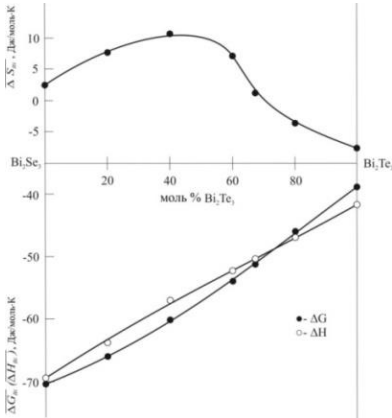
Digər birləşmələrin standart integral termodinamik funksiyaları da oxşar qaydada hesablanmışdır. Hesablamalarda bismut, selen və tellurun standart entropiyalarının ədəbiyyatda verilmiş qiymətlərindən (Bi= 56.7±0.5 C·mol⁻¹·K⁻¹, Se= 42.1±0.2 C·mol⁻¹·K⁻¹, Te= 49.5±0.21 C·mol⁻¹·K⁻¹) istifadə edilmişdir. Xətalər səhvlərin toplanması üsulu ilə hesablanmışdır.

Dissertasiyada Bi₂Se₃, Bi₂Te₃, BiTe və Bi₂Te birləşmələrinə aid bizim tərəfimizdən alınmış termodinamik kəmiyyətlər ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisəli təhlil edilir. Digər birləşmələrin termodinamik funksiyaları isə bizim tərəfimizdən ilk dəfə təyin edilmişdir.

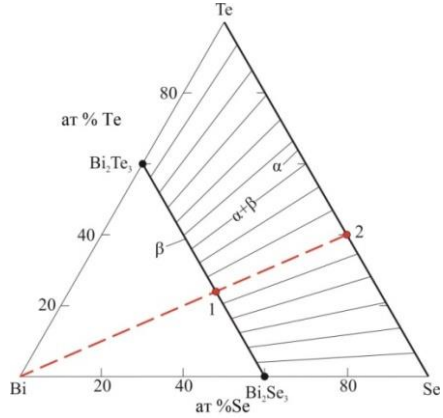
Bi₂Se_{3-x}Te₃ bərk məhlullarının termodinamik xassələri. Apardığımız EHQ ölçmələri göstərdi ki, (1) tipli qatılıq dövrələrinin EHQ qiymətləri Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ sistemində tərkibin monoton funksiyasıdır. Bu, sistemdə fasiləsiz əvəz olunma bərk məhlulların əmələ gəlməsilə əlaqədardır.

EHQ ölçmələrinin nəticələrinə əsasən bərk məhlullarda bismu-

tun parsial termodinamik funksiyaları hesablanmış və onların tərkibdən asılılıq qrafikləri qurulmuşdur (Şəkil 9). Şəkildən görünür ki, bütün parsial molyar kəmiyyətlər tərkibin fasiləsiz funksiyalarıdır. Bu sistemdə arasıkəsilməz bərk məhlulların əmələ gəlməsini təsdiq edir.



Şəkil 10. $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ sistemində 298 K-də bismutun parsial molyar funksiyalarının tərkibdən asılılıq ayrılıqları



Şəkil 11. Bi-Se-Te sisteminin $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te-Se}$ tərkib sahəsində bərkfaza tarazlıqları

Şəkil 10-da $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te-Se}$ altsisteminin bərkfaza tarazlıqları diaqramı verilir. Buradan görünür ki, ikifazlı $\alpha+\beta$ sahəsində konnod xəttləri şüa xarakterlidir. Ona görə də, istənilən tərkibli β -faza üçün potensialəmələgətirici reaksiya aşağıdakı formada olmalıdır:



Tədqiq etdiyimiz nümunələr üçün $y = 0.2, 0.4, 0.6, 0.67, 0.8$. Onda konkret tərkiblər üçün potensialəmələgətirici reaksiyanı asanlıqla tərtib etmək olar. Məsələn, $x=0.6, y=0.2$ olduqda potensialəmələgətirici reaksiya aşağıdakı kimi olar:



Bu reaksiyaya görə $\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$ tərkibli β -faza üçün standart əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi, entalpiya və entropiyası, həmçinin standart entropiya aşağıdakı ifadələr vasitəsilə hesablanıla bilər:

$$\Delta_f Z^0 = 2\Delta \bar{Z}_{\text{Bi}} + 3\Delta Z_{\text{mix}}(\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}) \quad (14)$$

$$\Delta_f S^0 = 2\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} + 2S_{\text{Bi}}^0 + 3\Delta S_{\text{mix}}(\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}) \quad (15)$$

$$S^0 = 2\Delta \bar{S}_{\text{Bi}} + 2S_{\text{Bi}}^0 + 3\Delta S_{\text{mix}}(\text{Se}_{0.8}\text{Te}_{0.2}) + 2.4S^0(\text{Se}) + 0.6S^0(\text{Te}) \quad (16)$$

Bu tənliklər üzrə hesablamalarda $\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y$ bərk məhlullarının qarışma entropiyası (ΔS_{mix}) və qarışma Gibbs sərbəst enerjisi ideal məhlul yanaşmasında hesablanmışdır, çünki ədəbiyyat məlumatlarına görə bu məhlulların qarışma entalpiyası praktiki olaraq sıfıra bərabərdir.

Hesablamaların nəticələri Cədvəl 8-də verilir.

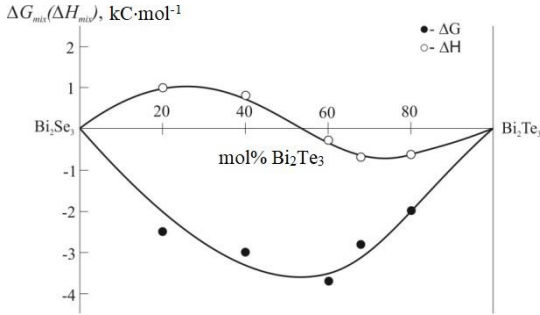
Cədvəl 8
 $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ sistemində fazaların standart integral termodinamik funksiyaları

Faza	$-\Delta_f G^0(298\text{K})$	$-\Delta_f H^0(298\text{K})$	$S^0(298\text{K})$
	kJ/mol		C/(mol·K)
Bi_2Se_3	$141.0 \pm 0,2$	$139.6 \pm 0,7$	245.1 ± 4.3
$\text{Bi}_2\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$	135.8 ± 0.2	127.5 ± 0.6	272.0 ± 3.0
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.8}\text{Te}_{1.2}$	124.5 ± 0.2	112.9 ± 0.6	287.6 ± 3.3
$\text{Bi}_2\text{Se}_{1.2}\text{Te}_{1.8}$	113.7 ± 0.2	104.3 ± 0.6	284.6 ± 3.2
Bi_2SeTe_2	106.0 ± 0.2	101.6 ± 0.6	269.0 ± 3.0
$\text{Bi}_2\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{2.4}$	95.7 ± 0.2	94.0 ± 0.6	263.2 ± 3.1
Bi_2Te_3	76.9 ± 0.2	79.2 ± 0.6	254.2 ± 3.0

$\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ sistemində bərk məhlulların standart əmələgəlmə termodinamik funksiyalarını ilkin binar birləşmələrin müvafiq funksiyaları ilə kombinə etməklə bərk məhlulların binar birləşmələrdən əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi və entalpiyası hesablanmışdır.

Şəkil 12-də həmin funksiyaların 298 K-də izotermələri verilir. Şəkildən görünür ki, qarışma entalpiyasının mütləq qiyməti 1 kC/mol-dan artıq deyil və onun işarəsi təxminən 50-60 mol% Bi_2Te_3 tərkiblərdə müsbətdən mənfiyə dəyişir. Şəkil 10-la müqayisə göstərir ki, həmin tərkiblərdə bismutun bərk məhlullarda parsial entropiyasının işarəsi də dəyişir. Digər tərəfdən, qarışma Gibbs sərbəst enerjisinin ən dərin mənfi qiymətləri 60-70 mol% Bi_2Te_3 tərkiblərinə uyğun gəlir.

lir. Qeyd edilənlər dolayısı ilə 60-70 mol% Bi_2Te_3 tərkiblərdə bərk məhlullarda quruluş nizamlanması baş verməsi haqda ədəbiyyat məlumatları ilə yaxşı uyğun gəlir.



Şəkil 12. $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ bərk məhlullarının Bi_2Se_3 və Bi_2Te_3 birləşmələrindən əmələgəlmə termodinamik funksiyalarının tərkibdən asılılıqları ($T=298\text{ K}$)

Nəticələr

1. Müxtəlif yanaşmalar tətbiq etməklə Bi-Se, Bi-Te binar və Bi-Se-Te üçlü sistemlərinin həmin sistemlərinin termodinamik tarazlığa yaxın halda olan nümunələri sintez olunmuş, onların fiziki-kimyəvi analizin təcrübi üsulları kompleksi ilə tədqiqi nəticəsində Bi- Bi_2Se_3 , Bi- Bi_2Te_3 və Bi- Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 tərkib sahələrində faza tarazlıqlarının yeni, ədəbiyyatdan məlum olanlardan fərqli mənzərələri alınmışdır;
2. Bi- Bi_2Se_3 və Bi- Bi_2Te_3 sistemlərinin faza diaqramlarının təqdim edilən yeni variantlarında bismutun 7 selenidi (Bi_3Se_2 , Bi_4Se_3 , Bi_8Se_7 , BiSe, Bi_8Se_9 , Bi_3Se_4 və Bi_2Se_3) və 7 telluridi (Bi_7Te_3 , Bi_2Te , Bi_4Te_3 , BiTe, Bi_8Te_9 , Bi_4Te_5 və Bi_2Te_3) öz əksini tapmışdır. Konqruent əriyən Bi_2Se_3 və Bi_2Te_3 istisna olmaqla, bütün bu birləşmələrin ardıcıl peritektik reaksiyalar silsiləsilə inkonqruent ərimələri müəyyən edilmiş, müvafiq nonvariant tarazlıq nöqtələrinin koordinatları təyin olunmuşdur.
3. Hər iki binar sistemin T-x faza diaqramında yer alan bütün bismut selenid və telluridləri tetradimitəbənzər laylı quruluşda kristalla-

şırlar və ədəbiyyatda verilən məlumatlardan fərqli olaraq geniş homogenlik sahələrinə deyil, praktiki olaraq sabit tərkibə malikdir-lər. Məsələn, faza diaqramlarının əvvəlki variantlarında BiSe və BiTe birləşmələrinin homogenlik sahələri kimi göstərilən qatılıq intervallarında bizim tərəfimizdən bir neçə fərdi birləşmə aşkar edilmiş, onlar arasında müvafiq ikifazlı sahələrin mövcudluğu sübut olunmuşdur;

4. Bi-Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası, faza diaqramının 300 K-də izotermik kəsiyi və bir sıra politermik kə-sikləri qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, likvidus səthi on bir fazanın ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir, bu sahələr bir-biri ilə müxtəlif monovariant tarazlıq əyriləri və nonvariant tarazlıq nöqtələrilə sərhədlənilir. Sistemdə aşkar edilən bütün bu tarazlıq-ların tipləri, həmçinin nonvariant nöqtələrin koordinatları və mo-novariant tarazlıq əyrilərinin gedişləri təyin edilmişdir;
5. Müəyyən edilmişdir ki, Bi-Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ alt sistemində kənar Bi₂Se₃-Bi₂Te₃ kvazibinar sistemi boyunca, həmçinin daxili Bi₈Se₉-Bi₈Te₉, BiSe-BiTe və Bi₄Se₃-Bi₄Te₃ kəsikləri üzrə fasiləsiz bərk məhlul sıraları, bütün digər bismut selenid və telluridləri əsasında isə geniş homogenlik sahələri əmələ gəlir. Həmin bərk məhlulların seçilmiş tərkibli nümunələri fərdi şəkildə sintez edilmiş, onların kristal qəfəs tipləri və parametrləri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, arasıkəsilməz əvəzolunma bərk məhlulları əmələ gələn kəsiklər üzrə qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılıqları xəta daxilində Vegard qaydasına tabe olur.
6. İlk dəfə olaraq elektrik hərəkət qüvvəsi üsulu ilə Bi-Se və Bi-Te sistemlərində bərkfaza tarazlıqları və aralıq fazaların termodina-mik xassələri öyrənilmişdir. Elektrolit olaraq ion mayesindən isti-fadə olunan qatılıq dövrələrinin EQQ-nin 300-450 K temperatur intervalında ölçülməsilə hər iki sistemin faza diaqramının işdə qu-rulmuş yeni variantı təsdiq olunmuş, müxtəlif faza sahələrində EQQ-nin temperaturdan asılılıq tənlikləri tərtib edilmiş və həmin sahələrdə bismutun parsial termodinamik funksiyaları hesablan-mışdır. Faza diaqramları əsasında bu parsial molyar funksiyalara aid olan potensialəmələgətirici reaksiyalar təyin edilmiş və aşkar olunmuş bütün birləşmələrin standart əmələgəlmə Gibbs sərbəst

enerjisi, entalpiyası və entropiyası, həmçinin onların standart entropiyaları təyin edilmişdir.

7. EHQ üsulu ilə Bi-Se-Te sistemi $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-Te-Se}$ tərkib sahəsində öyrənilmiş, həmin sahədə bərkfaza tarazlıqlarının xarakteri müəyyən edilmiş, $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ bərk məhlullarında bismutun parsial molyar funksiyaları, həmçinin bərk məhlulların standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və ilkin binar birləşmələrin qarışma termodinamik funksiyaları hesablanmışdır.

Dissertasiyanın nəticələri aşağıdakı emi əsərlərdə çap olunmuşdur.

1. Zeynalova G.S., Yusibov Y.Ə., Şevelkov A.V., Babanlı M.B. BiSe-BiTe sisteminin fiziki-kimyəvi tədqiqi / Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş "Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri", Gəncə, 2017, s.6-8
2. Zeynalova G.S., Ağazadə A.İ., Yusibov Y.A., Babanlı M.B. $\text{Bi}_6\text{Se}_7\text{-Bi}_6\text{Te}_7$ sisteminin faza diaqramı və bərk məhlulların kristalloqrafik parametrləri / "Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri" beynəlxalq konfrans, Gəncə, 2018, s.84-86
3. Həsənova G.S., Ağazadə A.İ., Oruçlu E.N., Babanlı M.B. $\text{Bi-Bi}_2\text{Se}_3$ alt sisteminin faza diaqramının dəqiqləşdirilməsi/ Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri, Gəncə, 2019, s. 20-22
4. Hasanova G.S., A.I.Agazade, E.N.Orujlu, M.B.Babanly. Refinement of the phase diagram of the Bi-Te system in the $\text{Bi-Bi}_2\text{Te}_3$ composition area / 5th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, ITWCCST-2019, p.110.
5. Hasanova G.S., Aghazade A.I., Yusibov Y.A., Babanly M.B. Thermodynamic Properties of The BiTe and Bi_8Te_9 compounds // Physics and Chemistry of Solid State, 2020, V.21, №4, pp. 714-719.
6. Hasanova G.S., Aghazade A.I., Yusibov Y.A., Babanly M.B. Thermodynamic investigation of the $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ system by EMF method // Condensed Matter and Interphases. 2020, №3, p.310-319
7. Hasanova G.S., Dashdiyeva G.B., Yusibov Y.A., Babanly M.B. Thermodynamic properties of the Bi_2Te_3 and Bi_4Te_5 compounds // Chemical Problems, 2020, №3, p.315-324.

8. Hasanova G.S., Aghazade A.I., Shukurova G., Imamaliyeva S.Z. Refinement of the phase diagram of the Bi-Te system and thermodynamic properties of bismuth tellurides / 9th Rostocker International Conference: "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics", Rostock, Germany, 2020, p.79.
9. Hasanova G.S., Mammadova A.T., Aghazade A.I., Imamaliyeva S.Z., Babanly M.B. Refinement of the phase diagram of the Bi-Se system and thermodynamic properties of the bismuth selenides / XII International conference "Electronic Processes in organic and Inorganic Materials", Ukraine, 2020 p.209.
10. Hasanova G.S., Aghazade A.I., Zlomanov V.P., Imamaliyeva S.Z. Refining the phase diagram of the Bi-Te system and thermodynamic properties of the bismuth tellurides / International Conference On Actual Problems Of Chemical Engineering, Dedicate To The 100th Anniversary Of The Azerbaijan State Oil And Industry University, Book of abstracts. Baku, Azerbaijan. 2020, p.114.
11. Hasanova G.S., Aghazade A.I., Imamaliyeva S.Z., Yusibov Y.A., Babanly M.B. Refinement of the phase diagram of the Bi-Te system and the thermodynamic properties of lower bismuth tellurides // JOM, 2021, v. 73, p.1511–1521.
12. Gasanova G.S., Agazade A.I., Babanly D.M., Tagiev D.B., Yusibov Yu.A., and Babanly M.B. Thermodynamic Properties of Bismuth Selenides // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2021, v. 95, №о. 5, p. 920–925.
13. Zeynalova G.S. Phase equilibria of the $\text{Bi}_4\text{Se}_3\text{-Bi}_4\text{Te}_3$ system and crystallographic study of $\text{Bi}_4\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ solid solutions // New Materials, Compounds and Applications v.5, No.2, 2021, p.139-143
14. Zeynalova G.S., $\text{Bi-Bi}_4\text{Se}_3\text{-Bi}_4\text{Te}_3$ sistemində bərkfaza tarazlıqları // Elmi əsərlər. Təbiət və tibb elmləri seriyası, 2021, №3 (112), s.185-190
15. Зейналова Г.С., Агазаде А.И., Юсипов Ю.А., Бабанлы М.Б. Диаграмма твердофазных равновесий системы $\text{Bi - Bi}_2\text{Se}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ / XI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", Иваново, 2021, с.233-234

16. Zeynalova G.S., Ağazadə A.İ., Mirzəyeva R.C., Yusibov Y.Ə., Babanlı M.B. Bi_2 - Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 sisteminin likvidus səthi / Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri, Gəncə, 2021, s.58-61
17. Hasanova G.S., Aghazade A.I., Babanly D.M., Imamaliyeva S.Z., Yusibov Y.A., Babanly M.B. Experimental study of the phase relations and thermodynamic properties of Bi-Se system // Thermal analysis and calorimetry, 2022, v. 147, p. 6403–6414.



Dissertasiyanın müdafiəsi 28 dekabr 2023-cü il tarixində saat 10⁰⁰ Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda fəalliyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

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

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları www.kqkiamea.az rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 21 noyabr 2023-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 05.10.2023
Kağızın formatı: 60x84^{1/16}
Həcmi: 39082 işarə
Tirajı: 100 nüsxə