

# AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

*Əlyazma hüququnda*

## **Ag, B<sup>IV</sup>|| X, Te (B<sup>IV</sup>-Si, Ge, X-S, Se) QARŞILIQLI SİSTEMLƏRİNİN FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQIQI**

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: kimya

İddiaçı: **Aynurə Cabbar qızı Əmiraslanova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim edilmiş dissertasiyanın

### **AVTOREFERATI**

**Bakı – 2025**

Dissertasiya işi Gəncə Dövlət Universitetinin kimya kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

- Elmi rəhbər: kimya elmləri doktoru, professor  
**Yusif Əmirah oğlu Yusibov**
- Elmi məsləhətçi: AMEA-nın müxbir üzvü, professor  
**Məhəmməd Baba oğlu Babanlı**
- Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, professor  
**Özbək Misirxan oğlu Əliyev**  
kimya elmləri doktoru, professor  
**Hüseyn Ramazan oğlu Qurbanov**  
kimya üzrə fəlsəfə doktoru  
**Güntəkin Mirələm qızı Şükürova**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət 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**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Müasir elmi-texniki tərəqqi xeyli dərəcədə yeni unikal xassəli funksional materialların tətbiqi ilə əlaqədardır. Bu işə belə materialların sisteməlik axtarışını, sintezini, dizaynını və xassələrinin ətraflı tədqiqini tələb edir. Hazırda alternativ energetika problemləri bütün dünyada elmi tədqiqatların ən prioritet istiqamətlərindəndir. Bu problemin həlli işə yeni effektiv enerji çeviricilərinin, xüsusən də, termoelektrik və fotovoltaiq materialların yaradılması ilə sıx bağlıdır.

Keçid metallarının, o cümlədən, mis və gümüşün xalkogenidləri yeni ekoloji təhlükəsiz funksional materialların yaradılması üçün ən əlverişli baza birləşmələrindəndir. Onların bir çoxu yüksək termoelektrik effektivliyinə, maraqlı fotoelektrik, optik və maqnit xassələrinə malik olub, müasir enerji çevirici cihazlarda istifadə olunurlar və ya tətbiq üçün perspektivlidirlər<sup>1</sup>.

Mis və gümüşün mürəkkəb xalkogenidləri arasında argirodit ailəsi birləşmələri xüsusi yer tutur. Bu birləşmələrin əksəriyyəti nisbətən aşağı ( $\leq 530$  K) temperaturlarda polimorf faza keçidlərinə malikdirlər. Aşağıtemperaturlu modifikasiyalar müxtəlif tip kristal qəfəslərə malik olduğu halda, yüksəktemperaturlu modifikasiyalar kubik (F.qr.  $F-43m$ ) quruluşda kristallaşırlar. Polimorf keçid zamanı sərt anion karkası deformasiyaya uğrayır və birləşmələr daha nizamsız quruluşlu yüksək temperaturlu fazalara keçirlər. Həmin fazalarda  $A^+$  kationları anion karkasla nisbətən zəif kimyəvi əlaqədə olur. Kation alt qəfəsində mövqelərin sayı  $Cu^+(Ag^+)$  kationlarının sayından iki dəfədən də artıq olduğu üçün onlar mayelərdəki kimi mütəhərrik olurlar. Bu xüsusiyyət argirodit ailəsinin birləşmələrinin yüksək ion keçiriciliyinə və anomal aşağı istilik keçiriciliyinə malik olmasına gətirib çıxarır<sup>2</sup>.

Digər tərədfən işə bütün argirodit ailəsi birləşmələri kristallik yarımkeçirici olmaqla yüksək elektrik keçiriciliyinə malikdirlər.

---

<sup>1</sup> Chalcogenides: Advances in Research and Applications: / ed.P.Woodrow. - Nova Science Publisher, - 2018. - 103p

<sup>2</sup> Lin S., Li W., Pei Y. Thermally insulative thermoelectric argyrodites // Materials Today, - 2021. vol. 48, - p. 198-213

Bu işə onları termoelektrik materialları kimi olduqca cəlbedici edir. Bu birləşmələrin kristal quruluş xüsusiyyətləri onların həmçinin bir sıra digər funksional xassələrə, xüsusən, yüksək fotoelektrik və optik göstəricilərə malik olmasına gətirib çıxarır. Argirodit ailəsi birləşmələri və onlar əsasında fazalar maraqlı elektron xassələri ilə yanaşı, həm də yüksək ion keçiriciliyinə malik olduqları üçün elektrokimyəvi sensorlar, ion batareyaları, ion-selektiv elektrodlar kimi tətbiq üçün də olduqca perspektivli hesab olunurlar<sup>3</sup>.

Yeni çoxkomponentli materialların, o cümlədən, argirodit ailəsi birləşmələri əsasında fazaların axtarışının və alınmasının fiziki-kimyəvi əsaslarının yaradılmasının ən effektiv yollarından biri müvafiq sistemlərdə faza tarazlıqlarının tədqiqidir. Faza diaqramı sistemdə yeni birləşmə və dəyişən tərkibli fazaların aşkar edilməsilə yanaşı onların ərintidən kristallaşma xüsusiyyətlərini, termiki davamlılığını, homogenlik sahələrini, faza çevrilmələrini müəyyən etməyə imkan verir ki, bu da istiqamətli sintez, kristal yetişdirmə kimi məsələlərin həlli üçün olduqca vacibdir<sup>4</sup>.

Məlum argirodit birləşmələri əsasında bərk məhlulların alınması üçün gümüş (mis) və  $p^2$ -elementlərin xalkogenidlərindən ibarət dördkomponentli və daha mürəkkəb sistemlər öyrənilməlidir.

Ədəbiyyat məlumatlarının analizi göstərir ki, son onillikdə bu tip sistemlərin tədqiqi sahəsində xeyli işlər görülsə də, silisium argiroditləri ilə bağlı tədqiqatlar yox dərəcəsidir.

**Tədqiqatın obyektı və predmeti.** Qeyd edilənləri nəzərə alaraq dissertasiya işinin tədqiqat obyektləri olaraq  $Ag-B^{IV}-Te-X$  (B - Si, Ge; X - S, Se) dördlü sistemlərinin  $Ag_2X-Ag_8B^{IV}Te_6-Ag_8B^{IV}X_6-Ag_2Te$  qatılıq müstəviləri götürülmüşdür. Tədqiqatın predmeti bu müstəvilər üzrə faza tarazlıqlarının və bəzi fazaların ter-

---

<sup>3</sup> Pogodin A.I., Filep M., Malakhovska T. et al. Recrystallization effect on mechanical parameters and increasing of  $Ag^+$  ionic conductivity in  $Ag_7(Si_{1-x}Ge_x)S_3I$  ceramic materials // Solid State Sciences, - 2023. vol. 140, - p 107203

<sup>4</sup> M.B.Babanly, L.F.Mashadiyeva, D.M.Babanly et al Some issues of complex investigation of the phase equilibria and thermodynamic properties of the ternary chalcogenide systems by the EMF method // Russian Journal of Inorganic Chemistry, - 2019. 64(13), - p.1649-1671

modinamik xassələrinin öyrənilməsi olmuşdur.

**Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri.** Dissertasiya işinin əsas məqsədi  $6Ag_2X + Ag_8B^{IV}Te_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te + Ag_8B^{IV}X_6$  qarşılıqlı sistemlərində faza tarazlıqlarının etibarlı mənzərələrinin əldə edilməsi, yeni anion əvəzləməli argirodit fazalarının alınması olmuşdur.

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

➤  $6Ag_2X + Ag_8B^{IV}Te_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te + Ag_8B^{IV}X_6$  qarşılıqlı sistemlərinin argirodit ailəsi birləşmələrindən ibarət yan tərəflərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakterinin müəyyən edilməsi, yeni anionəvəzləməli bərk məhlulların alınması, onların əmələgəlmə xarakterinin, homogenlik sahələrinin və faza keçidlərinin təyini;

➤ Həmin qarşılıqlı sistemlərin faza diaqramlarının müxtəlif şaquli və üfqü kəsiklərinin, həmçinin likvidus səthlərinin qatılıq müstəviləri üzərinə proyeksiyalarının qurulması;

➤ Aşkar edilən dəyişən tərkibli fazaların müxtəlif tərkibli nümunələrinin sintezi, onların kristal qəfəs tiplərinin və parametrlərinin təyini;

➤  $Ag^+$  keçiricilikli bərk elektrolitli EQ üsulu ilə  $Ag_8GeTe_6$  birləşməsinin və  $Ag_8GeS_{6-x}Te_x$  bərk məhlullarının termodinamik funksiyalarının təyini;

**Tədqiqat metodları.** Dissertasiyanın mövzusu üzrə tədqiqatlar differensial termiki analiz (DTA), rentgenfaza analizi (RFA), skanedici elektron mikroskopiya (SEM) və elektrik hərəkət qüvvəsi (EQ) üsulları ilə aparılmışdır. DTA "Termoscan-2" pirometridən, NETZSCH 404 F1 Pegasus qurğusundan, həmçinin "TC-08 Termocouple Data Logger" elektron məlumat qeydedicisi əsasında yığılmış çoxkanallı DTA qurğusundan istifadə edilməklə aparılmışdır. Toz difraktoqramları Almaniyanın Bruker firmasının D8 ADVANCE və D2 Phaser cihazlarında çəkilmiş və müvafiq difraktometrlərin kompüter təminatı proqramları ilə analiz edilmişdir. SEM şəkilləri JEOLJSM-7600F markalı skanedici elektron mikroskopu vasitəsilə əldə edilmişdir. EQ ölçmələri Keithley 2100 6 ½ markalı yüksək müqavimətli mültimetrdən istifadə etməklə aparılmışdır.

### **Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar:**

- $6Ag_2X + Ag_8B^{IV}Te_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te + Ag_8B^{IV}X_6$  qarşılıqlı sistemlərinə faza tarazlıqlarının yeni mənzərələri, həcmi faza diaqramlarının bir sıra poli- və izotermik kəsikləri, likvidus səthlərinin proyeksiyaları, non- və monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları.

- Tədqiq edilən sistemlərdə aşkar edilmiş yeni dəyişən tərkibli fazalar, onların mayedən ilkin kristallaşma səthləri, homogenlik sahələri və kristalloqrafik parametrləri.

- $Ag_8GeTe_6$  birləşməsinin və  $Ag_8GeS_{6-x}Te_x$  bərk məhlullarının EHQ üsulu ilə təyin edilmiş parsial və standart integral termodinamik funksiyaları.

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

- $Ag-Si(Ge)-Te-S(Se)$  sistemlərinin argirodit ailəsi birləşmələrindən ibarət kəsikləri üzrə fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, silisiumlu sistemlərdə həmin kəsiklər kvazibinardırlar, germaniumlu sistemlər isə  $Ag_8GeTe_6$  birləşməsinin inkonkruent əriməsi səbəbindən qeyri-kvazibinardırlar. Bütün bu sistemlərdə ilkin üçlü birləşmələrin yüksək temperaturu modifikasiyaları arasında fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gəlir;

- Tədqiq edilən qarşılıqlı sistemlərin üçündə -  $Ag, Si \parallel S(Se), Te$  və  $Ag, Ge \parallel Se, Te$  sistemlərində faza tarazlıqlarının tam mənzərələri alınmış, onların hal diaqramlarının bir sıra politermik və izotermik kəsikləri, həmçinin likvidus səthlərinin proyeksiyaları qurulmuşdur.  $Ag, Ge \parallel S, Te$  sistemi üçün isə bərkfaza tarazlıqları xarakteri müəyyən edilmişdir.

- Tədqiq edilən sistemlərdə binar və üçlü birləşmələr əsasında geniş bərk məhlul sahələri aşkar edilmiş, onların homogenlik və ilkin kristallaşma sahələri təyin olunmuş, müxtəlif tərkibli bərk məhlul nümunələri sintez və identifikasiya olunmuşdur;

- Bərk elektrolitli EHQ üsulu ilə  $Ag_8GeTe_6$  birləşməsində və  $Ag_8GeS_{6-x}Te_x$  bərk məhlullarında gümüşün parsial molyar funksiyaları və həmin fazaların standart integral termodinamik funksiyaları təyin olunmuşdur;

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** Dissertasiya işində alınmış nəticələrini *elmi-nəzəri əhəmiyyəti* ondan ibarətdir ki,  $6Ag_2X + Ag_8B^{IV}Te_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te + Ag_8B^{IV}X_6$  qarşılıqlı sistemlərində faza tarazlıqlarına aid yeni qarşılıqlı tənzimlənmiş nəticələr kompleks, həmçinin  $Ag_8GeTe_6$  birləşməsinin və  $Ag_8GeSe_{6-x}Te_x$  bərk məhlullarının termodinamik funksiyalarına aid məlumatlar çoxkomponentli xalkogenidlərin kimyasına, termodinamikasına və materialşünaslığına töhvədir. İşdə alınan nəticələrin *praktiki əhəmiyyəti*, ilk növbədə, ondan ibarətdir ki, tədqiq olunan sistemlərdə aşkar edilmiş yeni fazalar potensial termoelektriklər və qarışıq ion-elektron keçirici materiallar kimi böyük maraq doğururlar. Həmçinin, işdə təqdim edilmiş faza diaqramları, birləşmələrin və dəyişən tərkibli fazaların kristalloqrafik, termodinamik və s. fiziki-kimyəvi xassələri maddələrin fundamental xarakteristikaları olub, müasir elektron-informasiya bazalarına və məlumat kitablarına daxil edilə bilər.

Beynəlxalq "Google Scholar Citations" elektron informasiya bazasının məlumatlarına görə müəllifin dissertasiya mövzusu üzrə çap olunmuş məqalələrinə 18 istinad olunmuşdur.

**Aprobasiya və tətbiq.** Dissertasiyanın mövzusu üzrə 17 elmi əsər, o cümlədən 7 məqalə (6 məqalə WEB of Sciences və SCOPUS bazalarında indeksləşən jurnallarda) çap olunmuşdur.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: "Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri" beynəlxalq konfrans (Gəncə, Azərbaycan, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023); Rostocker International Conference "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics" (Rostock, Germany, 2020); "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах" (Воронеж, Rusiya, 2021); "Kimyanın müasir problemləri" respublika elmi konfransı (Sumqayıt, Azərbaycan, 2021); XII Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения" (Иваново, Россия, 2023).

İşdə alınmış nəticələr tədqiq edilən sistemlərdə aşkar olunmuş

yeni bərk məhlul nümunələrinin istiqamətli sintezinin elmi əsaslarını təşkil edir və bu məqsədlə istifadə oluna bilər. Həmin nəticələr, həmçinin materialşünaslıq sahəsində çalışan tədqiqatçılar tərəfindən və respublika ali məktəblərinin magistraturasında ixtisas kurslarının tədrisində istifadə oluna bilər.

**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 (12045 işarə), beş fəsildən (I fəsil 39.963 işarə, II 26.937 işarə, III 33.745 işarə, IV sayı 22.872, V 22.872 işarə), əsas nəticələrdən və 216 adda istifadə edilən elmi ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, 173 səhifə həcmə malikdir. Dissertasiyaya 71 şəkil və 20 cədvəl daxil edilmişdir.

**Təşəkkürlər.** Müəllif rentgenoqrafik tədqiqatlarının aparılmasında göstərdikləri köməyə görə prof. İmaməddin Əmiraslanova (Fizika İnstitutu) və dos. Vaqif Qasımova (Kataliz və qeyri-üzvi kimya İnstitutu) öz dərin minnətdarlığını bildirir.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiyanın **birinci fəslində** tədqiqat obyektləri olan sistemlərin sərhəd binar və üçlü sistemlərində faza tarazlıqlarına və aralıq fazaların kristalkimyəvi, termiki, termodinamiki və s. xassələrinə aid ədəbiyyat məlumatları verilir. Həmin məlumatlar təcürübi tədqiqatların planlaşdırılmasında və onların nəticələrinin işlənməsində istifadə edilmişdir.

Burada həmçinin gümüşün  $p^2$ -elementlərlə xalkogenidlərinin, o cümlədən argirodit ailəsinin birləşmələrinin funksional xassələrinə aid ədəbiyyat məlumatları verilmiş, argirodit tipli fazalar əmələ gətirən çoxkomponentli xalkogenid sistemlərinin fiziki-kimyəvi tədqiqinin müasir vəziyyəti araşdırılmış və dissertasiyanın tədqiqat obyektlərinin seçilməsi əsaslandırılmışdır.

**İkinci fəsildə** işdə istifadə olunmuş sintez üsullarının və reagentlərin qısa xarakteristikası verilmiş, tədqiq olunan sistemlərin



ilkin birləşmələrinin və aralıq ərintilərinin alınması üsulları qısa şərh olunmuşdur.

İlkin binar və üçlü birləşmələrin sintezi yüksək təmizlik dərəcəsinə malik müvafiq bəsit maddələrin stexiometrik nisbətlərdə götürülmüş qarışıqlarının kvars ampulalarda vakuum şəraitində ( $10^{-2}$ Pa) birgə əridilməsi ilə aparılmışdır. Birləşmələrin ərimə temperaturlarında kükürdün və selenin doymuş buxar təzyiqləri yüksək olduğundan sulfid və selenidlərin sintezi maili sobada ikizonalı rejimdə aparılmışdır. Sintez olunmuş bütün birləşmələr RFA və DTA üsulları ilə identifikasiya olunmuşlar.

Tədqiq edilən sistemlərin nümunələri əvvəlcədən sintez və identifikasiya edilmiş binar və üçlü birləşmələrin vakuum şəraitində birgə əridilməsilə hazırlanmışdır. Sonra DTA üçün nəzərdə tutulan nümunələr solidusdan  $30-50^{\circ}$  aşağı temperaturlarda 500-1000 saat müddətində termiki emaldan keçirilmiş və sobanı cərəyan mənbəyindən ayırmaqla tədricən soyudulmuşdur.

Faza diaqramlarının müxtəlif temperaturlarda izotermik kəsiklərini qurmaq məqsədilə RFA və SEM üsulları ilə tədqiq olunmaq üçün nəzərdə tutulmuş nümunələr, əlavə olaraq müvafiq izotermik kəsiklərə uyğun temperaturlarda ~200 saat saxlandıqdan sonra ampulaları sobadan birbaşa buzlu suya atmaqla kəskin soyudulmuşdur.

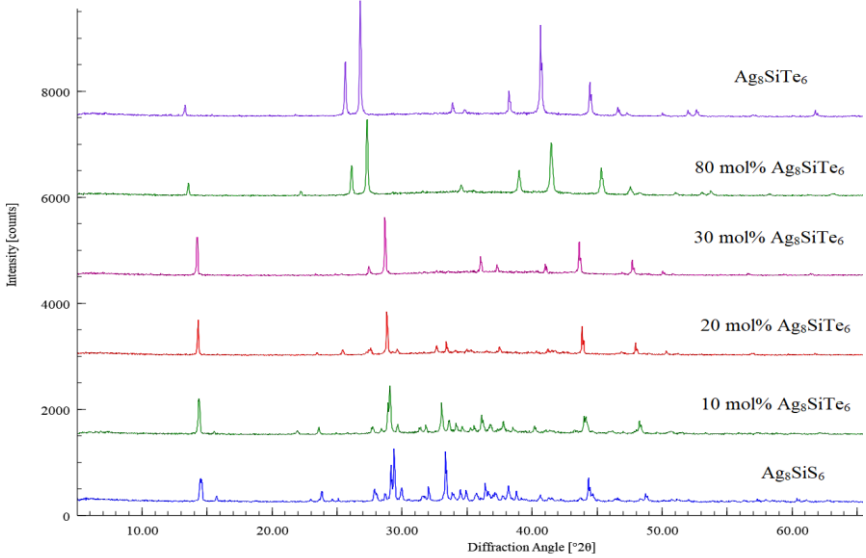
İşdə istifadə olunmuş tədqiqat üsulları haqqında məlumat avtoreferatın giriş hissəsinin müvafiq bölməsində verilmişdir.

**III fəsil**də  $Ag, Si \parallel S, Te$  və  $Ag, Si \parallel Se, Te$  qarşılıqlı sistemlərinin  $6Ag_2S + Ag_8SiTe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te + Ag_8SiS_6$  və  $6Ag_2Se + Ag_8SiTe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te + Ag_8SiSe_6$  qatılıq müstəviləri üzrə faza tarazlıqlarının tədqiqinin nəticələri verilir [1, 5, 6, 11, 13, 16, 17].

#### ***$6Ag_2S + Ag_8SiTe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te + Ag_8SiS_6$ qarşılıqlı sistemi.***

Bu qatılıq kvadratının  $Ag_8SiS_6$ - $Ag_8SiTe_6$  sərhəd sisteminin termiki emaldan keçirilmiş və tədricən soyudulmuş bəzi nümunələrinin toz difraktoqramları şəkil 1-də verilir. Şəkildən görünür ki, 10 mol%  $Ag_8SiTe_6$  tərkibli nümunənin difraksiya mənzərəsi təmiz  $Ag_8SiS_6$  birləşməsi (RT- $Ag_8SiS_6$ ) ilə eynidir və ondan yalnız əksönlümlə reflekslərinin kiçik bucaqlar istiqamətində bir qədər “sürüşməsi” ilə fərqlənir. Bu, S-Te əvəzlənməsi nəticəsində qəfəs para-

metrlərinin yüksəlməsilə əlaqədardır. Tərkibində 30 mol% və daha çox  $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  olan nümunələrin difraksiya mənzərələri isə kubik qəfəs üçün xarakterikdir və təmiz  $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  birləşməsilə keyfiyyətə eynidir. 20 mol%  $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  tərkibli nümunənin difraktoqramı isə ilkin üçlü birləşmələrin difraksiya xətlərinin toplularından ibarətdir.



**Şəkil 1.  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ - $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  sisteminin termiki emaldan sonra tədricən soyudulmuş xəlitələrinin toz difraktoqramları.**

Termiki emaldan sonra 800 K-dən tavlandırılmış nümunələrin rentgenfaza analizi göstərdi ki,  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ - $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  kəsiyi üzrə bütün nümunələr, o cümlədən hər iki başlanğıc birləşmə kubik simmetriya üçün xarakterik olan difraksiya mənzərəsinə malikdirlər. Bu göstərir ki, 800 K-də sistemdə HT-modifikasiyalar arasında kubik quruluşlu fasiləsiz bərk məhlul sırası ( $\delta$ -faza) mövcuddur.

Toz difraktoqramlarının TOPAZ 3 kompüter proqramı əsasında analizi ilə 300 və 800 K-də bərk məhlulların kristal qəfəs tipləri və parametrləri təyin edilmiş və nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Şəkil 2-də  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ - $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  sisteminin faza diaqramı verilir. Göründüyü kimi sistem kvazibinar olub HT- $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  ilə  $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$

arasında fasiləsiz bərk məhlul sırası ( $\delta$ -faza) əmələ gətirir.  $\delta$ -fazanın əmələ gəlməsi  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  birləşməsinin polimorf çevrilmə temperaturun kəskin azalması və təxminən 25 mol%  $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  tərkibdə otaq temperaturundan aşağı sahəyə keçməsilə müşayət olunur.

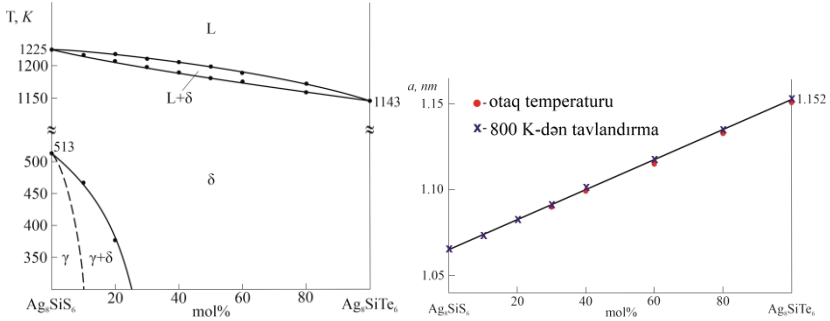
**Cədvəl 1**  
 **$\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ - $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  sisteminin birləşmə və bərk məhlulların kristal qəfəs tipləri və parametrləri**

Tərkib, mol% $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$	Singoniya, F.qr, kristal qəfəs parametrləri, nm	
	Otaq temperaturu	800 K –dən tavlandırma
0 ( $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ )	Ortorombik, Pna2 <sub>1</sub> , $a=1.5032(3)$ , $b=0.7430(2)$ , $c=1.0538(3)$	Kubik, F43m, $a=1.0635(3)$
10	Ortorombik, Pna2 <sub>1</sub> , $a=1.5146(4)$ ; $b=0.749(3)$ ; $c=1.0627(3)$	"-", $a=1.0733(3)$
20	İkifazalı $\gamma+\delta$	"-", $a=1.0824(4)$
30	Kubik, F43m, $a=1.0906(3)$	"-", $a=1.0915(4)$
40	"-", $a=1.0995(3)$	"-", $a=1.1002(3)$
60	"-", $a=1.1162(4)$	"-", $a=1.1167(4)$
80	"-", $a=1.1335(4)$	"-", $a=1.1344(3)$
$\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$	"-", $a=1.1524(4)$	"-", $a=1.1528(3)$

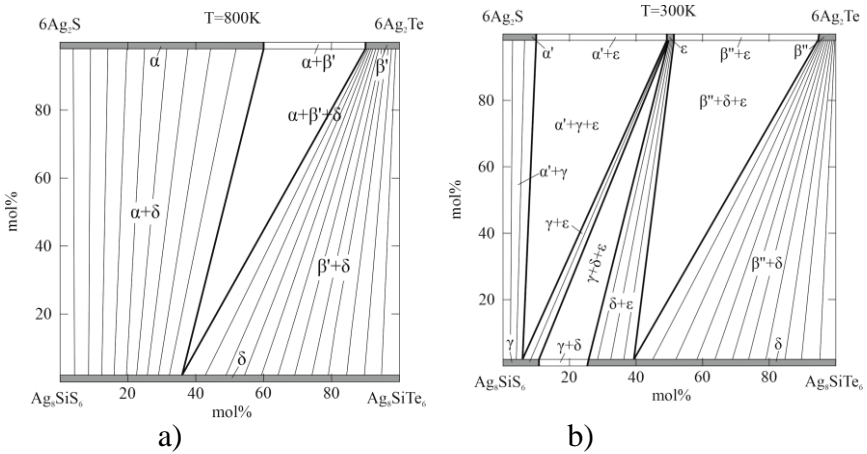
Şəkil 2-dən görünür ki, həm 800 K-dən tavlandırılmış nümunələrin, həm də termiki emaldan sonar yavaş soyudulmuş  $\geq 30$  mol%  $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  tərkibli nümunələrin kubik qəfəs periodu tərkibin xətti funksiyasıdır, yəni bərk məhlullar Veqard qaydasını ödəyir.

Şəkil 3-də qarşılıqlı sistemin 800 və 300 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramları verilir.

**800 K-də izotermik kəsik** nisbətən sadə faza tarazlıqları mənzərəsinə malikdir. Həmin temperaturda sərhəd  $\text{Ag}_2\text{S}$ - $\text{Ag}_2\text{Te}$  sistemi üzrə mövcud olan geniş  $\alpha$ - və  $\beta$ -bərk məhlul sahələri  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ - $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  sərhəd sisteminin  $\delta$ - bərk məhlulları ilə tarazlıqda olub  $\alpha+\delta$ ,  $\alpha+\beta$  və  $\beta+\delta$  ikifazalı və  $\alpha+\beta+\delta$  üçfazlı sahələri əmələ gətirir.



**Şəkil 2.  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6\text{-Ag}_8\text{SiTe}_6$  sisteminin faza diaqramı və qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılığı**

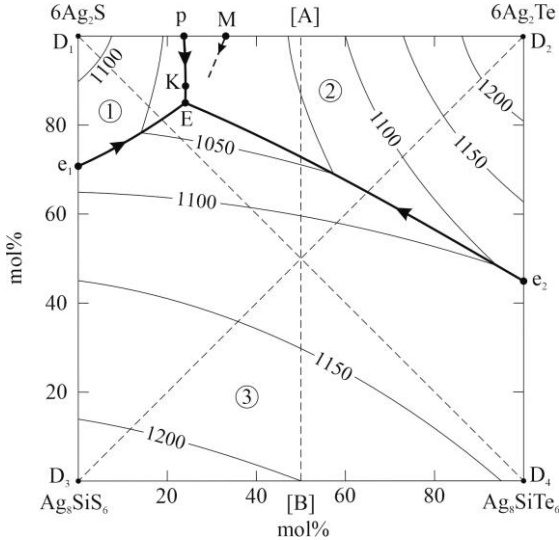


**Şəkil 3.  $\text{Ag}_2\text{S}+\text{Ag}_8\text{SiTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te}+\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  sisteminin faza diaqramının 800 K (a) və 300 K-də (b) izotermik kəsikləri**

**300 K-də izotermik kəsik.** Bu temperaturda  $\text{Ag}_2\text{S-Ag}_2\text{Te}$  sistemin-də  $\text{Ag}_4\text{TeS}$  birləşməsi ( $\epsilon$ -faza) ilə yanaşı ilkin birləşmələrin aşağıtemperaturlu modifikasiyalari əsasında 5-10 mol% bərk məhlul sahələri ( $\alpha'$ - və  $\beta''$ -fazalar) mövcuddur. Digər tərəfdən bizim tərəfimizdən qurulmuş faza diaqramına görə  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6\text{-Ag}_8\text{SiTe}_6$  sisteminde (şəkil 2) RT- $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$  əsasında ~10 mol% ( $\gamma$ -faza),  $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  əsasında isə ~75 mol% bərk məhlul sahəsi ( $\delta$ -faza) mövcuddur. Həmin sahələr bir-biri

ilə bir sıra ikifazlı ( $\alpha''+\gamma$ ,  $\alpha'+\varepsilon$ ,  $\gamma+\varepsilon$ ,  $\beta''+\varepsilon$ ,  $\beta''+\delta$ ,  $\beta'+\varepsilon$ ) və üçfazlı ( $\alpha''+\gamma+\varepsilon$ ,  $\beta''+\gamma+\varepsilon$  və  $\beta''+\gamma+\delta$ ) sahələr əmələ gətirir.

**Likvidus səthinin proyeksiyası** (Şəkil 4) üç fazanın ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir. Onlar bir-biri ilə monovariant tarazlıq əyriləri və üçlü eutektika nöqtəsilə sərhədlənilir. Non- və monovariant tarazlıqların tipləri və temperaturları cədvəl 2-də verilmişdir.



**Şəkil 4.  $6\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_8\text{SiTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{SiS}_6$  sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1- $\alpha'$ ; 2- $\alpha$ ; 3- $\delta$**

Baxdığımız qarşılıqlı sistemin xarakterik xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, 4 ilkin birləşmədən üçü polimorf faza keçidlərinə malikdir. Bu faza keçidləri sistemdə subsolidus sahəsində faza tarazlıqları xarakterinə ciddi təsir edir və onu mürəkkəbləşdirir. Subsolidusda baş verən prosesləri daha detallı əks etdirmək üçün dissertasiya işində sistemin faza diaqramının bəzi politermik və izotermik kəsikləri verilmiş və ətraflı müzakirə edilmişdir.

**Cədvəl 2**

**$6Ag_2S+Ag_8SiTe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te+Ag_8SiS_6$  qarşılıqlı sistemində müşahidə olunan non- və monovariant tarazlıqları**

Şəkil 4-də nöqtə və ya əyri	Tarazlıq	T, K
D <sub>1</sub>	$L \leftrightarrow HTAg_2S (\alpha^*)$	1110
D <sub>2</sub>	$L \leftrightarrow HTAg_2Te (\beta')$	1238
D <sub>3</sub>	$L \leftrightarrow HTAg_8SiS_6 (\delta)$	1230
D <sub>4</sub>	$L \leftrightarrow Ag_8SiTe_6 (\delta)$	1143
P	$L + \alpha^* \leftrightarrow \alpha$	1033
M	$L \leftrightarrow \alpha$	1025
K	Keçid nöqtəsi	1010
e <sub>1</sub>	$L \leftrightarrow \alpha^1 (\alpha) + \delta$	1085
e <sub>2</sub>	$L \leftrightarrow \alpha + \delta$	1105
E	$L \leftrightarrow \alpha + \alpha^* + \delta$	1015
PK	$L + \alpha^* \leftrightarrow \alpha$	1033-1020
KE	$L \leftrightarrow \alpha^* + \alpha$	1020-1015
e <sub>1</sub> E	$L \leftrightarrow \alpha^* + \delta$	1010-980
e <sub>2</sub> E	$L \leftrightarrow \alpha + \delta$	1105-960

**Qeyd:** Burada, fəza diaqramlarında və mətdə fazaların işarələnməsi:

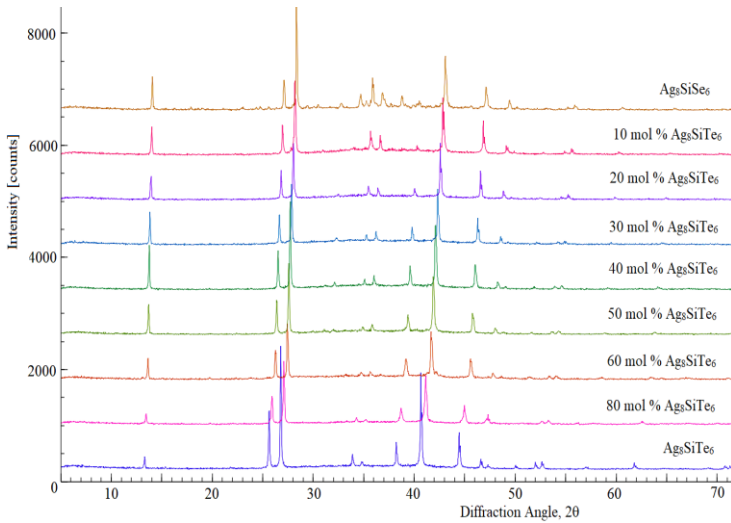
$\alpha^*$  – (HT-Ag<sub>2</sub>S);  $\alpha$  – IT-Ag<sub>2</sub>S və HT-Ag<sub>2</sub>Te arasında fasiləsiz bərk məhlullar;

$\beta'$  – (IT-Ag<sub>2</sub>Te);  $\delta$  – HT-Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub> ilə Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> arasında fasiləsiz bərk məhlullar.

**$6Ag_2Se+Ag_8SiTe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te+Ag_8SiSe_6$  qarşılıqlı sistemi**

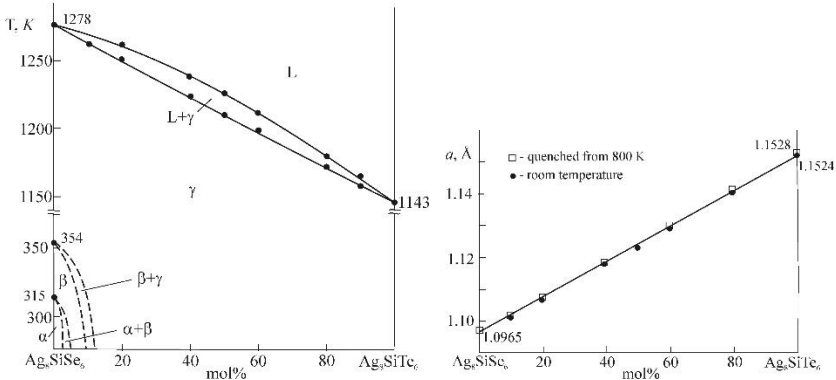
Bu sistemin Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub>-Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> sərhəd tərəfi üzrə termiki emaldan yavaş soyudulmuş nümunələrin RFA nəticələri (şəkil 5) göstərir ki, 10-90 mol% Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> tərkibli nümunələr *F-43m* fəza qrupuna aid kubik simmetriya üçün xas olan difraksiya mənzərəsinə malikdirlər və keyfiyyətcə Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> birləşməsinin toz difraktoqramı ilə eynidirlər. Hətta 10 mol% Ag<sub>8</sub>SiTe<sub>6</sub> tərkibli nümunədə də Ag<sub>8</sub>SiS<sub>6</sub> birləşməsinin aşağı temperaturu difraksiya xətləri müşahidə edilmir.

Bu mənzərənin analizi belə bir nəticəyə gətirib çıxarır ki, sistemdə ilkin birləşmələrin yüksəktemperaturlu kubik modifikasiyaları arasında fasiləsiz bərk məhlullar sırası əmələ gəlir və bu zaman Ag<sub>8</sub>SiSe<sub>6</sub> birləşməsinin polimorf çevrilmələrinin temperaturları (354 və 313 K) kəskin azalır.



**Şəkil 5.  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ - $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  sisteminin bəzi xətlərinin toz difraktoqramları**

800 K-dən tavlandırılmış nümunələrin RFA nəticələri göstərir ki, onların da difraktoqramları kubik sinqoniyaya xas olan difraksiya xətlərinə malikdir və difraksiya xətlərinin kiçik bucaqlara doğru cüzi sürüşməsi baş verir. Bu, kristal qəfəsin termiki genişlənməsilə izah oluna bilər.



**Şəkil 6.  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ - $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  sisteminin faza diaqramı və bərk məhlulların qəfəs periodunun tərkibdən asılılığı**

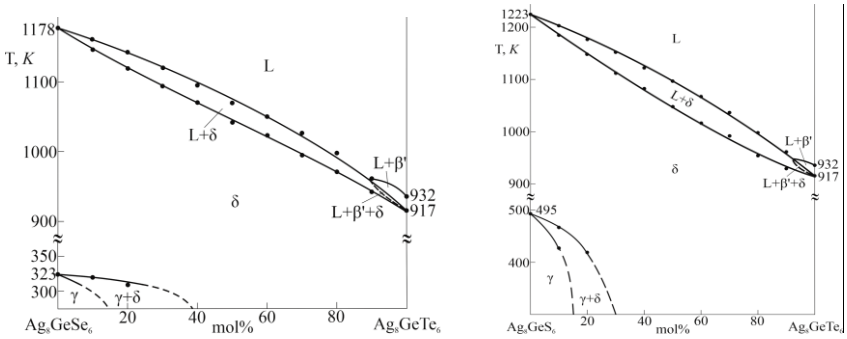




temin subsolidus hissəsində faza tarazlıqlarının mürəkkəb xarakterli olmasına gətirib çıxarır. Faza çevrilmələri ilə bağlı olan prosesləri bütün detalları ilə izləmək üçün dissertasiya işində faza diaqramının bir sıra politermik kəsikləri verilmiş və şərh olunmuşdur.

**IV fəsildə**  $\text{Ag, Ge} \parallel \text{S, Te}$  və  $\text{Ag, Ge} \parallel \text{Se, Te}$  qarşılıqlı sistemlərinin  $6\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeS}_6$  və  $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  qatılıq müstəviləri üzrə faza tarazlıqlarının tədqiqinin nəticələri verilir [2,3,7.8,9,13,15].

Aparığımız tədqiqatlar göstərdi ki, müvafiq silisiumlu sistemlərdə olduğu kimi, bu sistemlərdə də sərhəd  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ - $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  və  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ - $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  sistemlərində də fasiləsiz kubik quruluşlu bərk məhlul sıraları əmələ gəlir. Sulfid və selenid birləşmələrinin aşağıtemperaturlu modifikasiyaları əsasında isə məhdud həlləmə sahələri mövcuddur (şəkil 8).



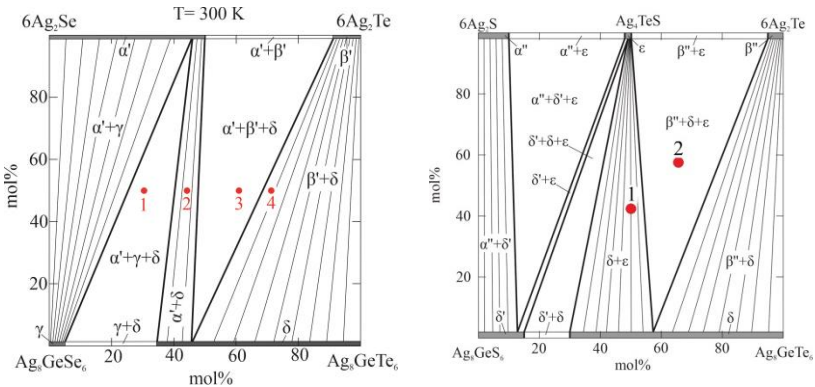
**Şəkil 8.  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ - $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  və  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ - $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  sistemlərinin faza diaqramları**

Müvafiq silisiumlu sistemlərdən (şəkil 1 və 6) fərqli olaraq bu sistemlər yalnız qismən kvazibinardırlar. Bu, onunla əlaqədardır ki, onların ilkin komponentlərindən biri olan  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  birləşməsi inkonqruent əriyir. Ona görə də, hər iki sistemin  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  ilə zəngin sahəsində maye fazadan ilkin olaraq  $\delta$ -bərk məhlullar deyil,  $\text{IT-Ag}_2\text{Te}$  əsasında bərk məhlullar ( $\beta'$ ) kristallaşır. Bu fazanın ilkin kristallaşmasından sonra  $\beta'$  və  $\delta$ - fazaların monovariant birgə kris-

tallaşması baş verir və sistemlərdə  $L+\beta'+\delta$  üçfazlı sahəsi yaranır. Evtetik proses  $\beta'$ -fazının tam sərf olunması başa çatır və sonrakı mərhələlə kristallaşma  $L\leftrightarrow\delta$  sxemi üzrə gedir.

Qeyd etmək lazımdır ki,  $Ag_8GeSe_6-Ag_8GeTe_6$  və  $Ag_8GeSe_6-Ag_8GeTe_6$  sistemlərində bərk məhlulların əmələ gəlməsi ilkin sulfid və selenid birləşmələrinin polimorf çevrilmə temperaturun kəskin azalması və kubik quruluşlu yüksəktemperaturlu fazaların davamlılıq sahəsinin otaq temperaturuna və daha aşağıya doğru genişlənməsinə gətirib çıxarır.

300 K-də izotermik kəsiklər üzrə faza tarazlıqları xarakteri müvafiq silisiumlu sistemlərə oxşar olub, onlardan faza sahələrinin koordinatları ilə fərqlənirlər (şəkil 9).



**Şəkil 9.  $6Ag_2S+Ag_8GeTe_6\leftrightarrow 6Ag_2Te+Ag_8GeSe_6$  və  $6Ag_2Se+Ag_8GeTe_6\leftrightarrow 6Ag_2Te+Ag_8GeSe_6$  qarşılıqlı sistemlərinin faza diaqramlarının 300 K-də izotermik kəsikləri**

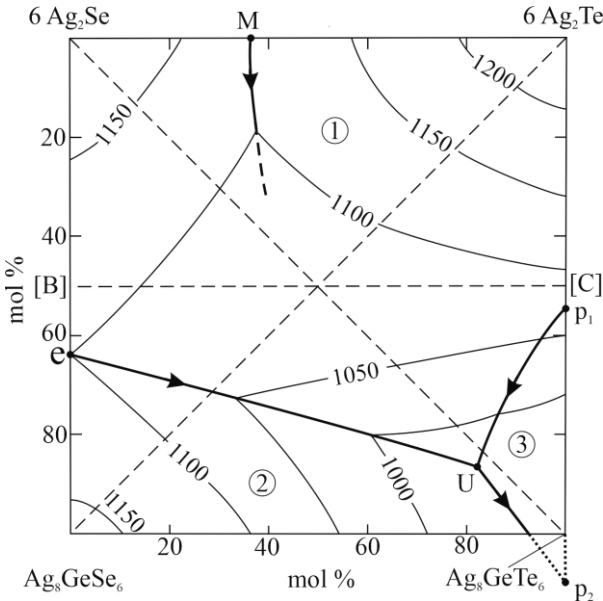
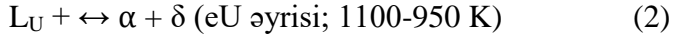
Dissertasiya işində germaniumlu sistemlərin birinin -  $6Ag_2Se+Ag_8GeTe_6\leftrightarrow 6Ag_2Te+Ag_8GeSe_6$  sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur (Şəkil 10). Likvidus səthi  $Ag_2Se-Ag_2Te$  sərhəd sistemində fasiləsiz yüksəktemperaturlu bərk məhlulların ( $\alpha$ -faza) və  $Ag_8GeSe_6-Ag_8GeTe_6$  sərhəd sistemində əmələ gələn yüksəktemperaturlu bərk məhlulların ( $\delta$ -faza) ilkin kristallaşmasını əks etdirən iki geniş sahədən və IT- $Ag_2Te$  əsasında bərk məhlullara ( $\beta'$ -faza) aid üçüncü kiçik sahədən ibarətdir.  $\alpha$ - və  $\delta$ - fazaların

likvidus səthləri geniş intervalda e (1100 K) nöqtəsindən çıxan və  $L \leftrightarrow \alpha + \delta$  monovariant tarazlığını əks etdirən evtektika əyrisi ilə sərhədlənirlər. Bu əyri  $P_1$  (1063 K) nöqtəsindən çıxan əyri ilə U (950 K) nöqtəsində qovuşaraq nonvariant keçid tarazlığını yaradır:

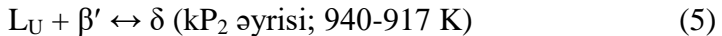
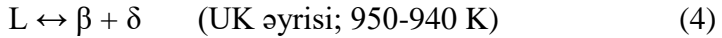
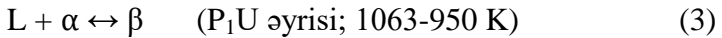


U nöqtəsindən çıxan  $UP_2$  əyrisinin başlanğıcında (UK)  $L \leftrightarrow \beta' + \delta$  monovariant evtektik tarazlığı mövcuddur. Əyrinin qatılıq kvadratından kənarında olan hissəsində ( $kP_2$ ) bu tarazlıq peritektik tarazlığa çevrilir.

Beləliklə, qarşılıqlı sistemdə aşağıdakı monovariant tarazlıqlar mövcuddur:



**Şəkil 10.**  $6Ag_2Se + Ag_8GeTe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te + Ag_8GeSe_6$  sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1- $\alpha$ ; 2- $\delta$ ; 3- $\beta$



$\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Te}$  yan sistemində nonvariant  $L \leftrightarrow \alpha$  tarazlığını əks etdirən minimum (M) nöqtəsindən çıxın monovariant tarazlıq əyrisi qatılıq kvadrat daxilində itirir və  $\alpha$ -fazanın likvidus səthi vahid bir səthə çevrilir (şəkil 10).

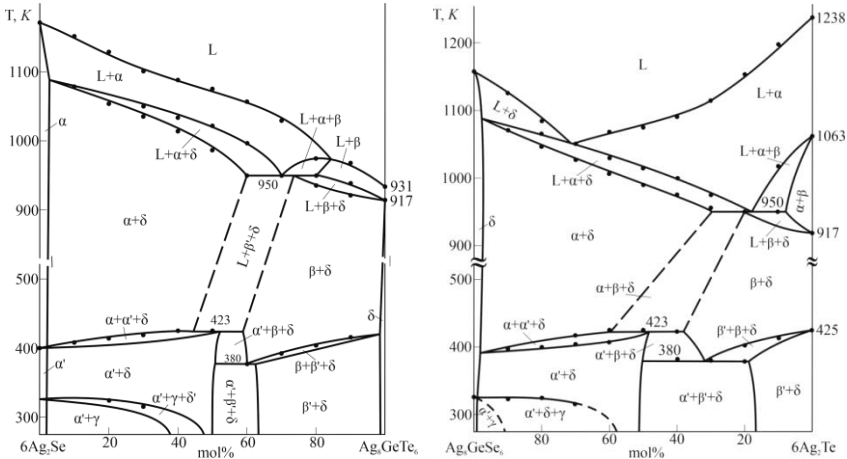
Kristallaşma proseslərinin və subsolidusda baş verən çevrilmələrin daha detallı analizi üçün dissertasiya işində  $6\text{Ag}_2\text{Se}+\text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te}+\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  sisteminin faza diaqramının bir sıra politermik və yüksəktemperaturlu izotermik kəsikləri qurulmuş və şərh edilmişdir. Aşağıda onların bəziləri təqdim olunur.

**$6\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  politermik kəsiyi** (Şəkil 11). Bu kəsiyi üzrə likvidus  $\alpha$ - və  $\beta$ -fazaların ilkin kristallaşmasına uyğun iki əyridən ibarətdir. Həmin əyriilər  $\sim 85$  mol%  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  tərkibdə kəşifir. Likvidusdan aşağıda  $\sim 3-70$  mol%  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  tərkib intervalında kristallaşma (2) monovariant evtektik reaksiyası üzrə (şəkil 10, eU-əyrisi) davam edir. Bu prosesin gedişində T-x diaqram üzərində  $L+\alpha+\delta$  üçfazlı sahəsi yaranır. Geniş ( $\sim 3-60$  mol%  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ ) tərkib intervalında kristallaşma (2) reaksiyası ilə başa çatır və subsolidusda  $\alpha+\delta$  ikifazlı sahəsi yaranır.  $80-100$  mol%  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  qatılıq intervalından maye məhluldan  $\beta$ -fazanın kristallaşmasından sonra  $L \leftrightarrow \beta+\delta$  (4) evtektik reaksiyası başlayır və onun başa çatması ilə  $\beta+\delta$  ikifazlı qarışığı alınır.  $950$  K-ə uyğun üfqi xətt (1) nonvariant keçid reaksiyasını əks etdirir. Bu reaksiya maye fazanın artıq qalması ilə bitdikdə sistem  $L+\beta+\delta$  üçfazlı halına keçir ( $>75$  mol%  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  tərkib intervalında), reaksiyada maye faza tam sərf olunub,  $\alpha$ -fazanı bir hissəsi artıq qaldıqda isə ( $\sim 60-75$  mol%  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ )  $\alpha+\beta+\delta$  üçfazlı qarışığı alınır.

Geniş temperatur intervalında ( $917-423$  K) sistemdə  $\alpha+\delta$ ,  $\alpha+\beta+\delta$ ,  $\beta+\delta$  heterogen sahələri saxlanır.  $\text{Ag}_2\text{S}$  birləşməsi əsasında bərk məhlulların əmələ gəlməsi onun polimorf çevrilmə temperaturunu ( $\sim 400$  K-dən  $423$  K-ə qədər) yüksəldir,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  və  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  birləşmələri əsasında həllolmalar isə onların faza keçidi temperaturlarını azaldır (şəkil 11).

$423$  və  $380$  K-də üfqi xətlər, müvafiq olaraq,  $\alpha+\beta \leftrightarrow \alpha'+\delta$  peritektoid və  $\beta \leftrightarrow \alpha'+\beta'+\delta$  evtektoid tarazlıqlarına uyğundur.  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  birləşmələri əsasında bərk məhlullarda struktur çevrilməsi

( $\delta \leftrightarrow \gamma$ ) temperaturunun azalması, böyük ehtimalla, otaq temperaturunda xeyli aşağıda  $\delta \leftrightarrow \alpha' + \beta' + \gamma$  evtektoid tarazlığın yaranmasına səbəb ola bilər.



**Şəkil 11. Faza diaqramının  $6Ag_2Se-Ag_8GeTe_6$  və  $Ag_8GeSe_6-6Ag_2Te$  politermik kəsikləri**

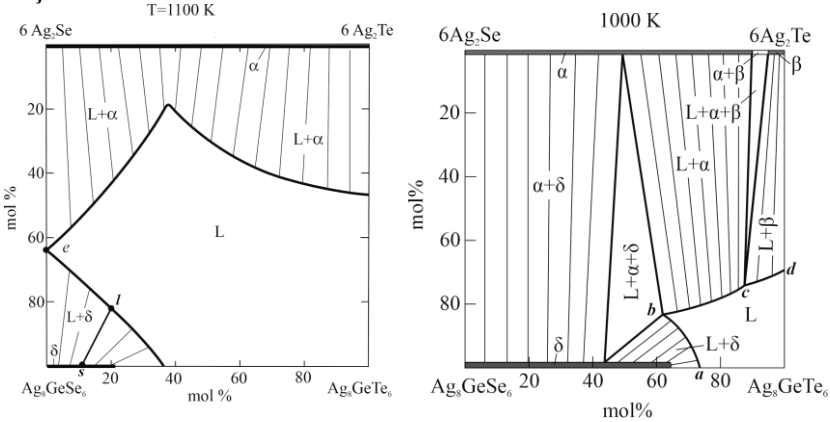
**$Ag_8GeSe_6-6Ag_2Te$  politermik kəsiyi** (Şəkil 11). Bu kəsik  $\alpha$ - və  $\delta$ -fazaların likvidus səthlərindən keçir. Likvidus ayrılmasının kəşimə nöqtəsində ( $\sim 70$  mol%  $Ag_8GeSe_6$ , 1050 K) mayedən (2) reaksiyası üzrə  $\alpha + \delta$  evtektik qarışığı kristallaşır. Likvidusda aşağıda bu monovariant proses geniş qatılıq intervalında (20-98 mol%  $Ag_8GeSe_6$ ) baş verir və faza diaqramında  $\alpha + \delta$  ikifazlı sahəsi yaranır.

$Ag_2Te$ -lə zəngin olan sahədə (0-20 mol%  $Ag_8GeSe_6$ )  $\alpha$ -fazanın ilkin kristallaşmasından sonra sistemdə  $L + \alpha \leftrightarrow \beta$  peritektoid reaksiyası (Şəkil 10-da  $p_1U$ -əyrisi) başlayır və  $L + \alpha + \beta$  üçfazlı sahəsi yaranır. Kristallaşma bu reaksiya üzrə başa çatdıqda sistemdə  $\alpha + \beta$  ikifazlı sahəsi formalaşır. 950 K-dəki üfqi xətt, yuxarıda baxılan politermik kəsikdə olduğu kimi, (1) nonvariant keçid reaksiyasını əks etdirir. Bu reaksiya  $\sim 20$  mol%  $Ag_8GeSe_6$  tərkibində  $\beta + \delta$  qarışığının əmələ gəlməsi ilə bitir. Həmin reaksiyanın mayenin və ya  $\alpha$ -fazanın çatışmazlığı şəraitində başa çatmasından asılı olaraq, subsolidusda  $\alpha + \beta + \delta$  və ya  $\beta + \delta$  heterogen sahələri yaranır.

***Faza diaqramının 1100 və 1000 K-də izotermik kəsikləri.***

Dissertasiya işində  $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  qarşılıqlı sisteminin faza diaqramının 300 və 800 K-də izotermik kəsikləri ilə yanaşı daha yüksək (1100 və 1000 K) temperaturlarda faza diaqramının izotermik kəsikləri də qurulmuşdur. Bu diaqramlar sistemdə “maye $\leftrightarrow$ kristallar” tarazlıqlarını əks etdirir və istiqamətli kristallaşdırma yolu ilə monokristalların yetişdirilməsi baxımından maraqlıdır.

1100 K-də izotermik kəsik (Şəkil 12) maye fazanın, tərkibi müəyyən intervalda dəyişən  $\alpha$ - və  $\delta$ -faza ilə tarazlıq sahələrini əks etdirir. L+ $\alpha$  ikifazlı sahəsini sərhədləndirən izoterm qeyri-ənənəvi forması M-minimum nöqtəsindən (Şəkil 10) çıxan əyrinin təsiri ilə bağlıdır. Konnod xətləri üzərində bərk fazanın tərkibini seçməklə (şəkil 12-də "s" nöqtəsinə uyğun  $\delta$ -faza) onunla tarazlıqda olan maye fazanın tərkibini ("s" nöqtəsi ilə konnod əlaqəsində olan "l" nöqtəsi) müəyyən etmək olar. Aydınır ki, "l" tərkibli maye fazanı istiqamətli kristallaşdırmaqla "s" tərkibli  $\delta$ -fazanın monokristalları yetişdirilə bilər.



**Şəkil 12. Faza diaqramının 1100 və 1000 K-də izotermik kəsikləri**

1100 K-də izotermik kəsik (Şəkil 12). Görünür ki, bu temperaturda sistemdə maye faza tərkibi geniş intervalda ( $\sim 50$ - $90$  mol%  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ) dəyişən  $\alpha$ -faza ilə (bc-əyrisi),  $95$ - $100$  mol%  $\text{Ag}_2\text{Te}$  intervalında  $\beta$ -faza ilə (cd-əyrisi) və tərkibi  $45$ - $65$  mol%  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  intervalını

əhatə edən  $\delta$ -faza (ab-əyrisi) ilə tarazlıqdadır. Ona görə də bu izotermik kəşik istiqamətli kristallaşma yolu ilə həmin fazaların verilmiş tərkibli monokristallarının alınması üçün istifadə edilə bilər.

$\text{Ag}_2\text{Se}$  və  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  ilə zəngin sahələrdə isə faza tarazlıqlarında yalnız kristallik fazalar iştirak edir.

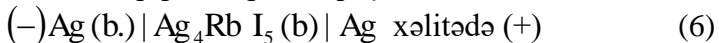
Beləliklə, baxılan politermik və izotermik kəsiklər qarşılıqlı sistemdə mayedən kristallaşma proseslərini və subsolidusda faza çevrilmələri ilə bağlı prosesləri aydın şəkildə əks etdirir. Onlar həm bir-biri ilə, həm də qarşılıqlı sistemin likvidus səthinin proyeksiyası ilə 300 və 800 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramları ilə tam uzlaşırlar.

**V fəsil** dissertasiya işində öyrənilən sistemlərdə əmələ gələn bəzi üç- və dördkomponentli fazaların termodinamik xassələrinin elektrik hərəkət qüvvəsi (EHQ) üsulu ilə tədqiqinə həsr olunmuşdur [4,10,12].

Fəslin əvvəlində (5.1 və 5.2. paraqrafları) EHQ üsulunun əsasları qısa şərh edilir və bu üsulun çoxkomponentli çoxfazlı heterogen sistemlərə tətbiqinin xüsusiyyətləri araşdırılır. Burada həmçinin (5.3. paraqrafı) bərk elektrolitli EHQ üsulu və onun qeyri-üzvi sistemlərə tətbiqi haqda məlumat verilir. Fəslin sonrakı bölmələrində EHQ üsulu ilə tədqiqatların metodik məsələləri və nəticələrin riyazi işlənmə metodikaları verilir (5.4 və 5.5 paraqrafları). Son iki paraqrafta  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  birləşməsinin və  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$  bərk məhlullarının termodinamik tədqiqinin nəticələri təqdim olunur və müzakirə edilir.

***$\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  birləşməsinin və  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$  bərk məhlullarının termodinamik xassələri.***

Termodinamik tədqiqatlar aparmaq üçün



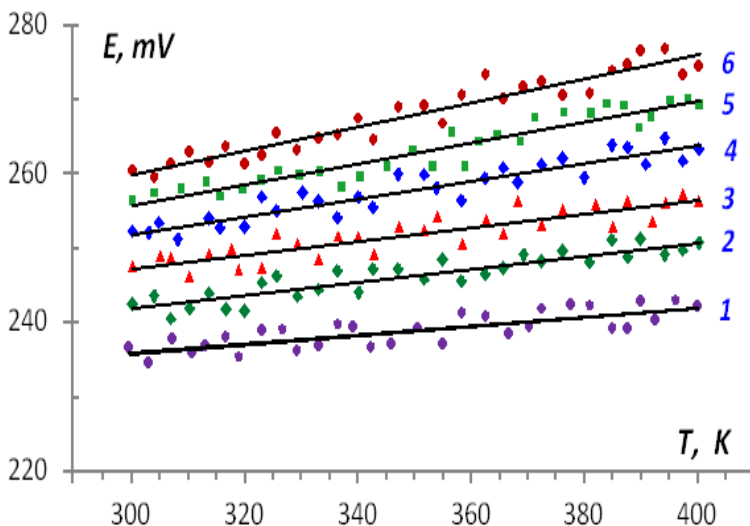
tipli qatılıq dövrləri tərtib edilmişdir. Bu dövrlərdə bərk elektrolit olaraq təmiz  $\text{Ag}^+$  kation keçiriciliyinə malik  $\text{Ag}_4\text{RbI}_5$  birləşməsindən istifadə olunmuşdur. EHQ ölçmələri Keithley 2100 6 ½ markalı yüksək müqavimətli mültimetrdən istifadə etməklə 300-400 K temperatur intervalında aparılmışdır.

Şəkil 13-də  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  birləşməsi və  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$  bərk məh-

lullarının müxtəlif tərkibləri üçün alınmış EHQ qiymətlərinin temperaturdan asılılıqları verilmişdir. Göründüyü kimi, bütün nümunələr üçün EHQ-nin temperatur asılılıqları xəta daxilində xəttidir. Ona görə də, ölçmələrin nəticələri ən kiçik kvadratlar üsulu ilə xüsusi kompüter proqramı vasitəsilə işlənmiş və müasir elmi ədəbiyyatda tövsiyyə olunan<sup>5</sup>

$$E = a + bT \pm t \left[ \left( S_E^2 / n \right) + S_b^2 \cdot (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2} \quad (7)$$

tipli xətti tənliklər alınmışdır. (7) tənliyində  $n$ – $E$  və  $T$  qiymətləri cütlərinin sayı;  $S_E$  və  $S_b$ –müvafiq olaraq, ayrı-ayrı EHQ ölçmələrinin və  $b$  əmsalının dispersiyası;  $\bar{T}$ – orta temperatur, K;  $t$ –Stüdent kriteriyasıdır. 95% etibarlılıq səviyəsində  $n \geq 30$  olduqda  $t \leq 2$ .



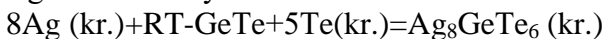
**Şəkil 13. 300-400 K temperatur diapazonunda müxtəlif tərkibli argirodit fazaları üçün EHQ-nin temperaturdan asılılıqları. 1-  $Ag_8GeTe_6$ ; 2-  $Ag_8GeTe_5Se$ ; 3-  $Ag_8GeTe_4Se_2$ ; 4-  $Ag_8GeTe_3Se_3$ ; 5-  $Ag_8GeTe_2Se_4$ ; 6-  $Ag_8GeTeSe_5$ .**

<sup>5</sup> Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. Москва.: ИЦК «Академкнига», - 2003. - 334 с.



Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> birləşməsi və Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6-x</sub>Se<sub>x</sub> bərk məhlullarının müxtəlif tərkibləri üçün alınmış (7) tipli xətti tənliklər cədvəl 3-də verilmişdir. Bu tənliklər əsasında məlum termodinamik ifadələr əsasında həmin fazalarda gümüşün parsial molyar Gibbs sərbəst enerjisi, entalpiyası və entropiyası, həmçinin bu kəmiyyətlərin xətalı hesablanmışdır (Cədvəl 4). Bu cədvəldə verilən kəmiyyətlər müəyyən potensialmələğətirici reaksiyaların termodinamik funksiyalarıdır. Müvafiq birləşmə və fazaların inteqral termodinamik funksiyalarının hesablanması üçün həmin reaksiyaların tənlikləri müəyyən edilmişdir. Bu məqsədlə müvafiq sistemlərin faza diaqramlarından istifadə edilmişdir.

Ag-Ge-Te sistemində Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> birləşməsi GeTe və elementar tellurla üçfazlı tarazlıqdadır. Ona görə də bu üçlü birləşmə üçün potensialmələğətirici reaksiya



**Cədvəl 3**

**Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>- Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> sisteminin xəlitələri üçün (7) tipli qatılıq dövrələrinin EHQ-nin temperaturdan asılılıq tənlikləri (T=300-400 K)**

Faza	$E, \text{ mV} = a + bT \pm 2\tilde{S}_E(T)$
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>6</sub>	$217.59 + 0.0608T \pm 2 \left[ \frac{2.02}{30} + 7.3 \cdot 10^{-5}(T-349.8)^2 \right]^{1/2}$
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>5</sub> Se	$214.87 + 0.0896T \pm 2 \left[ \frac{1.62}{30} + 5.8 \cdot 10^{-5}(T-350.0)^2 \right]^{1/2}$
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>	$213.53 + 0.1120T \pm 2 \left[ \frac{1.80}{30} + 6.5 \cdot 10^{-5}(T-350.1)^2 \right]^{1/2}$
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>3</sub> Se <sub>3</sub>	$216.29 + 0.1186T \pm 2 \left[ \frac{2.01}{30} + 7.2 \cdot 10^{-5}(T-349.7)^2 \right]^{1/2}$
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	$213.54 + 0.1404T \pm 2 \left[ \frac{1.92}{30} + 7.0 \cdot 10^{-5}(T-352.9)^2 \right]^{1/2}$
Ag <sub>8</sub> GeTeSe <sub>5</sub>	$211.24 + 0.1617T \pm 2 \left[ \frac{2.14}{30} + 7.7 \cdot 10^{-5}(T-350.0)^2 \right]^{1/2}$

**Cədvəl 4**

**Ag<sub>8</sub>GeSe<sub>6</sub>- Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> sisteminin xəlitələrində gümüşün 298 K-  
də parsial molyar funksiyaları**

Faza	$-\Delta\bar{G}_{Ag}$	$-\Delta\bar{H}_{Ag}$	$\Delta\bar{S}_{Ag}$ ,
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{C}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>6</sub>	22.74±0.05	21.00±0.29	5.84±0.82
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>5</sub> Se	23.31±0.04	20.73±0.26	8.64±0.74
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>	23.83±0.05	20.60±0.27	10.81±0.78
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>3</sub> Se <sub>3</sub>	24.28±0.05	20.87±0.29	11.44±0.82
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	24.64±0.05	20.60±0.29	13.54±0.81
Ag <sub>8</sub> GeTeSe <sub>5</sub>	25.04±0.05	20.38±0.30	15.61±0.85

tənliyinə uyğundur. Bu tənliyə əsasən həmin birləşmənin standart əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi və entalpiyası

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

tənliyindən istifadə etməklə hesablanmışdır. Burada  $Z \equiv G, H$ .

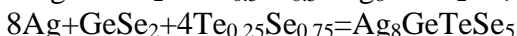
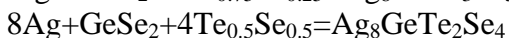
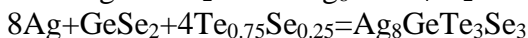
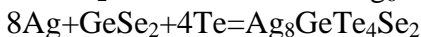
Birləşmənin standart entropiyası isə

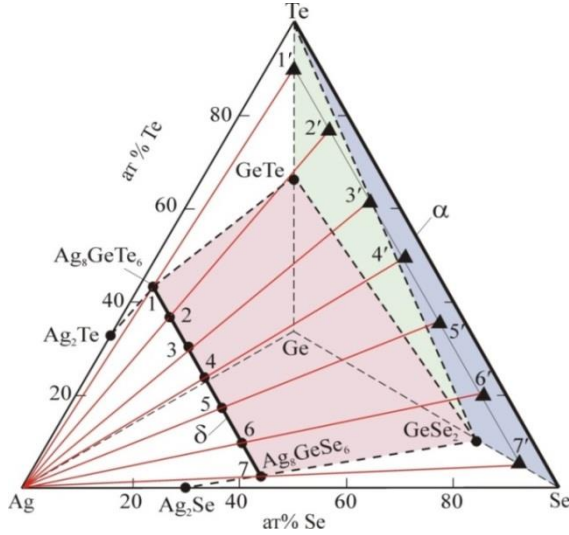
$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_6) = 8[\Delta\bar{S}_{Ag} + S^0(\text{Ag})] + 5S^0(\text{Te}) + S^0(\text{GeTe}) \quad (9)$$

ifadəsi əsasında hesablanmışdır.

Ag-Ge-Se-Te sisteminin sxematik bərkfaza tarazlıqları diaqramından (şəkil 14) görünür ki, qatılıq tetraedrində 2-2' şüa xətti üzərində xəlitələr  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se} + \text{GeTe} + \text{GeSe}_2 + \text{Te}$  dördfazlı halındadır, 3-3' şüa xətti üzərində isə onlar üçfazlıdırlar:  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2 + \text{GeSe}_2 + \text{Te}$ . Digər tərəfdən 4-4', 5-5' və 6-6' şüa xətləri üzərində xəlitələr də üçfazlıdırlar:  $\delta + \text{GeSe}_2 + \alpha$ .

Xəlitələrin yuxarıda göstərilən faza tərkibləri göstərir ki, müxtəlif tərkibli  $\delta$ -bərk məhlullar üçün potensialəmələgətirici reaksiyalar aşağıdakı tənliklər şəklindədir:





**Şəkil 14. Ag-Ge-Se-Te sisteminin otaq temperaturunda bərkfaza tarazlıq diaqramının fraqmenti. Rəngli müstəvilər  $\text{GeSe}_2\text{-Te-Se}$  (mavi),  $\text{GeSe}_2\text{-GeTe-Te}$  (yaşıl),  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-GeSe}_2\text{-GeTe}$  (çəhrayı) faza sahələridir. Qırmızı düz xətlər qatılıq tetraedrinin Ag təpəsindən çıxan və  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$  bərk məhlullarının müxtəlif tərkiblərindən keçən şüa xətləridir.**

Bu tənlıklərə uyğun olaraq bərk məhlulların yuxarıda göstərilən konkret tərkibləri üçün standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se}) = 8\Delta\bar{Z}_{\text{Ag}} + 0.5\Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2) + 0.5\Delta_f Z^0(\text{GeTe})$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2) = 8\Delta\bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_3\text{Se}_3) = 8\Delta\bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2) + 4\Delta_f Z^0(\text{Te}_{0.75}\text{Se}_{0.25})$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{Se}_4) = 8\Delta\bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2) + 4\Delta_f Z^0(\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5})$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Ag}_8\text{GeSe}_5\text{Te}) = 8\Delta\bar{Z}_{\text{Ag}} + \Delta_f Z^0(\text{GeSe}_2) + 4\Delta_f Z^0(\text{Te}_{0.25}\text{Se}_{0.75})$$

standart entropiyaları isə

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_5\text{Se}) = 8\Delta\bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + 4.5S^0(\text{Te}) + S^0(\text{GeSe}_2) + 0.5S^0(\text{GeTe})$$

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_4\text{Se}_2) = 8\Delta\bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + 4S^0(\text{Te}) + S^0(\text{GeSe}_2)$$

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_3\text{Se}_3) = 8\Delta\bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + S^0(\text{GeSe}_2) + 4S^0(\text{Te}_{0.75}\text{Se}_{0.25})$$

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeTe}_2\text{Se}_4) = 8\Delta\bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + S^0(\text{GeSe}_2) + 4S^0(\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5})$$

$$S^0(\text{Ag}_8\text{GeSe}_5\text{Te}) = 8\Delta\bar{S}_{\text{Ag}} + 8S^0(\text{Ag}) + S^0(\text{GeSe}_2) + 4S^0(\text{Te}_{0.25}\text{Se}_{0.75})$$

ifadələri əsasında hesablanmışdır.

Heablamalar nəticəsində birləşmə və bərk məhlullar üçün alınmış standart integral termodinamik funksiyalar cədvəl 5-də verilir. Hesablamalarda müasir məlumat bazalarında tövsiyyə olunan termodinamik kəmiyyətlərdən istifadə olunmuşdur. Elementar komponentlərin mütləq entropiyaları aşağıdakı qiymətlərdən istifadə olunmuşdur:

$$S^0(\text{Ag}) = 42.55 \pm 0.13 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; S^0(\text{Te}) = 49,50 \pm 0,21 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Potensialəmələgətirici reaksiyalarda iştirak edən GeTe və GeSe<sub>2</sub> birləşmələrinin hesablamalarda istifadə olunan standart integral termodinamik funksiyaları da Cədvəl 5-də verilmişdir.

### Cədvəl 5

#### GeSe<sub>2</sub>, GeTe, Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6</sub> birləşmələrinin və Ag<sub>8</sub>GeTe<sub>6-x</sub>Se<sub>x</sub> bərk məhlullarının standart integral termodinamik funksiyaları

Faza	$\Delta_f G^0(298 \text{ K})$	$\Delta_f H^0(298 \text{ K})$	$\Delta_f S^0(298 \text{ K})$	$S^0(298 \text{ K})$
	кС·mol <sup>-1</sup>		С·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
*GeTe	52.87±0.09	49.5±0.4	11.3±1.0	91.1±1.4
*GeSe <sub>2</sub>	101.3±2.9	102.3±2.6	-	112.6±3.4
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>6</sub>	234.8±0.5	217.5±2.7	58.0±7.6	726.0±10.0
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>5</sub> Se	263.6±1.9	241.7±3.6	73.5±8.5	734.2±10.2
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>4</sub> Se <sub>2</sub>	291.9±3.3	267.1±4.8	83.2±10.1	737.5±11.5
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>3</sub> Se <sub>3</sub>	301.1±3.4	269.3±4.9	106.7±10.2	753.7±11.8
Ag <sub>8</sub> GeTe <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	305.3±3.4	267.1±5.0	128.1±10.2	767.2±11.7
Ag <sub>8</sub> GeTeSe <sub>5</sub>	307.2±3.4	265.4±5.0	140.2±10.8	772.8±12.5
β-Ag <sub>8</sub> GeSe <sub>6</sub>	304.9±3.6	270.7±4.2	114.7±12.1	740.9±13.8

\*Qeyd: bu birləşmələr üçün verilən kəmiyyətlər ədəbiyyat məlumatlarıdır.

Bərk məhlullar üçün potensialəmələgətirici reaksiyalarda Te-Se sisteminin Te<sub>0.75</sub>Se<sub>0.25</sub>, Te<sub>0.5</sub>Se<sub>0.5</sub> və Te<sub>0.25</sub>Se<sub>0.75</sub> tərkibli bərk məhlulları iştirak edir. Dissertasiyada verilən və ətraflı şərh edilən

ədəbiyyat məlumatlarına görə bu bərk məhlulların qarışma istilikləri praktiki olaraq sıfıra bərabərdir, yəni onlar ideallığa çox yaxın məhlullardır. Ona görə də potensialəmələgətirici reaksiyalar əsasında hesablamalarda bu bərk məhlullar ideal məhlul hesab edilmişdir. Bütün hesablamalarda xətlər səhvlərin toplanması yolu ilə tapılmışdır.

## NƏTİCƏLƏR

1. Differensial termiki analiz, rentgen faza analizi, skanedici elektron mikroskopiya üsulları ilə, həmçinin  $\text{Ag}^+$  keçiricilikli bərk elektrolitli qatılıq dövrlərinin EQ-ni ölçməklə  $\text{Ag}$ ,  $\text{B}^{\text{IV}} \parallel \text{X}$ ,  $\text{Te}$  ( $\text{B}^{\text{IV}}$  - Si, Ge; X- S, Se) qarşılıqlı sistemləri  $6\text{Ag}_2\text{X} + \text{Ag}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{Te}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_6$  qatılıq müstəviləri üzrə kompleks tədqiq edilmiş, onlarda geniş temperatur intervalında fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmişdir [1-3,5-9, 11, 13-17].
2. Göstərilmişdir ki, silisiumlu qarşılıqlı sistemlərdə  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6$ - $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  və  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6$ - $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  kəsikləri kvazibinardır və ilkin birləşmələrin yüksəktemperaturlu kubik modifikasiyaları arasında fasiləsiz bərk məhlul sıraları əmələ gətirirlər. Germaniumlu sistemlərin müvafiq kəsikləri isə  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  birləşməsinin inkonqruent əriməsi səbəbindən qismən kvazibinardır. Lakin onlar da subsolidusda stabil olub, fasiləsiz kubik quruluşlu bərk məhlullar əmələ gətirirlər. Bütün bu kəsiklər üzrə bərk məhlulların əmələ gəlməsi sulfid və selenid birləşmələrinin polimorf çevrilmə temperaturlarının kəskin azalması və yüksəktemperaturlu ionkeçirici kubik fazaların homogenlik sahələrinin geniş qatılıq intervallarında otaq temperaturuna və daha aşağı temperaturalara qədər genişlənməsi ilə müşayiət olunur [1,2, 11, 13, 14].
3.  $6\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se}) + \text{Ag}_8\text{SiTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{SiS}_6(\text{Se}_6)$  qarşılıqlı sistemlərində faza tarazlıqlarının geniş temperatur intervalında kondensə olunmuş hallarda tam mənzərələri alınmışdır. Hər iki sistemin həcmi T-x-y diaqramının bir sıra politermik və izotermik kəsikləri, həmçinin likvidus səthlərinin proyeksiyaları qurulmuş, onlarda fazaların ilkin kristallaşma sahələri, kristallaşma və subsolidusda baş verən faza çevrilmələri ilə əlaqədar yaranan

non- və monovariant tarazlıqlar müəyyən edilmişdir [1, 5, 6, 11, 14, 16, 17].

4.  $6Ag_2Se + Ag_8GeTe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te + Ag_8GeSe_6$  sistemi də tam həcmdə öyrənilmiş, likvidus səthinin qatılıq üçbucağı üzərinə proyeksiyası, faza diaqramının, 300 və 500 K temperaturlarda izotermik kəsikləri, həmçinin dörd şaquli kəsiyi qurulmuşdur.  $6Ag_2S + Ag_8GeTe_6 \leftrightarrow 6Ag_2Te + Ag_8GeS_6$  sistemində isə 300 K-də bərkfaza tarazlıqları xarakteri müəyyən edilmişdir [2,3,7-9,13,15].
5. Göstərilmişdir ki, tədqiq edilən sistemlərin hamısı dönər qarşılıqlıdır, yəni onların kvazibinar və ya stabil diaqonalları yoxdur. Bu, həmin sistemlərin qatılıq kvadratlarının  $Ag_2S(Se)-Ag_2Te$  və  $Ag_8B^{IV}S_6(Se_6)-Ag_8B^{IV}Te_6$  yan tərəflərində geniş bərk məhlul sahələrinin mövcud olması və faza sahələrinin formalaşmasında ilkin birləşmələrin deyil, məhz onların həlledici rol oynamaları ilə izah oluna bilər [3, 7-9, 15, 17].
6. Tədqiq olunan qarşılıqlı sistemlərin daha bir xarakterik cəhəti ondan ibarətdir ki, onların likvidus səthləri nisbətən sadə quruluşlu olub, 2-3 fazanın ilkin kristallaşmasını əks etdirdiyi halda, sublikvidus və subsolidus sahələrində, binar və üçlü birləşmələrin, onlar əsasında bərk məhlulların polimorfizmi ilə əlaqədar olaraq, mürəkkəb faza tarazlıqları mənzərələri müşahidə olunur [7-9, 15].
7. Qurulmuş faza diaqramları əsasında, tədqiq edilən sistemlərdə aşkar edilmiş yeni dəyişən tərkibli argirodit fazaların, o cümlədən potensial qarışıq ion-elektron keçirici kubik quruluşlu fazaların müxtəlif tərkibli nümunələri fərdi halda sintez olunmuş və identifikasiya edilmişlər. Onların kristal qəfəs tipləri və parametrləri təyin olunmuş, sonuncuların Veqard qaydasını ödəməsi göstərilmişdir [1,2, 6, 10, 11, 13, 14].
8.  $Ag_4RbI_4$  superior keçirici bərk elektrolitdən istifadə etməklə gümüş elektroduna nəzərən qatılıq dövrləri tərtib olunmuş, onların EHQ-nin 300-430 K temperatur intervalında ölçülməsilə  $Ag_8GeTe_6$  birləşməsi və  $Ag_8GeSe_{6-x}Te_x$  bərk məhlulları tədqiq edilmişdir. Ölçmələr əsasında gümüşün xəlitələrdə parsial mol-

yar funksiyaları və qeyd edilən birləşmə və fazaların standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları təyin edilmişdir [4, 10, 12].

**Dissertasiya işinin nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə çap olunmuşdur.**

1. Y.Ə.Yusibov, A.C.Hüseynova, İ.C.Alverdiyev, M.B.Babanlı,  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6\text{-Ag}_8\text{SiTe}_6$  sistemində faza tarazlıqları /"Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri" beynəlxalq konfrans, Gəncə, 2018, s.3-4
2. Əmiraslanova A.C., İ.C.Alverdiyev, Y.Ə.Yusibov, M.B.Babanlı.  $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$  sistemində yeni dəyişən tərkibli fazalar / Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri, Gəncə, 2019, s. 3-5
3. Amiraslanova A.C., Məmmədova A.T., Alverdiyev İ.C., Yusibov Y.Ə  $6\text{Ag}_2\text{Se}+\text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te}+\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  sisteminin 300 və 500 K-də faza diaqramları/ Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri, Gəncə, 2020, s. 28-31
4. Alverdiyev I.J., Amiraslanova A.J., Mashadieva L.F., Yusibov Y.A. Phase equilibrium in the reciprocal system Ag, Ge || Se, Te / 9<sup>th</sup> Rostocker International Conference: "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics", Rostock, Germany, 2020, p.65
5. A.J.Amiraslanova, K.N. Babanlı, I.J.Alverdiyev, Y.A.Yusibov. New variable composition phases in the reciprocal system Ag, Si || Se, Te // "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах", Воронеж, 2021, p.167-169
6. Əmiraslanova A.C., Babanlı K.N., Alverdiyev I.J., Yusibov Y.Ə  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6(\text{Se}_6)\text{-Ag}_8\text{SiTe}_6$  sistemlərində faza tarazlıqları / Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri, Gəncə, 2021, I hissə, s.3-5
7. Əmiraslanova A.C., Alverdiyev İ.C., Yusibov Y.Ə., Babanlı M.B.  $6\text{Ag}_2\text{Se}+\text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te}+\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  sisteminin likvidus səthi // Kimyanın müasir problemləri" respublika elmi konf-

ransı, 2021, №1, s.81-82

8. Yusibov Y.Ə., Əmiraslanova A.C., Məmmədova A.T., Alverdiyev İ.C.  $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  sisteminin T-x-y diaqramı və onun bəzi izotermik kəsikləri / Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri, Gəncə, 2022, s.15-18
9. Amiraslanova A.J., Mammadova A.T., Imamaliyeva S.Z., Alverdiyev I.J., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. The  $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{GeTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{GeSe}_6$  reciprocal system // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2023, v.68, №8, p.1054-1064,
10. Amiraslanova A.J., Mammadova A.T., Imamaliyeva S.Z., Alverdiyev I.J., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. Thermodynamic investigation of  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  and  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6-x}\text{Se}_x$  solid solutions by the emf method with a solid  $\text{Ag}^+$  conducting electrolyte // Russian Journal of Electrochemistry, 2023, №12, p.1071-1079
11. Amiraslanova A.J., Babanly K.N., Imamaliyeva S.Z., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. Phase equilibria in the  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_6\text{-Ag}_8\text{SiTe}_6$  system and characterization of solid solutions  $\text{Ag}_8\text{SiSe}_{6-x}\text{Te}_x$  // Applied Chemical Engineering, 2023, Vol 6, Issue 2, p.1-9.
12. Амирасланова А.Дж., Имамалиева С.З., Алвердиев И.Дж., Юсиров Ю.А. Термодинамические свойства теллурида серебра-германия // Гəncə tədqiqatçı, 2023, Cild IV, №1, s.21-28
13. Amiraslanova A.J., Mammadova A.T., Alverdiyev I.J., Yusibov Yu.A., Babanly M.B.  $\text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{Se}_6)\text{-Ag}_8\text{GeTe}_6$  Systems: phase relations, synthesis, and characterization of solid solutions. // Azerbaijan Chemical Journal. 2023, №1, p.22-29
14. Amiraslanova A.J., Babanly K.N., Imamaliyeva S.Z., Alverdiyev I.J., Yusibov Yu.A. Phase relations in the  $\text{Ag}_8\text{SiS}_6\text{-Ag}_8\text{SiTe}_6$  system and characterization of solid solutions // Azerbaijan Chemical Journal. 2023, №2, p.169-177
15. Amiraslanova A.J., Babanly K.N., Imamaliyeva S.Z., Alverdiyev I.J., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. Phase relations in the  $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{SiTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  reciprocal system // Azerbaijan Chemical Journal. 2023, №3, p.6-17
16. Амирасланова А.Дж., Бабанлы К.Н., Имамалиева С.З., Алиев И.И., Юсиров Ю.А. Твердофазные равновесия во



- взаимной системе Ag, Si || S, Te при 800 и 300 к / XII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Иваново, 2023, с.61-62
17. Əmiraslanova A.C., Məmmədova A.T., Alverdiyev İ.C., Yusibov Y.Ə  $6\text{Ag}_2\text{Se} + \text{Ag}_8\text{SiTe}_6 \leftrightarrow 6\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ag}_8\text{SiSe}_6$  sistemində bərkfaza tarazlıqları / Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri, Gəncə, 2023, s. 3-5



Dissertasiyanın müdafiəsi 27 fevral 2025-ci il tarixində saat 10<sup>00</sup> Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda fəaliyyət göstərən ED1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1073, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 113

E-mail: [kqki@kqki.science.az](mailto:kqki@kqki.science.az)

Dissertasiya ilə AR ETN-i akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Dissertasiya və Avtoreferatın elektron versiyaları AR ETN-i akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 24 yanvar 2025-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 23.01.2025

Kağızın formatı: 60x84<sup>1/16</sup>

Həcmi: 37392 işarə

Tirajı: 100 nüsxə