

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

TETRADİMİTƏBƏNZƏR LAYLI QURULUŞLU TƏBİİ MİNİERALLARIN SİNTEYİK ANALOQLARI ƏSASINDA YENİ TOPOLOJİ İZOLYATOR MATERİALLARININ ALINMASI VƏ TƏDQİQİ

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Fariz Ramiq oğlu Əliyev**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2024

Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetinin “Kimya və qeyri-üzvi maddələrin texnologiyası” kafedrasında və Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Qeyri-üzvi funksional materiallar” şöbəsində yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

kimya elmləri doktoru, dosent

Dünya Məhəmməd qızı Babanlı

Rəsmi opponetlər:

kimya elmləri doktoru, professor
İxtiyar Bəhram oğlu Bəxtiyarlı

kimya elmləri doktoru, professor
Fuad Mikayıl oğlu Sadıqov

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Vaqif Qədir oğlu Vəliyev

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 surasının 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. Sürətlə inkişafda olan müasir elm və texnologiyanın nailiyyətləri unikal fiziki xassələri özündə cəmləşdirən yeni qabaqcıl materiallara böyük tələbat yaradır. Bu səbəbdən, innovativ qeyri-üzvi funksional materialların proqnozlaşdırılması, məqsədli axtarışı və dizaynına həsr olunan elmi tədqiqat işləri olduqca aktualdır.

Əsrimizin ən önəmli kəşflərindən biri hesab edilən maddənin yeni kvant halı - topoloji izolyator (Tİ), bir cox öndə gedən elmi mərkəzlərdə, müasir elmi-tədqiqat laboratoriyalarında yeni qabaqcıl funksional materialların sintezi və dizaynı istiqamətində həyata keçirilən tətqiqatları daha da intensivləşdirmişdir. Tİ materiallarını adi keçiricilərdən fərqləndirən əsas xüsusiyyət onların özlərini həcmdə izolyator və ya yarımkəçirici, səthdə isə keçirici kimi aparmasıdır. Topoloji səth halı ilə xarakterizə olunan belə materiallar öz unikal xassələrinə görə kvant hesablamalarında, spintronikada, optoelektronikada, tibbdə və s. sahələrdə tətbiq edilə biləcək qurğu və cihazların əsas işçi maddələri hesab olunur.

Elmi ədəbiyyat materiallarının təhlili göstərir ki, $(A^{IV}Te)_n(B_2^VTe_3)_m$ ($A^{IV} = Ge, Sn, Pb$; $B^V = Sb, Bi$) homoloji sırasına aid birləşmələr termoelektrik materialları kimi daim tətqiqatçıların diqqət mərkəzində olmuşdur¹. Böyük elementar qəfəsə və ağır element atomlarına malik olan belə maddələrin istilik keçiriciliyi fononların effektiv səpilməsi hesabına azalır, bu isə termoelektrik effektivliyinin artmasına səbəb olur. Son tədqiqatlar isə onu deməyə əsas verir ki, bu birləşmələr həm də topoloji izolyator xassələri daşıyır. Bu cür yeni materialların axtarışında effektiv yanaşmalardan biri məlum birləşmələr əsasında daha mürəkkəb tərkibə malik fazaların sintezi və tədqiqidir.

Materialşünaslığın fundamental və praktiki əhəmiyyətli vəzifələrindən biri yeni çoxkomponentli qeyri-üzvi materialların və onların

¹ Шелимова, Л. Е. Слоистые халькогениды в квазибинарных системах $A^{IV}B^{VI}A^V_2B^{VI}_3$ (A^{IV} -Ge, Sn, Pb; B^V -Bi, Sb; B^{VI} -Te, Se) – перспективные термоэлектрические материалы для термогенераторов / Л.Е.Шелимова, О.Г.Карпинский, П. П. Константинов [и др.] // Перспективные материалы, 2006. (3), - с. 5-17.

zəruri xassələr toplusunun yaradılmasıdır. Əsrimizin əvvəllərində yeni, yüksək entropiyalı ərintilər (YEƏ) haqqında ilk işlər dərc olunmağa başlanmışdır. Yüksək entropiyalı ərintilərə qoyulan əsas tələblərdən biri odur ki, onlar ən azı beş əsas elementdən ibarət olmalı və hər bir elementin ümumi tərkibdə miqdarı 5-35 at.% arasında dəyişməlidir². YEƏ yüksək termiki, mexaniki və korroziyaya qarşı davamlılıq, kriogen temperaturalarda mütəhərriklilik, super keçiricilik, eləcə də zəngin maqnit xassələri kimi perspektivli xüsusiyyətləri baxımından tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir. YEƏ əsasında hazırlanan materiallar tibbi biologiyada, nüvə energetikasında, alət sənayesində, aerokosmik tədqiqatlarda, hidrogenin saxlanması, həmçinin nazik maqnit təbəqələri və termoelektrik materiallar kimi geniş praktik tətbiqlərə malikdir³.

YEƏ çox zaman metal komponentlərdən təşkil olunur. Lakin son tədqiqatlar onu deməyə əsas verir ki, bu tələblərə yarımkeçirici fazalar, xüsusən də xalkogenidlərin bərk məhlulları da cavab verir⁴. Xalkogenid tipli YEƏ-rin tədqiqi termoelektrik materialların dizaynında və optimallaşdırılmasında xüsusi önəm kəsb edir.

Tədqiqatın obyektı və predmeti. Dissertasiya işinin tədqiqat obyektləri Ge-Bi-Te və Bi-Sb-Te-Se-S sistemlərinin tetradimitəbənzər laylı quruluşlu birləşmələri və sonuncu sistemin $Sb_2Te_2S-Sb_2Te_2Se-Bi_2Te_2S$ qatılıq müstəvisi, tədqiqatın predmeti isə həmin birləşmə və sistemlərin fiziki-kimyəvi tədqiqi olmuşdur.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Elmi tədqiqat işinin məqsədi $GeBi_2Te_4-Bi_2$, $Sb_2Te_3-Sb_2S_3$ və $Sb_2Te_2S-Sb_2Te_2Se-Bi_2Te_2S$ sistemlərində komponentlərin fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakterinin müəyyən edilməsi, onlarda yeni fazaların, o cümlədən yüksək entropiyalı ərintilərin aşkar edilməsi, bəzi fazaların termodinamik və kristalloqrafik parametrlərinin təyini olmuşdur.

Yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alaraq qarşıya aşağıda göstəri-

² Zhang, W. Science and technology in high-entropy alloys / W.Zhang, P.K.Liaw, Y. Zhang // Science. China Materials, - 2018. 61(1), - p. 2-22.

³ Easo, P.G. High-entropy alloys / P.G.Easo, R.Dierk, O.R.Robert // Nature Reviews Materials, - 2019. 4(8), - p. 515-534.

⁴ Jiang, B. High-entropy-stabilized chalcogenides with high thermoelectric performance / B.Jiang, Y.Yu, J.Cui [et al.] // Science. - 2021. 371(6531), - p. 830-834.

lən **konkret məqsədlər** qoyulmuş və həll edilmişdir:

- $\text{GeBi}_2\text{Te}_4\text{-Bi}_2$ sistemində qarşılıqlı təsirin öyrənilməsi, alınan fazaların sintezi və kristalloqrafik tədqiqi;

- Müasir fiziki-kimyəvi tədqiqat üsulları kompleksi vasitəsilə $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ sisteminin faza diaqramının dəqiqləşdirilməsi;

- Diferensial termiki analiz (DTA), rentgen faza analizi (RFA), skanedici elektron mikroskopiya (SEM), enerji-dispersiv rentgen spektroskopiyası (EDS) üsullarından istifadə etməklə Bi-Sb-Te-Se-S beşkomponentli sisteminin $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S-Sb}_2\text{Te}_2\text{Se-Bi}_2\text{Te}_2\text{Se-Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ qatılıq müstəvisində faza tarazlıqları xarakterinin müəyyənləşdirilməsi, onun likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyalarının, eləcə də faza diaqramının müxtəlif sərhəd və daxili politermik kəsiklərinin qurulması;

- Elektrik hərəkət qüvvəsi (EHQ) üsulu ilə $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te-S}$ sistemində bərkfaza tarazlıqlarının və bəzi fazaların termodinamik xassələrinin tədqiqi.

Tədqiqat metodları. Dissertasiya işində əsas tədqiqat metodları olaraq diferensial termiki analiz, rentgenfaza analizi, skanedici elektron mikroskopiyası, enerji dispersiv rentgen spektroskopiyası və elektrik hərəkət qüvvəsinin ölçülməsi üsullarından istifadə edilmişdir. DTA ölçmələri "TC-08 Termocouple Data Logger" çoxkanallı elektron məlumat ötürücüsü əsasında hazırlanmış qurğu, eləcə də LINSEIS HDSC PT1600 və NETZSCH 404 F1 Pegasus cihazları vasitəsilə yerinə yetirilmişdir. Ərintilərin toz difraktoqramları Bruker şirkətinin D2 PHASER difraktometrində çəkilmişdir. Alınmış difraktoqramların analizi zamanı Topas V4.2, Match!3 və FullProf Suite komputer proqramlarından istifadə edilmişdir. Nümunələrin SEM-EDS analizləri Bruker Quantax EDS detektoru ilə təchiz edilmiş Jeol-JSM 6700 F-Field Emission skanedici elektron mikroskopu ilə həyata keçirilmişdir. EHQ ölçmələri isə Keithley 2100 6 1/2 rəqəmsal multimetrindən istifadə etməklə yerinə yetirilmişdir.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.

- $m\text{GeBi}_2\text{Te}_4\text{-nBi}_2$ homoloji sırasına aid yeni GeBi_3Te_4 və $\text{Ge-Bi}_4\text{Te}_4$ birləşmələri, onların kristal quruluşlarına və termiki davamlılığına aid məlumatlar;

- $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ sisteminin yenilənmiş faza diaqramı və tetradi-

mitəbənzər Van der Vaals tipli Sb_2Te_2S aralıq üçlü birləşməsinin ərimə xarakteri və kristalloqrafik parametrləri;

- Bi-Sb-Te-Se-S beşkomponentli sisteminin Sb_2Te_2S - Sb_2Te_2 -Se- Bi_2Te_2Se - Bi_2Te_2S qatılıq kvadratının kənar və bəzi daxili kəsiklər üzrə faza diaqramları, likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyaları, sistemdə kation və anion əvəzləməli fasiləsiz bərk məhlulların, o cümlədən yüksək entropiyaları fazaların kristalloqrafik və termiki parametrləri;

- Sb_2Te_3 -Te və Sb_2S_3 - Sb_2Te_3 -Te-S sistemlərinin maye elektrolitli EQ ölçmələri ilə termodinamik tədqiqinin nəticələri, onlarda mövcud olan bəzi binar və üçlü fazaların standart inteqral termodinamik funksiyaları.

Tədqiqatın elmi yeniliyi.

Dissertasiya işində aşağıda göstərilən yeni elmi nəticələr alınmışdır:

- $GeBi_2Te_4$ - Bi_2 kəsiyi üzrə yeddi laylı $GeBi_2Te_4$ və iki laylı Bi_2 paketlərinin növbələnməsi ilə formalaşan yeni tetradimitəbənzər laylı quruluşlu $GeBi_3Te_4$ və $GeBi_4Te_4$ üçlü birləşmələri aşkar olunaraq sintez edilmiş, Bricmen-Stokbarger metodu ilə onların monokristalları yetişdirilmiş və xarakterizə edilmişdir.

- Sb_2Te_3 - Sb_2S_3 kvazibinar sistemin faza diaqramı yenidən tədqiq edilərək onun yeni, ədəbiyyat məlumatlarından fərqli variantı qurulmuşdur. Sistemdə tetradimit tipli laylı quruluşa malik olan Sb_2Te_2S birləşməsinin mövcudluğu təsdiq edilmiş, onun ərimə xarakteri müəyyənəşdirilmişdir.

- Sb_2Te_2S - Sb_2Te_2Se - Bi_2Te_2Se - Bi_2Te_2S qatılıq kvadratının Sb_2Te_2S - Sb_2Te_2Se , Sb_2Te_2S - Bi_2Te_2S , Sb_2Te_2Se - Bi_2Te_2Se və Bi_2Te_2S - Bi_2Te_2Se yan tərəflərinin T-x faza diaqramları qurulmuş, bu sistemlərdə kation və anion əvəzləməli fasiləsiz bərk məhlul sıralarının mövcud olması göstərilmişdir.

- Sb_2Te_2S - Bi_2Te_2S - Bi_2Te_2Se - Sb_2Te_2Se sistemində tetradimitəbənzər laylı struktura malik yüksək entropiyalı fazalar alınmış və xarakterizə olunmuşlar.

- Sb_2Te_2S - Bi_2Te_2S - Bi_2Te_2Se - Sb_2Te_2Se sisteminin likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyaları qurulmuş və onların analitik 3D

modelləşdirilməsi həyata keçirilmişdir.

- Stibium elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərində 300-450 K temperatur intervalında EHQ ölçmələrinə əsasən Sb-Te sisteminin xəlitələrində stibiumun parsial molyar funksiyaları, Sb_2Te_3 birləşməsinin inteqral termodinamik funksiyaları və standart entropiyası hesablanmışdır.

- RFA və EHQ üsulları ilə Sb_2S_3 - Sb_2Te_3 -Te-S sistemində bərkfaza tarazlıqlarının mənzərəsi müəyyən olunmuş, Sb_2Te_2S birləşməsinin və onun əsasında bərk məhlulların inteqral termodinamik funksiyaları hesablanmışdır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Dissertasiya işində, müvafiq sistemlərin $GeBi_2Te_4$ - Bi_2 və Sb_2Te_3 - Sb_2S_3 kəsikləri, Sb_2Te_2S - Bi_2Te_2S - Bi_2Te_2Se - Sb_2Te_2Se qatılıq müstəvisi üzrə faza tarazlıqlarına aid, həmçinin aşkar edilmiş yeni fazaların kristalloqrafik və termodinamik xassələrinə aid alınmış yeni elmi nəticələr laylı quruluşlu mürəkkəb xalkogenidlərin kimyasına və materialşünaslığına töhvədir. Bu nəticələr müvafiq sistemlərdə mövcud olan aralıq fazaların istiqamətli sintezi və monokristallarının yetişdirilməsi metodikalarının işlənilib hazırlanmasında istifadə oluna bilər. Qeyd edə bilərik ki, alınan fazaların əksəriyyəti termoelektrik materalları, topoloji izolyatorlar və YEƏ-rin xassələrini özündə dayışan materiallar kimi perspektivli hesab edilirlər.

İşdə alınmış əvəz olunma bərk məhlullarında, o cümlədən YEƏ-də tərkibin geniş diapazonda dəyişdirilməsi mümkündür. Bu isə öz növbəsində həmin fazaların tətbiqi xassələrinin təkmilləşdirilməsinə imkan yaradır.

Tədqiqatın praktiki əhəmiyyəti həmçinin ondan ibarətdir ki, qurulmuş yeni faza diaqramları, birləşmələrin və bərk məhlulların termiki, kristalloqrafik və termodinamik xassələri mühüm fiziki-kimyəvi parametrlər olub müxtəlif elektron kitabxanalara və məlumat informasiya bazalarına daxil edilə bilər.

Müəllifin 4 elmi əsərinə "Google Scholar Citations" informasiya sistemində 13 istinad verilmişdir.

İşin apobasiyası və tətbiq. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: International Conference on actual problems of chemical engineering dedi-

cate to the 100th anniversary of the Azerbaijan State Oil And Industry University (Bakı, Azərbaycan 24-25.12.2020); 2nd International Science and Engineering Conference (Bakı, Azərbaycan 26-27.11.2021); "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах - Фагран-2021" (Воронеж, Россия 04-07.10.2021); XI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения" (Иваново, Россия 20-24.09.2021); XVII International Freik Conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine 11-16.10.2021); System. 6th International Turkic World Conference on chemical sciences and technologies (Bakı, Azərbaycan 26-29.10.2022); Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 100-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistrant və gənc tədqiqatçıların «Kimya və Kimya Texnologiyası» II Respublika Elmi Konfransı (Bakı, Azərbaycan 04-05.05.2023); Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 100 illiyinə həsr olunmuş "Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri" mözusunda beynəlxalq elmi konfrans (Gəncə, Azərbaycan 05-06.05.2023).

Dissertasiya mövzusu üzrə 16 elmi əsər, o cümlədən 8 məqalə nəşr olunmuşdur. Elmi məqalələrin 6-sı Web of Science və Scopus bazalarında indekslənen beynəlxalq elmi jurnallarda çap olunmuşdur. 8 elmi əsər isə müxtəlif beynəlxalq (7) və respublika (1) elmi konfranslarında məruzə tezisi kimi nəşr edilmişdir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universitetinin "Kimya və qeyri-üzvi maddələrin texnologiyası" kafedrasında və Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun "Qeyri-üzvi funksional materiallar" şöbəsində yerinə yetirilmişdir.

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiya işi bütövlükdə 176 səhifə həcmə malik olub, girişdən (12812 işarə), 4 fəsildən (I fəsil - 47483 işarə, II fəsil - 41117 işarə, III fəsil - 38863 işarə, IV fəsil - 25468 işarə), əsas nəticələrdən (cəmi 168182 işarə), 280 adda istifadə edilən elmi-ədəbiyyat siyahısından və əlavələrdən

ibarətdir. Dissertasiya işinə 68 şəkil və 35 cədvəl daxil edilmişdir.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiya mövzusu üzrə məsələnin qoyuluşu, işin yerinə yetirilməsi zamanı əsas ideyaların formalaşdırılması, təcrübi tədqiqatların istiqamətlərinin müəyyən edilməsi, təcrübi tədqiqatların yerinə yetirilməsi, alınan nəticələrin analizi, izahı və ümumiləşdirilməsi zamanı aparıcı rol müəllifə məxsusdur.

Təşəkkürlər. Müəllif rentgenoqrafik tədqiqatların aparılması və nəticələrin şərhində göstərdikləri köməyə görə prof. İmaməddin Əmiraslanova (AR ETN Fizika İnstitutu) və dos. Vaqif Qasımova (AR ETN KQÜKİ) dərin minnətdarlığını bildirir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Girişdə dissertasiya işinin aktuallığı, işin obyektı və predmeti, tədqiqatın məqsəd və vəzifələri, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar verilmişdir.

Dissertasiyanın birinci fəsilə tədqiqat obyektləri üzrə ədəbiyyat icmalı verilmiş və analiz edilmişdir. Fəslin əvvəlində tetradimitəbənzər laylı quruluşlu xalkogenidlərin tətbiqi xassələri haqqında məlumatlar verilmiş və onların gələcək üçün qabaqcıl funksional materiallar olması əsaslandırılmışdır. Daha sonra fəsilə dissertasiya işi üzrə təcrübi tədqiqatları düzgün şəkildə planlaşdırmaq məqsədilə bir sıra binar və üçlü sistemlərdə faza tarazlıqları və onlarda mövcud olan aralıq fazaların fiziki-kimyəvi, kristallokimyəvi, termodinamiki və s. xassələrinə aid ədəbiyyat məlumatları toplanaraq sistemləşdirilmişdir.

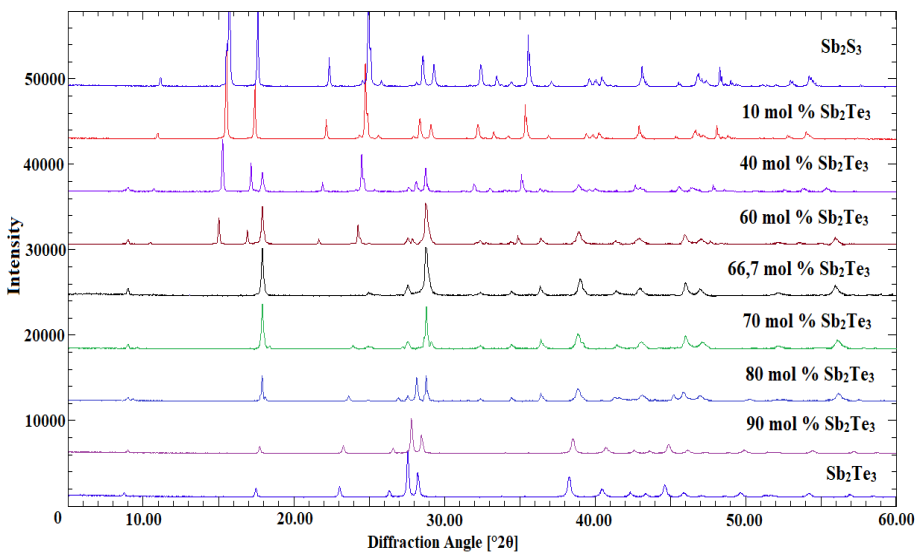
İkinci fəsilə tədqiq olunan sistemləri təşkil edən ilkin binar və üçlü birləşmələrin, həmçinin tədqiqat obyektlərinin müxtəlif tərkibli ərintilərinin hazırlanmasında, onların monokristallarının yetişdirilməsində istifadə edilən üsullar haqqında məlumatlar öz əksini tapır. Bu fəsilə həmçinin, təcrübi tədqiqatların həyata keçirilməsi zamanı tətbiq edilən fiziki-kimyəvi analiz metodlarının (DTA, RFA, EHQ, SEM və EDS) qısa şərhı verilmişdir.

Tədqiq olunan sistemlərin ilkin binar və üçlü birləşmələri Alfa Aesar şirkətinə aid yüksək kimyəvi təmizlik dərəcəsinə malik (99.999%) olan elementlərin stexiometrik miqdarlarının kvarts ampulalarda vakuüm şəraitində ($\sim 10^{-2}$ Pa) birgə əridilməsi ilə aparılmışdır. İlkin komponent-

lərə aid olan Sb_2S_3 birləşməsi kükürdün yüksək buxar təzyiqini nəzərə almaqla ikizonalı sobada sintez edilmişdir. Sintez edilmiş nümunələrin fərdiliyi DTA və RFA üsulları ilə təsdiq olunmuşdur. Nümunələr tədqiq olunan sistemlər üzrə 10-20 mol% tərkibdən bir 0.5-1 qram olmaqla hazırlanmışdır. Sintez üçün stexiometrik nisbətdə götürülmüş ilkin binar və üçlü birləşmələr kvars ampullara doldurularaq vakuumlaşdırılmış, ağzı bağlandıqdan sonra nümunənin tərkibindən asılı olaraq 700-800°C temperatur aralığında sintez edilmişdir. Sintez prosesindən sonra ərintilər buzlu suda tablandırılmış və tam homogenləşməyə nail olmaq üçün 3-6 həftə ərzində solidus temperaturundan $\sim 30-50^\circ C$ aşağıda termiki emal olunmuşdur.

Üçüncü fəsildə Sb_2Te_3 - Sb_2S_3 sistemində və Sb_2Te_2S - Bi_2Te_2S - Bi_2Te_2Se - Sb_2Te_2Se qatılıq dördbucağında faza tarazlıqlarına aid əldə edilmiş nəticələr verilir və şərh edilir [5, 6, 9-15]. Burada həmçinin, Bi_2 - $GeBi_2Te_4$ sistemində $GeBi_4Te_4$ və $GeBi_3Te_4$ birləşmələrinin sintezi, termiki davamlılığı və kristal quruluşu haqda alınmış yeni nəticələr təqdim olunmuşdur [1, 2, 4, 7, 8].

$Sb_2S_3 - Sb_2Te_3$ kvazibinar sistemi [11, 15]. Sistem üzrə müxtəlif tərkibli nümunələrin toz difraktoqramları şəkil 1-də verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, Sb_2S_3 və 10 mol % Sb_2Te_3 tərkibli nümunələrin difraksiya mənzərələri keyfiyyətcə eynidir və yalnız difraksiya xətlərinin kiçik bucaqlara cüzi meyl etməsi ilə fərqlənir. Eynilə, 90 mol % Sb_2Te_3 nümunəsinin difraksiya mənzərəsi əsasən Sb_2Te_3 əsasında bərk məhlulun difraksiya xətlərindən ibarətdir. 40, 60, 70 və 80 mol % Sb_2Te_3 tərkibli nümunələrin difraksiya mənzərələri onların homogen olmadığını və ikinci fazanın iştirak etdiyini göstərir. Həmin nümunələrin difraksiya mənzərələri biri Sb_2Te_2S (γ fazası) birləşməsi olmaqla iki müxtəlif fazanın difraksiya xətlərindən ibarətdir. 40 və 60 mol% Sb_2Te_3 tərkibli ərintilərinin difraksiya mənzərələrində γ fazasından əlavə Sb_2S_3 əsasında α fazanın difraksiya xətləri, 70 və 80 mol% Sb_2Te_3 tərkibli xəlitələrdə isə əlavə olaraq Sb_2Te_3 əsasında β fazası mövcuddur. 66,7 mol % Sb_2Te_3 tərkibli nümunənin rentgen difraktoqramının analizi zamanı onun biferazlı olduğu və qəfəs parametrləri $a=4,1675 \text{ \AA}$, $c=29,483 \text{ \AA}$ olan üçlü Sb_2Te_2S birləşməsinə aid olduğu müəyyən edilmişdir.

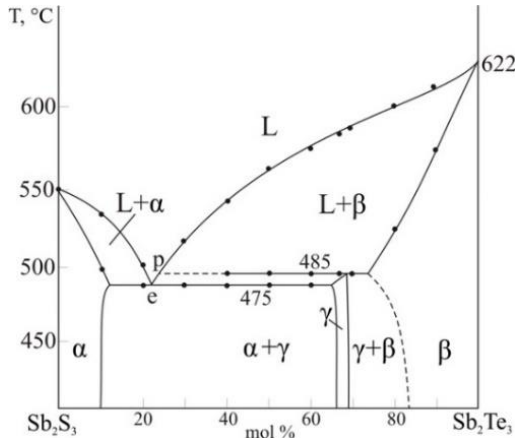


Şəkil 1. $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ sisteminin müxtəlif ərintilərinin RFA nəticələri [15]

$\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ sisteminin qurulmuş T-x diaqramı şəkil 2-də verilmişdir. Faza diaqramından görüldüyü kimi, bu kvazibinar sistemdə 485 °C temperaturda peritektik reaksiya üzrə əriyən $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ tərkibli bir üçlü birləşmə mövcuddur: $\text{L} + \text{Sb}_2\text{Te}_3(\beta) \leftrightarrow \text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$. Peritektika nöqtəsinin (p) tərkibi 23 mol % Sb_2Te_3 -ə uyğundur. Sistemdə həmçinin 21 mol% Sb_2Te_3 və 475 °C koordinatlarında yerləşən eutektika nöqtəsi (e) mövcuddur. Üçlü birləşmə çox kiçik ilkin kristallaşma sahəsinə malikdir. Bu səbəbdən onun birbaşa sintezi nəticəsində saf kristal nümunə əldə etmək olduqca çətindir. Bu fazanın homogenlik sahəsi (γ fazası) təxminən 66,7-69 mol % Sb_2Te_3 intervalındadır. Sistem bərk halda ilkin binar birləşmələr əsasında iki birləşməli (α və β) və iki ikifazlı ($\alpha + \gamma$ və $\gamma + \beta$) sahəyə malikdir.

Sb_2S_3 (α fazası) əsasında ikifazlı sahə ~ 10-66,7 mol % Sb_2Te_3 və Sb_2Te_3 (β faza) əsasında ikifazlı sahə isə ~ 69-83 mol % Sb_2Te_3 tərkib intervalında müəyyən edilmişdir.

Tetradimit və onun analoqları arasında qarşılıqlı təsir [5, 6, 9, 10, 12-14].



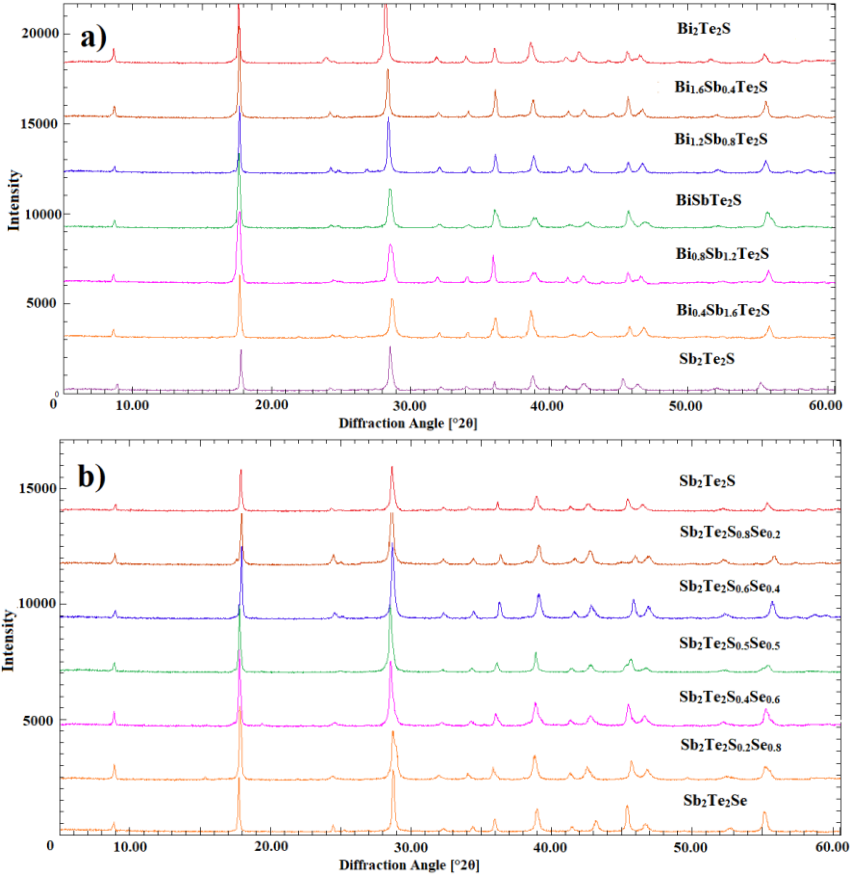
Şəkil 2. $Sb_2S_3 - Sb_2Te_3$ sisteminin faza diaqramı [15]

Tetradimit (Bi_2Te_2S) və digər tetradimitəbənzər birləşmələrin analoglarının ($B_2^VTe_2X$; $B^V = Sb, Bi$; $X = S, Se$) struktur xüsusiyyətlərinin analizi göstərir ki, birləşmədəki atomların oxşar atomlarla əvəzlənməsi onların beş laylı paketinin (Te-Bi-S-Bi-Te) bütün təbəqələrində mümkündür. Məsələn, xarici təbəqələrdə yerləşən tellur atomları selen və kükürd atomları ilə, və yaxud mərkəzi laylarda yerləşən kükürd atomları isə selen və tellur atomları ilə əvəz oluna bilər. Digər tərəfdən, müvafiq təbəqələrdə $Bi \leftrightarrow Sb$ əvəzlənməsi qeyri-məhduddur. Bu vəziyyət əvəzetmələrin həm kation, həm də anion vəziyyətdə baş verdiyi Bi-Sb-Te-Se-S beşkomponentli sisteminin $Sb_2Te_2S-Sb_2Te_2Se-Bi_2Te_2Se-Bi_2Te_2S$ qatılıq intervalında qeyri-məhdud fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəlməsini gözləməyə imkan verir.

Bu bölmədə $Sb_2Te_2S-Sb_2Te_2Se-Bi_2Te_2Se-Bi_2Te_2S$ sistemində tetradimitəbənzər quruluşlu beşkomponentli fazaların sintezi və identifikasiyasına aid alınmış nəticələr müzakirə edilir.

$Sb_2Te_2S-Sb_2Te_2Se-Bi_2Te_2Se-Bi_2Te_2S$ qatılıq kvadratının sərhəd sistemləri [9, 13, 14].

$Sb_2Te_2S-Bi_2Te_2S$, $Sb_2Te_2S-Sb_2Te_2Se$, $Sb_2Te_2Se-Bi_2Te_2Se$ və $Bi_2Te_2S-Bi_2Te_2Se$ sistemlərinin termiki emaldan keçirilmiş ərintiləri RFA üsulu ilə tədqiq edilmişdir. İlk iki sistem üçün alınmış nəticələr şəkil 3-də verilir.



Şəkil 3. $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ (a) və $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (b) sistemlərinin RFA nəticələri [9]

Şəkildən görüldüyü kimi, bütün ərintilərdə müvafiq anion və kation əvəzləmələr baş verib və kənar faza qarışığı olmayan difraksiya mənzərələri yaranıb, piklər isə bir qədər daha böyük bucaqlara doğru yerdəyişmişdir. Bunun səbəbi sözü gedən sistemlərdə fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəlməsidir.

Şəkil 4 a-da $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ - $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ sisteminin DTA nəticələri əsasında (cədvəl 1) qurulan faza diaqramı təqdim edilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi [14], Sb_2Te_3 əsasında α -faza <30 mol% $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ tər-

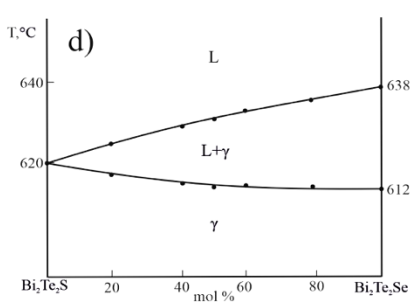
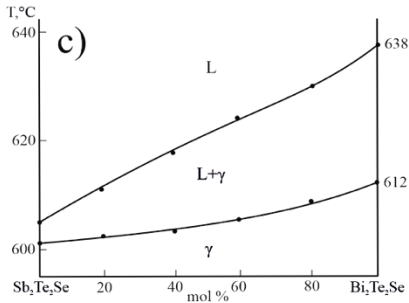
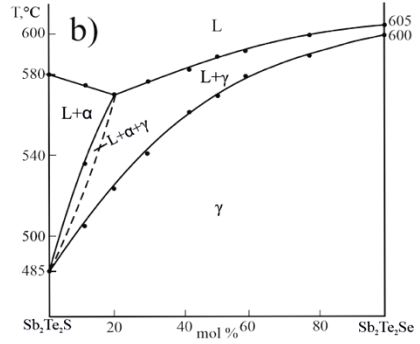
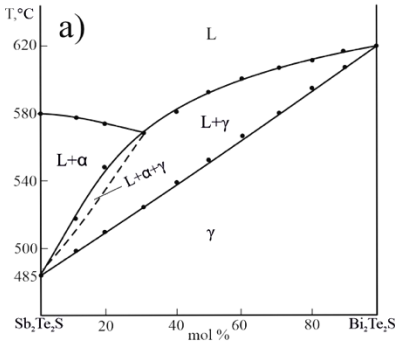
kib diapazonunda maye məhluldan ilkin olaraq kristallaşır. α -fazanın likvidusdan aşağıda kristallaşması $L + \alpha \leftrightarrow \gamma$ monovariant peritektik reaksiyasına uyğun olaraq davam edir və DTA vasitəsi ilə aşkarlana bilməyən $L + \alpha + \gamma$ aralıq üçfazlı sahəsinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Peritektik reaksiya bitdikdən sonra ərintinin qalığı γ -fazasının əmələ gəlməsi ilə kristallaşır. >30 mol % $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ tərkib sahələrində isə kristallaşma $L \leftrightarrow \gamma$ reaksiyasına uyğun olaraq gedir və $\text{Bi} \leftrightarrow \text{Sb}$ kation əvəzolunmalı fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gəlir. Sistemdə bütün qatılıq intervalında solidus xəttindən aşağıda fasiləsiz γ fasiləsiz bərk məhlul sahəsi yaranır.

Cədvəl 1
 $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_2\text{S}$ ərintilərinin DTA nəticələri və kristal qəfəs parametrləri [14]

Tərkib, mol %	Termiki effektlər, °C	Kristal qəfəs parametrləri, Å
$\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$	485, 580	$a = 4,1675(2), c = 29,483(1)$
10	497-518-575	---
20	510-551-571	$a = 4,1877(1), c = 29,503(2)$
30	525-568	---
40	539-576	$a = 4,2068(2), c = 29,527(3)$
50	560-590	$a = 4,2158(1), c = 29,530(3)$
60	566-600	$a = 4,2284(1), c = 29,548(2)$
70	581-605	---
80	595-610	$a = 4,2462(2), c = 29,569(3)$
90	605-617	---
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	620	$a = 4,2648(1), c = 29,588(2)$

$\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ sisteminin T-x faza diaqramı (şəkil 4b) $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ birləşməsinin inkonqruent əriməsi nəticəsində Sb_2Te_3 əsaslı α -faza <20 mol % $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ tərkib diapazonunda ərintidən kristallaşır.

α -fazanın növbəti mərhələdə kristallaşması $L + \alpha \leftrightarrow \gamma$ monovariant peritektik reaksiyası ilə nəticələnir və DTA qurğusu ilə qeyd oluna bilməyən $L + \alpha + \gamma$ aralıq üçfazlı sahənin yaranmasına səbəb olur. > 20 mol % $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ qatılıq sahəsində isə kristallaşma prosesi $L \leftrightarrow \gamma$ reaksiyasına uyğun olaraq davam edir. Sistem solidusdan aşağıda birfazlı γ -fazasının əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olur və bu da $\text{S} \leftrightarrow \text{Se}$ əvəzləməli fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəldiyini göstərir.



Şəkil 4. Sb_2Te_2S - Bi_2Te_2S (a), Sb_2Te_2S - Sb_2Te_2Se (b), Sb_2Te_2Se - Bi_2Te_2Se (c) və Bi_2Te_2S - Bi_2Te_2Se (d) sistemlərinin faza diaqramları [9]

Bi_2Te_2S - Bi_2Te_2Se [13] və Sb_2Te_2S - Bi_2Te_2Se [9] sistemlərinin T-x diaqramları γ -fazanın mayedən birbaşa kristallaşması ilə xarakterizə olunan nisbətən sadə mənzərəyə malikdir (şəkil 4 c, d). Göründüyü kimi, Bi_2Te_2S - Bi_2Te_2Se sisteminin Sb_2Te_2S - Bi_2Te_2Se sistemindən fərqi odur ki, birinci sistemdə ilkin birləşmələrdən yalnız biri, ikinci sistemdə isə hər iki ilkin faza temperatur intervalında əriyir.

Sb_2Te_2S - Sb_2Te_2Se - Bi_2Te_2Se - Bi_2Te_2S qatılıq kvadratının daxili sistemləri [5, 6, 9, 10, 12].

Bəşkomponentli sistemin qatılıq kvadratı daxilində kristallaşma prosesini daha ətraflı araşdırma bilmək, komponentlərin qarşılıqlı təsir xarakterini dəqiqləşdirmək üçün bir neçə daxili politermik kəşik üzrə komponentlərin qarşılıqlı təsir xarakteri öyrənilmiş və müvafiq sistemlərin faza diaqramı qurulmuşdur.

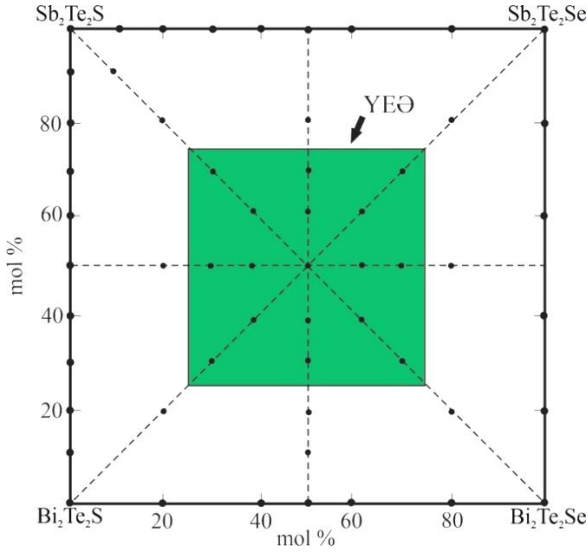
Bu bölmədə $Sb_2Te_2S-Bi_2Te_2S-Bi_2Te_2Se-Sb_2Te_2Se$ sisteminin daxili kəşiklərindən təşkil olunmuş tetradimitəbənzər laylı struktura malik olan və yüksək entropiyalı ərintilərin xüsusiyyətlərini özündə daşıyan beşkomponentli fazaların sintezi və identifikasiyasına aid yeni məlumatlar təqdim olunur. Bu sistemin tərkibində ilkin üçlü birləşmələrin miqdarı 25 mol%-dən 75 mol%-ə qədər olan nümunələri arasında ən azı 5 at.% elementar komponent daşıyan birləşməli xəlitələrini yüksək entropiyalı ərintilər sırasına daxil etmək olar. Daxili kəşiklərə aid olan sistemlərdə həm kation, həm də anion vəziyyətdə baş verən əvəzləmələr qeyri-məhduddur. Bu səbəbdən də, tədqiq olunan sistemlərdə fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəlməsi gözləniləndir.

Qeyd edək ki, ilkin birləşmələrdən biri Sb_2Te_2S olduğu halda sistemin tərkibi >70 mol % Sb_2Te_2S olan ərintilərinin rentgen analizi zamanı Sb_2Te_3 fazasının difraksiya pikləri də toz difraktoqramlarında mövcud olur. Ona görə də həmin nümunələr sintez və ilkin identifikasiyadan sonra yenidən tablet halına salınaraq $450^{\circ}C$ -də ~ 500 saat ərzində termiki emaldan keçirilmişdir. Əlavə termiki emal edilmiş tabletlərin RFA nəticələri onların birləşməli olduğunu sübut etmişdir.

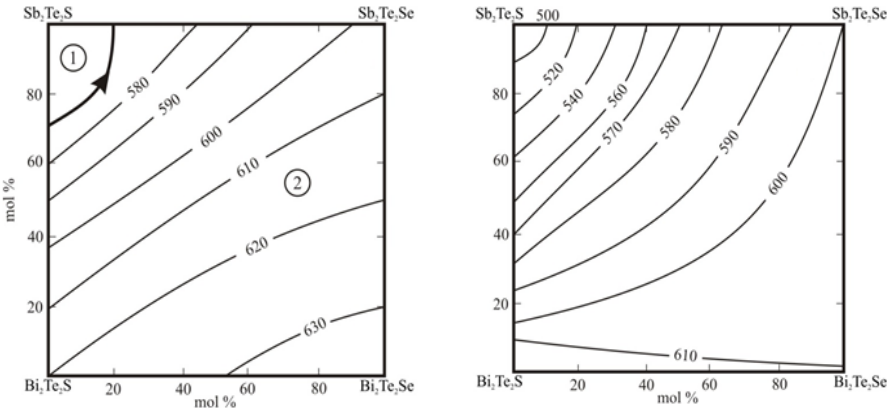
$Sb_2Te_2S-Sb_2Te_2Se-Bi_2Te_2Se-Bi_2Te_2S$ sisteminin daxili kəşikləri üzrə nümunələrin RFA nəticələri onu deməyə əsas verir ki (Şəkil 7), bütün nümunələr keyfiyyətə eynidir və hər hansı bir başqa fazaların izləri difraksiya mənzərəsində mövcud deyil. Həmçinin sabit birləşməli bərk məhlulların alınması YEƏ-in şərtlərindən birinə aiddir.

Şəkil 5-də $Sb_2Te_2S-Bi_2Te_2S-Bi_2Te_2Se-Sb_2Te_2Se$ çoxkomponentli sisteminin kompozisiya kvadratı təqdim edilmişdir. Burada daxili kvadratın tərkibinə aid olan yaşıl rəng ilə qeyd edilmiş bərk məhlul nümunələri YEƏ kimi qəbul edilə bilər, həmin fazalar bu tip birləşmələrə aid olan ümumi şərtləri ödəyirlər.

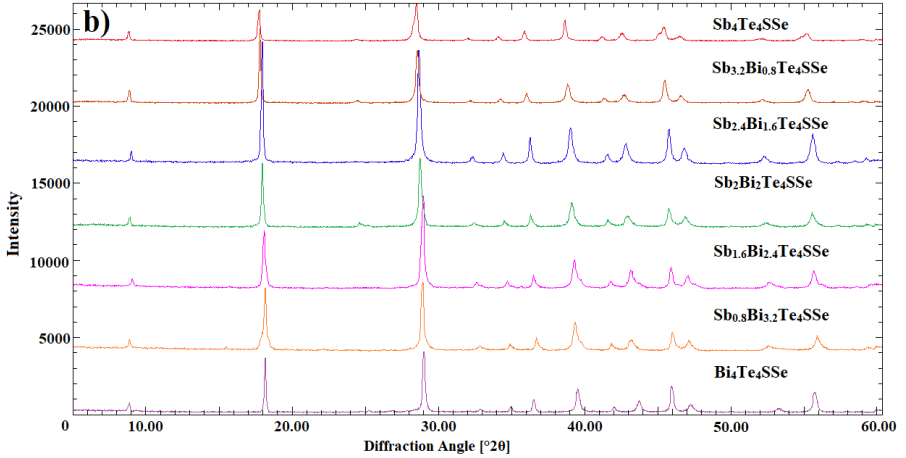
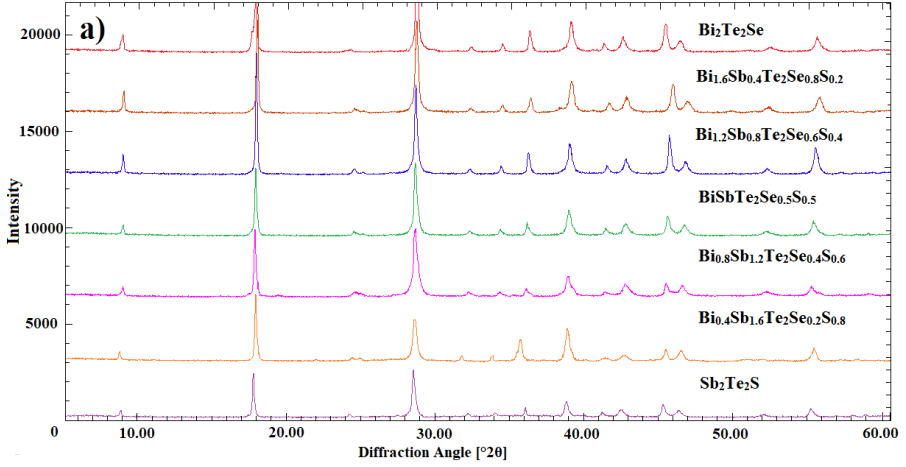
$Sb_2Te_2S-Bi_2Te_2S-Bi_2Te_2Se-Sb_2Te_2Se$ sisteminin likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyaları Şəkil 6-da verilmişdir. Göründüyü kimi, likvidus səthi α - və γ -fazalarının ilkin kristallaşmasına uyğun gələn iki sahədən ibarətdir. Bu səthlər bir-birindən $L+\alpha \leftrightarrow \gamma$ multivariant tarazlığı olan peritektik əyri ilə ayrılır. Sistemin solidusu γ -fazasının kristallaşmasının sonuna uyğun gələn bir səthdən ibarətdir.



Şəkil 5. Sb_2Te_2S - Bi_2Te_2S - Bi_2Te_2Se - Sb_2Te_2Se sisteminin kompozisiya kvadratı və içərisində YEƏ-in xassələrini özündə daşıyan beşkomponentli ərintilərin tərkibləri. Qara nöqtələr araşdırılan ərintilərin tərkibini göstərir [9]



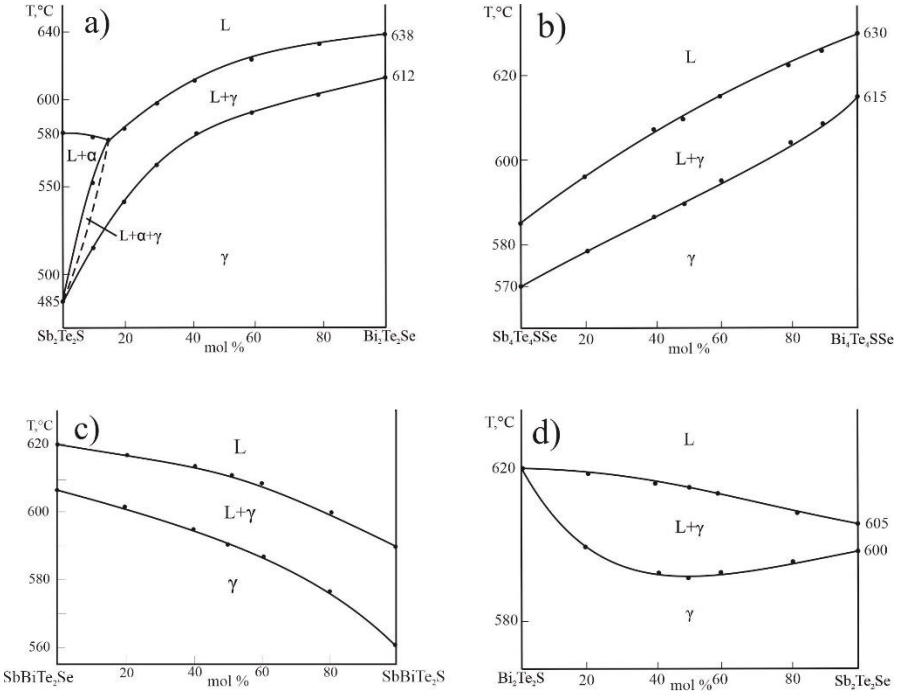
Şəkil 6. Sb_2Te_2S - Bi_2Te_2S - Bi_2Te_2Se - Sb_2Te_2Se sisteminin likvidus (a) və solidus (b) səthlərinin proyeksiyaları. İlkin kristallaşma sahələri: 1- α ; 2 - γ -faza [9]



Şəkil 7. $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ (a) və $\text{Sb}_4\text{Te}_4\text{SSe}-\text{Bi}_4\text{Te}_4\text{SSe}$ (b) sisteminin RFA nəticələri [9]

Şəkil 8 a-da $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ [12] sisteminin T-x diaqramı verilmişdir. $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ birləşməsi inkonqruent əridiyi üçün <20 mol % $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ tərkib diapazonunda L maye ərintisindən Sb_2Te_3 birləşməsi əsasında α -faza ilkin olaraq kristallaşır. Temperatur azaldıqca tədricən α -fazanın kristallaşması $L + \alpha \leftrightarrow \gamma$ monovariant peritektik reaksiyasına çevrilir. Nəticədə sistemdə DTA analizi vasitəsilə təyin oluna bilməyən üçfazlı $L + \alpha + \gamma$ aralıq sahəsi əmələ gəlir. >20 mol %

$\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ tərkibli sahədə isə kristallaşma prosesi $L \leftrightarrow \gamma$ reaksiyası üzrə həyata keçir. Həmin sahədə likvidus və solidus əyriləri arasında $L + \gamma$ ikifazlı sahəsi yaranır. Ərinti solidus əyrisindən aşağıda γ -fazasının əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olur. Bu da öz növbəsində $\text{Sb} \leftrightarrow \text{Bi}$ və $\text{S} \leftrightarrow \text{Se}$ əvəzolunmalı fasiləsiz bərk məhlullar əmələ gətirir.



Şəkil 8. $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ (a), $\text{Sb}_4\text{Te}_4\text{SSe} - \text{Bi}_4\text{Te}_4\text{SSe}$ (b), $\text{SbBiTe}_2\text{Se} - \text{SbBiTe}_2\text{S}$ (c) və $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (d) sistemlərinin faza diaqramı [9]

Şəkil 8 b, c və d-dən görüldüyü kimi, hər üç sistem üzrə onu təşkil edən ilkin fazalardan biri və ya hər ikisi temperatur intervalında əridiyindən sistemlərin faza diaqramları qeyri-kvazibinardır. Hər üç sistemdə γ faza ərintidən $L \leftrightarrow \gamma$ sxemi üzrə kristallaşır. Solidusdan aşağıda sistemlər stabil olub fasiləsiz bərk məhlul sırasının yaranması ilə səciyyəlidir. Alınan nəticələr müvafiq tərkibli monokristalların yetişdirilməsi üçün istifadə oluna bilər.

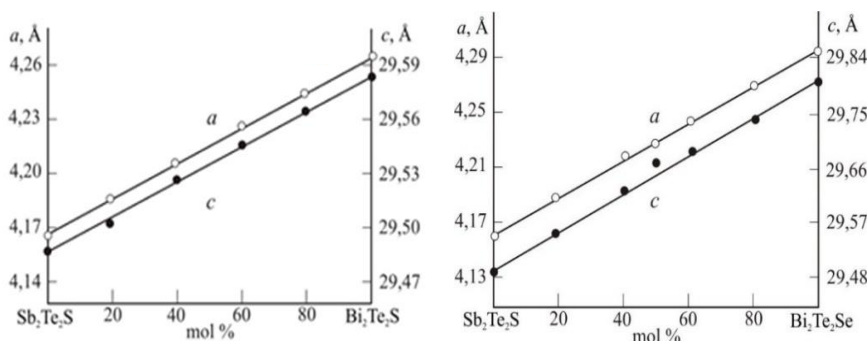
Cədvəl 2-də $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S} - \text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ sisteminin nümunələri üçün ter-

miki effektlər və kristal qəfəs parametrləri verilmişdir. $Sb_2Te_2S-Bi_2Te_2S$ (cədvəl 1) və $Sb_2Te_2S-Bi_2Te_2Se$ (cədvəl 2) sistemləri üzrə qəfəs sabitlərinin tərkibdən asılılıq qrafikləri şəkil 9-da göstərilmişdir. Qəfəs sabitlərinin tərkibdən asılılığı xətti olub Veqard qaydasına tabedir və fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəldiyini sübut edir.

Cədvəl 2

$Sb_2Te_2S-Bi_2Te_2Se$ kəsiyinin DTA nəticələri və kristal qəfəs parametrləri

Tərkib, mol %	Termiki effektlər, °C	Kristal qəfəs parametrləri, Å
Sb_2Te_2S	485-580	$a=4,1675(2)$, $c=29,483(1)$
20	542-582	$a=4,1946(2)$, $c=29,544(3)$
40	580-623	$a=4,2181(3)$, $c=29,618(3)$
50	592-610	$a=4,2298(1)$, $c=29,688(2)$
60	594-619	$a=4,2414(2)$, $c=29,692(3)$
80	605-629	$a=4,2717(1)$, $c=29,735(3)$
Bi_2Te_2Se	612-638	$a=4,2926(3)$, $c=29,792(2)$

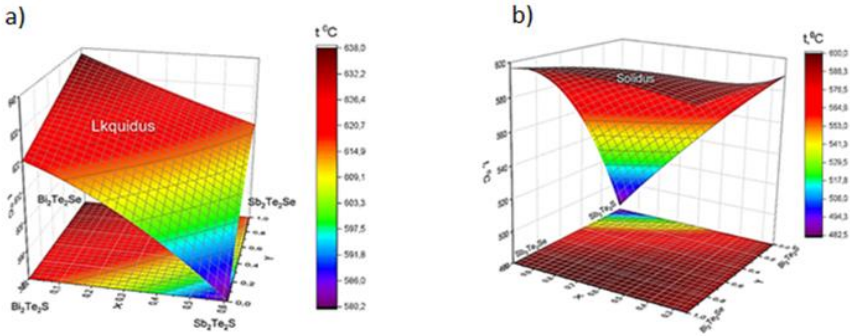


Şəkil 9. $Sb_2Te_2S-Bi_2Te_2S$ (a) və $Sb_2Te_2S-Bi_2Te_2Se$ (b) sistemlərində kristal qəfəs sabitlərinin tərkibdən asılılığı [14]

$Sb_2Te_2S-Bi_2Te_2S-Bi_2Te_2Se-Sb_2Te_2Se$ sisteminin likvidus və solidus səthlərinin 3D modelləşdirilməsi [9].

Bu bölmədə $Sb_2Te_2S-Bi_2Te_2S-Bi_2Te_2Se-Sb_2Te_2Se$ sisteminin müxtəlif tənzimləmələrdən istifadə etməklə modelləşdirilmiş və 3D təsviri qurulmuşdur. Modelləşdirmə OriginLab kompüter proqramının 3D analitik variantından istifadə edilməklə həyata keçirilmişdir. Bu proses üçün sözü gedən sistemin sərhəd kəsiklərinin faza diaqramlarından

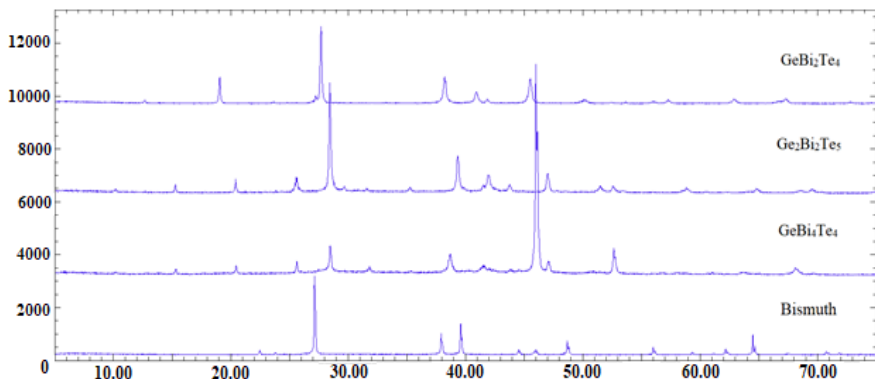
alınmış məlumatlar və eləcə də daxili kəsiklərin müxtəlif yerlərindən götürülmüş məhdud sayda DTA nəticələrindən istifadə etməklə analitik ifadələr alınmışdır. Alınmış məlumatlar $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ sisteminin likvidus və solidus səthlərinin 3D modelləşdirilməsinə imkan verir (şəkil 10).



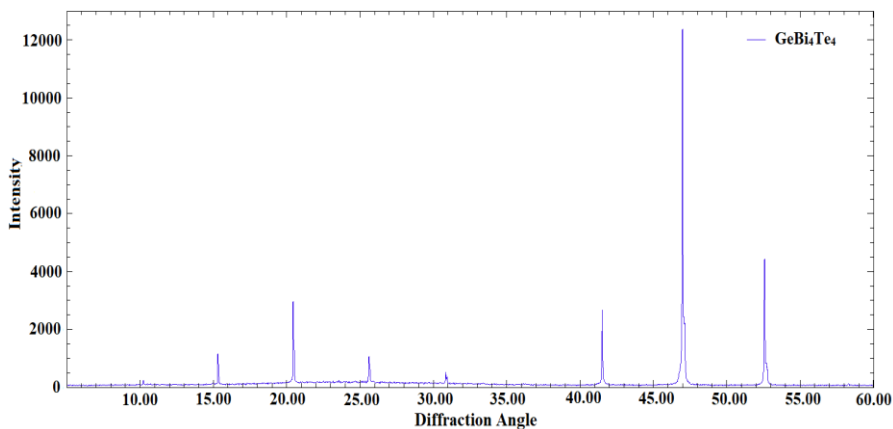
Şəkil 10. $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ sisteminin likvidus (a) və solidus (b) səthlərinin 3D görünüşü [9]

GeBi_4Te_4 və GeBi_3Te_4 birləşmələrinin sintezi, termiki davamlılığı və kristal quruluşu [1, 2, 4, 7, 8].

GeBi_4Te_4 birləşməsinin sintez olunmuş nümunəsinin toz difraksiya quruluşu şəkil 11-də elementar bismutun, GeBi_2Te_4 və $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ birləşmələrinin difraksiya mənzərələri ilə müqayisəli şəkildə təqdim olunur. Yeni fazanın toz difraksiya mənzərəsi TOPAS V3.0 proqramından istifadə etməklə analiz olunmuş və indeksləşdirilmişdir. Bu difraksiya mənzərəsinin yeni 9P tipli tetradimitəbənzər laylı quruluşlu GeBi_4Te_4 ($P3m1$; $a=4,4071(6)\text{Å}$, $c=17,384(2)\text{Å}$) tərkibli üçlü birləşməyə aid olduğu müəyyənləşdirilmişdir. Əlavə olaraq qeyd etmək lazımdır ki, 9P- GeBi_4Te_4 və 9P- $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ ($a=4,29\text{ Å}$, $c=17,35\text{ Å}$) birləşmələrin tərkibləri və homoloji sıraları fərqli olsa da onların hər ikisinin kristal quruluşu doqquz laydan ibarət olan paketlərdən təşkil olunub. Bu səbəbdən onların kristal quruluşunda c parametri bir-birinə çox yaxındır. Bu isə özünü xüsusilə aşağı bucaqlarda difraksiya xətlərinin bir-biri ilə üst-üstə düşməsində büruzə verir.



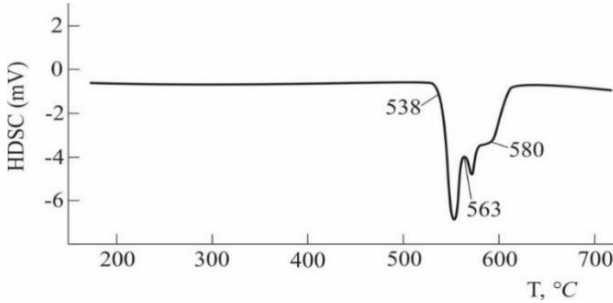
Şəkil 11. GeBi_4Te_4 , GeBi_2Te_4 , $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ birləşmələrinin və elementar bismutun toz difraktoqramlarının müqayisəsi [2]



Şəkil 12. Bragg-Stokbager üsulu ilə yetişdirilmiş GeBi_4Te_4 monokristalının səthinin difraktoqramı [2]

GeBi_4Te_4 birləşməsinin monokristalını Bragg-Stokbager üsulu ilə yetişdirilmişdir. Yetişdirilmiş kristalın səhindən alınmış nümunənin difraktoqramı şəkil 12-də verilir.

Sintez olunmuş birləşmənin ərimə temperaturu və xarakterini müəyyən etmək üçün yetişdirilmiş monokristal nümunəsinin müxtəlif yerlərindən səthlər alınaraq ovuntu halına salınmışdır. Alınan ovuntunun DTA cihazında qızma termogramı çəkilmişdir (şəkil 13).

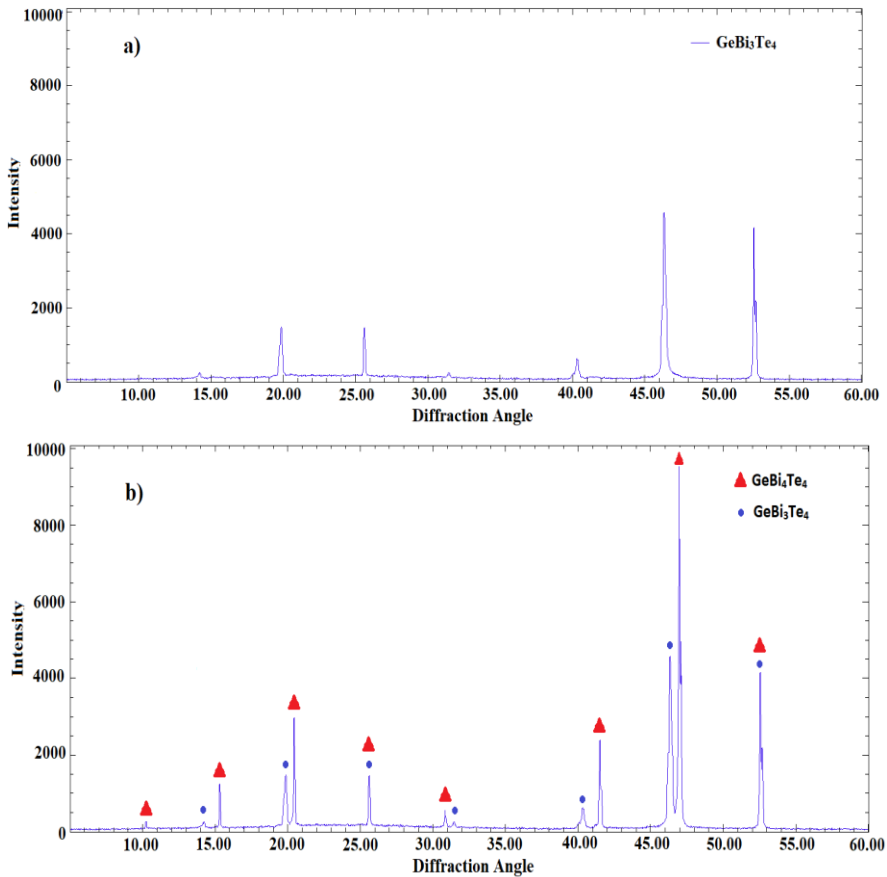


Şəkil 13. GeBi₄Te₄ birləşməsinin qızma termoqramı [2]

Şəkildən göründüyü kimi, 538°C temperaturda ilk endotermik effekt müşahidə olunur. O, GeBi₄Te₄ birləşməsinin peritektik parçalanmasına aid edilir. 563 °C-də yaranan endotermik effekt isə, ehtimal ki, mBi_{2-n}GeBi₂Te₄ homoloji sırasında germaniumla daha zəngin olan və monokristalın səthinin RFA analizində aşkar edilməyən digər bir qonşu fazanın parçalanmasına aiddir.

İşdə həmçinin, yuxarıda qeyd edilən homoloji sıranın germaniumla daha zəngin olan nümayəndəsi olan GeBi₃Te₄ tərkibli birləşmənin həm polikristal, həm də monokristalının RFA analizi aparılmışdır [8]. Polikristallik nümunənin toz difraktoqramı GeBi₃Te₄ birləşməsi kimi indekslənmiş, qəfəs parametrləri və fəza qrupu müəyyən edilmişdir: $a = 4,3625 (5) \text{ \AA}$, $c = 31,381 (2) \text{ \AA}$, F.qr. $R3m1$.

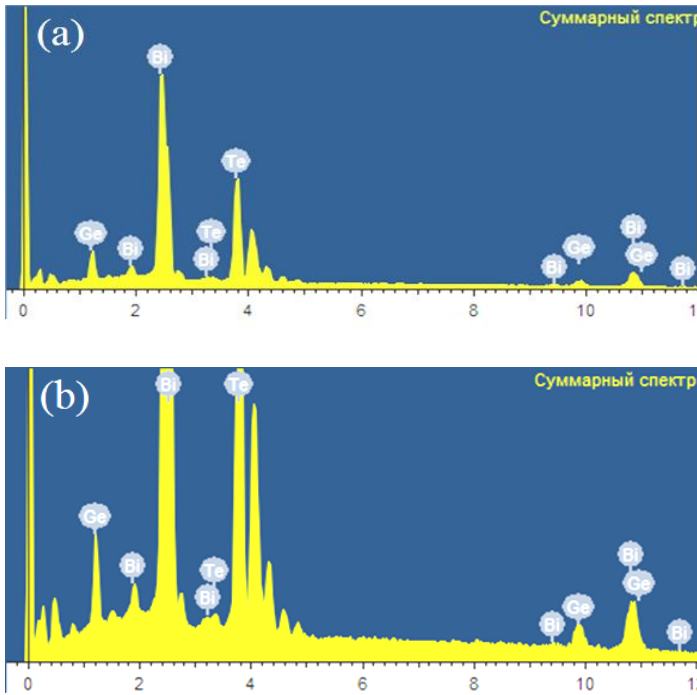
GeBi₃Te₄ birləşməsinin Bricmen-Stokbarger üsulu ilə yetişdirilmiş monokristalının RFA və DTA analizləri həyata keçirilmişdir. Seçilmiş monokristal nümunələrinin sətlərindən aparılan təhlillər göstərir ki, kristal nümunəsinin tərkibində bir neçə faza mövcuddur (şəkil 14 a, b). RFA nəticələrinə əsasən, ilkin kristallaşma mərhələsində, yəni monokristalın aşağı uc hissəsindən alınan səthlərdə germaniumla daha zəngin olan birləşmə - GeBi₃Te₄ aşkar edilmişdir (şəkil 14 a). Monokristalın nisbətən yuxarı hissələrindən alınan səthlərdə isə iki fazanın-GeBi₃Te₄ və GeBi₄Te₄ birləşmələrinin qarışığı aşkarlanmışdır (şəkil 14 b). Üst hissələrində, yəni ən gec kristallaşan hissədə təmiz GeBi₄Te₄ fazası alınır. Həmin monokristal üzərində aparılan tədqiqatlar nəticəsində başqa üçlü qarışıq laylı birləşmələr aşkar edilməmişdir.



**Şəkil 14. Monokristalın səthindən alınmış nümunələrin RFA nəticələri
 a) GeBi_3Te_4 b) GeBi_3Te_4 + GeBi_4Te_4 [8]**

GeBi_3Te_4 və GeBi_4Te_4 birləşmələrin EDS spektrləri və elementar mikroanaliz nəticələri şəkil 15 və cədvəl 13-də təqdim olunur.

EDS spektrlərinin müqayisəsi göstərir ki, GeBi_3Te_4 ($2 \text{GeBi}_2\text{Te}_4 - \text{Bi}_2$) birləşməsi germanium, bismut və tellur elementləri ilə daha zəngin olduğundan bu elementlərin difraksiya piklərinin intensivliyi daha yüksəkdir.



Şəkil 15. GeBi_4Te_4 (a) və GeBi_3Te_4 (b) birləşmələrinin EDS spektrləri

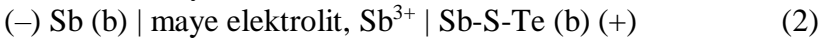
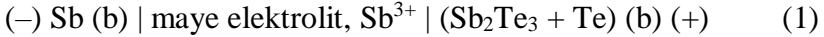
Cədvəl 3
 GeBi_4Te_4 və GeBi_3Te_4 birləşmələrinin elementar mikroanaliz nəticələri

	Element	Kütlə %	Atom %	Xəta %
GeBi_4Te_4	Germanium - K	6.51	10.21	3.11
	Bismut - M	56.31	46.17	1.41
	Tellur - L	37.18	43.62	1.83
	Cəm	100	100	
GeBi_3Te_4	Germanium - K	6.38	14.74	3.42
	Bismut - M	49.71	36.13	1.84
	Tellur - L	44.35	49.13	1.47
	Cəm	100	100	

Dördüncü fəslin əvvəlində EHQ metodunun əsasları, termodinamik tədqiqatlarda istifadə olunan bir sıra modifikasiyaları və eyni zamanda EHQ metodunun heterogen sistemlərə praktiki tətbiqinin xüsusiyyətləri barədə məlumatlar verilmişdir. Həmçinin EHQ meto-

du ilə təcrübi işlərin təşkili, nəticələrin işlənmə metodikaları və yerinə yetirilməsi haqqında məlumatlar verilir. Sonrakı bölmələrdə isə Sb-Te-S sistemində əmələ gələn ikili və üçlü fazaların, eləcə də onlar əsasında bərk məhlulların termodinamik xassələrinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Sb-Te və Sb-Te-S sistemlərinin termodinamik tədqiqi üçün



tipli elektrokimyəvi dövrlər hazırlanaraq ~300-450 K temperatur aralığında onların EHQ qiymətləri ölçülmüşdür [3,16].

Hər iki qatılıq dövrəsində elektrolit olaraq qliserin məhlulu, sol elektrod olaraq sistemin aktiv elementi olan stibium istifadə olunmuşdur. Sağ elektrod olaraq (1) qatılıq dövrəsində Sb-Te sisteminin 65 at.% Te və 75 at.% Te tərkibli ərintiləri, (2) qatılıq elementində isə Sb-Te-S sisteminin bərk faza diaqramının Sb_2S_3 - Sb_2Te_3 -Te-S qatılıq sahəsindən götürülmüş tarazlıq nümunələri istifadə edilmişdir.

Ölçmələr zamanı müəyyən edilmişdir ki, EHQ qiymətləri temperaturdan aslı olaraq xətti dəyişir. Nəticələr həmçinin göstərir ki, EHQ qiymətləri heterogen sahələrin daxilində sabit olub, bu sahələrin sərhədlərində sıçrayışla dəyişir.

Sb_2Te_3 birləşməsinin termodinamik tədqiqi üçün $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$ iki-fazalı sahəsindən götürülmüş iki nümunə istifadə edilmişdir. EHQ-nin temperatur aslılığının xətti olması nəticələrin kompüter proqramında ən kiçik kvadratlar üsulu ilə işlənməsinə imkan yaradır. Nəticədə aşağıdakı tipli xətti tənliklər alınmışdır:

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

burada a və b – xətti tənliyin əmsalları, n – E və T qiymətləri cütlərinin sayı; \bar{T} – orta temperaturdur.

(3) xətti tənliyinə əsasən:

$$E, \text{ mV} = 102.03 + 0.0139 \pm 2 \left[\frac{0.37}{30} + 1.3 \cdot 10^{-5} (T - 351.39)^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

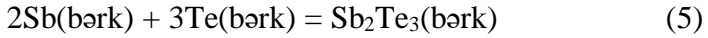
ifadəsi əldə edilmişdir. Alınan (4) tənliyindən və müvafiq termodinamik ifadələrdən istifadə etməklə stibiumun 300K-də nisbi parsial molyar funksiyaları hesablanmışdır:

$$\Delta \bar{G}_{Sb} = - 30.73 \pm 0.09 \text{ kC / mol}$$

$$\Delta \bar{H}_{Sb} = - 29.53 \pm 0.49 \text{ kC / mol}$$

$$\Delta \bar{S}_{Sb} = 4.02 \pm 1.38 \text{ C / (K} \cdot \text{mol)}.$$

Sb-Te sisteminin faza diaqramına əsasən, bu kəmiyyətlər aşağıdakı virtual hücrə reaksiyasının termodinamik funksiyalarıdır.



(5) reaksiya tənliyinə uyğun olaraq Sb_2Te_3 birləşməsinin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyası hesablanmışdır [3]:

$$\Delta_f G_{\text{Sb}_2\text{Te}_3}^\circ = - 61.46 \pm 0.18 \text{ kC / mol}$$

$$\Delta_f H_{\text{Sb}_2\text{Te}_3}^\circ = - 59.06 \pm 0.98 \text{ kC / mol}$$

$$\Delta_f S_{\text{Sb}_2\text{Te}_3}^\circ = 8.04 \pm 2.76 \text{ C / mol} \cdot \text{K}$$

Alınmış nəticələrin elmi ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisəli analizi göstərir ki, Sb_2Te_3 birləşməsinin standart inteqral termodinamik funksiyaları üçün verilənlər bazasında və istinad kitablarında məlum olan qiymətlər bizim əldə etdiyimiz nəticələrdən az fərqlənir. $\Delta_f G^\circ$ funksiyası üçün bu fərq təxminən 5-7%, $\Delta_f H^\circ$ üçün ~ 4%, S° üçün isə yalnız ~ 1-2% təşkil edir.

Sb-Te-S sistemində aralıq fazaların termodinamik tədqiqi üçün isə Sb_2S_3 - Sb_2Te_3 - Te - S [16] qatılıq sahəsində müxtəlif faza sahələri üçün ən kiçik kvadratlar üsulunu tətbiq etməklə alınmış yekun xətti tənliliklər cədvəl 4-də verilmişdir.

Bu xətti tənliliklərdən və müvafiq termodinamik ifadələrdən istifadə etməklə Sb_2S_3 - Sb_2Te_3 - Te - S qatılıq sahəsində stibiumun parsial molyar termodinamik funksiyaları hesablanmışdır (cədvəl 5).

Cədvəl 4

Sb_2S_3 - Sb_2Te_3 - Te - S sisteminin bəzi faza sahələrində (2) tipli qatılıq elementinin EHQ-nin temperaturdan asılılıq tənlilikləri [16]

Faza sahəsi	$E = a \pm bT \pm 2S_E(T)$
$\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S} + \text{Te}$	$267.07 - 0.0505T \pm 2 \left[\frac{0.93}{30} + 5.4 \cdot 10^{-5} (T - 340.2)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$	$180.96 - 0.0312T \pm 2 \left[\frac{1.68}{30} + 3.8 \cdot 10^{-5} (T - 367.5)^2 \right]^{1/2}$
$\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S} + \beta(\text{Sb}_2\text{Te}_{2.4}\text{S}_{0.6}) + \text{Te}$	$112.0 + 0.056T \pm 2 \left[\frac{2.07}{30} + 2.1 \cdot 10^{-5} (T - 367.5)^2 \right]^{1/2}$
$\beta(\text{Sb}_2\text{Te}_{2.7}\text{S}_{0.3}) + \text{Te}$	$106.3 + 0.033T \pm 2 \left[\frac{2.09}{30} + 4.8 \cdot 10^{-5} (T - 367.5)^2 \right]^{1/2}$

Cədvəl 5

Sb₂S₃-Sb₂Te₃-Te-S sisteminin ərintilərində stibiumun parsial molyar funksiyaları (298 K) [16]

Faza sahəsi	$-\Delta\overline{G}_{Sb}$	$-\Delta\overline{H}_{Sb}$	$-\Delta\overline{S}_{Sb}$
	$kC\cdot mol^{-1}$		$C\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
Sb ₂ S ₃ +S+Te	71.50 ± 0.09	75.86 ± 0.72	-14.62±2.13
Sb ₂ S ₃ +Sb ₂ Te ₂ S+Te	49.69 ± 0.15	52.38 ± 0.66	-9.04±1.80
Sb ₂ Te ₂ S+β(Sb ₂ Te _{2.4} S _{0.6})+Te	37.25 ± 0.15	32.42 ± 0.75	16.21±2.02
β (Sb ₂ Te _{2.7} S _{0.3})+Te	33.62 ± 0.15	30.77 ± 0.75	9.56±2.02

Sb₂S₃ birləşməsi Sb-S binar sisteminə yeganə birləşmədir. Buna görə də Sb₂S₃+S+Te faza sahəsində stibiumun parsial molyar funksiyaları

$$Sb \text{ (bərk)} + 1.5 S \text{ (bərk)} = 0.5 Sb_2S_3 \text{ (bərk)} \quad (6)$$

potensialəmələgətirici reaksiyasına uyğundur. Bu reaksiya elementar komponentlərindən Sb₂S₃ birləşməsinin əmələ gəlməsi reaksiyasına bənzəyir. Buna görə də, stibiumun müvafiq parsial molyar funksiyaları 1 q/at Sb üçün Sb₂S₃-in əmələ gəlmə termodinamik funksiyalarıdır.

Sb₂S₃ birləşməsinin standart inteqral əmələ gəlmə termodinamik funksiyaları ($Z \equiv G, H$) və standart entropiyası aşağıdakı tənliklərdən istifadə etməklə hesablanmışdır:

$$\Delta_f Z^0(Sb_2S_3) = 2\Delta\overline{Z}_{Sb} \quad (7)$$

$$S^0(Sb_2S_3) = 2\Delta\overline{S}_{Sb} + 2 S^0(Sb) + 3 S^0(S) \quad (8)$$

Sb₂S₃+Sb₂Te₂S+Te və Sb₂Te₂S+β(Sb₂Te_{2.4}S_{0.6})+Te üçfazlı sahələrində mövcud olan fazaların tərkiblərinin sabitliyini nəzərə alaraq, potensialəmələgətirici reaksiyalar üsulu ilə Sb₂Te₂S birləşməsi və β-bərk məhlulların sərhəd tərkibi (Sb₂Te_{2.4}S_{0.6}) üçün standart inteqral termodinamik funksiyalar hesablanmışdır. Üçfazlı sahələrdə stibiumu parsial molyar funksiyaları aşağıdakı potensialəmələgətirici reaksiyaların termodinamik funksiyalarıdır:

$$Sb + 0.25 Sb_2S_3 + 1.5 Te = 0.75 Sb_2Te_2S \quad (9)$$

$$Sb + 0.75 Sb_2Te_2S + 1.5 Te = 1.25 Sb_2Te_{2.4}S_{0.6} \quad (10)$$

Bu reaksiyalara əsasən, üçlü fazaların standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları aşağıdakı tənliklərdən

$$\Delta_f Z^0(Sb_2Te_2S) = 1\frac{1}{3}\overline{\Delta Z}_{Sb} + \frac{1}{3}\Delta_f Z^0(Sb_2S_3) \quad (11)$$

$$\Delta_f Z^0(Sb_2Te_{2,4}S_{0,6}) = 0.8\overline{\Delta Z}_{Sb} + 0.6\Delta_f Z^0(Sb_2Te_2S) \quad (12)$$

onların standart entropiyaları isə (13) və (14) ifadələrindən istifadə etməklə hesablanmışdır:

$$S^0(Sb_2Te_2S) = 1\frac{1}{3}\overline{\Delta S}_{Sb} + 1\frac{1}{3}S^0(Sb) + 2S^0(Te) + \frac{1}{3}S^0(Sb_2S_3) \quad (13)$$

$$S^0(Sb_2Te_{2,4}S_{0,6}) = 0.8\overline{\Delta S}_{Sb} + 0.8S^0(Sb) + 1.2S^0(Te) + 0.6S^0(Sb_2Te_2S) \quad (14)$$

$Sb_2Te_{2,7}S_{0,3}$ tərkibli β -bərk məhlulların standart əmələgəlmə termodinamik funksiyalarının hesablanması Sb_2Te_3 - Sb_2S_3 kəsiyi boyunca Gibbs-Dühem tənliyinin məlum üsulla qrafik inteqrallanması ilə aparılmışdır. Əldə edilmiş nəticələr cədvəl 6-da təqdim olunur.

Cədvəl 6

Sb–S–Te sistemində fazaların standart inteqral termodinamik funksiyaları

Faza sahəsi	$-\Delta_f G^0$	$-\Delta_f H^0$	$\Delta_f S^0$	S^0
	$kC \cdot mol^{-1}$		$C \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	
Sb_2S_3	143.0±0.2	151.7±1.5	-29.2±4.3	157.7±5.9
Sb_2Te_2S	113.9±0.3	120.4±1.4	-21.9±3.7	200.2±5.5
$\beta(Sb_2Te_{2,4}S_{0,6})$	98.1±0.4	98.2±1.1	-0.3±3.8	228.9±5.7
$\beta(Sb_2Te_{2,7}S_{0,3})$	82.7±0.4	79.9±1.3	9.4±4.0	243.8±6.1

Sb_2S_3 üçün aldığımız nəticələr ədəbiyyatda tövsiyə edilən rəqəmlərdən çox az fərqlənir. Tetradimit (Sb_2Te_2S) və onun əsasında $Sb_2Te_{2,4}S_{0,6}$ və $Sb_2Te_{2,7}S_{0,3}$ tərkibli bərk məhlulların termodinamik funksiyaları isə bizim tərəfimizdən ilk dəfə olaraq təyin edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR

1. DTA, RFA və SEM-EDS üsulları ilə $GeBi_2Te_4$ - Bi_2 , Sb_2Te_3 - Sb_2S_3 sistemləri, eləcə də Bi-Sb-Te-Se-S beşkomponentli sisteminin Sb_2Te_2S - Sb_2Te_2Se - Bi_2Te_2Se - Bi_2Te_2S qatılıq müstəvisi kompleks tədqiq edilmiş, onlarda komponentlərin fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyənləşdirilərək faza diaqramları qurulmuşdur.
2. Ge-Bi-Te sistemində mövcud olan yeddi laylı $GeBi_2Te_4$ və iki laylı Bi_2 paketlərinin növbələnməsi ilə yaranan yeni qarışıq laylı tetradimitəbənzər quruluşlu $GeBi_3Te_4$ və $GeBi_4Te_4$ birləşmələri aşkar edilmiş, fərdi şəkildə sintez olunmuş və müxtəlif fiziki-kimyəvi

analiz üsulları ilə identifikasiya edilmişdir. RFA üsulu ilə müəyyən olunmuşdur ki, aşkar edilmiş həmin üçlü birləşmələrin kristal quruluşu yeddilaylı Te-Bi-Te-Ge-Te-Bi-Te (GeBi_2Te_4) və ikilaylı Bi-Bi paketlərinin -7-7-2-7-7-2- və -7-2-7-2-7- şəklində *c* oxu boyunca təkrarlamasından ibarətdir. Alınan birləşmələrin kristal qəfəs paramaterləri toz rentgenoqramları əsasında Rietveld metodu ilə təyin edilmişdir [1,2,4,7,8].

3. $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ kvazibinar sisteminin faza diaqramı yenidən tədqiq olunaraq, onun ədəbiyyatda mövcud olan evtektik tipli hal diaqramından fərqli yeni variantı qurulmuşdur. Təqdim olunan faza diaqramında əvvəlki tədqiqatların nəticələrindən fərqli olaraq, inkonqruent əriyən və çox kiçik ilkin kristallaşma sahəsinə malik olan, tetradimitəbənzər laylı quruluşlu $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ birləşməsinin mövcud olduğu müəyyən olunmuşdur [11,15].
4. Beşkomponentli Bi-Sb-Te-Se-S beşkomponentli sisteminin $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ qatılıq kvadratının yan tərəfləri və $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}-\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, $\text{Sb}_4\text{Te}_4\text{SSe}-\text{Bi}_4\text{Te}_4\text{SSe}$, $\text{SbBiTe}_2\text{Se}-\text{SbBiTe}_2\text{S}$ və $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ politermik kəşikləri üzrə faza tarazlıqları mənzərələri müəyyən edilmiş, onlarda kation ($\text{Bi} \leftrightarrow \text{Sb}$) və anion ($\text{S} \leftrightarrow \text{Se}$) əvəzləməli fasiləsiz bərk məhlulların əmələ gəldiyi müəyyən olunmuşdur. $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ sisteminin likvidus və solidus səthlərinin proyeksiyaları qurulmuş və onların analitik 3D modelləşdirilməsi həyata keçirilmişdir [5, 6, 9, 10, 12, 13, 14].
5. 300-450 K temperatur intervalında stibium elektroduna nəzərən elektrokimyəvi dövrlərin EHQ-nin ölçülməsi üsulu ilə Sb_2Te_3 birləşməsinin standart əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi, entalpiyası və entropiyası, həmçinin standart entropiyası hesablanmışdır [3].
6. RFA üsulundan və stibium elektroduna nəzərən qatılıq elementlərinin e.h.q. ölçmələrindən istifadə etməklə Sb-Te-S üçlü sisteminin $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Te}-\text{S}$ qatılıq sahəsində 300 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı qurulmuşdur. EHQ ölçmələri əsasında Sb_2S_3 və $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ birləşmələrinin, eləcə də $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$ əsasında $\text{Sb}_2\text{Te}_{2,4}\text{S}_{0,6}$ və $\text{Sb}_2\text{Te}_{2,7}\text{S}_{0,3}$ bərk məhlulların standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları təyin edilmişdir [16].

**DİSSERTASIYA İŞİNİN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ AŞAĞIDAKI
ELMİ ƏSƏRLƏRDƏ DƏRC OLUNMUŞDUR:**

1. Aliyev, F.R., Orujlu, E.N., Amiraslanov, I.R., Babanly, D.M. A New 9P–Type Layered van der WAALS phase – GeBi_4Te_4 in the Ge-Bi-Te system // International Conference on Actual Problems of Chemical Engineering, Dedicate To The 100th Anniversary Of The Azerbaijan State Of Oil And Industry Universit, - Baku: - 2020. – p. 112-113.
2. Aliyev, F.R. Synthesis and Study of a Novel 9P-type Mixed Layered Tetradymite-Like GeBi_4Te_4 Compound in the Ge-Te-Bi System // Physics and Chemistry of Solid State, - Ivano-Frankivsk: – 2021. 22(3), - p. 401-406.
3. Aliyev, F.R. Thermodynamic properties of the Sb_2Te_3 compound / F.R.Aliyev, E.N.Orujlu, D.M.Babanly // Azerbaijan Chemical Journal, - Baku: - 2021. (4), - p. 53-59.
4. Aliyev, F.R., Babanly, D.M. Synthesis and Characterization of New Mixed Layered Compounds in the $n\text{Bi}_2 - m\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ Homologous Series // 2nd International Science and Engineering Conference, - Baku: - 2021. – p. 252-255.
5. Алиев, Ф.Р., Имамалиева, С.З., Бабанлы, Д.М. Высокоэнтروпийные сплавы в системе Sb-Bi-S-Se-Te // "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах", Воронеж – 2021. – с. 166-167.
6. Алиев, Ф.Р., Имамалиева, С.З., Салимов, З.Э., Бабанлы, Д.М. Высокоэнтропийные сплавы со структурой тетрадимита // XI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", Иваново, - 2021. – с. 227-228.
7. Aliyev, F.R., Babanly, D.M. Synthesis and characterization of new mixed layered compounds GeBi_3Te_4 and GeBi_4Te_4 // XVII International Freik Conference on physics and technology of thin films and nanosystems, - Ivano-Frankivsk: - 2021. – p. 77.
8. Aliyev, F.R. Synthesis and study of a new mixed-layered compound GeBi_3Te_4 belonging to the $n\text{Bi}_2 - m\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ homologous series / F.R.Aliyev, E.N.Orujlu, D.M.Babanly // Bulletin of the University of Karaganda – Chemistry, - Karaganda: - 2022. 105(1), - p. 92-98.

9. Aliyev, F.R. Layered High-Entropy Alloys Based on Antimony and Bismuth Chalcogenides / F.R.Aliyev, D.M.Babanly, I.R.Amiraslanov [et al.] // Nova Science Publishers Properties and Uses of Antimony, - New-York: - 2021. – p. 73-95.
10. Aliyev, F.R. The $\text{SbBiTe}_2\text{Se-SbBiTe}_2\text{S}$ phase diagram of the Sb-Bi-S-Se-Te system // Azerbaijan Journal of Chemical News, - Baku: 2022. 4(1), - p. 6-12.
11. Aliyev, F.R., Babanly D.M. Phase Relations in The $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ // System. 6th Internatianol Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, - Baku: – 2022. – p. 71.
12. Aliyev, F.R., Ahmadov, E.J., Babanly, D.M., Bayramova, A.Q. Phase Relations in the $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S-Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ system. // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 100 illiyinə həsr olunmuş “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” mövzusunda beynəlxalq elmi konfrans, - Gəncə: - 2023. – s.20-21.
13. Aliyev, F., Jafarov, Y., Babanly, M. Phase Equilibria İn The $\text{Bi}_2\text{-Te}_2\text{S – Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ System // Ümummilli Lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 100-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistrant və gənc tədqiqatçıların «Kimya və Kimya Texnologiyası» II Respublika Elmi Konfransının, - Bakı: – 2023. - p 184-185.
14. Aliyev, F.R. Phase Relations in the $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S-Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ System and Characterization of $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_2\text{S}$ Solid Solutions / F.R.Aliyev, E.N.Orujlu, D.M.Babanly [et al.] // Chemical Problems, - Baku: – 2023. 2 (21) - p. 132-139.
15. Aliyev, F.R. An Update Phase Diagram of The $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ System / F.R., Aliyev, E.N., Orujlu, G.B., Dashdiyeva [et al.] // New Materials, Compounds and Applications, - Baku: – 2023. 2(7), - p.76-83.
16. Aliyev, F.R. Solid – phase equilibria and thermodynamic properties of the Sb-Te-S system / F.R.Aliyev, E.N.Orujlu, L.F.Mashadiyeva [et al.] // Physics and Chemistry of Solid State, - Ivano-Frankivsk: – 2024. 25(1), - p. 26-34.

Dissertasiyanın müdafiəsi 16 Yanvar 2025-ci il tarixində saat 10⁰⁰ Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda fəaliyyət göstərən ED1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ 1143, Azərbaycan Respublikası, Bakı ş., H.Cavid prospekti, 113.
E-mail: kqki@kqki.science.az

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

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

Avtoreferat 13 Dekabr 2024-cü il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 05.12.2024

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 37 206

Tiraj: 100 nüsxə