

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazma hüququnda

**Cu₂X-Ag₂X-GeX₂ (X-S, Se) SİSTEMLƏRİNDƏ FAZA
TARAZLIQLARI VƏ ARALIQ FAZALARIN BƏZİ
FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ**

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Vüsalə Akif qızı Abbasova**

fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2021

Dissertasiya işi AMEA- nın Gəncə bölməsinin Ekologiya və Təbii Ehtiyatlar İnstitutunun "Fiziki – kimyəvi analiz" laboratoriyasında və Gəncə Dövlət Universitetinin "Kimya" kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

AMEA müxbir üzvü, professor
Məhəmməd Baba oğlu Babanlı

Elmi məsləhətçi:

kimya elmləri doktoru, professor
Yusif Əmiralı oğlu Yusibov

Rəsmi opponentlər

kimya elmləri doktoru, professor
İmir İlyas oğlu Əliyev

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Məhmud Rüstəm oğlu Allazov

kimya üzrə fəlsəfə doktoru

Səba Hüseynxan qızı Məmmədova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və qeyri-üzvi kimya institutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED1.15 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya Şurasının sədri, k.e.d., akademik

Dülgün Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya Şurasının elmi katibi, k.ə.f.d., dosent

Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri, k.e.d., professor

Akif Şıxan oğlu Əliyev

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Müasir elmi-texniki tərəqqi müxtəlif təyinatlı yeni qeyri-üzvi funksional materialların – termoelektrik, fotovoltaiq, optik xassələrə, ifrat keçiriciliyə, superion keçiriciliyinə malik maddələrin, topooloji izolyatorların və s. alınması və tətbiqi ilə sıx bağlıdır. Belə materialların axtarışı və alınmasının elmi əsaslarının işlənməsi istiqamətində tədqiqatlar müfəviq çoxkomponentli sistemlərin kimyasının və materialşünaslığının inkişafına güclü təkan verir.

Müxtəlif sistemlərin faza tarazlıqlarına, termodinamik, kristal-kimyəvi və digər fiziki-kimyəvi xassələrinə aid məlumatlar yeni fazaların alınması üçün fiziki-kimyəvi əsasdır. Qeyd edilənlər mürəkkəb qeyri-üzvi sistemlərdə faza tarazlıqlarının və fazaların termodinamik xassələrinin öyrənilməsi istiqamətində fundamental tədqiqatların vacibliyini göstərir.

Mis və gümüşün p^2 -elementlərlə xalkogenidləri, xüsusən də $A^I_8B^{IV}X_6$ və $A^I_2B^{IV}X_3$ tipli üçlü birləşmələr müasir elektron texnikasının və digər yüksək texnologiyaların ən mühüm funksional materialları sırasına daxildir. Bu materialların bir çoxu maraqlı fotoelektrik, optik, termoelektrik xassələrinə malik olub, istifadə üçün perspektivli sayılırlar. Onların bəziləri isə qarışıq elektron-superion keçiriciliyinə malikdirlər və ionistorların, ionselektiv elektrodların, bərk yanacaq elementlərinin elektrod materiallarının və s. hazırlanmasında istifadə edilə bilirlər.

Müxtəlif növ ionlara görə keçiriciliyə malik bərk elektrolitlərin tətbiq imkanları daha yüksəkdir və yeni belə materialların alınmasına həsr olunan işlərin aktuallığı şübhəsizdir. Bu tip qarışıq keçiricilikli materialların yaradılması yollarından biri məlum superion keçiriciləri əsasında əvəz olunma bərk məhlullarının alınmasıdır. Bu baxımdan $Cu_2X-Ag_2X-GeX_2$ (X-S, Se) sistemləri böyük maraq kəsb edir. Bu kvaziüçlü sistemlərin sərhəd Cu_2X-GeX_2 və Ag_2X-GeX_2 sistemlərində $A^I_2B^{IV}X_3$, $A^I_8B^{IV}X_6$ tərkibli üçlü birləşmələr mövcuddur. Ona görə də $Cu_2X-Ag_2X-GeX_2$ sistemlərində izoformul birləşmələr arasında eyni zamanda mis və gümüş kationlarına görə ion keçiriciliyinə malik əvəz olunma bərk məhlulları əmələgəlməsi olan gözlənilir.

Müvafiq elmi ədəbiyyatın analizi göstərir ki, tərkibində mis (gümüş) və germanium yarımqrupu elementləri olan mürəkkəb sistemlərin hal diaqramları bəzi qatılıq müstəviləri, politermik və izotermik kəsiklər üzrə tədqiq olunmuş və onların bir çoxunda fotovoltaiq, termoelektrik, optik və s. xassələrə, həmçinin qarışıq ion-elektron keçiriciliyinə malik olan aralıq fazalar əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir. Lakin $Cu_2X-Ag_2X-GeX_2$ sistemləri bizim tədqiqatlaradək öyrənilməmişdi.

Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri: $Cu_2X-Ag_2X-GeX_2$ kvaziüçlü sistemlərinin faza tarazlıqlarına və termodinamik xassələrinə aid qarşılıqlı tənzimlənmiş nəticələr kompleksinin alınması, onlarda aşkar edilən yeni qeyri-stexiometrik fazaların fiziki-kimyəvi tədqiqi.

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

✓ $Cu_2X-Ag_2X-GeX_2$ sistemlərinin fiziki-kimyəvi tədqiqi, onların faza diaqramlarının müxtəlif politermik və izotermik kəsiklərinin, həmçinin likvidus səthlərinin proyeksiyalarının qurulması;

✓ həmin sistemlərdə aralıq fazaların ilkin kristallaşma və homogenlik sahələrinin, non- və monovariant tarazlıqların tiplərinin və koordinatlarının təyini;

✓ aşkar edilən yeni bərk məhlul nümunələrinin fərdi şəkildə alınması və kristalloqrafik parametrlərinin təyini;

✓ Cu^+ keçiricilikli bərk elektrolitli EQ üsulu ilə qeyd edilən sistemlərin bərkfaza tarazlıqları diaqramlarının dəqiqləşdirilməsi və bərk məhlulların termodinamik funksiyalarının hesablanması.

Tədqiqat metodları. Dissertasiyanın mövzusu üzrə tədqiqatlar fiziki-kimyəvi analizin ənənəvi metodları olan differensial termiki analiz (DTA), rentgenfaza analizi (RFA), elektrik hərəkər qüvvəsi (EHQ), mikroquruluş analizi (MQA), skanedicil elektron mikroskopiya (SEM) üsulları ilə və xəlitələrin mikrobərkliyinə ölçülməsi ilə aparılmışdır. DTA "NETZSCH 404 F1 Pegasus system" və "Termoskan-2" cihazlarında aparılmışdır. Ovuntu difraktoqramları Almaniyanın Bruker firmasının D8 ADVANCE və D2 Phaser cihazlarında çəkilmiş və müvafiq difraktometrlerin kompüter təminatı proqramları ilə analiz edilmişdir. Mikroquruluş analizi üçün Advanced Metallurgical Microscope 40X-1600X - EQ-MM500T-USB və BIOBASE

metalloqrafik mikroskoplarından istifadə edilmişdir. Nümunələrin mikrobərkliklərinin ölçülməsi IIIT-3 markalı cihazda aparılmışdır.

Müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar.

1. $\text{Cu}_2\text{S-Ag}_2\text{S-GeS}_2$ və $\text{Cu}_2\text{Se-Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$ sistemlərinin faza diaqramları, onların bir sıra poli- və izotermik kəsikləri, likvidus səthlərinin proyeksiyaları.

2. Tədqiq olunan sistemlərin faza diaqramlarında aşkar edilmiş non- və monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları.

3. İşdə aşkar edilmiş yeni dəyişən tərkibli xalkogenid fazaları, onların ilkin kristallaşma və homogenlik sahələri, kristalloqrafik parametrləri.

4. $\text{Cu}_2\text{S-Ag}_2\text{S-GeS}_2$ və $\text{Cu}_2\text{Se-Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$ sistemlərində EQ-nin temperaturdan asılılıq tənlilikləri, xəlitələrdə misin parsial molyar funksiyaları, aşkar edilən birləşmə və bərk məhlulların standart inteqral termodinamik funksiyaları.

Tədqiqatın elmi yeniliyi. Dissertasiya işində aşağıdakı yeni elmi nəticələr alınmışdır və müdafiyyə çıxarılır:

❖ $\text{Cu}_2\text{X-Ag}_2\text{X-GeX}_2$ sistemlərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu sistemlərin $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$ kəsikləri ilkin birləşmələrin birinin inkonqruent əriməsi səbəbindən qeyri-kvazibinardır, lakin subsolidusda stabildir. İlk iki kəsik üzrə birləşmələrin yüksəktemperaturlu kubik modifikasiyaları arasında fasiləsiz, aşağıtemperaturlu modifikasiyaları əsasında isə məhdud həllolma aşkar edilmişdir. $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$ kəsiyi üzrə isə hər iki ilkin birləşmə əsasında geniş həllolma sahəsi mövcuddur;

❖ $\text{Cu}_2\text{X-Ag}_2\text{X-GeX}_2$ sistemlərinin faza diaqramlarının bir sıra politermik və izotermik kəsikləri, həmçinin likvidus səthlərinin proyeksiyaları qurulmuş, onlarda fazaların mayedən ilkin kristallaşma sahələri, homogenlik sahələri, həmçinin non- və monovariant tarazlıqların tipləri, müvafiq tarazlıq nöqtələrinin koordinatları təyin edilmişdir;

❖ aşkar edilmiş yeni qeyri-stexiometrik fazaların müxtəlif tərkibli nümunələri sintez və identifikasiya olunmuş, onların kristal qəfəslərinin tipləri və qəfəs parametrləri təyin edilmişdir;

❖ superionkeçirici $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ bərk elektrolitli EQ üsulu ilə

$\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$, $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ və $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$ sistemlərində bərkfaza tarazlıqlarının tədqiqi nəticəsində onlarda bərk məhlul sahələrinin sərhədləri müəyyən olunmuş və bərk məhlullarda misin parsial termodinamik funksiyaları hesablanmışdır. $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$ kəsiyi üzrə isə həm də bərk məhlulların standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları təyin edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Dissertasiyanın mövzusu üzrə alınan nəticələrin nəzəri əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, $\text{Cu}_2\text{X-Ag}_2\text{X-GeX}_2$ sistemlərində faza tarazlıqlarına, aralıq fazaların termodinamik, kristalloqrafik və s. fiziki-kimyəvi xassələrinə aid yeni nəticələr mürəkkəb metal xalkogenidlərinin kimyasını və materialşünaslığını zənginləşdirir. Bu nəticələr müvafiq dəyişən tərkibli fazaların sintezinin və monokristallarının yetişdirilmə üsullarının işlənməsi üçün elmi əsasdır. Alınan yeni bərk məhlullar potensial ion-elektron keçiriciləridir və onların müxtəlif tərkibləri üçün müvafiq fiziki tədqiqatlar aparmaqla funksional xassələri optimallaşdırıla bilər.

Alınan nəticələrin praktiki əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, qurulmuş faza diaqramları, yeni dəyişən tərkibli fazaların kristalloqrafik, termodinamik və s. xassələri fundamental fiziki-kimyəvi parametrlər olub, müvafiq elektron-informasiya sistemlərinə və məlumat kitablarına salına bilər.

"Google Scholar Citations" informasiya sistemindən götürülən məlumatlara görə müəllifin dissertasiya mövzusu üzrə beynəlxalq elmi jurnallarda çap olunan 2 məqaləsinə 10 istinad edilmişdir.

Aprobasiya və tətbiq. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: International Conference Applied Mineralogy and Advanced materials, AMAM-2015 (Castellaneta Marina, 2015); XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, ICPTTFN-XV (Ivano-Frankivsk, 2015); 2nd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, (Skopje, 2016); XX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia, RCCT-2015 (Nizhni Novgorod, 2015); XV Всероссийская конференция "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение" (Нижний Новгород, 2015); Международная научная конференция "Полифункциональные химические

материалы и технологии" (Томск, 2015); Müasir kimya və biologiya-
nın aktual problemləri (Gəncə, 2016); Всероссийская
конференция "Химия твердого тела и функциональные материа-
лы" (Екатеринбург, 2016); 13-е Сoвещание с международным
участием "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела"
(Черноголовка, 2016); XI Международное Курнаковское Сoвещание по физико-химическому анализу (Воронеж, 2016); Ümum-
milli lider H. Əliyevin anadan olmasının 94-cü və 95-ci ildönümünə həsr olunmuş "Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri" (Gəncə, 2017, 2018); Всероссийская конференция "Химия твердого
тела и функциональные материалы" и XII всероссийский
симпозиум с международным участием "Термодинамика и
материаловедение" (Санкт-Петербург, 2018).

Çap olunmuş elmi əsərlər. Dissertasiyanın mövzusu üzrə 22 elmi əsər, o cümlədən 12 məqalə (2 məqalə beynəlxalq bazalarda indekslə-nən xarici elmi jurnallarda, 6 məqalə - resenziya olunan respublika jurnallarında, 3 məqalə - konfrans toplularında) çap olunmuşdur. Çap olunmuş əsərlər dissertasiyanın mahiyyətini tam əks etdirir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi AMEA-nın Gəncə bölməsinin Ekologiya və təbii ehtiyatlar institutunun "Fiziki kimyəvi analiz" laboratoriyasında və Gəncə Dövlət Universitetinin kimya kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiya işində məsələlərin qoyuluşu və yerinə yetirilməsi, təcrübi tədqiqatların aparılması, alınan nəticələrin işlənməsi əsasən müəllif tərəfindən həyata keçirilmişdir. Həmmüəllif olduğu elmi əsərlərdə müəllifin payı həlledici olmuşdur.

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya girişdən, dörd fəsildən, əsas nəticələrdən, 213 adda istifadə edilən elmi ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, 151 səhifə həcmə malikdir. Dissertasiyaya 52 şəkil və 23 cədvəl daxil edilmişdir.

Dissertasiyanın **girişində** seçilmiş mövzunun aktuallığı, işin məqsədi, alınan nəticələrin elmi yeniliyi, nəzəri və praktiki əhəmiyyəti göstərilmişdir. **Birinci fəsildə** dissertasiyanın tədqiqat obyektlərinin sərhəd binar və üçlü sistemlərində faza tarazlıqlarına və aralıq fazaların kristalkimyəvi, termiki, termodinamiki və s. xassələrinə aid ədəbiyyat məlumatları verilmişdir. **İkinci fəsildə** dissertasiya işində isti-

fadə olunan sintez və fiziki-kimyəvi tədqiqat metodlarının qısa şərhı verilmişdir. **Üçüncü və dördüncü fəsilərdə** işdə alınmış orijinal nəticələr verilmişdir. Üçüncü fəsildə $\text{Cu}_2\text{S-Ag}_2\text{S-GeS}_2$ və $\text{Cu}_2\text{Se-Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$ sistemlərində faza tarazlıqlarına aid nəticələr, dördüncü fəsildə isə həmin sistemlərdə əmələ gələn aralıq fazaların termodinamik tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiyanın **birinci fəslində** tədqiqat obyektləri olan $\text{Cu}_2\text{X-Ag}_2\text{X-GeX}_2$ (X-S, Se) sistemlərinin ilkin binar $\text{A}^1\text{-X}$, Ge-X və üçlü ($\text{A}^1\text{-Ge-X}$, Cu-Ag-X) sistemlərində faza tarazlıqlarına və aralıq fazaların kristalkimyəvi, termiki, termodinamiki və s. xassələrinə aid ədəbiyyat məlumatları verilir. Həmin məlumatlar təcrübi tədqiqatların planlaşdırılmasında və onların nəticələrinin işlənməsində istifadə edilmişdir.

Burada həmçinin tərkibində mis (gümüş) və Ge-yarımqrupu elementləri olan çoxkomponentli xalkogenid sistemlərinin fiziki-kimyəvi tədqiqinin müasir vəziyyəti araşdırılmış və dissertasiyanın tədqiqat obyektlərinin seçilməsi əsaslandırılmışdır.

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

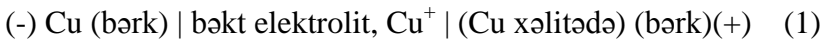
Tədqiq edilən sistemlərin ilkin binar və üçlü birləşmələrinin sintezi üçün zamanı biz təmizlik dərəcəsi yüksək olan (99.999%) reagentlərdən həmçinin elementar komponentlərdən istifadə etmişik. İstifadə olunan bütün elementlər Almaniyanın Alfa Aesar firmasının məhsullarıdır.

Sintez müvafiq bəsit maddələrin stexiometrik nisbətdə götürülmüş qarışıqlarının kvarts ampulalarda vakuum şəraitində (10^{-2}Pa) əridilməsi ilə aparılmışdır. Birləşmələrin ərimə temperaturlarında kükdün və selenin doymuş buxar təzyiqi yüksək olduğundan sintez maili sobada ikizonalı rejimdə aparılmışdır.

Tədqiqatlar aparmaq üçün nümunələr əvvəlcədən sintez və identifikasiya edilmiş binar və üçlü birləşmələrin vakuum şəraitində birgə əridilməsilə sintez edilmişdir. Sintezdən sonra DTA üçün nəzərdə tutulan nümunələr solidusdan $30\text{-}50^0$ aşağı temperaturlarda $500\text{-}600\text{s}$. müddətində termiki emaldan keçirilmiş və sobanı cərəyan mənbəyin-

dən ayırmaqla tədricən soyudulmuşdur. RFA, MSA və mikrobərklik ölçmələri üçün nümunələr faza diaqramlarının müvafiq izotermik kəsiklərinə uyğun temperaturlarda əlavə olaraq ~200s. saxlandıqdan sonra ampulaları soyuq suya atmaqla kəskin soyudulmuşdur. EQ ölçmələrində sağ elektrodlar kimi istifadə edilən nümunələr isə əlavə olaraq 400K-də 200s. müddətində termiki emal edilmişlər.

Tədqiqatlar DTA, RFA, mikroquruluş analizi üsulları ilə, həmçinin mikrobərqliyin və



tipli qatılıq dövrlərinin elektrik hərəkət qüvvəsinin (EHQ) ölçülməsi ilə aparılmışdır. Bərk elektrolit kimi təmiz Cu^+ keçiriciliyinə malik $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ birləşməsi götürülmüşdür. EQ üsulu ilə tədqiqatların metodikası dissertasiyanın IV fəslində verilir.

Nümunələrin ovuntu rentgenoqramları və EHQ ölçmələrinin nəticələri müvafiq olaraq "TopasV3.0 software" və "Microsoft Excel 2010" kompüter proqramları ilə işlənmişdir.

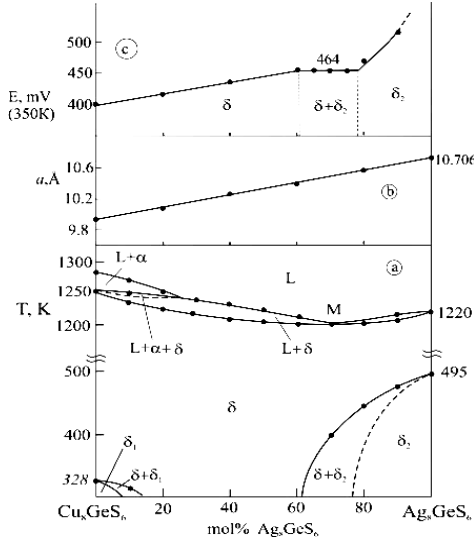
Üçüncü fəsildə $\text{Cu}_2\text{S-Ag}_2\text{S-GeS}_2$ və $\text{Cu}_2\text{Se-Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$ sistemlərində faza tarazlıqlarının tədqiqinin nəticələri verilir.

Aparığımız tədqiqatlar göstərdi ki, $\text{Cu}_2\text{S-Ag}_2\text{S-GeS}_2$ kvaziüçlü sistemi kvazibinar kəsiklərə malik deyil. Onun T-x-y diaqramının $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ və $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$ kəsikləri mis tiogerminatlarının inkongruent əriməsi səbəbindən bütövlükdə qeyri-kvazibinar olsalar da, solidusdan aşağıda stabildirlər.

$\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ kəsiyi (şək.1) üzrə ilkin üçlü birləşmələrin yüksək temperaturu kubik modifikasiyaları arasında fasiləsiz bərk məhlullar sırası (δ -faza) əmələ gəlir. Cu_8GeS_6 birləşməsinin inkongruent əriməsi səbəbindən 0-25 mol% Ag_8GeS_6 tərkib intervalında maye fazadan ilkin olaraq $\text{Cu}_2\text{S-Ag}_2\text{S}$ sistemində mövcud olan α -faza kristallaşır və bu, faza diaqramı üzərində $L+\alpha$ və $L+\alpha+\delta$ heterogen sahələrinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu sahələri sərhədlənirən ayrı $L+\alpha \leftrightarrow \delta$ peritektik reaksiyasını əks etdirir. >25 mol% Ag_8GeS_6 tərkibli maye fazadan isə ilkin olaraq δ - bərk məhlullar kristallaşır. Kristallaşma bütün qatılıq sahəsində birincili δ - fazanın əmələgəlməsi ilə başa çatır.

Sistemin xarakterik cəhəti ondadır ki, yüksək temperaturu

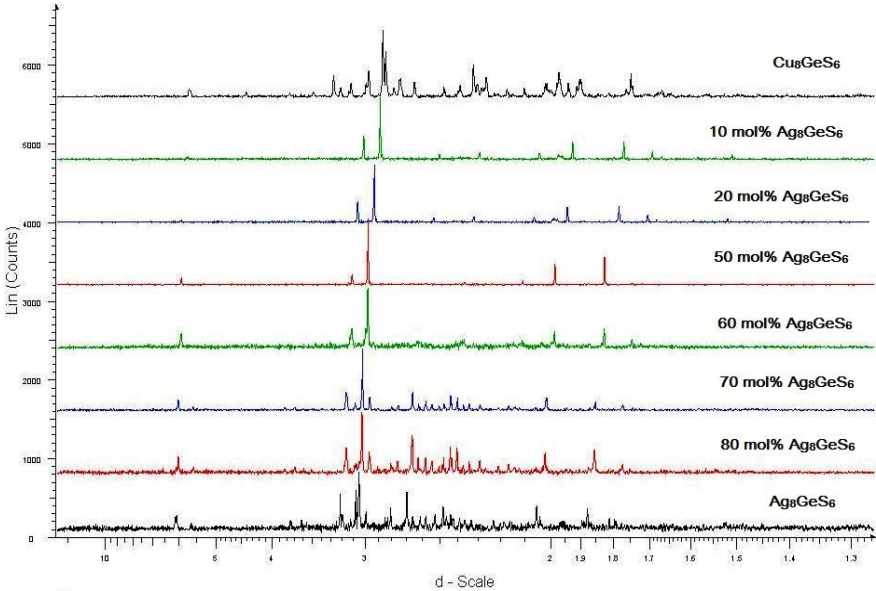
δ - bərk məhlulların əmələ gəlməsi hər iki ilkin birləşmənin polimorf çevrilmə temperaturunun azalması ilə müşayiət olunur. Bu, yüksək temperaturlu δ -fazanın 10-60 mol% Cu_8GeS_6 tərkib intervalında otaq temperaturunda stabilləşməsinə gətirib çıxarır.



Şək.1. Cu_8GeS_6 - Ag_8GeS_6 sisteminin faza diaqramı (a), 900 K-dən tavlandırılmış nümunələrinin kubik qəfəs periodunun (b) və (1) tipli qatılıq dövrlərinin EHQ-nin 350 K-də (c) tərkibdən asılılıqları.

(1) qatılıq dövrlərinin EHQ ölçmələrinin nəticələri (şək.1,c) göstərir ki, 350 K-də EHQ 0-60 və 80-100 mol% Ag_8GeS_6 qatılıq intervallarında tərkibin monoton funksiyasıdır. Aralıq sahədə isə tərkibdən asılı olmadan sabit qiymətə malikdir. Termiki emaldan sonra yavaş soyudulan nümunələri ovuntu rentgenoqramları şəkil 2-də verilir. Göründüyü kimi, 10-60 mol% Cu_8GeS_6 tərkibli xəlitələr bir-fazalıdır və onların difraksiya mənzərələri ilkin birləşmələrin yüksək temperaturlu kubik modifikasiyaları ilə keyfiyyətcə eynidir. 80 mol% Ag_8GeS_6 tərkibli nümunənin rentgenoqramı Ag_8GeS_6 birləşməsinin aşağı temperaturlu modifikasiyasının difraksiya mənzərəsi ilə üst-üstə düşür, 70 mol% Ag_8GeS_6 tərkibli nümunənin rentgenoqramı isə

hər iki fazanın difraksiya xətlərini əks etdirir. Bu nəticələr faza diaqramı ilə tam uyğun gəlir. Bərk məhlulların kristal qəfəs tipləri və parametrləri cədv.2-də verilir. 900 K temperaturdan tavllanmış nümunələrin kubik qəfəs periodlarının tərkibdən asılılıq qrafikindən (şək.3.b) görünür ki, bu asılılıq praktiki olaraq xəttidir, yəni Veqard qaydasına tabe olur.



Şək.2. Cu_8GeS_6 - Ag_8GeS_6 sisteminin bəzi nümunələrinin otaq temperaturunda difraksiya mənzərələri

Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3 kəsiyi (Şək.3). Bu kəsik üzrə likvidus ayrısı 2 qoldan ibarətdir. 0-55 mol% Ag_2GeS_3 tərkib intervalında maye fazadan ilkin olaraq Cu_2GeS_3 əsasında bərk məhlullar (γ_1 -faza), 55-100 mol% Ag_2GeS_3 tərkib intervalında isə A_8GeX_6 birləşmələrinin yüksək temperaturlu modifikasiyaları arasında δ -faza kristallaşır. Likvidusdan aşağıda 40-75 mol% Ag_2GeS_3 tərkib intervalında δ və γ_1 -fazaların bircə monovariant kristallaşması baş verir və faza diaqramında $L+\gamma_1+\delta$ üçfazlı sahəsi yaranır. 930 K-də üfqi xətt $L+\delta \leftrightarrow \gamma_1+\gamma_2$ nonvariant keçid tarazlığını əks etdirir. Bu reaksiya

nəticəsində sistemdə 35-75 mol% Ag_2GeS_3 tərkib intervalında $\gamma_1+\gamma_2$ ikifazlı sahəsi əmələ gəlir. İlk komponentlər əsasında bərk məhlulların homogenlik sahələri isə təxminən 0-35 və 75-100 mol% Ag_2GeS_3 tərkib intervallarını əhatə edir.

Cədvəl 1

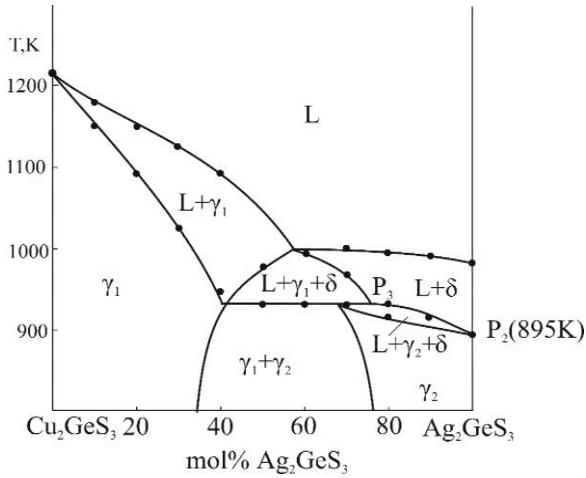
Cu_8GeS_6 - Ag_8GeS_6 sisteminin xəlitələrinin kristal qəfəs tipləri və parametrləri

Tərkib, mol% Ag_8GeS_6	Otaq temperaturu				900 K-dən tavlama	
	Sinqoniya, F.qr.	a , Å	b , Å	c , Å	Sinqoniya, F.qr.	a , Å
0 (Cu_8GeS_6)	Ortoromb. $P_{mn}2_1$	7.041(1)	6.963(1)	9.586 (2)	Kubik, F 43m	9.957(2)
20	Kubik, F 43m	10.111(3)	-	-	Kubik, F 43m	10.113(3)
40	Kubik, F 43m	10.255(3)	-	-	Kubik, F 43m	10.258(3)
50	Kubik, F 43m	10.328(3)	-	-	Kubik, F 43m	10.332(3)
60	Kubik, F 43m	10.407(5)	-	-	Kubik, F 43m	10.412(4)
80	Ortoromb. $P_{na}2_1$	15.214(7)	7.506(4)	10.624(5)	Kubik, F 43m	10.567(5)
100	Ortoromb. $P_{na}2_1$	15.129(5)	7.457(2)	10.553(3)	Kubik, F 43m	10.706(5)

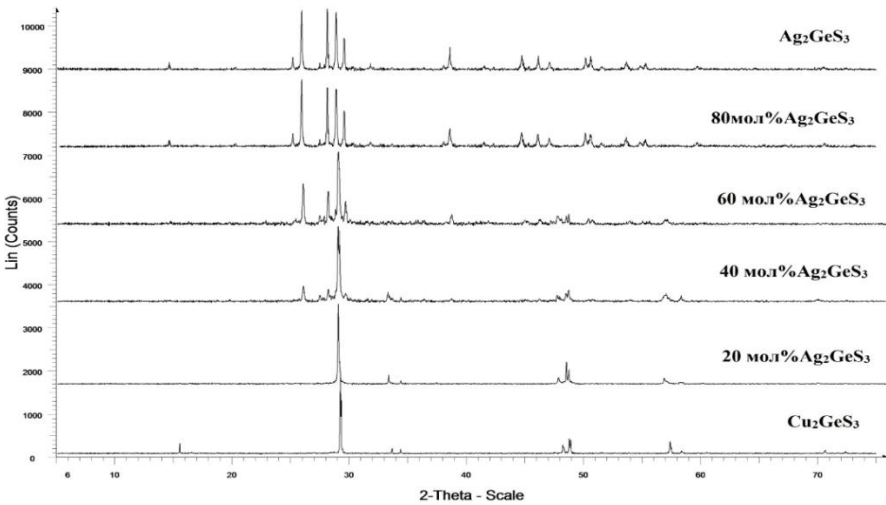
Şəkil 4-də Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3 sisteminin bir sıra xəlitələrinin ovuntu rentgenoqramları təqdim olunur. Göründüyü kimi, 20 mol% Ag_2GeS_3 tərkibli difraktoqram keyfiyyətcə təmiz Cu_2GeS_3 birləşməsinin difraktoqramı ilə eynidir, 80 mol% Ag_2GeS_3 tərkibli xəlitənin difraktoqramı isə təmiz Ag_2GeS_3 -lə eyni difraksiya mənzərəsinə malikdir. Aralıq tərkibli (40 və 60mol% Ag_2GeS_3) xəlitələrinin difraksiya mənzərələri isə hər iki ilkin birləşmənin difraksiya xətlərinin cəmindən ibarətdir.

İlkin birləşmələr əsasında həllolma sahələrinin sərhədlərini təyin etmək üçün biz ən intensiv difraksiya xətlərinə uyğun müstəvilərə məsafələrin tərkibdən asılılıq qrafikini qurduq (şək.5). Göründüyü kimi, bu asılılıqlar ~32 və ~79 mol% Ag_2GeS_3 tərkiblərdə sınıma məruz qalırlar. Həmin nöqtələr γ_1 - və γ_2 -bərk məhlulların qarşılıqlı doymuş tərkiblərinə uyğundur.

Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3 sisteminin bəzi xəlitələrinin faza tərkibləri və kristalloqrafik parametrləri cədvəl 2-də verilir.



Şək.3. Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3 sisteminin faza diaqramı

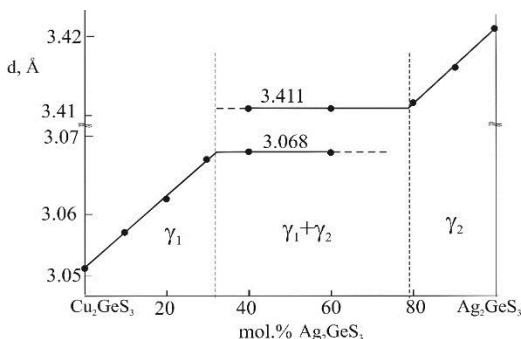


Şək.4. Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3 sisteminin bəzi xəlitələrinin ovuntu rentgenoqramları

Cədvəl 2

Cu₂GeS₃-Ag₂GeS₃ sisteminin bəzi xətlələrinin faza tərkibləri və fazaların kristallografik parametrləri

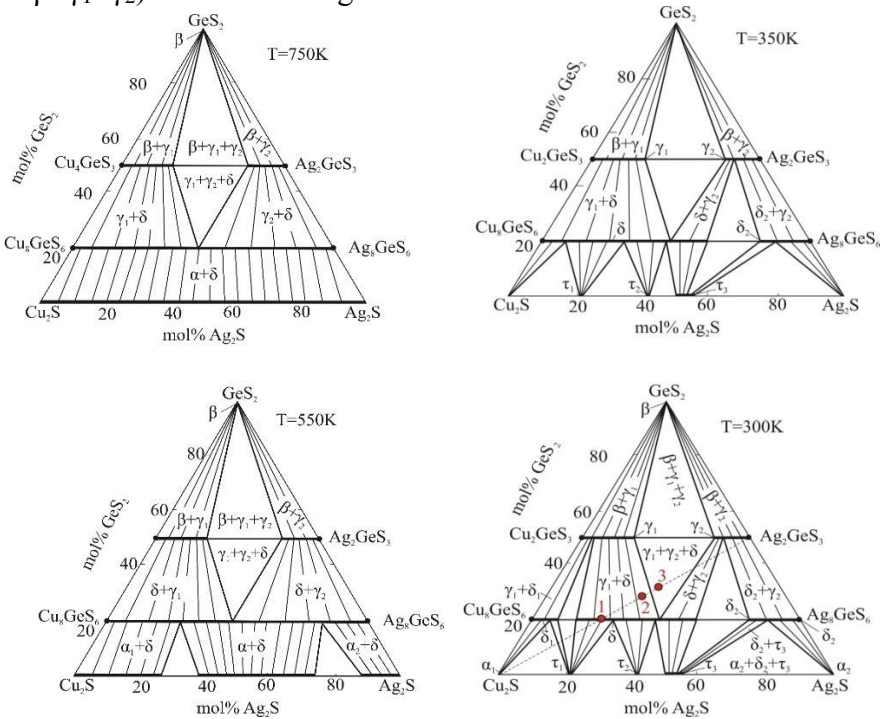
Tərkib, mol% Ag ₂ GeS ₃	Faza tərkibi	Fəza qrupu və qəfəs parametrləri, Å
Təmiz Cu ₂ GeS ₃	γ ₁	F.qr.Imm2: a=11.3181(15); b=3.7802(5); c=5.2166(7)
20	γ ₁	F.qr.Imm2: a=11.3575(20); b=3.7953(7); c=5.2362(10)
40	γ ₁ +γ ₂	F.qr.Imm2: a=11.3837(18); b=3.8025(8); c=5.2456(10) F.qr..Cmc2 ₁ : a=11.7326(20); b=7.0159(10); c=6.3087(8)
60	γ ₁ +γ ₂	F.qr.Imm2: a=11.3834(20); b=3.8038(8); c=5.2462(10) F.qr.Cmc2 ₁ : a=11.7321(21); b=7.0162(11); c=6.3083(10)
80	γ ₂	F.qr.Cmc2 ₁ : a=11.7362(22); b=7.0173(12); c=6.3094(10)
100	γ ₂	F.qr.Cmc2 ₁ : a=11.7783(18); b=7.0682(12); c=6.3361(8)



Şək.5. Cu₂GeS₃-Ag₂GeS₃ sistemində müstəvilər arası məsafələrin tərkibdən asılılıqları

Cu₂S-Ag₂S-GeS₂ sistemində bərkfaza tarazlıqları. Sistemdə bərkfaza tarazlıqlarının xarakteri geniş temperatur intervalında öyrənilmiş və T-x-y diaqramının 750, 550, 350 və 300 K-də izotermik kəsikləri qurulmuşdur.

750K-də izotermik kəsik (şək 6). Qatılıq üçbucağı daxilində iki kəsik stabildir; $\text{Cu}_8\text{GeS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6$ və $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$. Birinci kəsik ilkin birləşmələrin yüksək temperaturu modifikasiyaları arasında fasiləsiz δ -bərk məhlullar əmələ gəlməsilə, ikinci isə ilkin birləşmələr əsasında geniş γ_1 və γ_2 bərk məhlul sahələri əmələ gəlməsilə səciyyələnir. GeS_2 birləşməsi əsasında kiçik (1-2 mol%) bərk məhlul sahəsi (β) mövcuddur. Qeyd edilən fazalar bir-biri ilə geniş ikifazaları ($\alpha+\beta$, $\gamma_1+\delta$, $\gamma_2+\delta$, $\beta+\gamma_1$ və $\beta+\gamma_2$) və üçfazlı ($\gamma_1+\gamma_2+\delta$ və $\beta+\gamma_1+\gamma_2$) sahələr əmələ gətirirlər.



Şək.6. $\text{Cu}_2\text{S-Ag}_2\text{S-GeS}_2$ sisteminin 750, 550, 350 və 300 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramları.

550 K-də izotermik kəsik (şək.6). Temperaturun azalması ilə sistemin $\text{Cu}_8\text{-GeS}_6\text{-Ag}_8\text{GeS}_6\text{-GeS}_2$ tərkib sahəsində faza tarazlıqları xarakteri praktiki olaraq dəyişmir, yalnız γ_1 və γ_2 -fazaların homogenlik sahələri cüzi ($\sim 1\text{mol}\%$) daralır.

$\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_2\text{S}$ tərkib sahəsində isə 750K-lə müqayisədə faza tarazlıqlarında keyfiyyət dəyişikliyi baş verir. Cu_2S və Ag_2S birləşmələrində polimorf çevrilmə baş verməsi $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$ kvazibinar sistemində yüksəktemperaturlu α -fazanın homogenlik sahəsinin 38-74mol% Ag_2S intervalına qədər kiçilməsinə və sistemdə Cu_2S və Ag_2S birləşmələrinin ortatemperaturlu modifikasiyası əsasında geniş α_1 - və α_2 - bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Nəticədə 550K-də sistemdə $\alpha+\delta$ ilə yanaşı $\alpha_1+\delta$ və $\alpha_2+\delta$ ikifazlı sahələri mövcud olur. Bu üç sahə bir-biri ilə $\alpha_1+\alpha+\delta$ və $\alpha_2+\alpha+\delta$ üçfazlı sahələri ilə sərhədlənilir.

350K-də izotermik kəsik (şəkl.6). Temperaturun 350K-dək azalması zamanı $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3-\text{GeS}_2$ alt sistemində bərkfaza tarazlıqlarının xarakteri praktiki olaraq dəyişmişdir. Lakin digər iki alt sistemdə ciddi keyfiyyət dəyişiklikləri baş verir.

$\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{S}_3$ alt sistemində Ag_8GeS_6 birləşməsinin polimorf çevrilməsi nəticəsində onun aşağıtemperaturlu modifikasiyası əsasında δ_2 -bərk məhlul əmələ gəlir, yüksəktemperaturlu δ -fazanın homogenlik sahəsi isə xeyli kiçilərək 0-60mol% Ag_8GeS_6 tərkib intervalında yerləşir. 60-77mol% Ag_8GeS_6 tərkib intervalında $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ kəsiyi $\delta+\delta_2$ ikifazlı qarışıqından ibarət olur. Bu dəyişikliklər nəticəsində, baxılan alt sistemdə yeni ikifazlı ($\delta+\gamma_2$ və $\delta_2+\gamma_2$) və üçfazlı ($\gamma_2+\delta+\delta_2$) sahələr meydana çıxır.

$\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_2\text{S}$ alt sistemində isə daha dərin keyfiyyət dəyişənlikləri baş verir. Bu, $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ kəsiyi ilə yanaşı kənar $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$ kvazibinar sistemində bərk fazada baş verən proseslərlə əlaqədardır. $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$ sistemində bərkfazalı reaksiyalar nəticəsində nisbətən kiçik homogenlik sahələrinə malik üç aralıq faza (τ_1 , τ_2 , τ_3) əmələ gəlir. Bu fazaların, həmçinin Cu_2S və Ag_2S birləşmələrinin aşağıtemperaturlu modifikasiyalarının $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ sistemindəki faza sahələri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində baxılan alt sistemdə 6 ikifazlı və 5 üçfazlı sahə əmələ gəlir (şəkl.6).

300K-də izotermik kəsik (şəkl.6). Bu izotermik kəsik 350K-də izotermik kəsikdən onunla fərqlənir ki, 328K-də Cu_8GeS_6 birləşməsinin polimorf çevrilməyə məruz qalması nəticəsində onun aşağıtemperaturlu modifikasiyası əsasında δ_1 -bərk məhlul sahəsi yaranır, yüksəktemperaturlu δ -fazanın homogenlik sahəsi bir qədər də kiçilir.

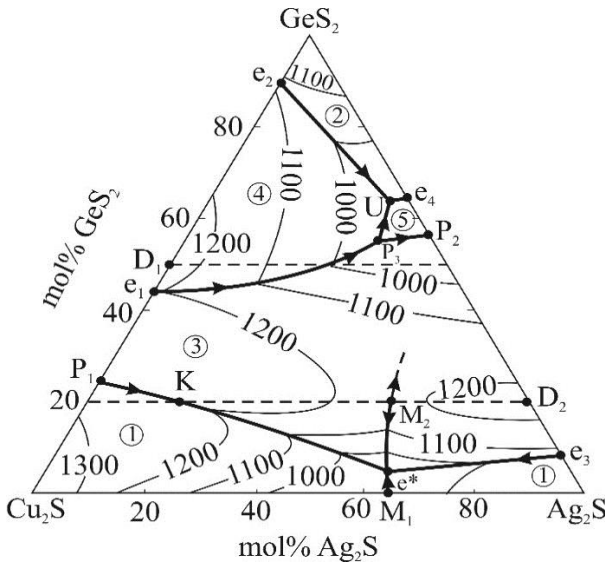
Nəticədə sistemdə yeni $\alpha_1+\delta_1$, $\tau_1+\delta_1$, $\gamma_1+\delta_1$ ikifazlı və $\alpha_1+\tau_1+\delta_1$, $\delta_1+\delta+\tau_1$, $\delta+\delta_1+\gamma_1$ üçfazlı sahələri formalaşır.

Yekunda qeyd edək ki, sistemdə aşkar edilən əksər faza sahələrinin mövcudluğu müxtəlif fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları ilə təsdiq edilmişdir və kənar kvazibinar sistemlərə aid ədəbiyyat məlumatları ilə yaxşı uzlaşır.

Likvidus səthinin proyeksiyası. Likvidus səthi (şək.7) beş ilkin kristallarına sahəsindən ibarətdir. Bu sahələrdə maye fazadan ilkin olaraq α (1-sahələri), β (2), γ_1 (4), γ_2 (5) və δ (3)-fazalar kristallaşır.

İlkin kristallaşma sahələrini bir-birindən monovariant tarazlıq əyriləri və bu əyrilərin qovuşduğu nonvariant tarazlıq nöqtələri ayırır.

Sistemdə müşahidə olunan bütün nonvariant tarazlıqların tipləri və koordinatları cədv. 3-də verilir.



Şəkil 7. $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ sisteminin likvidus səthinin qatılıq üçbucağı üzərinə proyeksiyası. İlkin kristallaşma sahələri: 1- α ; 2- β ; 3- δ ; 4- γ_1 ; 5- γ_2 . Qırıq düz xətlər-kvazistabil kəsiklərdir.

Cu₂S-Ag₂S-GeS₂ sistemində nonvariant tarazlıqlar

Şək.7-də nöqtələr	Tarazlıqlar	Tərkib, mol%		T, K
		Ag ₂ S	GeS ₂	
D ₁	L↔Cu ₂ GeS ₃ (γ ₁)	-	50	1215
D ₂	L↔Ag ₈ GeS ₆ (δ)	80	20	1220
P ₁	L+α↔Cu ₈ GeS ₆ (δ)	-	25	1250
P ₂	L+δ↔Ag ₂ GeS ₃ (γ ₂)	43	57	895
P ₃	L+γ ₁ +δ↔γ ₂	35	55	930
U	L+γ ₁ ↔β+γ ₂	32	65	800
e ₁	L↔γ ₁ +δ	-	46	1205
e ₂	L↔β+γ ₁	-	90	1090
e ₃	L↔α+δ	92	8	1080
e ₄	L↔β+γ ₂	44	56	780
e*	L↔α+δ	63	5	900
M ₁	L↔α	65	-	920
M ₂	L↔δ	55	20	1180

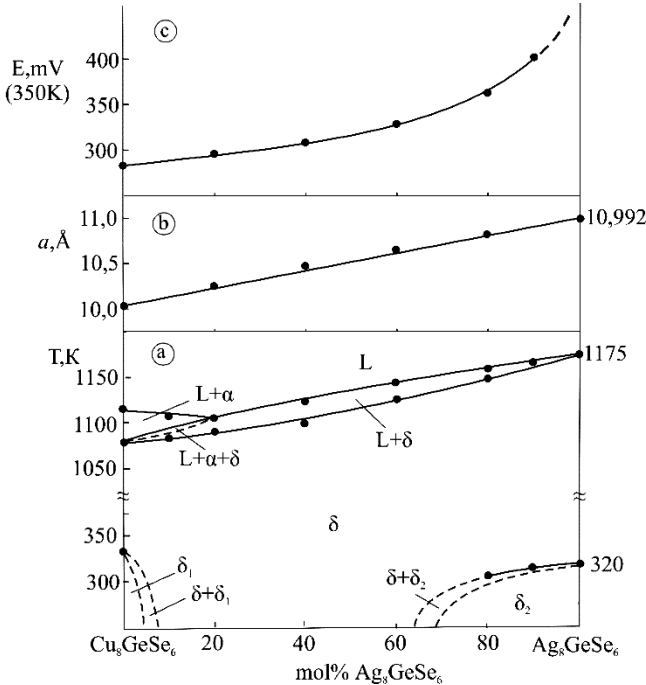
Qeyd etmək lazımdır ki, P₁ nöqtəsindən çıxan peritektik tarazlıq əyrisi Cu₈GeS₆-Ag₈GeS₆ kəsiyi müstəvisindən keçən anda (K-nöqtəsi) evtektika əyrisinə çevrilir. Bu, faza tarazlıqları haqda təlimə tam uyğundur. Adi halda α- və δ- fazaların birgə monovariant kristallaşmasına uyğun gələn bu əyri e₃ evtektika nöqtəsindəkə uzanmalı idi. Lakin həm α-, həm də δ-fazaların likvidus səthləri üzərində kristallaşmanın minimum nöqtələri və onları birləşdirən M₁M₂ əyrisi mövcud olduğundan K və e₃ nöqtələrindən çıxan evtektik tarazlıq əyriləri M₁M₂ əyrisində (e*-nöqtəsi) qovuşurlar və nonvariant üçfazlı evtektik tarazlıq (L_{e*}→α+δ) yaranır.

Cu₂S-Ag₂S-GeS₂ sistemində kristallaşma proseslərinin daha bir xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, bütün kristallaşan fazalar dəyişən tərkibliyərlər və onların homogenlik sahələri temperaturdan asılı olaraq fasiləsiz dəyişir. Ona görə bütün bu fazaların kristallaşma proseslərində maye faza ilə yanaşı, onunla tarazlıqda olan bərk fazanın da tərkibi fasiləsiz olaraq dəyişir. Bu səbəbdən, homogenlik sahəsi çox kiçik (1-2mol%) olan GeS₂ (β-faza)-dən fərqli olaraq, α-, δ-, γ₁- və γ₂-fazaların kristallaşma yolu əyrixətlidir. Belə mürəkkəb kristallaşma

proseslərini və onların sərhədində baş verən mono- və nonvariant prosesləri izləmək üçün $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ sisteminin faza diaqramının bir sıra politermik kəsikləri, həmçinin 1000, 1100 və 1200 K-də izotermik kəsikləri qurulmuşdur və dissertasiyada ətraflı şərh edilir.

$\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ sistemində faza tarazlıqları. Apardığımız tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edildi ki, bu sistemin kvazibinar kəsikləri yoxdur.

$\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ kəsiyi Cu_8GeSe_6 birləşməsinin inkonqruent əriməsi səbəbindən kvazistabildir və ilkin birləşmələrin yüksəktemperaturlu kubik modifikasiyalari əsasında geniş bərk məhlul sahələri əmələ gətirir (şək.8). Bu kəsik üzrə DTA və EHQ ölçmələri nəticələri, həmçinin bərk məhlulların qəfəs parametrləri cədv.4-də verilir.



Şək. 8. $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ sisteminin faza diaqramı (a), kubik qəfəs periodunun (b) və (1) tipli qatılıq dövrlərinin 350 K-də EHQ-nin (c) tərkibdən asılılıqları

Cu₈GeSe₆-Ag₈GeSe₆ sistemi üçün DTA və EHQ ölçmələrinin nəticələri və fazaların kristal qəfəs parametrləri

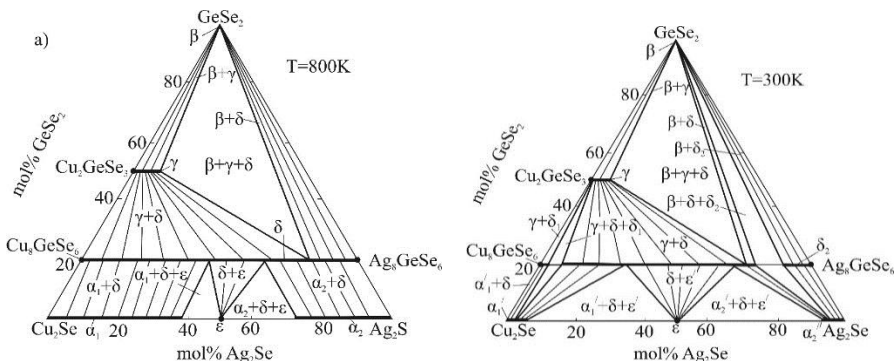
Tərkib, mol% Ag ₈ GeSe ₆	Termiki effektlər, K	Kubik qəfəs periodu, nm	E, mV (350K)
0 (Cu ₈ GeSe ₆)	335; 1080; 1115	*1.10202(6)	281.9
10	1105;1110	1.01165(8)	-
20	1090-1105	1.02483(10)	295.1
40	1103-1125	1.04502(8)	313.9
60	1120-1143	1.06476(9)	330.7
80	308; 1150-1165	*1.08344(10)	367.0
90	315; 1170	*1.09004(10)	407.1
100	320; 1175	*1.09921(8)	-

* 900 K-dən tavlandırılmış nümunələr

Sistemdə yüksək temperaturlu δ - bərk məhlulların yaranması ilə hər iki ilkin birləşmənin polimorf keçid temperaturu azalır. Ag₈-GeSe₆-in polimorf çevrilmə temperaturu 100-80 mol% Ag₈GeSe₆ tərkib sahəsində 320 K-dən 308 K-dək azalır, daha sonra isə otaq temperaturundan yuxarıda bu termiki effekt müşahidə olunmur. Cu₈GeSe₆ birləşməsini polimorf keçidi isə ≥ 10 mol% Ag₈GeSe₆ tərkibli nümunələrdə də otaq temperaturundan yuxarıda baş vermir. Beləliklə, yüksək temperaturlu kubik quruluşlu δ -faza 10-65 mol% Cu₈GeSe₆ tərkib intervalında otaq temperaturunda stabilləşir.

Cu₂Se-Ag₂Se-GeSe₂ sistemində bərkfaza tarazlıqları geniş temperatur intervalında öyrənilmiş və faza diaqramının 800, 500 və 300 K temperaturlarda izotermik kəsikləri qurulmuşdur.

800K-də izotermik kəsik (şəkl.9). Qatılıq üçbucağı daxilində yalnız Cu₈GeSe₆-Ag₈GeSe₆ kəsiyi stabildir. O, ilkin üçlü birləşmələrin yüksək temperaturlu kubik modifikasiyaları arasında fasiləsiz bərk məhlullar (δ -faza) əmələ gəlməsilə səciyyəlidir. GeSe₂ və Cu₂-GeSe₃ birləşmələri əsasında kiçik bərk məhlul sahələri (β - və γ - fazalar) mövcuddur. Qeyd edilən fazalar bir-biri ilə geniş ikifazlı ($\alpha_1+\delta$, $\alpha_2+\delta$, $\varepsilon+\delta$, $\beta+\gamma$, $\beta+\delta$ və $\gamma+\delta$) və üçfazlı ($\alpha_1+\delta+\varepsilon$, $\alpha_2+\delta+\varepsilon$ və $\beta+\gamma+\delta$) sahələr əmələ gətirirlər.



Şək.9. $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ sisteminin 800 və 300 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramları

500 K-də izotermik kəsiyin 800 K-də izotermik kəsikdən fərqi yalnız α_1 , α_2 və γ -fazaların homogenlik sahələnin nisbətən kiçilməsi və bunun nəticəsində müxtəlif faza sahələrinin sərhədlərinin müəyyən qədər dəyişməsindən ibarətdir.

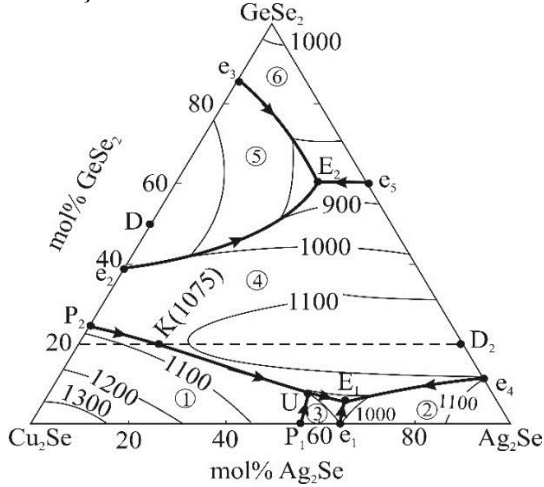
300K-də izotermik kəsik (şək.9). Cu_8GeSe_6 və Ag_8GeSe_6 birləşmələrinin polimorf çevrilməyə məruz qalmaları nəticəsində onların aşağıtemperaturlu modifikasiyaları əsasında δ_1 - və δ_2 - bərk məhlul sahələri yaranır, yüksəktemperaturlu δ -fazanın homogenlik sahəsi bir qədər kiçilir. Digər tərəfdən, Cu_2Se , Ag_2Se və CuAgSe birləşmələri əsasında α_1 , α_2 və ϵ -fazalar da polimorf çevrilmələrə məruz qalaraq müvafiq olaraq α'_1 , α'_2 və ϵ_1 fazalara keçirlər. Nəticədə sistemdə bir sıra yeni ikifazalı və üçfazlı sahələr formalaşır.

$\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ sistemində bərkfaza tarazlıqlarına aid aldığımız yeni nəticələr göstərir ki, Cu-Ag əvəzləmələri nəticəsində $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ kəsiyi üzrə kubik quruluşlu δ -fazanın mövcud olduğu temperatur intervalı xeyli genişlənir və təxminən 8-77 mol% Ag_8GeSe_6 qatılıq sahəsində otaq temperaturunda bu faza stabil olur. Bu nəticə olduqca önəmlidir, çünki δ -fazanın həm Cu^+ , həm də Ag^+ ionlarına görə yüksək kation keçiriciliyinə malik olması gözlənilir.

Likvidus səthinin proyeksiyası. Sistemin likvidus səthi (şək.10) altı ilkin kristallarına sahəsindən ibarətdir. Bu sahələrdə maye fazadan ilkin olaraq, α_1 (1-sahəsi), α_2 (2), CuAgSe (3), δ (4), γ (5) və β (6)-fazalar kristallaşırlar. Sistemdə müşahidə olunan nonvariant

tarazlıqların tipləri və koordinantları cədv. 5-də verilir.

Dissertasiyada $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ sisteminin faza diagramının bir sıra politermik kəsikləri, həmçinin 1100 və 1000 K-də izotermik kəsikləri verilir və şərh edilir.



Şək.10. $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1- α_1 ; 2- α_2 ; 3- CuAgSe ; 4- δ ; 5- γ ; 6- β .

Cədvəl 5

$\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ sisteminin nonvariant tarazlıqları

Şək.10-d nöqtə	Tarazlıqlar	Tərkib, mol%		T, K
		Ag_2Se	GeSe_2	
$D_1 e_2$	$L \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{GeSe}_3(\gamma)$	-	50	1038
P_1	$L + \alpha_1 \leftrightarrow \text{CuAgSe}(\epsilon)$	50	-	1033
P_2	$L + \alpha_1 \leftrightarrow \text{Cu}_8\text{GeSe}_6(\delta)$	-	20	1080
e_1	$L \leftrightarrow \alpha_2 + \epsilon$	62	-	1003
e_2	$L \leftrightarrow \gamma + \delta$	-	38	1030
e_3	$L \leftrightarrow \beta + \gamma$	-	86	970
e_4	$L \leftrightarrow \alpha_2 + \delta$	87	13	1100
e_5	$L \leftrightarrow \beta + \delta$	41	59	843
U	$L + \alpha_1 \leftrightarrow \delta + \epsilon$	54	7	1005
E_1	$L \leftrightarrow \alpha_2 + \delta + \epsilon$	61	5	980
E_2	$L \leftrightarrow \beta + \gamma + \delta$	30	60	820

Dördüncü fəsil $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ və $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ sistemlərində əmələ gələn aralıq fazaların EQ üsulu ilə termodinamik tədqiqinə həsr olunmuşdur.

Fəslin əvvəlində EQ üsulunun əsasları qısa şərh edilir, bərk elektrolitli EQ üsulunun termodinamik tədqiqatlarda istifadə olunması haqda məlumatlar verilir, bu üsulun çoxkomponentli heterogen sistemlərə tətbiqinin spesifik cəhətləri araşdırılır və dissertasiya üzrə təcrübi tədqiqatlar planlaşdırılır. Daha sonra EQ üsulu ilə tədqiqatların aparılması və nəticələrin riyazi işlənməsi metodikaları verilir. Son iki yarım fəsildə isə $\text{Cu}_2\text{X}-\text{Ag}_2\text{X}-\text{GeX}_2$ (X-S, Se) sistemlərinin aralıq fazalarının termodinamik tədqiqinin nəticələri verilir və müzakirə edilir.

(1) tipli qatılıq dövrlərinin EQ ölçmələri B7-34A markalı yüksək müqavimətli rəqəmli voltmetrlə 290-450 K temperatur intervalında aparılmışdır.

Apardığımız EQ ölçmələri göstərdi ki, hər iki sistemdə EQ-nin temperatur asılıqları praktiki olaraq xəttidir. Bu, müvafiq heterogen sahələrdə tarazlıqda olan fazaların tərkiblərinin temperaturdan asılı olmadan sabit olmasını göstərir və EQ ölçmələrinin nəticələri əsasında termodinamik hesablamalar aparmağa əsas verir.

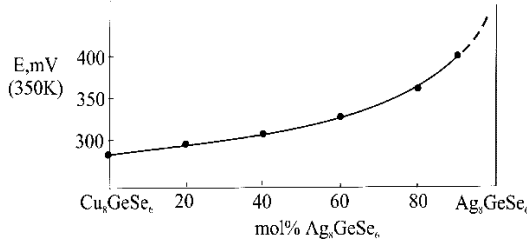
EQ ölçmələrinin nəticələri ən kiçik kvadratlar üsulu ilə işlənmiş və

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

tipli xətti tənliklər şəklində verilmişdir. (2) tənliyində $n-E$ və T qiymətləri cütlərinin sayı; S_E və S_b –müvafiq olaraq, ayrı-ayrı EQ ölçmələrinin və b əmsalının dispersiyası; \bar{T} – orta temperatur, K; t – Stüdent kriteriyasıdır. 95% etibarlılıq səviyəsində $n \geq 20$ olduqda $t \leq 2$.

Aşağıda $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ sisteminin $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ kəsiyi üzrə termodinamik tədqiqatların nəticələri verilir.

EQ ölçmələri əsasında müəyyən edilmişdir ki, $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ sistemində 330-430 K temperatur intervalında fasiləsiz bərk məhlul sırası mövcuddur. Şəkil 11-dən görüldüyü kimi, EQ-nin 350 K-də izotermi elektrik hərəkət qüvvəsinin tərkibin fasiləsiz funksiyası olmasını göstərir.



Şək 11. Cu₈GeSe₆-Ag₈GeSe₆ sistemində (1) tipli qatılıq dövrlərinin EQ-nin tərkibdən asılılığı

Termodinamik hesablamalar aparmaq məqsədilə müxtəlif tərkibli Cu₈GeSe₆-Ag₈GeSe₆ xəlitələri üçün EQ-nin temperaturdan xətti asılılıq tənliklərini alınmışdır (cədv.6). Həmin tənliklərdən

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

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

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

termodinamik ifadələri əsasında xəlitələrdə misin parsial molyar funksiyaları (cədv.7) hesablanmışdır. (3)-(5) ifadələrində z - mütəhərrik komponentin kationunun yükü; F - Faradey ədədi, a və b -(2) tənliyində sabitlərdir.

Cədvəl 7-dən görüldüyü kimi, misin xəlitələrdə parsial Gibbs sərbəst enerjisi çox yüksək, parsial entalpiya nisbətən aşağı (~1.5-2%) dəqiqliklə təyin edilmişdir. Parsial entropiyanın təyin olunma xətası isə daha yüksəkdir (~5-8%). Bu onunla əlaqədardır ki, parsial Gibbs sərbəst enerjisi birbaşa ölçülən EQ qiymətindən (3) tənliyi ilə hesablanır. Digər iki funksiya isə EQ-nin temperatur əmsalı əsasında hesablanır (4 və 5 tənlikləri). a və b sabitlərinin xətalrı nisbətən yüksək olması bu parsial molyar funksiyalarda öz əksini tapır.

Parsial termodinamik funksiyaların tərkibdən asılılıq qrafiklərinin (şəkil 12) analizi göstərir ki, onlar hər üç funksiyanın tərkibdən asılı olaraq fasiləsiz dəyişməsilə səciyyənilər. Bərk məhlulların tərkibində misin qatılığı azaldıqca onun parsial entropiyası artır, parsial Gibbs sərbəst

bəst enerjisi və entalpiyası isə azalır. Bu, məhlulların termodinamikasının müvafiq müddəaları ilə tam uyğundur.

Cədvəl 6

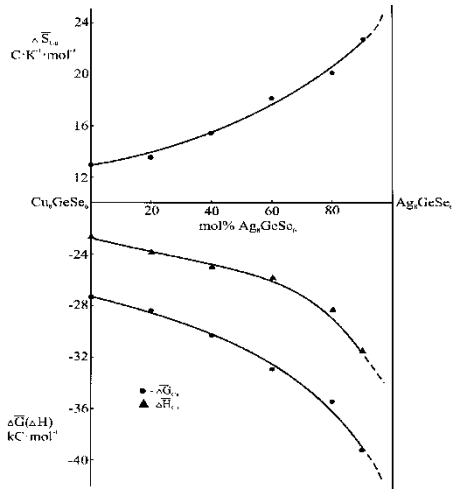
Cu₈GeSe₆-Ag₈GeSe₆ sistemi üçün (1) tipli qatılıq dövrlərinin EHQ-nin temperaturdan asılılıq tənlikləri

Tərkib, mol% Ag ₈ GeSe ₆	$E, mV = a + bT \pm t \cdot S_E(T)$
β -Cu ₈ GeSe ₆	$234.3 + 0.136T \pm 2 \left[\frac{0.21}{24} + 1.3 \cdot 10^{-5} (T - 378.0)^2 \right]^{1/2}$
20	$245.4 + 0.142T \pm 2 \left[\frac{2.4}{28} + 4.1 \cdot 10^{-5} (T - 390.2)^2 \right]^{1/2}$
40	$257.5 + 0.161T \pm 2 \left[\frac{2.0}{28} + 3.7 \cdot 10^{-5} (T - 388.7)^2 \right]^{1/2}$
60	$265.2 + 0.187T \pm 2 \left[\frac{1.1}{28} + 2.5 \cdot 10^{-5} (T - 389.3)^2 \right]^{1/2}$
80	$293.8 + 0.209T \pm 2 \left[\frac{1.5}{28} + 3.2 \cdot 10^{-5} (T - 390.6)^2 \right]^{1/2}$
90	$324.1 + 0.237T \pm 2 \left[\frac{2.9}{28} + 4.5 \cdot 10^{-5} (T - 389.7)^2 \right]^{1/2}$

Cədvəl 7

Cu₈GeSe₆-Ag₈GeSe₆ xəlitələrində gümüşün parsial molyar funksiyaları (T=298 K)

Tərkib, mol% Ag ₈ GeSe ₆	$-\Delta\bar{G}_{Cu}$	$-\Delta\bar{H}_{Cu}$	$\Delta\bar{S}_{Cu}$ C·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
	kJ/mol		
β -Cu ₈ GeSe ₆	27.20±0.06	22.61±0.27	13.12±0.70
20	28.47±0.13	23.68±0.48	13.70±1.23
40	30.28±0.12	24.85±0.46	15.53±1.17
60	33.07±0.10	25.59±0.38	18.04±0.96
80	35.41±0.11	28.35±0.43	20.17±1.09
90	39.28±0.13	31.27±0.50	22.87±1.29



Şək. 12. $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ sisteminə misin parsial molyar funksiyalarının tərkibdən asılılıqları ($T=298\text{ K}$)

Dissertasiya işində həmçinin $\text{Cu}_2\text{S-Ag}_2\text{S-GeS}_2$ sisteminə əmələ gələn bərk məhlulların termodinamik tədqiqinin nəticələri verilir və ətraflı şərh edilir.

Nəticələr

1. Differensial termiki analiz, differensial skanedici kalorimetriya, rentgen analizi, mikroquruluş analizi üsulları və
 (-) $\text{Cu (b) | Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2 \text{ (b) | (Cu-xəlitədə) (+)}$
 tipli qatılıq dövrlərinin EQ-nin ölçülməsi ilə $\text{Cu}_2\text{X-Ag}_2\text{X-GeX}_2$ (X-S, Se) sistemləri kompleks tədqiq edilmiş, onların müvafiq dördlü sistemlərin kvaziüçlü müstəviləri olmaları göstərilmişdir. Hər iki sistemdə ilk dəfə olaraq kondensə olunmuş halda faza tarazlıqlarının qarşılıqlı tənzimlənmiş etibarlı mənzərələri alınmışdır.
2. $\text{Cu}_2\text{S-Ag}_2\text{S-GeS}_2$ sisteminin faza diaqramının $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$, $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{Cu}_2\text{S-Ag}_8\text{GeSe}_6$, $\text{Ag}_2\text{S-Cu}_8\text{GeSe}_6$, $\text{Cu}_2\text{S-Ag}_2\text{GeS}_3$, $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ və $\text{Cu}_2\text{GeS}_3\text{-[Ag}_{0,8}\text{Ge}_{1,6}\text{S}_3]$ politermik kəsikləri, 300, 350, 550, 750, 1000, 1100 və 1200 K-də izotermik kəsikləri, həmçinin likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur. Likvidus səthinin 6 ilkin kristallaşma sahəsindən ibarət

olması göstərilmiş, sistemdə mövcud olan non- və monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları təyin edilmişdir.

3. $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ sisteminin də tam T-x-y diaqramı, onun bir sıra politermik kəsikləri ($\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ ", $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$, $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{GeSe}_3$ ", $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$, $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$, $\text{CuAgSe}-\text{GeSe}_2$), 300, 500, 800, 1000 və 1100K-də izotermik kəsikləri qurulmuşdur. Sistemdə fazaların ilkin kristallaşma və homogenlik sahələri, həmçinin non- və monovariant tarazlıqların tipləri, müvafiq nöqtə və əyrilərin koordinatları müəyyən olunmuşdur.
4. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilən kvaziüçlü sistemlər kvazibinar kəsiklərə malik deyil. Onların $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ (I), $\text{Cu}_8\text{GeS}_6-\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ (II) və $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6-\text{Ag}_8\text{GeSe}_6$ (III) kəsikləri kvazistabildir. (II) və (III) sistemlərində ilkin birləşmələrin yüksəktemperaturlu kristallik modifikasiyaları arasında fasiləsiz, aşağıtemperaturlu modifikasiyaları əsasında isə geniş bərk məhlul sahələri aşkar edilmiş və göstərilmişdir ki, bərk məhlulların əmələ gəlməsi birləşmələrin polimorf çevrilmə temperaturlarının azalması ilə müşayiət olunur və bu, 15-60 mol% Ag_8GeS_6 (I) və 10-75 mol% Ag_8GeSe_6 (II) tərkib intervalında yüksəktemperaturlu bərk məhlulların otaq temperaturunda mövcud olmasına gətirib çıxarır. (I) sistemində ilkin komponentlər arasında geniş bərk məhlul sahələri mövcuddur və otaq temperaturunda onların homogenlik sahələri 32 mol% (Cu_2GeS_3) və 22 mol% (Ag_2GeS_3) təşkil edir.
5. Hər iki kvaziüçlü sistemin səciyyəvi xüsusiyyəti onların subsolidusda da mürəkkəb qarşılıqlı təsir xarakterinə malik olmasıdır. Bu, həm binar (Cu_2X , Ag_2X), həm də üçlü (Cu_8GeX_6 , Ag_8GeX_6) birləşmələrin polimorfizmi ilə əlaqədardır. Faza diaqramlarının 300-800K temperatur intervalında izotermik kəsiklərini qurmaqla temperaturdan asılı olaraq bərkfaza tarazlıqlarında baş verən keyfiyyət dəyişiklikləri araşdırılmışdır.
6. $\text{Cu}_2\text{X}-\text{Ag}_2\text{X}-\text{GeX}_2$ sistemlərində aşkar edilən dəyişən tərkibli fazaların seçilmiş tərkibləri fərdi halda sintez edilmiş, onların kristal qəfəs tipləri və parametrləri təyin edilmişdir. Göstərilmişdir ki, kubik quruluşlu fasiləsiz $\text{Cu}_{8-x}\text{Ag}_x\text{GeX}_6$ bərk məhlullarında qəfəs periodunun tərkibdən asılılığı Vegard qaydasını ödəyir,

məhdud bərk məhlul sahələrində isə qəfəs parametrləri tərkibin xətti funksiyalarıdır.

7. EHQ ölçmələrinin nəticələri əsasında (I)-(III) kvazistabil kəsikləri üzrə bərk məhlulların homogenlik sahələri dəqiqləşdirilmişdir. Həmçinin bu kəsiklər üzrə EHQ-nin 300-390K (I və II sistemi) və 300-430K intervalında temperaturdan xətti asılı olması müəyyən edilmiş və $E=a+bT\pm tS_E$ tipli xətti tənliklər aslınmışdır. Alınmış xətti tənliklər əsasında tədqiq edilən sistemlərin müxtəlif faza sahələrində misin parsil molyar funksiyaları hesablanmışdır.
8. Cu-Ag-Ge-S (Se) qatılıq tetraedrlərində bərkfaza tarazlıqları sxemləri əsasında Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3 bərk məhlullara aid potensialəmələgətirici reaksiyalar müəyyən edilmiş və müxtəlif tərkibli bərk məhlulların standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları hesablanmışdır.

Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə çap olunmuşdur.

1. Yusibov Yu.A., Abbasova V.A., Alverdiyev I.J., Babanly M.B. Phase equilibria in the Cu_2Se - Ag_2Se - $GeSe_2$ system and some properties of intermediate phase/International Conference Applied Mineralogy and Advanced materials, AMAM- 2015, Castellaneta Marina, – 2015, –p.39
2. Alverdiyev I.J., Abbasova V.A., Gahramanova A.S., Yusibov Y.A., Babanly M.B. Crystallization and phase transition of solid solutions in the Cu_8GeX_6 - Ag_8GeX_6 (X-S, Se) systems/XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN-XV), –Ivano-Frankivsk, Ukraine, –2015, –p.337
3. Yusibov Yu.A., Alverdiyev I.J., Abbasova V.A., Mashadiyeva L.F., Babanly M.B. Investigation of phase transitions and thermodynamic properties of $Ag_8B^{IV}X_6$ (B^{IV} -Ge, Sn, X-S Se) by EMF and DSC methods / XX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia, RCCT-2015, –Nizhni Novgorod, –2015, –p.82
4. Аббасова В.А., Алвердиев И.Дж., Юсипов Ю.А., Бабанлы М.Б. Синтез и исследование высокочистых фаз переменного со-

- става в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ /XV Всероссийская конференция "Высокочистые вещества и материалы. получение, анализ, применение", –Нижний Новгород, – 2015, – с.116
5. Юсиров Ю.А., Алвердиев И.Дж., Аббасова В.А., Гусейнов Г.М., Бабанлы М.Б. Новые фазы переменного состава в системе $\text{Cu}-\text{Ag}-\text{Ge}-\text{S}$ / Международная научная конференция "Полифункциональные химические материалы и технологии", – Томск, –2015, – т.1, – с.217-218.
 6. Аббасова В.А., Алвердиев И.Дж., Юсиров Ю.А., Бабанлы М.Б. Синтез и рентгенографическое исследование твердых растворов в системе $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016, – № 12, – ч асть 6, – с. 1128-1131
 7. Yusibov Y.A., Alverdiyev I.J., Abbasova V.A., Mashadiyeva L.F., Babanlı M.B. Phase transitions and thermodynamic properties of A_8^1GeX_6 ($\text{A}^1-\text{Cu}, \text{Ag}, \text{X}-\text{S}, \text{Se}$) compounds / 2nd International Turkic World conference on Chemical Sciences and Technologies., – Macedonia, – 2016, – p.242
 8. Abbasova V.A., Alverdiyev İ.C., Qurbanov Q.B., Bağırzadə N.R., Babanlı M.B. $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ sisteminin fiziki kimyəvi tədqiqi / Müasir kimya və biologiyanın aktual problemləri, – Gəncə, –2016, – s.20-23
 9. Аббасова В.А., Алвердиев И.Дж., Машадиева Л.Ф., Гурбанов Г.Б., Юсиров Ю.А. Синтез и физико-химическое исследование твердых растворов в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2$ / Всероссийская конференция "Химия твердого тела и функциональные материалы", – Екатеринбург, – 2016, – с.3-4.
 10. Юсиров Ю.А., Алвердиев И.Дж., Аббасова В.А., Бабанлы М.Б. Исследование твердофазных равновесий в системе $\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ и термодинамических свойств твердых растворов / 13-е Собрание с международным участием "Фундаментальные проблемы ионки твердого тела", – Черноголовка, – 2016, – с.516
 11. Юсиров Ю.А., Алвердиев И.Дж., Аббасова В.А., Бабанлы М.Б. Фазовая диаграмма системы $\text{GeS}_2-\text{Cu}_2\text{GeS}_3-\text{Ag}_2\text{GeS}_3$ / XI

- Международное Курнаковское Совещание по физико-химическому анализу, –Воронеж, –2016, –с.273-274
12. Abbasova V.A., Alverdiyev I.J., L.F.Mashadiyeva, Y.A.Yusibov Babanly M.B. Phase relations in the $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ system and some properties of solid solutions // *Azerbaijan Chemical Journal*, – 2017, – №1, – p.30-33
 13. Abbasova V.A., Alverdiyev I.J., Rahimoglu E, Mirzoyeva R.J., Babanly M.B. Phase relations in the $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ system // *Azerbaijan Chemical Journal*, – 2017, – №2, – s.25-29
 14. Abbasova V.A., İ.C.Alverdiyev, Y.Ə.Yusibov, M.B.Babanlı. $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ sistemində bərk məhlulların termodinamik xassələri / АМЕА, Gəncə bölməsi, Xəbərlər məcmuəsi, – 2017, – №1 (67), – s.46-52
 15. Алвердиев И.Дж, Аббасова В.А., Юсибов Ю.А., Бабанлы М.Б. Термодинамические свойства твердых растворов $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ // Конденсированные среды и межфазные границы, – 2017, – т.19, – №1, – С. 22–26
 16. Abbasova V.A., Alverdiyev İ.C., Rəhimoğlu E., Yusibov Y.Ə., Babanlı M.B. $\text{Cu}_8\text{GeSe}_6\text{-Ag}_8\text{GeSe}_6$ sistemində faza tarazlıqları və analoji sistemlərlə müqayisəli analiz / Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri, – Gəncə, – 2017, – s.8-11
 17. Алвердиев И.Дж, Аббасова В.А., Юсибов Ю.А., Тагиев Д.Б., Бабанлы М.Б. Термодинамическое исследование соединения Cu_2GeS_3 и твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x\text{GeS}_3$ методом электродвижущих сил с твердым электролитом $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ // Электрохимия, – 2018, – т.54, – №2, – с.224-230
 18. Юсибов Ю.А., Алвердиев И.Дж., Аббасова В.А., Бабанлы М.Б. Твердофазные равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{S-Ag}_2\text{S-GeS}_2$ и термодинамические свойства промежуточных фаз / Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2018, Санкт-Петербург, – с.353
 19. Yusibov Y.A., Abbasova V.A., Əliyeva Z.M., Alverdiyev İ.C. $\text{Cu}_2\text{Se-Ag}_2\text{Se-GeSe}_2$ sistemində bərkfaza tarazlıqları / Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri, – Gəncə, – 2018, – s. 5-6

20. Abbasova V.A., Alverdiyev İ.J., Yusibov Yu.A. Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3 sisteminin faza diaqramı və bərk məhlulların bəzi xassələri // AMEA Gəncə bölməsi, Xəbərlər məcmuəsi, – 2019, – №2 (76), – s.62-68
21. Abbasova V.A. Cu_2S - Ag_2S - GeS_2 sistemində bərkfaza tarazlıqları // AMEA, Gəncə bölməsi, Xəbərlər məcmuəsi, – 2019, – №3(77), – s.77-84
22. Abbasova V.A. Phase equilibria along the Cu_2GeS_3 - Ag_2GeS_3 isopleth section of the Cu_2S - Ag_2S - GeS_2 system // Azerbaijan Chemical Journal, – 2019, – №3, – p.52-56

Dissertasiyanın müdafiəsi "24" *iyun* 2021-ci il tarixində saat 10 ⁰⁰ AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda fəalliyət göstərən ED1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

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

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

Avtoreferat "21" *may* 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 08.05.2021

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 39 027

Tiraj: 100 nüsxə