

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI**

*Əlyazması hüququnda*

**Cu-Sn-Sb-Se SİSTEMİNİN BƏZİ QATILIQ  
MÜSTƏVİLƏRİ ÜZRƏ FAZA TARAZLIQLARI VƏ  
QARIŞIQ KATIÖNLU SELENİDLƏRİN  
TERMODİNAMİKİ XASSƏLƏRİ**

İxtisas: 2303.01 Qeyri-üzvi Kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Elnarə Nadir qızı İsmayılova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim olunmuş dissertasiyanın

**AVTOREFERATI**

**Bakı – 2026**

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Kimya İnstitutu” PHŞ-nin “Keçid metal birləşmələri əsasında funksional materiallar” və “Funksional xassəli qeyri-üzvi maddələrin termodinamikası” laboratoriyalarında yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbər:**

kimya elmləri doktoru, professor  
**İxtiyar Bəhrəm oğlu Bəxtiyarlı**

**Rəsmi opponentlər:**

kimya elmləri doktoru, professor  
**İmir İlyas oğlu Əliyev**

kimya elmləri doktoru, professor  
**Xudayar İsmayıl oğlu Həsənov**

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
**Səba Hüseynxan qızı Məmmədova**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Kimya İnstitutu” PHŞ-nin nəzdində fəaliyyət göstərən FD-1.15 Dissertasiya Şurası

**Dissertasiya şurasının  
sədri:**

AMEA-nın müxbir üzvü, professor  
**Məhəmməd Baba oğlu Babanlı**

**Dissertasiya şurasının  
elmi kətbə:**

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
**Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova**

**Elmi seminarın sədri:**

kimya elmləri doktoru, professor  
**Akif Şıxan oğlu Əliyev**

## **İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI**

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi.** Elektronikanın, nanotexnologiyanın və kompüter texnikasının inkişafı yeni termoelektrik çeviricilərinin (soyuducuların, fotoqəbuledicilərin, termogeneratorların) hazırlanması üçün funksional xassəli yarımkeçirici materialların alınmasını tələb edir. Belə çeviricilər ekoloji zərərsizliyi, kiçik həndəsi ölçüləri, uzun istismar müddətliyi, etibarlılığı, və s. ilə fərqlənir. Makrokristallik quruluşdan nanoquruluşa keçdikdə xassələrin kəskin dəyişməsi bu materialların termoelektrik xassələrinə birbaşa təsir göstərir və alternativ enerji mənbələrində geniş tətbiqinə şərait yaradır.

Hazırda qeyri-üzvi funksional materiallar arasında aşağı istilik keçiriciliyinə malik olan xalkogenid fazaları, effektiv termoelektrik materialların yaradılması üçün əlverişli baza ola bilər. Belə fazalar əsasında hazırlanmış günəş batareyaları faydalı iş əmsalına görə yüksək texnoloji sahələrdə potensial tətbiq imkanlarına malikdir. Xüsusilə göstərilən birləşmələrin kristal quruluşu, enerji konfigurasiyası və yük daşıyıcılarının səpələnməsi kimi xüsusiyyətləri onların termoelektrik xassələrinə birbaşa təsir göstərir və alternativ enerji mənbələrində geniş istifadə oluna bilməsi üçün zəmin yaradır <sup>1, 2, 3</sup>.

Misin binar və mürəkkəb tərkibli xalkogenidləri geoloji baxımdan təbiətdə geniş yayılması ilə yanaşı, quruluş və kimyəvi sabitliyi, toksik olmayan komponentlərlə zənginliyi bu birləşmələri ekoloji təhlükəsiz materiallar kateqoriyasına daxil edir. Xüsusən də Cu-Sb(As)-X (X=S, Se) sistemlərinə aid olan təbii mineralların sintetik analoqları və onlar əsasında bərk məhlullar orta temperatur (450÷800

---

<sup>1</sup> Palchoudhury, S. Multinary copper-based chalcogenide nanocrystal systems from the perspective of device applications // *Nanoscale Advances*, - 2020, -vol.2, - p.3069-3082.

<sup>2</sup> Pejjai, B. Review on earth-abundant and environmentally benign Cu-Sn-X(X=S, Se) nanoparticles by chemical synthesis for sustainable solar energy conversion // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, - 2018, -vol.60, -p.19-52.

<sup>3</sup> Mikula, A. Copper chalcogenide-copper tetrahedrite composites— a new concept for stable thermoelectric materials based on the chalcogenide system // *Materials*, - 2021. 14(10), - p.2635-2645.

K) intervalında yüksək effektivlik göstəricilərinə görə geniş tətbiq perspektivlərinə malikdirlər.

Bu baxımdan son illərdə nəşr olunmuş silsilə əsərlərdə Cu-A<sup>IV</sup>-B<sup>V</sup>-Se (A<sup>IV</sup>– Ge, Sn, Pb; B<sup>V</sup> -Sb, Bi, As; X-S, Se) tipli dördkomponentli sistemlərdə əmələ gələn mürəkkəb xalkogenid fazalarının və bu fazalar əsasında hazırlanan kompozit materialların xassələrinə dair maraqlı nəticələr öz əksini tapmışdır. Xüsusilə Cu, Sn və Sb selenidləri geniş enerji intervalında termoelektrik və optik xassələrə, ion və elektron keçiriciliyinə malik olub, yeni funksional materialların sintezi və enerji çevrilməsi proseslərinin səmərəliliyinin artırılması baxımından perspektivli sistemlərdir. Lakin, bu xalkogenid materiallardan hazırlanan optimal tərkiblər çox vaxt empirik yolla-çoxsaylı təcrübələrlə təyin olunur. Bu da lazım olan nümunələrin sintez texnologiyasının ilkin parametrlərinin müəyyənləşdirilməsində, termiki işlənməsində, işləmə intervalının seçilməsində müəyyən çətinliklər yaradır.

Deyilənləri nəzərə alaraq, yeni funksional xassəli materialların axtarışı məqsədi ilə Cu-Sn-Sb-Se sisteminin bəzi qatılıq müstəviləri üzrə faza tarazlığının tədqiqi, aralıq fazaların tərkib-xassə asılılıqlarının öyrənilməsi və termodinamiki funksiyalarının aşkar edilməsi aktual olub, elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

**Tədqiqatın obyektı və predmeti.** Dissertasiya işinin tədqiqat obyektı kimi Cu-Sn-Sb-Se dördlü sisteminin Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Se, Cu<sub>2</sub>Se-Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>-Se qatılıq müstəvilərində funksional xassəli yeni termoelektrik materialların araşdırılmasıdır. Tədqiqatın predmeti olaraq isə qeyd olunan sistemlərdə faza tarazlıqlarının öyrənilməsi və alınan yeni fazaların fiziki-kimyəvi və termodinamiki funksiyalarının təyin edilməsidir.

**Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri.** Dissertasiya işinin məqsədi Cu-Sn-Sb-Se sisteminin müəyyən qatılıq müstəviləri üzrə faza tarazlığının tam mənzərəsini aşkar etmək, sistemdən fərdi şəkildə ayrılan fazaların fiziki-kimyəvi, termodinamik xassələrinin tədqiqindən ibarətdir.

Bu məqsədlə dissertasiya qarşısında aşağıdakı konkret məsələlərin həlli planlaşdırılmışdır:

- fiziki-kimyəvi analiz metodlarından (DTA, RFA, SEM, EHQ) kompleks istifadə etməklə faza tarazlığının tədqiqi üzrə təcrübələrin təşkili və planlaşdırılması;
- $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$  qatılıq müstəvilərində faza tarazlıqlarının tədqiqi;
- kvazibinar və qeyri-kvazibinar politermik kəsiklərin faza diaqramlarının (T-x) və likvidus səthlərinin proyeksiyalarının (T-x-y) qurulması;
- sistemlərdə baş verən non-, və monovariant tarazlıqların, izotermalarnın koordinatlarının və mövcud fazaların kristallaşma sahələrinin sərhədlərinin müəyyən edilməsi;
- tədqiq olunan sistemlərdə aşkar edilən dəyişən tərkibli fazaların müxtəlif tərkibli nümunələrinin sintezi, onların kristalloqrafik parametrlərinin hesablanması;
- EHQ üsulundan istifadə etməklə tədqiq olunan sistemlərdə əmələ gələn birləşmə və dəyişən tərkibli fazaların termodinamiki funksiyalarının təyin edilməsi.

**Tədqiqat metodları.** Dissertasiya işinin təcrübi hissəsinin yerinə yetirilməsində differensial termiki (DTA), rentgenfaza (RFA), elektrik hərəkət qüvvəsinin ölçülməsi üsulu (EHQ), skanəedici elektron mikroskopiya (SEM) analiz üsullarından istifadə olunmuşdur. DTA ölçmələri TC-08 Termocouple Data Logger” elektron məlumat qeydedicisi əsasında hazırlanmış çoxkanallı qurğuda və “NETZSCH 404 F1 Pegasus” cihazında aparılmışdır. Ovuntu difraktoqramları Almaniyanın Bruker firmasının D2 Phaser cihazında çəkilmiş və həmin tip difraktometrlərin kompüter təminatı proqramı ilə analiz edilmişdir. SEM mikroskopiya analizində Thermo Scientific UltrDry Compact EDS detektoru ilə təchiz olunmuş Tescan Vega 3 SBH markalı skanəedici elektron mikroskopundan istifadə edilmişdir. EHQ ölçmələri Keithley 2100 6<sup>1/2</sup> markalı yüksək müqavimətli multimetrdən istifadə etməklə aparılmışdır.

### **Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.**

1.  $\text{Cu-Sn-Sb-Se}$  sisteminin  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Cu}_2\text{SnSe}_3$  və  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$  qatılıq müstəvilərində faza tarazlıqlarına aid alınmış yeni nəticələr,

müxtəlif politermik və izotermik kəsiklərin faza diaqramları, likvidus səthinin proyeksiyaları və onlarda aşkar olunan mono- və nonvariant tarazlıqlar;

2. Tədqiq olunan sistemlərdə alınan dəyişən tərkibli fazaların sintezi, onların fiziki-kimyəvi xassələri;

3. Sn-Se və Sn-Sb-Se sistemlərində aralıq fazaların fundamental termodinamiki funksiyalarına aid yeni nəticələr.

**Tədqiqatın elmi yeniliyi.** İşdə aşağıda göstərilən bir sıra yeni nəticələr alınmışdır:

- Cu-Sn-Sb-Se sisteminin  $Cu_2Se-SnSe-Sb_2Se_3$ ,  $Cu_2SnSe_3-Sb_2Se_3-Se$ ,  $Cu_2Se-Cu_3SbSe_4-Cu_2SnSe_3$  və  $Cu_2SnSe_3-Cu_3SbSe_4-Se$  qatılıq müstəviləri üzrə fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyənəndirilmiş, onların müvafiq dördlü sistemin kvaziüçlü kəsikləri olduğu və sistemlərdə binar və üçlü birləşmələr əsasında geniş bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsi göstərilmişdir;

- Göstərilən sistemlərin likvidus səthlərinin proyeksiyaları, onların bir sıra politermik kəsiklərinin faza diaqramları qurulmuş, ayrı-ayrı fazaların ilkin kristallaşma sahələri, non- və monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları təyin edilmişdir;

- Qalay elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərində, standart şəraitə yaxın temperaturalarda aparılmış EHQ ölçmələri əsasında Sn-Se sisteminin xəlitələrində qalayın parsial molyar funksiyaları, həmçinin SnSe və SnSe<sub>2</sub> birləşmələrinin inteqral termodinamik funksiyaları təyin edilmişdir;

- RFA və EHQ üsulları ilə SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Se sistemində bərkfaza tarazlıqlarının mənzərəsi müəyyənəndirilmiş, aralıq üçlü birləşmələrin və bərk məhlulların standart inteqral termodinamiki funksiyaları hesablanmışdır.

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** Cu-Sn-Sb-Se sistemlərində faza tarazlığına dair T-x faza diaqramları, T-x-y likvidus səthinin proyeksiyaları, aralıq fazaların kristalloqrafik və termodinamiki xassələri haqqında nəticələr uyğun texnoloji məsələlərin həllində istifadə oluna bilər.

Faza tarazlığı üzrə alınmış və qarşılıqlı tənzimlənmiş nəticələr kompleksi, habelə kristalloqrafik və termodinamiki xassələrə aid məlumatlar, çoxkomponentli fazaların sintezi, mürəkkəb

xalkogenidlərinin kimyası sahəsinə mühüm töhvədir.

Tədqiq olunan sistemlərin faza diaqramları, likvidus səthinin proyeksiyaları, habelə aralıq fazaların kristalloqrafik, fiziki-kimyəvi və fiziki tədqiqatlar nəticəsində alınan məlumatlar fundamental göstəricilər olub, beynəlxalq elmi informasiya sistemlərinə və məlumat sorğu kitablarına daxil edilə bilər.

**Aprobasiya və tətbiq.** Dissertasiyanın mövzusunə dair 19 elmi əsər çap olunmuşdur. Onlardan 7 məqalə Web of Science və Scopus beynəlxalq bazalarında indekslənən jurnallarda, 3 məqalə isə AAK-nın siyahısına daxil olan digər jurnallarda çap olunmuşdur, 9 elmi əsər beynəlxalq səviyyəli konfranslarda konfrans materialı və məruzə tezisi kimi dərc olunmuşdur.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə olunaraq müzakirə edilmişdir:

1. 3th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologie, Bakı, Azərbaycan (10-13 oktyabr 2017);
2. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 95, 97, 99, 100-cü ildönümlərinə həsr olunmuş “Müasir Təbiət və İqtisad Elmlərinin Aktual problemləri” Beynəlxalq elmi konfransları, Gəncə, Azərbaycan (04-05 may 2018; 12 noyabr 2020; 02 may 2022, 05-06 may 2023);
3. “XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых, посвященные 100-летию академика Г.Г.Девярых” Нижний Новгород, Россия (28-31 may 2018);
4. 5th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologie, Sakarya, Turkey (25-29 oktyabr 2019);
5. “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials” Kamianets-Podilskiyi, Ukraine, (1-5 iyun 2020);
6. 9th Rostocker International Conference: “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics”, Rostock, Germany (15 oktyabr 2020)

**Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.** Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Kimya İnstitutunun “Keçid metal birləşmələri əsasında funksional materiallar” və “Funksional xassəli qeyri-üzvi maddələrin termodinamikası” laboratoriyalarında yerinə yetirilmişdir.

**Müəllifin şəxsi payı.** Dissertasiya işi çərçivəsində təcrübi

tədqiqatların aparılması, alınmış nəticələrin təhlili və ümumiləşdirilməsi bilavasitə müəllif tərəfindən həyata keçirilmişdir. Həmmüəllif olduğu elmi əsərlərdə müəllifin rolu həlledici olmuşdur.

**Dissertasiyanın işinin həcmi və quruluşu.** Dissertasiya işi giriş hissədən (13396 işarə), dörd fəsildən (I fəsil 54811, II fəsil 30018, III fəsil 44720, IV fəsil 25333) əsas nəticələrdən (4288), 212 adda istinad olunan elmi ədəbiyyat və müəllifin dissertasiya mövzusu üzrə elmi əsərlərinin siyahısından ibarət olub, 170 kompüter səhifəsini əhatə edir. Dissertasiya işinə ümumilikdə 75 şəkil və 25 cədvəl əlavə edilmişdir.

**Təşəkkürlər.** Müəllif dissertasiya işi üzrə tədqiqatların bütün mərhələlərində dəstəyinə və termodinamik tədqiqatlarda məsləhətlərinə görə prof. Məhəmməd Babanlıya, rentgenoqrafik tədqiqatlarda köməyinə görə dos. Vaqif Qasımova öz dərin minnətdarlığını bildirir.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

**Giriş** hissəsində mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, tədqiqatın obyektı, predmeti, məqsəd və vəzifələri, tədqiqat metodları, müdafiyyə çıxarılan əsas müddəalar, alınan nəticələrin elmi yeniliyi, nəzəri və praktiki əhəmiyyəti, işin aprobasiyası və tətbiqi, tədqiqatlarda iddiaçının şəxsi payı haqqında məlumat verilmişdir.

**Birinci fəsil**də ədəbiyyat icmalı verilmişdir. Burada misin stannum və stibiumun binar, üçlü və daha mürəkkəb selenidlərinin faza tarazlıqları, bəzi fiziki-kimyəvi xassələri və onların tətbiq perspektivliyi təhlil edilmişdir. Yuxarıda qeyd olunan ədəbiyyat məlumatları əsasında tədqiqat obyektlərinin seçilməsi əsaslandırılmışdır.

**İkinci fəsil**də dissertasiya işinin yerinə yetirilməsi zamanı istifadə olunan sintez metodları və tədqiqat üsullarının şərhı verilmişdir. Eksperimental təcrübələri yerinə yetirmək üçün əvvəlcə üçlü sistemləri təşkil edən binar birləşmələr -  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  yüksək təmizlik dərəcəsinə malik elementar komponentlərdən stexiometrik miqdarlarda götürülərək kvars ampulalarda vakuum şəraitində sintez edilmişdir.

Sintez olunmuş binar birləşmələr əsasında  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ ,

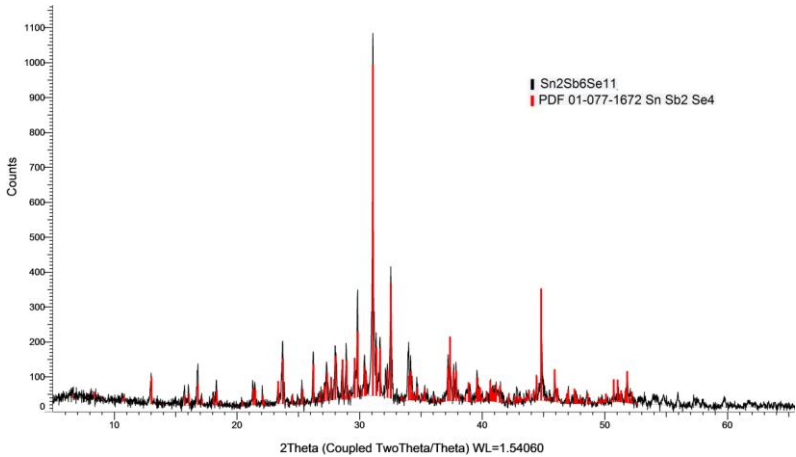
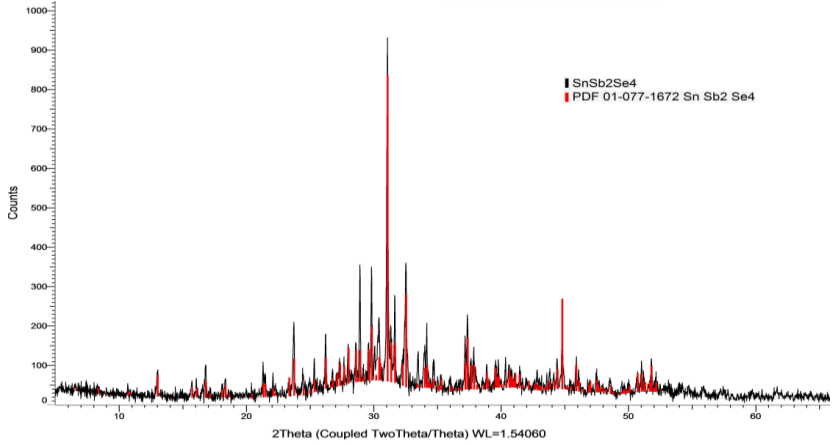
$\text{Cu}_2\text{Se-Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$  sistemlərinin ərintiləri hazırlanmış və dissertasiyada verilmiş uyğun şəraitdə sintez edilmişdir. Nümunələr hər sistemə uyğun, seçilmiş temperaturalarda termiki emal edilmişdir.

Homogenləşmiş nümunələr DTA, RFA, SEM üsulları ilə analiz olunmuşdur.

**Üçüncü fəsildə**  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se-Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$  sistemlərinin fiziki-kimyəvi tədqiqinin nəticələri verilir [1-8, 10, 12, 13, 15-19].

**$\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$  kvaziüçlü sisteminin SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sərhəd sisteminin faza diaqramının yeni variantı.** Bu sistemin faza diaqramının müxtəlif müəlliflər tərəfindən ədəbiyyatda verilmiş 2 variantı mövcuddur. Təqdim olunan T-x diaqramları əmələ gələn aralıq üçlü fazaların tərkibinə və sayına görə fərqlənilir. Bu səbəbdən, SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kvazibinar kəsiyinin faza diaqramının bizim tərəfimizdən yeni variantı təqdim edilmişdir. Termiki emaldan keçirilmiş nümunələrin ovuntu rentgenoqramlarının nəticələrinə görə 33,3; 50 və 60 mol% Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> tərkibli ərintilər ilkin birləşmələrdən fərqli difraksiya mənzərələrinə malikdir. Digər tərəfdən 50 və 60 mol% Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> tərkibli nümunələrin difraksiya mənzərələri eynidir (şəkil 1). Bu, sistemdə SnSb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>, SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> və Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Se<sub>11</sub> tərkibli fazaların mövcud olmasını və sonuncuların eyni bir fazanın homogenlik sahəsində yerləşdiyini göstərir. 60 mol% Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> tərkibli nümunələrin ovuntu difraktoqramı SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>-ün kristalloqrafik göstəriciləri əsasında tam indekslənilir. DTA və RFA nəticələri əsasında qurulmuş faza diaqramı (şəkil 2) ədəbiyyat məlumatlarından əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. Bizim nəticələrə əsasən əvvəllər ədəbiyyatda qeyd olunan hər üç birləşmə şəkil 2-də öz əksini tapmışdır. Lakin, SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> və Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Se<sub>11</sub> fazalarının izostruktur olduğu və inkonqruent əriyən ε-fazanın homogenlik sahəsi daxilində yerləşdiyini aşkar etdik. 60 mol% Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Se<sub>11</sub>) tərkibinə uyğun olan distektik nöqtənin (ədəbiyyatda verilən) mövcudluğu tərəfimizdən təsdiq edilməmişdir. Sistem kvazibinardır və peritektik reaksiya üzrə parçalanan iki aralıq fazanın əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur. Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> birləşməsi 871 K-də  $L+\beta' \leftrightarrow \text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$  ( $\beta'$  fazası SnSe-nin yüksək temperaturu modifikasiyası əsasında bərk məhluldür) reaksiyası üzrə əmələ gəlir.

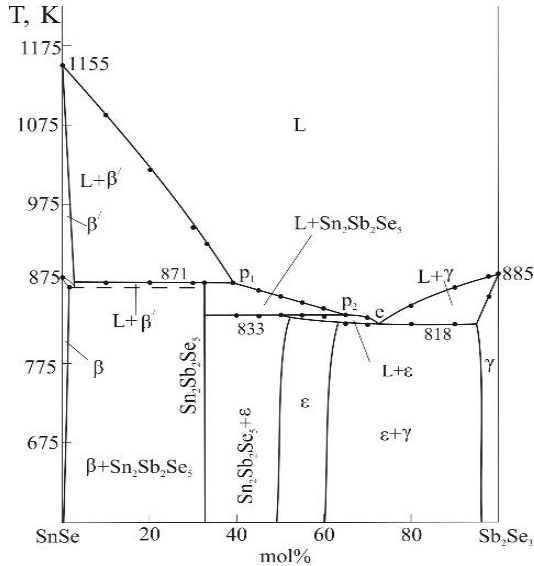
İkinci aralıq faza ( $\epsilon$ ) geniş (48-60 mol%  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) homogenlik sahəsinə malik olub 833 K-də  $\text{L} + \text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5 \leftrightarrow \epsilon$  reaksiyası üzrə kristallaşır. Sistemdə 818 K-də kristallaşan, tərkibi 72 mol%  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  olan evtektika qeydə alınır.



**Şəkil 1. 60 mol%  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ( $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ ) tərkibli nümunənin və  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_4$  birləşməsinin ovuntu rentgenoqramları [8].**

Bundan əlavə,  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$  birləşməsinin peritektik reaksiya üzrə

əmələgəlmə temperaturu (871 K) ədəbiyyatda göstəriləndən (840 K) yüksəkdir. Həmçinin, peritektika ( $p_1$ ) və evtektika (e) nöqtələrinin tərkibləri də fərqlidir. Sistemin faza diaqramının yeni variantı ilə ədəbiyyat məlumatları arasında müqayisəli təhlil ətraflı olaraq dissertasiyada verilmişdir.

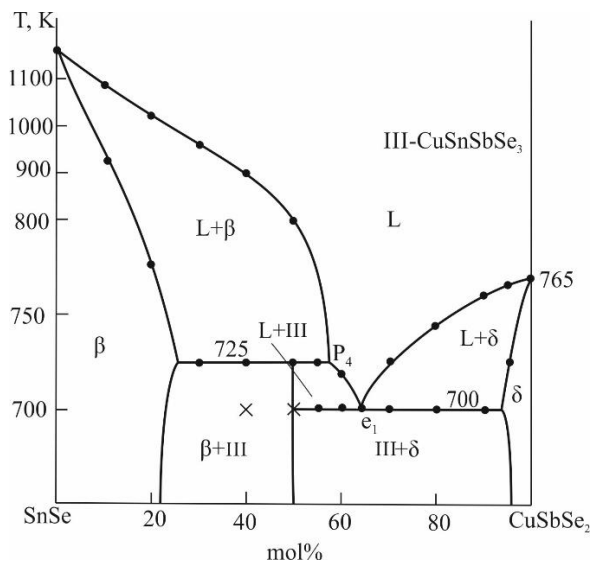


**Şəkil 2. SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sisteminin faza diaqramı [8].**

DTA ayrılırlarında SnSe birləşməsi əsasında bərk məhlullarda faza keçidini əks etdirən termiki effektlər aşkar olunmadığı üçün biz belə hesab edirik ki, həmin effektlər peritektik reaksiyanın (871K) daha intensiv pikləri tərəfindən örtülür.

**Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sisteminin SnSe-CuSbSe<sub>2</sub> kvazibinar kəsiyi.** SnSe-CuSbSe<sub>2</sub> sistemi ilkin birləşmələr əsasında məhdud qatılıqda bərk məhlul sahələrinə malik kvazibinar sistemdir (şəkil 3).

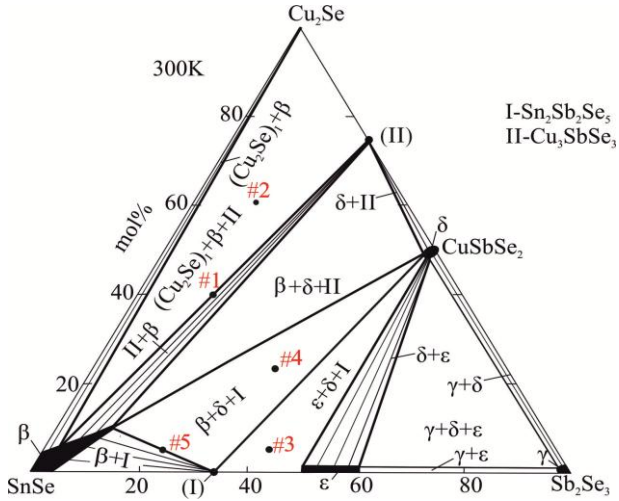
Sistemin likvidusu, SnSe ( $\beta$ -faza) və CuSbSe<sub>2</sub> ( $\delta$ -faza) əsasında bərk məhlul sahələrinin və peritektik reaksiya üzrə əmələ gələn birləşmənin ilkin kristallaşmasını xarakterizə edən 3 əyridən ibarətdir. Sistemdə evtektik nöqtənin koordinatları 65 mol% CuSbSe<sub>2</sub> və 700 K-dir.  $\beta$ -faza (~25 mol%) və  $\delta$ -fazanın (5 mol%) homogenlik sahələri evtektik temperaturda maksimaldır.



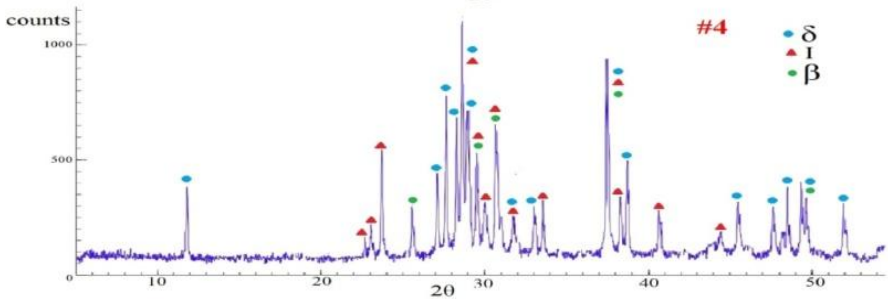
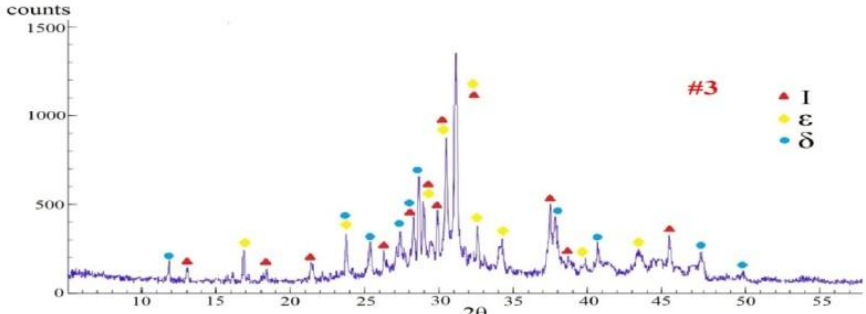
**Şəkil 3. SnSe-CuSbSe<sub>2</sub> sisteminin faza diaqramı [15].**

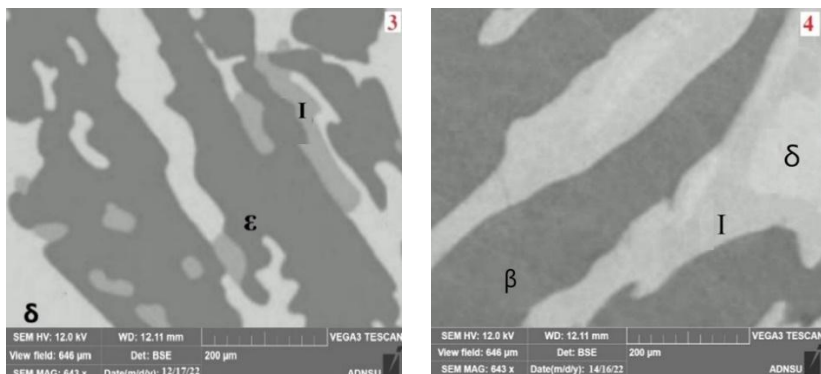
**Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sisteminin 300 K-də bərkfaza tarazlıqları.** Sintez olunmuş və termiki emaldan keçirilmiş nümunələrin dissertasiyanın 2-ci fəsilində göstərilən üsullarla tədqiqinin nəticələri və sərhəd kvazibinar sistemlər üzrə ədəbiyyat məlumatlarının birgə işlənməsi ilə bu sistemdə faza tarazlıqlarının ümumi tənzimlənmiş mənzərəsi əldə edilmişdir.

Şəkil 4-də Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sisteminin otaq temperaturunda bərkfaza tarazlıqları diaqramı verilir. Sistemdə 300 K-də bir-biri ilə konnod əlaqəsində olan CuSbSe<sub>2</sub> (δ-) və Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (γ-) əsasında bərk məhlullar və ε- fazası müşahidə olunur. β-faza həm Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub> həm də Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> birləşməsi ilə, eləcə də Cu<sub>2</sub>Se-nin aşağı temperaturlu modifikasiyası ilə konnod əlaqədədir. Sistemdə mövcud olan ərintilərin faza tərkibləri RFA və SEM üsulları ilə təsdiq olunmuşdur. Nümunə olaraq, seçilmiş ərintilərin (#3, #4) toz difraksiya mənzərələri və SEM şəkilləri şəkil 5-də verilir. Şəkildən görüldüyü kimi #3 və #4 nümunələri üçfazalıdır (ε+δ+I, β+δ+I) və onların faza tərkibləri bərkfaza diaqramı ilə uyğunluq təşkil edir. Diaqramda göstərilən digər ərintilərin toz RFA nəticələri dissertasiyada verilmişdir.



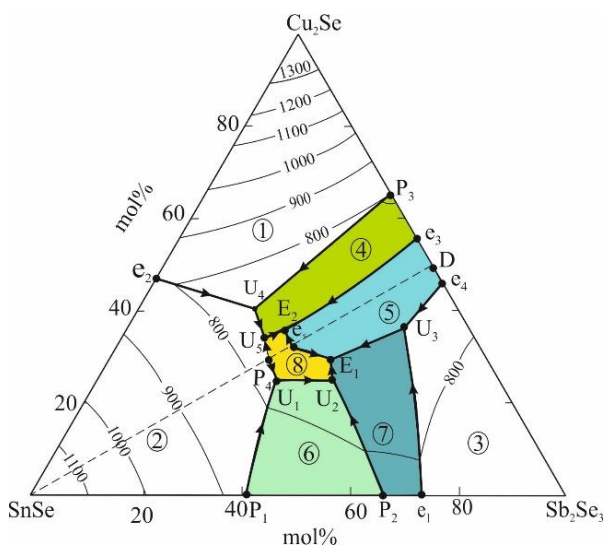
**Şəkil 4.  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$  sisteminin 300 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı [15].**





**Şəkil 5. #3 və #4 (bax şəkl.4) nümunələrinin ovuntu rentgenoqramları və SEM mənzərələri.**

**Likvidus səthi.** Tədqiq etdiyimiz nümunələr üçün DTA, RFA və SEM nəticələrini, həmçinin sərhəd kvazibinar sistemlərdə faza tarazlıqlarına və aralıq fazaların xassələrinə aid ədəbiyyat məlumatlarını birgə təhlil etməklə  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$  sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası qurulmuşdur (şəkil 6).



**Şəkil 6.  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$  sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası [15].**

Cu<sub>2</sub>Se və SnSe birləşmələrinin yüksək temperaturlu modifikasiyaları əsasında α- və β'- fazalarının, həmçinin Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> əsasında γ- fazasının kristallaşma sahələri (1-3) ən böyük hissəyə malikdir. 4-7-ci sahələr sərhəd kvazibinar sistemlərində əmələ gələn üçlü birləşmələrə və onların əsasında bərk məhlullara aiddir. CuSnSbSe<sub>3</sub> dördlü birləşmənin kristallaşma səthi (sahə 8) kiçik bir hissəni tutur və 5 sərhəd fazanın kristallaşma sahələri ilə həmsərhəddir.

Tədqiq olunan kvaziüçlü sistemində sərhəd kvazibinar sistemlər də daxil olmaqla 17 nonvariant tarazlıq mövcuddur. Nonvariant tarazlıqların növləri və koordinatları cədvəl 1-də, monovariant ayrılərin temperatur intervalı isə cədvəl 2-də verilmişdir.

**Cədvəl 1.**  
**Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sistemində nonvariant tarazlıqlar [15]**

Likvidusda Nöqtə (şəkil 6)	Tarazlıq	Tərkib, mol%		T, K
		Cu <sub>2</sub> Se	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	
D	L ↔ CuSbSe <sub>2</sub> (δ)	50	50	765
P <sub>1</sub>	L + β ↔ Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	–	41	871
P <sub>2</sub>	L + Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> ↔ ε	–	66	833
P <sub>3</sub>	L + α ↔ Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub>	65	35	808
P <sub>4</sub>	L + β ↔ CuSnSbSe <sub>3</sub>	30	30	725
U <sub>1</sub>	L + β ↔ Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> + CuSnSbSe <sub>3</sub>	25	34	715
U <sub>2</sub>	L + Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> ↔ ε + CuSnSbSe <sub>3</sub>	26	42	687
U <sub>3</sub>	L + γ ↔ δ + ε	36	48	735
U <sub>4</sub>	L + α ↔ β + Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub>	40	22	727
U <sub>5</sub>	L + β ↔ Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub> + CuSnSbSe <sub>3</sub>	34	27	705
e <sub>1</sub>	L ↔ γ + ε	–	72	818
e <sub>2</sub>	L ↔ α + β	47	–	815
e <sub>3</sub>	L ↔ Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub> + δ	55	45	748
e <sub>4</sub>	L ↔ γ + δ	46	54	750
e <sub>5</sub>	L ↔ δ + CuSnSbSe <sub>3</sub>	32	32	700
E <sub>1</sub>	L ↔ CuSnSbSe <sub>3</sub> + δ + ε	30	40	675
E <sub>2</sub>	L ↔ Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub> + CuSnSbSe <sub>3</sub> + δ	35	30	680

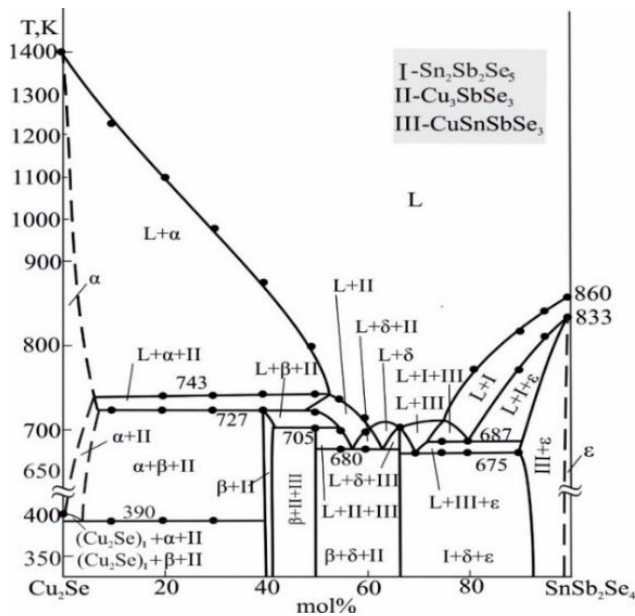
**Cədvəl 2.**

**Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sistemində monovariant tarazlıqlar [15]**

Likvidusda ayrılar (şəkil 6)	Tarazlıq	T,K
P <sub>1</sub> U <sub>1</sub>	L+β↔Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	871–715
P <sub>4</sub> U <sub>1</sub>	L+β↔CuSnSbSe <sub>3</sub>	723–715
U <sub>1</sub> U <sub>2</sub>	L↔Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> +CuSnSbSe <sub>3</sub>	715–687
P <sub>2</sub> U <sub>2</sub>	L+Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> ↔ε	833–687
U <sub>2</sub> E <sub>1</sub>	L↔CuSnSbSe <sub>3</sub> +ε	687–675
e <sub>1</sub> U <sub>3</sub>	L↔γ+ε	818–735
e <sub>4</sub> U <sub>3</sub>	L↔γ+δ	750–735
U <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	L↔δ+ε	735–675
e <sub>5</sub> E <sub>1</sub>	L↔CuSnSbSe <sub>3</sub> +δ	700–675
e <sub>2</sub> U <sub>4</sub>	L↔α+β	815–727
P <sub>3</sub> U <sub>4</sub>	L+α↔Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub>	808–727
U <sub>4</sub> U <sub>5</sub>	L↔β+Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub>	727–705
P <sub>4</sub> U <sub>5</sub>	L+β↔CuSnSbSe <sub>3</sub>	723–705
U <sub>5</sub> E <sub>2</sub>	L↔Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub> +CuSnSbSe <sub>3</sub>	705–680
e <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	L↔Cu <sub>3</sub> SbSe <sub>3</sub> +δ	748–680
e <sub>5</sub> E <sub>2</sub>	L↔CuSnSbSe <sub>3</sub> +δ	700–680

Dissertasiya işində həmçinin Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sisteminin likvidus səthinin proyeksiyasını təsdiq edən bir sıra politermik kəsiklərinin T-x diaqramları verilmişdir. Bunlardan likvidusda əksər ilkin kristallaşma sahəsindən keçən Cu<sub>2</sub>Se-SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> qeyri kvazibinar kəsiyi üzərində bir qədər ətraflı dayanaq.

**Cu<sub>2</sub>Se-SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> politermik kəsiyi** (şəkil 7). Bu kəsik α-, Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub>, δ-, CuSnSbSe<sub>3</sub> və Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> fazalarına uyğun 5 əyridən ibarətdir. Likvidusdan aşağıda kristallaşma (soldan sağa) monovariant peritektik (P<sub>3</sub>U<sub>4</sub>) və evtektik U<sub>4</sub>U<sub>5</sub>, e<sub>3</sub>E<sub>2</sub>, e<sub>5</sub>E<sub>2</sub>, e<sub>5</sub>E<sub>1</sub>, U<sub>2</sub>E<sub>1</sub> və U<sub>1</sub>U<sub>2</sub> reaksiyalarına uyğun olaraq davam edir. 40-80 mol% SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> tərkib intervalında faza tarazlığının mənzərəsinin mürəkkəbliyinə baxmayaraq, DTA məlumatlarının düzgün şərhinə görə kristallaşma proseslərinin ardıcılığı sistemin ümumi T-x-y diaqramı ilə tam uyğundur. Kristallaşma müxtəlif tərkib intervallarında U<sub>4</sub>(727K), U<sub>5</sub>(705K), E<sub>2</sub>(680K) və E<sub>1</sub>(675K) reaksiyaları üzrə başa çatır və α+β+Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub>, β+Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub>+CuSnSbSe<sub>3</sub>, δ+Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub>+CuSnSbSe<sub>3</sub> və δ+ε+CuSnSbSe<sub>3</sub> üçfazlı qarışıqların əmələ gəlməsi ilə nəticələnir.

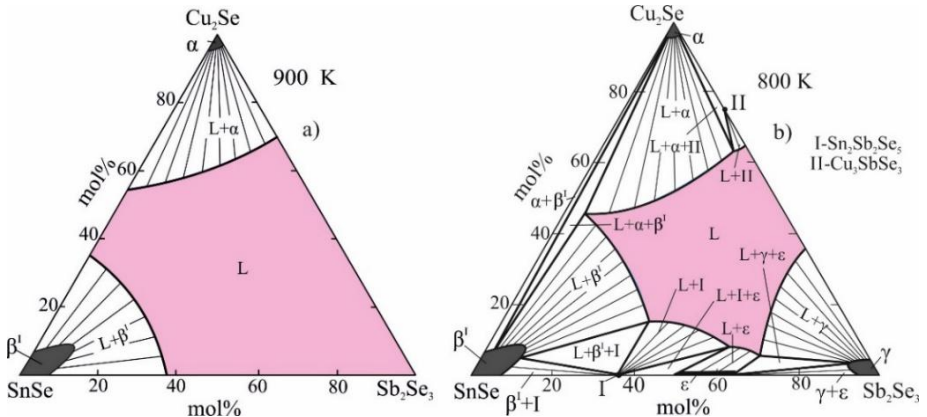


Şəkil 7.  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSb}_2\text{Se}_4$  kəsiyinin faza diaqramı [15]

**900 K-də izotermik kəsik** (şəkil 8a). Bu izotermik kəsik  $\text{Cu}_2\text{Se}$  və  $\text{SnSe}$  birləşmələrinin yüksək temperaturlu modifikasiyalari əsasında  $\alpha$ - və  $\beta'$ - fazaların maye ilə tarazlıqlarını əks etdirir və geniş ikifazlı sahələrin əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır:  $L+\alpha$  və  $L+\beta'$ . Maye faza çox geniş qatılıq sahəsini tutur.

**800 K-də izotermik kəsik** (şəkil 8b). Şəkildən görüldüyü kimi, temperaturun 100 K azalması sistemdə faza tarazlıqları mənzərəsini kəskin dəyişir və mürəkkəbləşdirir. Bu izotermik kəsik üzərində,  $\alpha$ - və  $\beta'$ - fazalarla yanaşı,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  əsasında  $\gamma$ - fazanın həmçinin aralıq üçlü birləşmələrin ( $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$ -I,  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$ -II) və onlar əsasında bərk məhlulların ( $\epsilon$ -faza) mayedən ilkin kristallaşması baş verir. Sistemdə bu ikifazlı tarazlıqları əks etdirən 6 (altı) likvidus izotermi və müvafiq ikifazlı sahələr ( $L+\alpha$ ,  $L+\beta'$ ,  $L+\gamma$ ,  $L+I$ ,  $L+II$ ,  $L+\epsilon$ ) mövcuddur. Həmin 2-fazlı sahələrlə yanaşı subsolidusa aid ikifazlı sahələr də formalaşmışdır:  $\alpha+\beta'$ ,  $\alpha+II$ ,  $\beta'+I$ ,  $\gamma+\epsilon$  bütün bu ikifazlı sahələr bir-biri

ilə bir sıra üçfazlı sahələrlə sərhədlənir:  $L+\alpha+\beta'$ ,  $L+\alpha+II$ ,  $L+\beta'+I$ ,  $L+\varepsilon+I$  və  $L+\gamma+\varepsilon$ .



**Şəkil 8. Faza diaqramının 900 (a) və 800 K-də (b) izotermik kəsikləri**

**$Cu_2SnSe_3$ - $Sb_2Se_3$ - $Se$  sistemi.** Şəkil 9-da sistemin likvidus səthinin proyeksiyası verilmişdir. Səkindən görünür ki, sistemin likvidusu 2 əsas və 1 cırılmış sahədən ibarətdir. 1-sahəsi  $Cu_2SnSe_3$  əsasında  $\alpha$ -bərk məhlulların, 2-sahəsi isə  $Sb_2Se_3$  əsasında  $\beta$ -bərk məhlulların ilkin kristallaşmasına uyğundur. Elementar  $Se$ -ə aid 3-sahəsi isə qatılıq üçbucağının müvafiq küncündə cırılmışdır.

Sistemin xarakterik cəhəti odur ki,  $Cu_2SnSe_3$ - $Se$  yan kvazibinar kəsik üzərində mövcud olan geniş təbəqələşmə sahəsi ( $mm^2$ , 910 K) qatılıq üçbucağının daxilinə kəskin nüfuz edərək iki maye fazanın təbəqələşdiyi ( $L_1+L_2$ ) geniş sahə ( $mMKM/m^2$ ) əmələ gətirir.



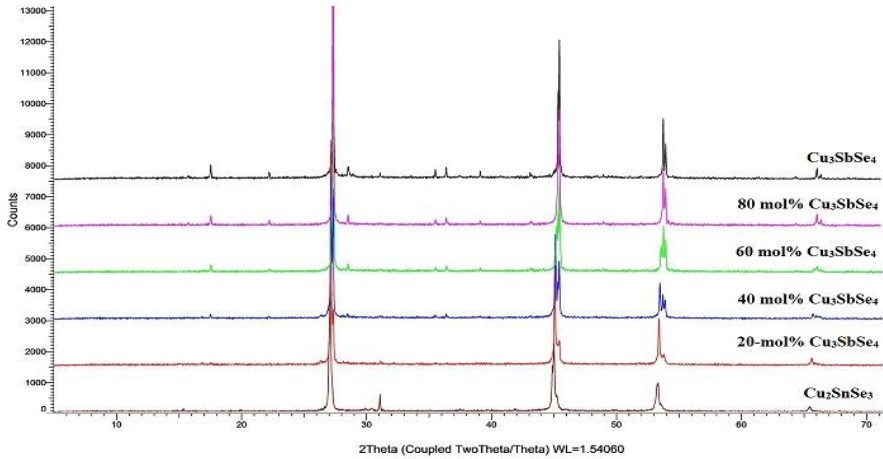
## Cədvəl 2

### Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Se sistemində non- və monovariant tarazlıqlar [17]

Likvidusda nöqtə və ya əyri (şəkil 9)	Tarazlıq	Tərkib, mol%		T,K
		0,2Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	Se	
m(m')	L <sub>1</sub> ↔L <sub>2</sub> +α	-	36(95)	910
e <sub>1</sub>	L↔α+β	68	-	769
e <sub>2</sub>	L↔α+Se	-	>99	493
e <sub>3</sub>	L↔β+Se	<1	>99	491
M(M')	L <sub>1</sub> ↔L <sub>2</sub> +α+β	35(13)	45(82)	730
E	L↔α+β+Se	<1	>98	490
e <sub>1</sub> M	L <sub>1</sub> ↔α+β			769-730
M'E	L <sub>2</sub> ↔α+β			730-490
e <sub>2</sub> E	L↔ α+Se			493-490
e <sub>3</sub> E	L↔ β+Se			491-490
mM(m'M')	L <sub>1</sub> ↔ L <sub>2</sub> +α			910-730
KM(KM')	L <sub>1</sub> ↔ L <sub>2</sub> +β			750-730

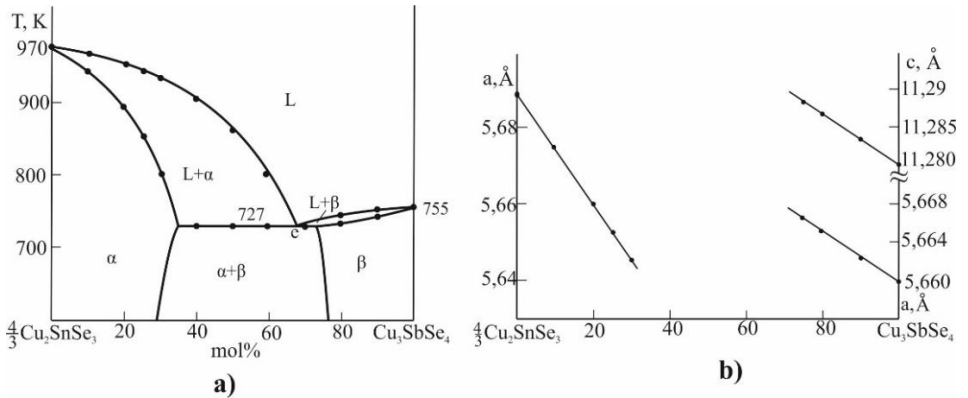
**Cu<sub>2</sub>Se-Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> sistemi.** Sistemin Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> yan kəsiyi üzrə 700 K temperaturda tablandırılmış ərintilərin rentgenfaza analizi (şəkil 10) ilkin komponentlər əsasında müvafiq olaraq 25 mol% Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>(α) və 30 mol% Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>(β) tərkibli bərk məhlul sahələrinin əmələ gəldiyini göstərir. 30-75 mol% Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> qatılıq intervalında isə α+β bərk məhlulları birlikdə kristallaşır. 75-100 mol% Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> tərkibli nümunələrin rentgenoqramları isə Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> birləşməsi ilə keyfiyyətcə eynidir.

Tədqiq olunan sistemin T-x faza diaqramı (şəkil 11a) homogenləşdirilmiş nümunələrin qızma termoqramlarından istifadə etməklə qurulmuşdur. Diaqramdan göründüyü kimi, Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub> sistemi kvazibinardır və ilkin komponentlər əsasında geniş qatılıqda bərk məhlulların (α- və β-fazalar) əmələ gəlməsi ilə evtektik tipə aiddir.



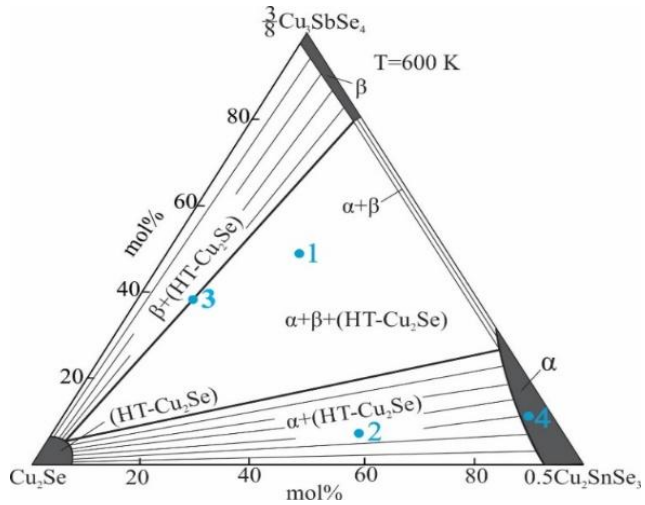
**Şəkil 10.  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  sisteminin bəzi xətlələrinin ovuntu difraktoqramları.**

Komponentlər əsasında əmələ gələn  $\alpha$ - və  $\beta$ - bərk məhlulların elementar qəfəs parametrlərinin həllölmə intervalında tərkibdən asılı olaraq dəyişməsi düzxətli olub, Veqard qanununa tabedir (şəkil 11b). Kristal qəfəs parametrlərinin tərkibə görə dəyişmə qrafiki faza diaqramı ilə uyğunluq təşkil edir.



**Şəkil 11.  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  sisteminin faza diaqramı (a), bərk məhlulların qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılıqları (b)**

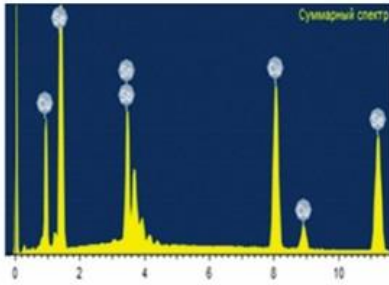
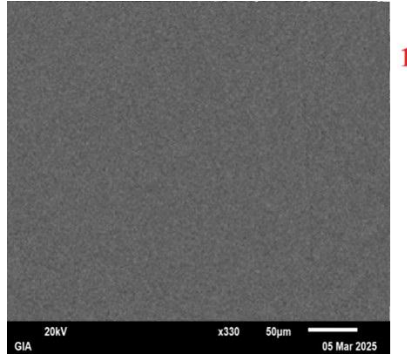
Şəkil 12-də sistemin 600 K-də termiki emaldan sonra tablandırılmış nümunələrinin RFA və SEM üsulları ilə tədqiqinin nəticələri əsasında qurulmuş bərkfaza tarazlıqları diaqramı verilir.



**Şəkil 12.  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_4-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  sisteminin 600 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı [19].**

Sistem ilkin komponentlər əsasında formalaşan geniş bərk məhlul sahələri ilə xarakterizə olunur.  $\text{Cu}_2\text{Se}$ -nin yüksək temperaturlu modifikasiyası (HT- $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) əsasında bərk məhlullar 5-6 mol% təşkil edir.  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  kəsiyi üzrə əmələ gələn  $\alpha$ - və  $\beta$ - bərk məhlulların homogenlik sahələri 3-8 mol% qatılıq üçbucağı daxilinə nüfuz edərək müvafiq birtəbəzli zolaqlar əmələ gətirir.

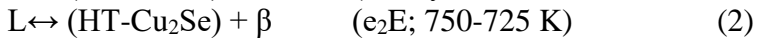
(HT- $\text{Cu}_2\text{Se}$ ),  $\alpha$ - və  $\beta$ - fazalar bir-biri ilə 3 ikifazlı -(HT- $\text{Cu}_2\text{Se}$ )+ $\alpha$ , (HT- $\text{Cu}_2\text{Se}$ )+ $\beta$ ,  $\alpha$ + $\beta$  və bir üçfazlı sahə -(HT- $\text{Cu}_2\text{Se}$ )+ $\alpha$ + $\beta$  əmələ gətirir. Sistemdə birtəbəzli 4 ərintisinin ( $\alpha$ ) SEM analizi və element tərkibi EDS analizinin nəticələrinə (şəkil 13) əsasən müəyyən edilmiş,  $\text{Cu}_{2.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{Se}_{3.1}$  tərkibinə uyğun gəlidiyi göstərilmişdir.



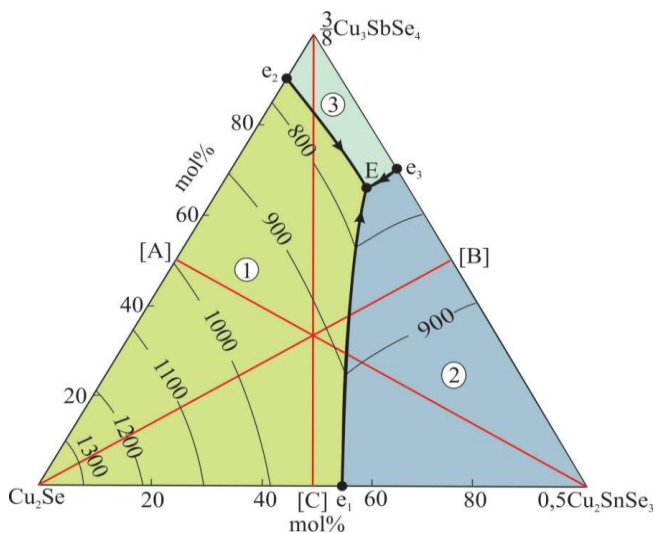
Element	Çəki%	Atom %
Cu K	25,2	33,87
Sb K	3,1	1,62
Sn L	22,0	14,51
Se L	49,7	50
Ümumi	100,0	100,0

**Şəkil 13.  $\text{Cu}_{2.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{Se}_{3.1}$  tərkibli  $\alpha$ -fazının SEM (1) və EDS mənzərəsi (2), element analizinin nəticələri (3) [19].**

**Sistemin likvidus səthi** (şəkil 14)  $\text{Cu}_2\text{Se}$ -nin yüksək temperaturlu modifikasiyası (HT- $\text{Cu}_2\text{Se}$ ),  $\alpha(\text{Cu}_2\text{SnSe}_3)$  və  $\beta(\text{Cu}_3\text{SbSe}_4)$  fazaların ilkin kristallaşmasına aid 3 səthdən ibarətdir. Sərhəd kvazibinar sistemlərin evtektika nöqtələrindən çıxan ayrılar ( $e_1E$ ,  $e_2E$ ,  $e_3E$ ) üçlü evtektika nöqtəsində qovuşurlar. Bu ayrılar aşağıdakı monovariant evtektik tarazlıqlarla xarakterizə olunur:



Üçlü evtektika nöqtəsində isə 725 K-də  $L \leftrightarrow (\text{HT-Cu}_2\text{Se}) + \alpha + \beta$  nonvariant tarazlığı yaranır.



**Şəkil 14.  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_4-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1) HT- $\text{Cu}_2\text{Se}$ ; 2)  $\alpha(\text{Cu}_2\text{SnSe}_3)$ ; 3)  $\beta(\text{Cu}_3\text{SbSe}_4)$  [19]**

Sistemin likvidus səthinin proyeksiyasından görüldüyü kimi, Cu-Sn-Sb-Se qatılıq üçbucağının baxılan müstəvisi kvaziüçlü sistemdir və onun T-x-y faza diaqramı evtektik tipə aiddir.

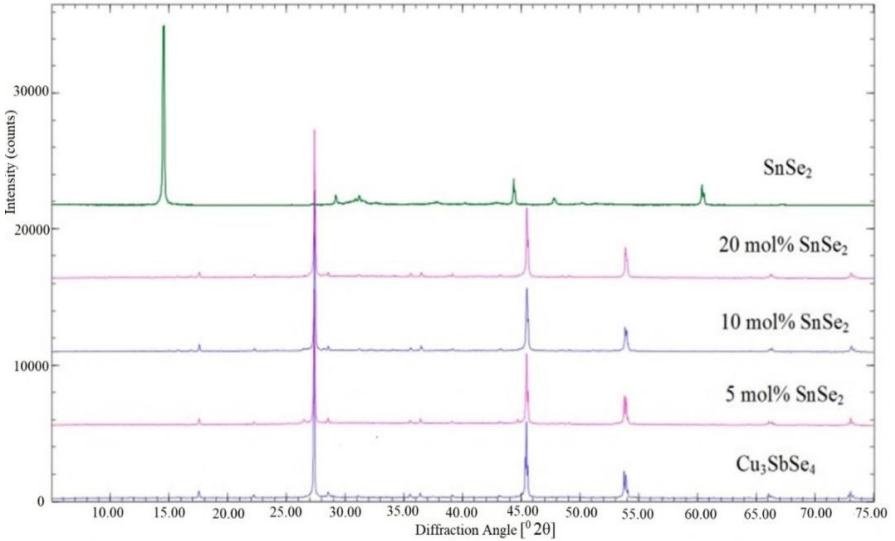
Dissertasiya işində sistemdə kristallaşma proseslərinin ardıcılığını əyani şəkildə izləmək üçün T-x-y diaqramının təpələrdən qarşı tərəflərə çəkilmiş üç perpendikulyar politermik kəsiklər üzrə faza tarazlıqları mənzərələri verilir və ətraflı şərh olunur.

Biz dördlü sistemdə baş verən kimyəvi-qarşılıqlı təsirin xarakterini bir daha təsdiqləmək üçün əlavə olaraq  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Se}$  qatılıq tetraedrinin  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Se}$  və  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Se}$  alt sistemlərindən keçən  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4-\text{SnSe}_2$  kəsiyini öyrənmişik.

Tablanmış nümunələrin rentgenfaz analizinin nəticələrinə görə sistemdə  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  əsasında 0-20 mol%  $\text{SnSe}_2$  qatılıq intervalında tetraqonal quruluşlu əvəzolunma tipli bərk məhlullar əmələ gəlir (şəkil 15). Həllolma intervalında  $\text{Cu}_3\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$  bərk məhlulların elementar qəfəs parametrləri çox cüzi dəyişir. Sistemdə 20-57 mol%  $\text{SnSe}_2$  tərkib intervalındakı ərintilərin 4 fazalı  $\alpha+\text{Cu}_2\text{SnSe}_3+\text{Sb}_2\text{Se}_3+\text{Se}$  qarışığından

ibarət olduğu müəyyən olunmuşdur. Tərkibi 60 mol% SnSe<sub>2</sub> olan ərinti üçfazlı Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+Se olduğu halda, 60 mol%-dən çox SnSe<sub>2</sub> olan nümunələr dördfazlı Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+SnSe<sub>2</sub>+Se qarışığından ibarətdir.

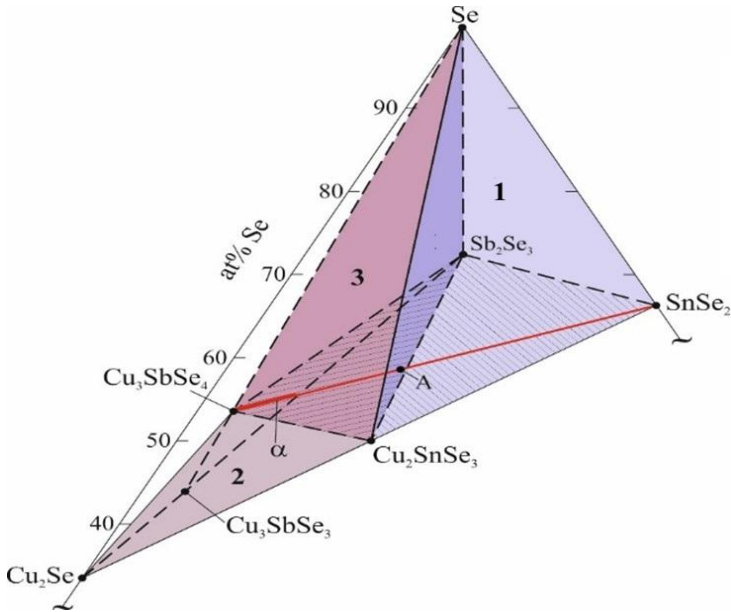
Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>-SnSe<sub>2</sub> kəsiyi Cu<sub>2</sub>Se-SnSe<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Se qatılıq tetraedrinin 4-fazlı sahələrindən Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+SnSe<sub>2</sub>+Se (şəkil 16 sahə1) və Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>+Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>+Se (sahə 3) keçir.



**Şəkil 15. Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>-SnSe<sub>2</sub> sisteminin bəzi nümunələrinin ovuntu rentgenoqramları [13]**

Bu sahələr stabil Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Se qatılıq üçbucağı ilə ayrılır və şəkil 16-dakı A nöqtəsi Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>-SnSe<sub>2</sub> kəsiyində 60 mol% SnSe<sub>2</sub> ərintisinin tərkibinə uyğun gəlir.

Yuxarıdakı məlumatları nəzərə alaraq belə nəticəyə gəlmək olar ki, Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>-SnSe<sub>2</sub> sistemində faza tarazlığının xarakteri SnSe<sub>2</sub> ilə zəngin sahələrdə mürəkkəbdir və ərintilər heterogen qarışıqlardan ibarətdir. Sistem bütövlükdə qeyri-kvazibinar olub, mürəkkəb qarşılıqlı təsirin baş verməsi ilə xarakterizə olunur.

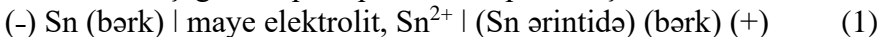


**Şəkil 16.  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{SnSe}_2-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Se}$  qatılıq tetraedri [13]**

Qeyd etmək vacibdir ki,  $\text{Cu}_3\text{SbX}_4-\text{MeSe}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) sistemlərində başlanğıc üçlü birləşmələr əsasında geniş sahədə bərk məhlulların əmələ gəlməsi onunla izah edilir ki, bu ionların kristalloqrafik radiusları bir-birindən kəskin fərqlənmir. Digər tərəfdən,  $\text{Sb}^{+5}$  ionunun  $\text{Me}^{+4}$  ionları ilə əvəz olunması zamanı yük balansını  $\text{Cu}^{+1}$  ionlarının  $\text{Cu}^{+2}$ -ionlarına çevrilməsi ilə təmin olunur.

**Dördüncü fəsilə**  $\text{Sn}-\text{Sb}-\text{Se}$  üçlü sisteminin  $\text{SnSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Se}$  tərkib intervalında əmələ gələn binar və üçlü fazaların termodinamik xassələri EHQ metodu ilə tədqiq edilmiş və əldə olunan nəticələr sistemli şəkildə təhlil olunmuşdur [9, 11, 14].

Dissertasiya işində EHQ metodu ilə qalay selenidlərinin və qalay-stibium selenidlərinin termodinamik tədqiqi məqsədilə aparılan təcrübələrdə aşağıdakı qatılıq dövrləri qurulmuşdur:



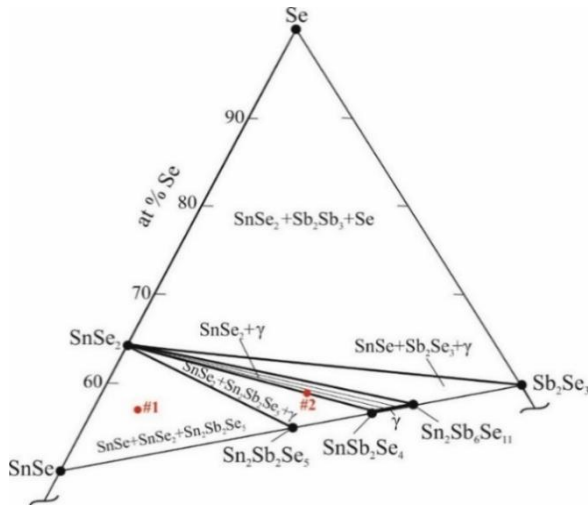
(1) tipli qatılıq dövrəsi binar birləşmələrin tədqiqi üçün istifadə olunmuşdur. Bu tip dövrlərin  $\text{Sn}-\text{Sb}-\text{Se}$  üçlü sisteminin tədqiqi üçün

təbii müsbət nəticə verməmişdir. Aparılmış ilkin təcrübələr zamanı ölçmələrin gedişində EHQ qiymətlərinin təkrarlanması deyil, azalması baş verir. Ona görə də qalay-stibium selenidlərinin termodinamik tədqiqi üçün (2) tipli dövrlər tərtib olunmuşdur.

(1) tipli qatılıq dövrəsində sol elektrod olaraq elementar qalay, (2) tipli qatılıq dövrəsində isə qalay-selenid götürülmüşdür. Sağ elektrod kimi Sn-Sb-Se sisteminin ikifazlı və üçfazlı sahəsinin termiki emaldan keçirilmiş ərintilərindən istifadə olunmuşdur.

Tədqiqatlarda, elektrolit olaraq tərkibində 0,5 kütlə % SnCl<sub>2</sub> və KCl əlavə edilmiş kimyəvi cəhətdən yüksək təmizlik dərəcəsinə malik duzlara üstünlük verilmişdir. EHQ ölçmələri 300–450 K temperatur intervalında, inert atmosferə malik elektrokimyəvi yuvalarda və yüksək dəqiqlikli Keithley 2100 (6 ½ Digit) rəqəmsal voltmetrdən istifadə olunmaqla həyata keçirilmişdir.

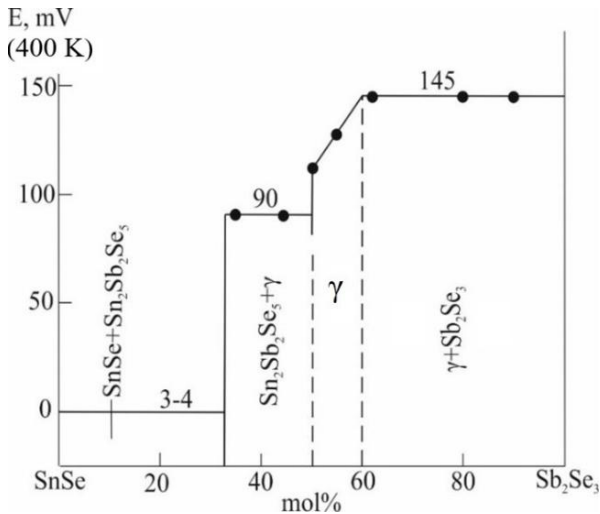
Sn(Sb)–Se və SnSe(SnSe<sub>2</sub>)–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sistemlərinə aid ədəbiyyat məlumatlarının və tərəfimizdən aparılan tədqiqatların nəticələrinin birgə təhlili ilə SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se sisteminin 400 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı qurulmuşdur (şəkil 17). Müəyyən olunmuşdur ki, sistemdə hər iki üçlü birləşmə və Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>Se<sub>11</sub> əsasında  $\gamma$  faza SnSe<sub>2</sub> ilə konnod əlaqəsindədir.



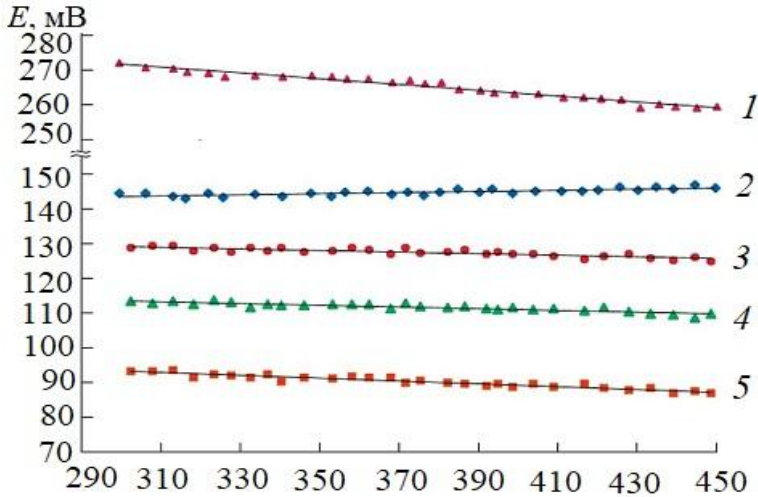
**Şəkil 17. SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Se sisteminin 400 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı [14].**

(2) tipli qatılıq dövrlərində əldə olunmuş EHQ ölçmələri SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>–Se sisteminin bərkfaza tarazlığı diaqramı ilə tam uyğunluq təşkil edir. Aparılmış ölçmələr göstərir ki, müəyyən temperaturda ərintilərin tərkibdən və elektrodlardan asılı olmayaraq, EHQ-nin qiyməti ( $\pm 0,5$  mV dəqiqliklə) sabit qalır.

Şəkil 18-də SnSe–Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sistemi üzrə termodinamik tarazlıq şəraitində olan ərintilər üçün 400 K-də ölçülmüş EHQ nəticələrinin tərkibdən asılılığı göstərilmişdir. Göründüyü kimi, EHQ qiymətləri SnSe+Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub> və Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>+ $\gamma$  ikifazlı sahələrinin sərhədlərində kəskin dəyişir. Lakin  $\gamma$ -fazının homogenlik sahəsində sabit qalır və yalnız tərkibin funksiyası kimi dəyişir. Sistem üzrə tədqiq olunan bütün elektrod ərintiləri üçün EHQ-nin temperaturdan asılılıqları xətti xarakter daşıyır (şəkil 18). Bu, tarazlıqda olan fazaların tərkiblərinin temperaturdan asılı olmadan sabit qalması ilə əlaqədardır. Ölçmələr əsasında xətti asılılığın olması üçün ən kiçik kvadratlar üsulu tətbiq edilərək "Microsoft Office Excel 2003" kompüter proqramında işlənmişdir.



**Şəkil 17. SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sistemində (1) qatılıq dövrlərinin EHQ-nin 400 K-də tərkibdən asılılığı [14].**



**Şəkil 18. Sn–Sb–Se sisteminin müxtəlif faza sahələrində (2) tipli qatılıq dövrəsinin EHQ-nin temperatur asılılıqları [14].**

Müasir ədəbiyyatda qəbul olunmuş xətti tənliklərə əsasən 298 K temperaturda SnSe komponentinin ərintilərdəki nisbi parsial molyar funksiyaları aşağıdakı ifadələr əsasında hesablanmış və cədvəl 4-də verilmişdir:

$$\Delta \bar{G}_{\text{SnSe}} = -zFE \quad (3)$$

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

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

Cədvəl 4-dəki məlumatlarla yanaşı, SnSe-də qalayın müvafiq parsial termodinamik funksiyalarının birgə təhlili, verilən sahələrdə qalayın parsial molyar funksiyalarını hesablamağa imkan verir. Alınan qiymətlər cədvəl 5-də təqdim olunur.

**Cədvəl 4.**

**298.15 K – də Sn – Sb – Se sisteminin ərintilərində SnSe-in  
parsial termodinamik funksiyaları [14]**

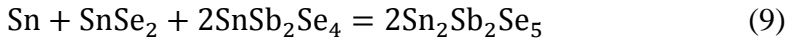
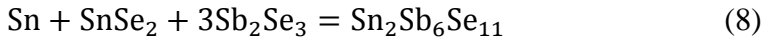
Faza sahəsi	$-\Delta\bar{G}_{\text{SnSe}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{SnSe}}$	$-\Delta\bar{S}_{\text{SnSe}}$ CK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
	kJ/mol		
SnSe <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + Se	52.45 ± 0.10	57.20 ± 0.43	-15.93 ± 1.12
Y + SnSe <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	27.71 ± 0.08	26.76 ± 0.34	3.21 ± 0.89
Y + SnSe <sub>2</sub>	24.99 ± 0.08	26.38 ± 0.34	-4.64 ± 0.90
SnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> + SnSe <sub>2</sub>	21.98 ± 0.08	23.43 ± 0.36	-4.85 ± 0.94
Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> + SnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> + SnSe <sub>2</sub>	18.09 ± 0.08	20.40 ± 0.34	-7.75 ± 0.90

**Cədvəl 5.**

**Sn – Sb – Se sisteminin ərintilərində 298.15 K – də qalayın  
parsial termodinamik funksiyaları [14]**

Faza sahəsi	$-\Delta\bar{G}_{\text{Sn}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Sn}}$	$-\Delta\bar{S}_{\text{Sn}}$ CK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
	kJ/mol		
SnSe <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> + Se	119.96 ± 0.20	122.20 ± 0.87	-7.54 ± 2.28
Y + SnSe <sub>2</sub> + Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	95.22 ± 0.18	91.76 ± 0.78	11.60 ± 2.05
Y + SnSe <sub>2</sub>	92.20 ± 0.18	91.38 ± 0.78	3.76 ± 2.06
SnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> + SnSe <sub>2</sub>	89.49 ± 0.18	88.43 ± 0.80	3.56 ± 2.10
Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> + SnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> + SnSe <sub>2</sub>	85.60 ± 0.18	85.40 ± 0.78	0.67 ± 2.06

Asanlıqla göstərmək olar ki,  $\text{SnSe}_2 + \text{Sb}_2\text{Se}_3 + \text{Se}$ ,  $\gamma$  ( $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ ) +  $\text{SnSe} + \text{Sb}_2\text{Se}_3$  və  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5 + \gamma(\text{SnSb}_2\text{Se}_4) + \text{SnSe}_2$  üçfazlı sahələrində qalayın parsial molyar funksiyaları, aşağıdakı potensialəmələgətirici reaksiyaların termodinamik funksiyalarıdır (bütün maddələr kristal haldadır):



Bu reaksiyalar əsasında,  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$  və  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$  birləşmələrinin standart inteqral termodinamik funksiyaları cədvəl 6-da verilmişdir.  $\text{SnSb}_2\text{Se}_4$  tərkibli  $\gamma$ -fazaların standart inteqral termodinamik funksiyaları, qatılıq üçbucağının Sn təpə nöqtəsindən çıxan və  $\text{SnSb}_2\text{Se}_4$  tərkibindən keçən şüa düz xətt boyunca Gibbs-Dühem tənliyinin inteqrallanması üsulu ilə hesablanmışdır.

Üçlü fazaların inteqral termodinamik funksiyalarını hesablayarkən,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ -ün müvafiq termodinamik funksiyalarına dair ədəbiyyat məlumatlarından, həmçinin qalay ( $51,55 \pm 0,21 \text{ J}^{-1} \cdot \text{K mol}^{-1}$ ) və selenin ( $42,13 \pm 0,21 \text{ J}^{-1} \cdot \text{K mol}^{-1}$ ) standart entropiyalarının qiymətlərindən istifadə edilmişdir.

Cədvəl 6-da göstərilən birləşmələrin standart əmələgəlmə istiliyi və entropiyasının qiymətləri də praktiki olaraq kalorimetrik məlumatlarla üst-üstə düşür. Gibbs sərbəst enerjisi isə ilk dəfə bizim tərəfimizdən təyin edilmişdir.

Beləliklə, EQ üsulu ilə Sn-Sb-Se sisteminin müxtəlif faza sahələri üçün aparılan tədqiqatlar nəticəsində ərintilərdə qalayın nisbi parsial termodinamik funksiyaları, həmçinin  $\text{SnSe}_2$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ ,  $\text{SnSb}_2\text{Se}_4$  və  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$  birləşmələrinin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları hesablanmışdır. Üçlü sistemdə  $\text{SnSe}_2$  üçün əldə etdiyimiz nəticələr təmiz  $\text{SnSe}_2$ -in müvafiq funksiyalarına çox yaxındır. Bu, üçlü sistemdə  $\text{SnSe}_2$  əsasında hiss olunacaq bərk məhlul sahəsinin əmələ gəlməməsini göstərir.

**Cədvəl 6.**

**SnSe – Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> – Se sistemində binar və üçlü birləşmələrin standart integral termodinamiki funksiyaları [9,14]**

Birləşmə	$-\Delta_f G^0(298K)$	$-\Delta_f H^0(298K)$	$S_f^0(298K)$	$S^\circ(298K)$
	kJ/mol		JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	
SnSe <sub>2</sub>	120.9±0.3	122.2±0.9	-7.5 ± 2.3	128.3±3.0
SnSe	93.6±0.1	93.2±0.4	-	95.0±1.6
Sn <sub>2</sub> Sb <sub>6</sub> Se <sub>11</sub>	592.9 ± 9.4	596.9 ± 5.2	-13.1±5.5	827.8 ± 15.2
SnSb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	232.8 ± 3.2	234.9 ± 2.4	-6.7±3.9	306.5 ± 6.0
Sn <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>5</sub>	335.4 ± 3.4	338.6 ± 3.3	-3.5±6.1	396.8 ± 8.6

İşin sonunda – nəticələr bölməsində aparılan tədqiqatlarda alınmış nəticələr verilmişdir.

## NƏTİCƏLƏR

1. DTA, RFA, SEM və EHQ üsullarından istifadə etməklə, Cu-Sn-Sb-Se dördkomponentli sistemi Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-Se, Cu<sub>2</sub>Se-Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>-Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub> və Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>4</sub>-Se qatılıq sahələri üzrə kompleks tədqiq olunmuş, onlarda fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmişdir. Göstərilən qatılıq müstəvilərində fazaların ərintidən ilkin kristallaşma sahələri, faza tarazlığını əks etdirən non- və monovariant proseslərin tipləri və koordinatları müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu sistemlər Cu-Sn-Sb-Se qatılıq tetraedrinin kvaziüçlü kəsikləri olub, ilkin birləşmələr əsasında geniş bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsi ilə səciyyələnilirlər [6, 15, 17, 18].
2. Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sisteminin tədqiqi çərçivəsində SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

sərhəd sisteminin faza diaqramının yeni dəqiqləşdirilmiş variantı qurulmuşdur. Təqdim edilmiş T-x diaqramında ədəbiyyatda qeyd olunan  $\text{SnSb}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$  və  $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$  birləşmələri sistemin T-x diaqramında öz əksini tapmışdır və müəyyən edilmişdir ki,  $\text{SnSb}_2\text{Se}_4$  və  $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$  tərkibli fazalar izostrukturduqlar və inkonqruent əriyən  $\gamma$ -fazanın homogenlik sahəsi daxilində yerləşirlər. Bundan əlavə  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$  birləşməsinin 871 K-də peritektik reaksiya üzrə parçalanaraq əridiyi müəyyən edilmişdir [8].

3.  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$  kvaziüçlü sisteminin 300 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı, likvidus səthinin proyeksiyası və faza diaqramının bir sıra politermik və izotermik kəsikləri qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sistemin likvidus səthi ilkin binar birləşmələr və üçlü birləşmələr əsasında bərk məhlulların ilkin kristallaşmasını əks etdirən səkkiz sahədən ibarətdir. İşdə,  $\text{SnSe-CuSbSe}_2$  kvazibinar kəsiyinin faza diaqramı dəqiqləşdirilmiş və  $\text{CuSnSbSe}_3$  tərkibli dördlü birləşmənin 725 K temperaturda peritektik reaksiya üzrə əmələ gəldiyi aşkar olunmuşdur. Lakin, bu faza çox kiçik temperatur intervalında mövcud olub, 650 K-dən aşağı temperaturda bərk fazada parçalanır [15].
4.  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$  qatılıq müstəvisinin fiziki-kimyəvi tədqiqi çərçivəsində, onun  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4$  sərhəd sisteminin T-x diaqramı qurulmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, bu sistem kvazibinar olub, evtektik tipə aiddir, ilkin birləşmələr əsasında geniş bərk məhlul sahələri əmələ gəlir.  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$  kvaziüçlü sistemi evtektik və monotektik tarazlıqlarla xarakterizə olunur. Qatılıq üçbucağının  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$  və  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$  yan tərəflərində mövcud olan, maye halda təbəqələnmə sahələri kvaziüçlü sistem daxilində geniş, fasiləsiz təbəqələnmə zolağı formalaşdırır. Bu sahədən keçən evtektika əyrisi nonvariant monotektik tarazlığa transformasiya olunur [16,18].
5. Müəyyən edilmişdir ki,  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$  sistemi müvafiq qatılıq tetraedrinin kvaziüçlü müstəvisi olub, evtektik və monotektik tarazlıqlara malikdir. Likvidus başlanğıc selenid birləşmələri əsasında bərk məhlulların və elementar selenin ilkin kristallaşmasını əks etdirən üç səhədən ibarətdir, sonuncu

cırılmışdır.  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ -Se sərhəd sistemində mövcud olan geniş təbəqələşmə sahəsi qatılıq üçbucağı daxilinə kəskin nüfuz edərək, başlanğıcını  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  sərhəd sistemindən götürən evtektika əyrisini kəsir və bu, onun nonvariant monotektik tarazlığa transformasiya olunmasına gətirib çıxarır [17].

6.  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$ - $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  sistemi də kvaziüçlüdür və evtektik tipə aiddir. Sistemdə hər üç ilkin birləşmə əsasında geniş əvəzolunma bərk məhlulları aşkar edilmişdir. Üçlü birləşmələr əsasında bərk məhlullar onların funksional xassələrinin, xüsusən də termoelektrik göstəricilərinin optimallaşdırılması üçün yeni imkanlar açır [18,19].
7. Sn-Se sistemi qliserin əsaslı maye elektrolitdən istifadə etməklə, qalay elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərinin otaq temperaturuna yaxın temperatur diapazonunda EQH üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Ölçmələrin nəticələri əsasında  $\text{SnSe}_2$ +Se və  $\text{SnSe}+\text{SnSe}_2$  ikifazlı sahələrində qalayın parsial termodinamik funksiyaları, həmçinin  $\text{SnSe}_2$  və  $\text{SnSe}$  birləşmələrinin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları hesablanmışdır. Alınmış nəticələri qalay selenidlərin termodinamik xassələrinə aid ziddiyyətli ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisə etməklə onların daha etibarlı olması göstərilmişdir [9].
8. Sn-Sb-Se sistemi  $\text{SnSe}$ - $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ -Se qatılıq sahəsində qliserin elektrolitli EQH üsulu ilə öyrənilmişdir. Qalay elektroduna nəzərən dövrlərin dönər olmaması müəyyən edilmiş və tədqiqatlarda  $\text{SnSe}$  elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərindən istifadə olunmuşdur. EQH ölçmələri əsasında xəlitələrdə  $\text{SnSe}$  kvazikomponentinin və qalayın parsial termodinamik funksiyaları hesablanmışdır. Tədqiq olunan sistemin bərk faza tarazlıqları diaqramı əsasında həmin parsial molyar funksiyalara uyğun virtual potensialəmələgətirici reaksiyalar müəyyən edilmiş və  $\text{Sn}_3\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$ ,  $\text{SnSb}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$  üçlü birləşmələrinin standart inteqral termodinamik funksiyalarına aid yeni qarşılıqlı tənzimlənmiş kəmiyyətlər kompleksləri əldə olunmuşdur [11,14].

## DISSERTASIYA İŞİNİN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏRDƏ ƏKS OLUNMUŞDUR:

1. Ismayilova, E. N., Mashadiyeva, L.F., Babanly, K.N., Shukurova, G.M. Isoleth sections SnSe-CuSbSe<sub>2</sub> and SnSe- Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub> of phase diagram of the Cu-Sb-Sn-Se system // 3RD International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, -Bakı, -Azərbaycan, -2017, -p.216.
2. Исмаилова, Э. Н., Машадиева, Л.Ф., Бабанлы, К.Н., Юсипов, Ю.А. Фазовые равновесия в системе Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-CuSbSe<sub>2</sub> // “XVI Всероссийская конференция и IX Школа молодых ученых посвященные 100-летию академика Г.Г.Девярых” -Нижний Новгород, - Россия, -2018, с.152.
3. Ismayilova, E. N., Mashadiyeva, L.F. Phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> system along the SnSe-Cu<sub>3</sub>SbSe<sub>3</sub> section // Condensed Matter and Interphases, -2018, 20(2), -p.218–221.
4. Исмаилова, Э.Н. Машадиева, Л.Ф., Бабанлы, К.Н., Юсипов, Ю.А. Поверхность ликвидуса системы Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-CuSbSe<sub>2</sub> // “Müasir Təbiət və İqtisad Elmlərinin aktual problemləri” Gəncə Dövlət Universiteti Beynəlxalq Elmi Konfrans, -Gəncə, -Azərbaycan, -2018, с.8-10.
5. Ismayilova, E. N., Mashadiyeva, L.F., Shukurova, G.M. Polythermal section SnSe-CuSbSe<sub>2</sub> of phase diagram of the Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> system // Azerbaijan Chemical Journal, -2019, №.4, -p-29-32.
6. Ismailova, E. N. Phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>Se–SnSe–CuSbSe<sub>2</sub> system / E. N. Ismailova, L.F.Mashadiyeva, I. B.Bakhtiyarly [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry, -2019, 64(6), -p. 801–809.
7. Ismayilova, E.N., Mashadiyeva, L.F., Mirzəyeva, R.J., Babanly, D.M., Imamaliyeva, S.Z. Solid-phase relations in the Cu<sub>2</sub>Se-SnSe-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> system // 5th International Turkic World Conference On Chemical Sciences And Technologies, -Sakarya, -Turkey, -2019, -p.207.
8. Ismayilova, E.N., Bakhtiyarly, I.B., Babanly, M.B. Refinement of the phase diagram of the SnSe - Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> system // Chemical

- Problems, -2020, 2(18), -p.250-257.
9. Ismayilova, E.N. Thermodynamic functions of tin selenides / E.N. Ismayilova, D.M. Babanly, V.P. Zlomanov [et al.] // *New Materials, Compounds and Applications*, -2020, 4(2), pp.132-140.
  10. Ismayilova, E. N., Mashadiyeva, L.F., Shevelkov, A.V., Bakhtiyarly, I.B., Babanly, M.B. New phases of variable composition based famatinite mineral-potential environmental friendly termoelectric materials // *Electronic Processes in organic and inorganic materials*, -Ukraine, -2020, -p.219.
  11. Исмаилова, Э.Н., Машадиева, Л.Ф., Бахтиярлы, И.Б., Babanly, M.B. Термодинамические свойства соединений  $\text{SnSe}_2$  и  $\text{Sn}_2\text{Sb}_6\text{Se}_{11}$  // “Müasir Təbiət və İqtisad Elmlərinin aktual problemləri” Gəncə Dövlət Universiteti Beynəlxalq Elmi Konfrans, -Gəncə, -Azərbaycan, -2020, s.11-15.
  12. Ismayilova, E. N., Hasanova, Z.T, Babanly, K.N, Mashadiyeva, L.F. Solid solutions based on  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  in the  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-SnSe}_2$  ( $\text{GeSe}_2$ ) systems // 9 th Rostocker International Conference “Techical Thermodynamics: Thermophysical Properties and Energy Systems”, -Rostok, -Germany, -2020, -p.84.
  13. Ismayilova, E.N. X-ray study of phase equilibria of the  $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-SnSe}_2$  system // *News of Azerbaijan Higher Technical Educational Institutions*, -2021, 23(5), -p.21-25.
  14. Ismailova, E.N. Diagram of solid-phase equilibria in the  $\text{SnSe-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$  system and thermodynamic properties of tin antimony selenides / E.N Ismailova, L.F. Mashadiyeva, D.M.Babanly [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, -2021, 66(1), -p. 96–103.
  15. Ismayilova, E.N. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{Se-SnSe-Sb}_2\text{Se}_3$  system / E. N. Ismailova, L.F. Mashadiyeva, I.B.Bakhtiyarly [et al.] // *Azerbaijan Chemical Journal*, -2022, -vol.1, -p. 73-82.
  16. İsmayilova, E.N. Məşədiyeva L.F., Bəxtiyarlı, İ.B.  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4\text{-Se}$  sisteminin likvidus səthi // “Müasir Təbiət və İqtisad Elmlərinin aktual problemləri” Gəncə Dövlət Universiteti Beynəlxalq Elmi Konfrans, -Gəncə, -Azərbaycan -2022, -s.25.
  17. Ismayilova, E. N. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$

- system / E.N. Ismayilova, L. F. Mashadiyeva, I.B. Bakhtiyarly [et al.] // Condensed Matter and Interphases, -2023, 25(1), -p.47–54.
18. Ismayilova, E. N. Mashadiyeva, L.F., Shukurova, G.M., Bakhtiyarly, I.B. Solid phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3-\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$  system // “Müasir Təbiət və İqtisad Elmlərinin actual problemləri” Gəncə Dövlət Universiteti Beynəlxalq Elmi Konfrans, Gəncə, -Azərbaycan, -2023, s.32.
19. Ismailova, E.N. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Cu}_3\text{SbSe}_4-\text{Cu}_2\text{SnSe}_3$  system / E.N. Ismayilova, L.F. Mashadiyeva, I.B. Bakhtiyarly [et al.] // Chemical Problems, -2025, 1(23), -p.36-46.



Dissertasiyanın müdafiəsi 19 iyun 2026-cı il tarixində saat 11:00-da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Kimya İnstitutu” PHŞ-nin nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ1073, Bakı şəhəri, H, Cavid prospekti.113

Dissertasiya ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Kimya İnstitutu” PHŞ-nin kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Kimya İnstitutu” PHŞ-nin rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 18 may 2026-cı il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb:15.05.2026

Kağızın formatı: A5

Həcm: 37675

Tiraj: 100 nüsxə