

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

$\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ və $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ SİSTEMLƏRİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI, ARALIQ FAZALARIN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİ

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Elvin Cavanşir oğlu Əhmədov**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2022

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun "Funksional Qeyri-üzvi materialların termodinamikası" elmi-tədqiqat laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

AMEA-nın müxbir üzvü,
kimya elmləri doktoru
Məhəmməd Baba oğlu Babanlı

Rəsmi opponentlər:

kimya elmləri doktoru, professor
Özbək Misirxan oğlu Əliyev

kimya elmləri doktoru, professor
Yusif Əmirali oğlu Yusibov

kimya üzrə fəlsəfə doktoru
Güntəkin Mirələm qızı Şükürova

Azərbaycan Respublikası Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 Dissertasiya Şurası

Dissertasiya şurasının sədri:

kimya elmləri doktoru, akademik
Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya şurasının elmi katibi:

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

Elmi seminarın sədri:

kimya elmləri doktoru, professor
Akif Sıxan oğlu Əliyev

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Yüksək texnologiyalar üçün xüsusi fiziki xassələrə malik müxtəlif təyinatlı yeni materialların yaradılması müasir kimyəvi materialşünaslığın ən aktual problemlərindəndir.

Arsen yarımqrupu elementlərinin xalkogenidləri və xalkohalogenidləri, həmçinin onlar əsasında fazalar perspektivli fotoelektrik, termoelektrik, seqnetoelektrik, optik və s. xassəli funksional materiallar kimi uzun müddətdir ki, tədqiqatçıların diqqət dairəsindədir. Bu materialların bir çoxu enerji çeviricilərində və elektron texnikasının müxtəlif sahələrində tətbiq olunurlar. Son illərdə stibium və bismutun laylı quruluşlu xalkogenidlərinə və xalkohalogenidlərinə olan maraq kəskin artmışdır. Bu, onlarda topoloji izolyator (Tİ) və Raşba spin parçalanması (RSP) kimi unikal fiziki xassələrin aşkar olunması ilə əlaqədardır. Tİ və RSP materialları spintronikada, kvant kompüterlərində, tibbdə, təhlükəsizlik sistemlərində və yüksək texnologiyaların digər sahələrində tətbiq üçün olduqca perspektivlidirlər.

Yeni çoxkomponentli xalkogenid və xalkohalogenid fazalarının məqsədyönlü axtarışı, alınması və dizaynı kimi məsələlərin həlli müvafiq sistemlərin faza tarazlıqlarının, termodinamik, kristallokimyəvi və s. fiziki-kimyəvi xassələrinin tədqiqi ilə birbaşa bağlıdır. Faza diaqramı sistemdə yeni fazaları aşkar etməyə, onların əmələgəlmə xarakterini, termiki davamlılığını, faza çevrilmələrini, ilkin kristallaşma və homogenlik sahələrini və s. müəyyən etməyə imkan verir. Bu məlumatlar, həmçinin aralıq fazaların termodinamik xassələri, kristalloqrafik göstəriciləri və yeni materialların istiqamətli sintezinin fiziki-kimyəvi əsaslarını təşkil edir.

Funksional xassəli yeni materialların yaradılması yollarından biri müvafiq xassələrə malik məlum birləşmələr əsasında bərk məhlulların alınmasıdır. Çünki bərk məhlulların tərkiblərini müəyyən intervalda dəyişməklə onların xassələrini optimallaşdırmaq mümkündür.

Son dövrlərdə Tİ və RSP materialları kimi geniş tədqiq edilən stibium (bismut) telluridləri və tellurhalogenidləri əsasında pniktogen, xalkogen və halogen əvəzləməli yeni bərk məhlulların axtarışı baxımından $Sb - Bi - Te - Hal$, $B^V - X - X' - Hal$ və $B^V - X(X') - Hal - Hal'$ (X, X' və Hal, Hal' - müvafiq olaraq, iki müxtəlif xalkogen və ya halo-

gendir) dördkomponentli sistemləri böyük maraq doğurur. Bu sistemlərin müvafiq olaraq $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{BiHal}_3 - \text{SbHal}_3$, $\text{B}_2^{\text{V}}\text{X}_3 - \text{B}_2^{\text{V}}\text{X}'_3 - \text{B}^{\text{V}}\text{Hal}_3$, $\text{B}_2^{\text{V}}\text{X}_3 - \text{B}^{\text{V}}\text{Hal}_3 - \text{B}^{\text{V}}\text{Hal}'_3$ qatılıq müstəviləri üzrə müvafiq xalkogenid, xalkohalogenid və halogenid fazaları əsasında geniş bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsi gözlənilir.

Müvafiq elmi ədəbiyyat məlumatlarının təhlili göstərir ki, yuxarıda göstərilən qatılıq müstəviləri üzrə faza tarazlıqları bizim tədqiqatlara qədər praktiki olaraq öyrənilməmişdi.

Tədqiqatın obyekti və predmeti. Dissertasiyanın tədqiqat obyektləri olaraq $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ və $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ sistemləri seçilmişdir.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Dissertasiya işinin məqsədi $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ qarşılıqlı və $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ kvaziüçlü sistemlərində faza tarazlıqlarına, termodinamik xassələrinə və bəzi fiziki xassələrinə aid yeni etibarlı məlumatların alınması olmuşdur.

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

➤ $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ və $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərinin sintezi və fiziki-kimyəvi tədqiqi;

➤ Bu sistemlərdə faza tarazlıqları mənzərələrinin müəyyən edilməsi, onların likvidus səthlərinin proyeksiyalarının, faza diaqramlarının müxtəlif politermik və izotermik kəsiklərinin qurulması, non- və monovariant tarazlıqların tiplərinin və koordinatlarının təyini;

➤ $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ və $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərinin faza diaqramlarının analitik 3D modelləşdirilməsi;

➤ Aşkar olunan aralıq fazaların ilkin kristallaşma və homogenlik sahələrinin təyini, onların seçilmiş nümunələrinin fərdi şəkildə alınması və xarakterizə edilməsi;

➤ $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Te} - \text{S}$ sistemində aralıq fazaların termodinamik xassələrinin tədqiqi;

➤ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TeI}$ bərk məhlullarının spektroskopik ellipsometriya və Raman spektroskopiyaya üsulları ilə tədqiqi.

Tədqiqat metodları. Dissertasiyanın mövzusu üzrə tədqiqatlar fiziki-kimyəvi analizin ənənəvi metodları olan differensial termiki analiz (DTA), rentgenfaza analizi (RFA), elektrik hərəkər qüvvəsi (EHQ) və skanedici elektron mikroskopiyaya (SEM) üsulları ilə aparılmışdır. DTA

"TC-08 Thermocouple Data Logger" elektron məlumat qeydedicisi əsasında hazırlanmış çoxkanallı qurğuda və "NETZS8CH 404 F1 Pegasus system" qurğusunda aparılmışdır. Ovuntu difraktoqramları Almaniyanın Bruker firmasının "D2 Phaser" cihazında analiz edilmişdir. EHQ ölçmələrinin aparılmasında "Keithley 2100 6 1/2 Digit Multimeter" markalı rəqəmli voltmetrdən istifadə olunmuşdur. Mikroquruluş analizi üçün "JEOLJSM-7600F" markalı SEM aparatından istifadə edilmişdir. Spektroskopik ellipsometriya və Raman spektroskopiya ölçmələri müvafiq olaraq "Woolam IR-VASE rotation compensator spectroscopic ellipsometer" və "Confocal Micro – Spectrometer Nanofinder 30 (Tokyo instr., Japan)" qurğularında aparılmışdır.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.

1. $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ və $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərinin likvidus səthlərinin proyeksiyaları, faza diaqramlarının bir sıra poli- və izotermik kəsikləri.

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

3. İşdə aşkar edilmiş yeni dəyişən tərkibli xalkohalogenid fazaları, onların ilkin kristallaşma və homogenlik sahələri və kristalloqrafik parametrlərinə aid yeni məlumatlar.

4. $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Te} - \text{S}$ sistemində EHQ-nin temperaturdan asılılıq tənlikləri, ərintilərdə bismutun parsial molyar funksiyaları, aşkar edilən birləşmə və bərk məhlulların standart inteqral termodinamik funksiyaları.

Tədqiqatın elmi yeniliyi.

✓ $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ və $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu sistemlərin $\text{BiTeI} - \text{SbTeI}$ və $\text{BiTeI} - \text{BiSI}$ kəsikləri ilkin birləşmələrin birinin inkonqruent əriməsi səbəbindən qeyri-kvazibinardır, lakin subsolidusda stabildirlər. Birinci kəsik üzrə ilkin birləşmələr əsasında geniş, ikinci kəsik üzrə isə kiçik məhdud bərk məhlul sahələri aşkar edilmişdir;

✓ $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ və $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərinin likvidus səthlərinin proyeksiyaları, faza diaqramlarının bir sıra politermik və izotermik kəsikləri qurulmuş, fazaların mayedən ilkin kristallaşma sahələri, homogenlik sahələri, həmçinin non- və mono-

variant tarazlıqların tipləri, müvafiq tarazlıq nöqtələrinin koordinatları təyin edilmişdir;

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

✓ $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ və $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərinin kristallaşma səthlərinin analitik 3D modelləşdirilməsi həyata keçirilmişdir. Bu sistemlərin faza diaqramları və ikili sərhəd sistemləri üçün analitik asılılıqlar OriginLab kompüter proqramının istifadə etdiyi formada təqdim edilmişdir;

✓ EHQ ölçmələrinin nəticələrinə əsasən Bi–Te–S sisteminin $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Te} - \text{S}$ tərkib sahəsində 300 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı qurulmuş, müxtəlif faza sahələrində bismutun əritilərdə nisbi parsial molyar funksiyaları hesablanmışdır. Tetradimit mineralının və onun əsasında $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{S}_{1.2}$ tərkibli bərk məhlulun termodinamik funksiyaları ilk dəfə olaraq təyin edilmişdir;

✓ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TeI}$ ($x = 0; 0.05$ və 0.1) fazalarının dielektrik funksiyaları və Raman spektrləri öyrənilmişdir. Əldə olunan ellipsometrik məlumatlar əsasında dielektrik funksiyasının foton enerjisindən asılılıq xarakteri, Raman spektrləri əsasında isə bərk məhlulun tərkibində stibiumun miqdarının artması ilə struktur dəyişikliyinə baş vermədiyi müəyyən edilmişdir.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Dissertasiya işində $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ və $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərinin faza tarazlıqlarına və termodinamik xassələrinə aid alınmış yeni nəticələr çoxkomponentli xalkoyodid və xalkogenid fazalarının kimyasına və termodinamikasına töhvədir. Bu nəticələr həmin sistemlərdə aşkar olunan yeni fazaların istiqamətli sintezinin və monokristal halında alınması metodikalarının işlənməsi üçün istifadə edilə bilər. Xalkoyodid birləşmələri əsasında alınan əvəz olunma bərk məhlullarında tərkibin geniş intervalda dəyişdirilməsi mümkündür ki, bu da xassələrin optimallaşdırılması üçün yeni imkanlar açır.

Tədqiqatın praktiki əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, qurulan faza diaqramları, fazaların termodinamik və kristalloqrafik xassələri fundamental fiziki-kimyəvi parametrlər olub, müvafiq elektron-informasiya sistemlərinə və məlumat kitablarına salına bilər.

Aprobasiya və tətbiqi. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: VIII Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах - Фагран-2018» (Воронеж, Россия 2018); «5th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies – ITWCCST-2019» (Sakarya, Türkiyə 2019); Beynəlxalq elmi konfrans «Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri» (Gəncə, Azərbaycan 2019, 2020, 2021), «1st International congress on natural sciences» (Erzurum, Türkiyə 2021).

Çap olunmuş elmi əsərlər. Dissertasiya mövzusu üzrə 12 elmi əsər, o cümlədən 6 məqalə (4 məqalə Clarivate Analytics və Scopus bazalarında indeksləşən elmi jurnallarda) çap olunmuşdur. 6 elmi əsər isə müxtəlif beynəlxalq səviyyəli konfranslarda məruzə tezisi kimi nəşr edilmişdir.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Qeyri-üzvi funksional materiallar” şöbəsində yerinə yetirilmişdir.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiya işində təcrübə tədqiqatların aparılması, alınan nəticələrin işlənməsi və çap üçün materialların hazırlanması əsasən müəllif tərəfindən həyata keçirilmişdir. Həmmüəllif olduğu elmi əsərlərdə müəllifin payı həlledici olmuşdur.

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi bütövlükdə 162 səhifə həcmə malik olub, giriş (9164 işarə), dörd fəsil (I-35274, II-32819, III-40273, IV-35603 işarə), əsas nəticələr və 225 adda istifadə edilən elmi ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiya işinə 66 şəkil və 25 cədvəl daxil edilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Girişdə dissertasiya işinin aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, elmi yeniliyi, praktiki əhəmiyyəti və müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar verilmişdir.

Birinci fəsildə tərkibində Bi (Sb) olan çoxkomponentli xalkogenid və xalkohalogenid sistemlərinin tədqiqinin müasir vəziyyəti araşdırılmış və dissertasiyanın tədqiqat obyektlərinin seçilməsi əsaslandırılmışdır.

Burada həmçinin tədqiqat obyektləri olan $\text{Sb}_2\text{Te}_3+2\text{BiI}_3\leftrightarrow\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\text{SbI}_3$ qarşılıqlı və $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--BiI}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3$ kvaziüçlü sistemlərinin binar və üçlü sərhəd sistemlərində faza tarazlıqları və fiziki-kimyəvi xassələrinə aid ədəbiyyat məlumatları verilmişdir. Bu məlumatlar dissertasiya işinin təcrübi tədqiqatlarının planlaşdırılmasında və alınan nəticələrin analizində istifadə edilmişdir.

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

Tədqiq olunan sistemlərin ilkin binar və üçlü birləşmələri Almanıyanın Alfa Aesar firmasına məxsus yüksək təmizlik dərəcəli (99.999%) elementar komponentlərin stexiometrik miqdarlarının kvars ampulalarda vakuum şəraitində ($\sim 10^{-2}$ Pa) birgə əridilməsi ilə sintez edilmişdir. Birləşmələrin ərimə temperaturlarında kükürdün və yodun doymuş buxar təzyiqi yüksək olduğundan onların sintezi maili sobada ikizonalı rejimdə aparılmışdır. Sintez olunmuş birləşmələrin fərdiliyi DTA və RFA üsulları ilə yoxlanılmışdır.

Tədqiq edilən sistemlərin nümunələri əvvəlcədən sintez və identifikasiya olunmuş ilkin binar və üçlü birləşmələrin vakuum şəraitində kvars ampulalarda birgə əridilməsi ilə hazırlanmışdır. Sintezdən sonra nümunələr ərimə xarakterlərindən asılı olaraq solidusdan $30\text{--}50^\circ$ aşağı temperaturlarda qısa və uzunmüddətli termiki emaldan keçirilmiş və sobanı cərəyan mənbəyindən ayırmaqla tədricən soyudulmuşdur. Birləşmə və nümunələrin konkret sintez şəraitləri dissertasiyada verilir.

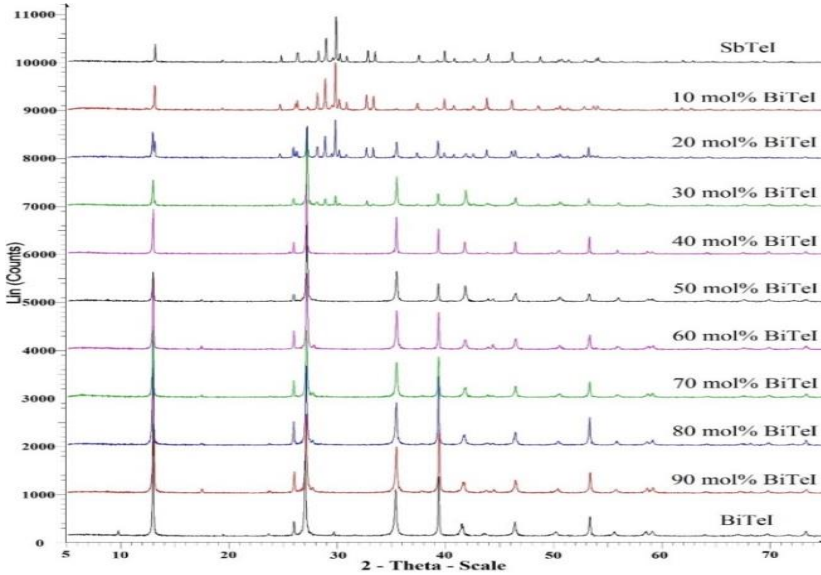
Tədqiqatlar DTA (TC-08 Termocouple Data Logger və NETZSCH 404 F1 Pegasus qurğuları; xromel-alümel termocütləri), RFA (Bruker firmasının D2 Phaser ovuntu difraktometri, CuK_α -şüalanma) və SEM (JEOLJSM-7600F skanedici elektron mikroskopu) üsulları ilə aparılmışdır.

Üçüncü fəsildə $\text{Sb}_2\text{Te}_3+2\text{BiI}_3\leftrightarrow\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\text{SbI}_3$ və $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--BiI}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərində faza tarazlıqlarının tədqiqinin nəticələri verilir.

$\text{Sb}_2\text{Te}_3+2\text{BiI}_3\leftrightarrow\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\text{SbI}_3$ sistemində faza tarazlıqları. Bu sistem üzrə faza tarazlıqlarının xarakterini müəyyən etmək üçün bir sıra daxili kəsiklər üzrə aldığımız nəticələr və kənar kvazibinar sistemlər üçün ədəbiyyat məlumatları birgə işlənmişdir.

$\text{SbTeI}\text{--BiTeI}$ kəsiyi. Şəkil 1 –də bu kəsik üzrə termiki emaldan keçirilmiş xəlitələrin ovuntu rentgenoqramları göstərilmişdir. Görün-

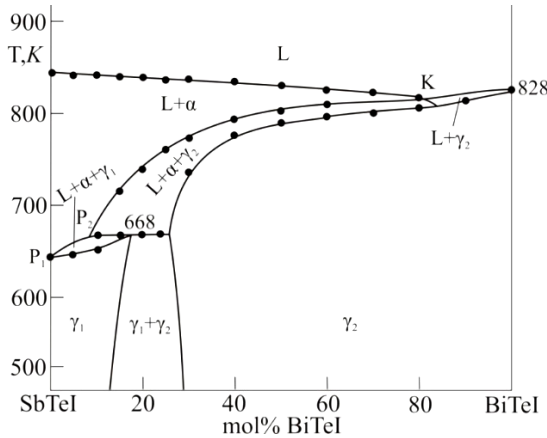
düyü kimi, təmiz BiTeI ilə 40 mol% BiTeI tərkibli ərintisi arasında olan bütün nümunələrin difraksiya mənzərələri bir-birinə bənzəyir və yalnız difraksiya xətlərinin cüzi yerdəyişməsi ilə fərqlənilir. Digər tərəfdən 10 mol% BiTeI tərkibli nümunənin difraktoqramı əsasən SbTeI-in difraksiya piklərindən ibarətdir. 20 və 30 mol% BiTeI tərkibli nümunələrin difraksiya mənzərələri isə hər iki qarşılıqlı doymuş bərk məhlulların piklərindən ibarətdir.



Şəkil 1. SbTeI-BiTeI sisteminin bəzi xəlitələrinin ovuntu difraktoqramları

Sistemin T-x diaqramı (şək.2) DTA nəticələrinə əsasən qurulmuşdur. SbTeI birləşməsinin inkonqruent əriməsi səbəbindən sistem bütövlükdə qeyri-kvazibinardır. Lakin o, subsolidusda stabildir və ilkin birləşmələr əsasında geniş əvəzolunma bərk məhlul sahələri əmələ gətirir. Likvidus iki əyridən ibarətdir. 0-80 mol% BiTeI tərkib sahəsində maye fazadan ilkin olaraq $Sb_{2-x}Bi_xTe_3$ bərk məhlulları (α -faza), >80 mol% BiTeI sahəsində isə BiTeI əsasında bərk məhlullar (γ_2 -faza) kristallaşır. $L+\alpha$ sahəsində kristallaşma monovariant $L+\alpha \leftrightarrow \gamma_1$ və $L+\alpha \leftrightarrow \gamma_2$ peritektik reaksiyaları ilə davam edir (şək. 6; cədv. 1). 668 K-dəki üfqi xətt $L+\alpha+\gamma_2 \leftrightarrow \gamma_1$ peritektik reaksiyasına (P_2) uyğun gəlir. Bu reaksiya nəticə-

sində ~15-27 mol% BiTeI tərkib intervalında $\gamma_1 + \gamma_2$ sahəsi əmələ gəlir. Peritektik reaksiya temperaturunda γ_1 –fazanın homogenlik sahəsi ~15 mol%, γ_2 –fazanın homogenlik sahəsi isə ~73 mol% təşkil edir.

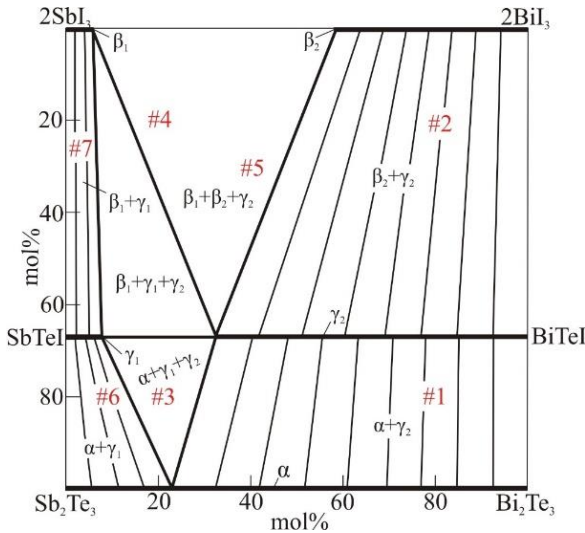


Şəkil 2. SbTeI-BiTeI sisteminin faza diaqramı

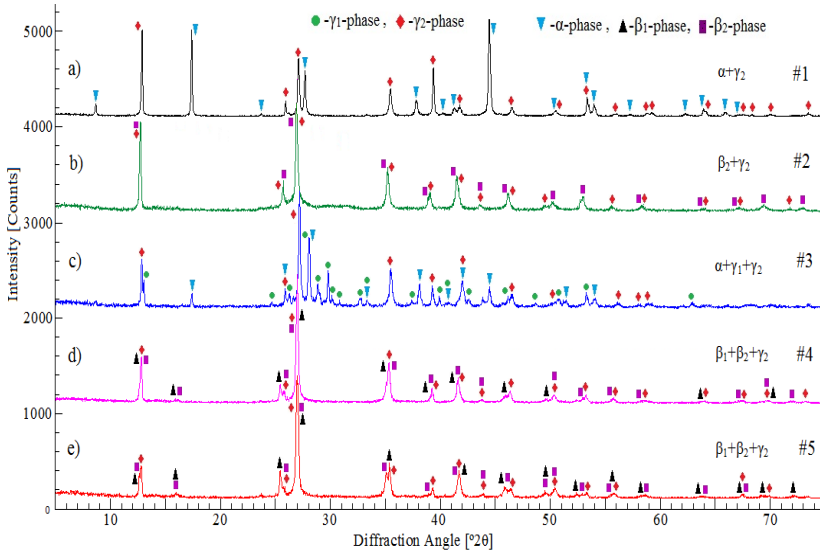
300K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı (şək.3). Faza diaqramından görünür ki, baxılan sistem dönər qarşılıqlıdır, yəni stabil diaqonala malik deyil. Bu onunla izah oluna bilər ki, sistemin sərhəd kvazibinar tərəflərindən biri (Sb_2Te_3 – Bi_2Te_3) fasiləsiz (α), ikincisi (SbI_3 – BiI_3) ilkin binar birləşmələr əsasında geniş bərk məhlul sahələri (β_1 və β_2) əmələ gətirirlər. Digər iki kənar kvazibinar sistemdə isə eyni formullu üçlü birləşmələr (SbTeI və BiTeI) əmələ gəlir və onlar bir-biri ilə geniş bərk məhlul sahələri (γ_1 və γ_2) əmələ gətirirlər. Təcrübə göstərir ki, belə qarşılıqlı sistemlər, bir qayda olaraq adiaqonal olurlar, çünki faza sahələrinin formalaşmasında həlledici rol stexiometrik tərkibli birləşmələrə deyil bərk məhlullara məxsus olur.

Baxdığımız sistem kvazistabil SbTeI–BiTeI kəsiyi ilə subsolidusda iki müstəqil alt sistemə bölünür: Sb_2Te_3 –SbTeI–BiTeI– Bi_2Te_3 və SbI_3 –SbTeI–BiTeI– BiI_3 . Bu alt sistemlər də stabil diaqonala malik deyillər.

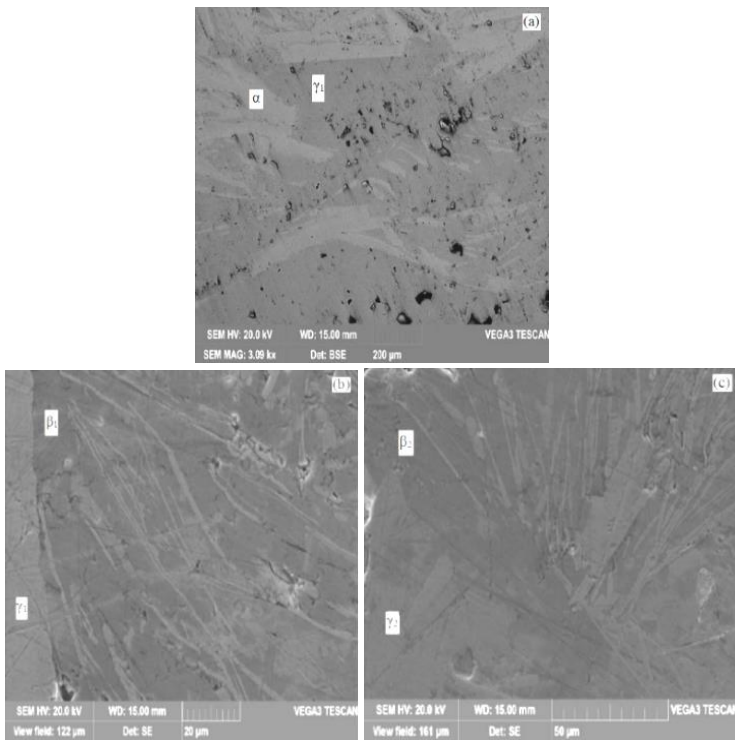
Şək. 3 –də verilən bütün faza sahələri RFA və SEM üsulları ilə təsdiq edilmişdir. Bəzi nümunələrin (a-e) rentgen difraksiya mənzərələri və SEM şəkilləri müvafiq olaraq şəkil 4 və 5 –də verilir.



Şəkil 3. $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ sisteminin 300 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı



Şəkil 4. $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ sisteminin şəkil 3-də verilən bəzi nümunələrinin ovuntu rentgenoqramları: #1 (a) 80% Bi_2Te_3 –20% 2SbI_3 ; #2 (b) 20% Sb_2Te_3 –80% 2BiI_3 ; #3 (c) 80% Sb_2Te_3 –20% 2BiI_3 ; #4 (d) 20% Bi_2Te_3 –80% 2SbI_3 və #5 (e) 60% SbI_3 –40% BiTeI



Şəkil 5. $\text{Sb}_2\text{Te}_3+2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3+2\text{SbI}_3$ sisteminin şəkl. 3 -də göstərilən bəzi nümunələrinin SEM mənzərələri: a) #6; b) #7; c) #2

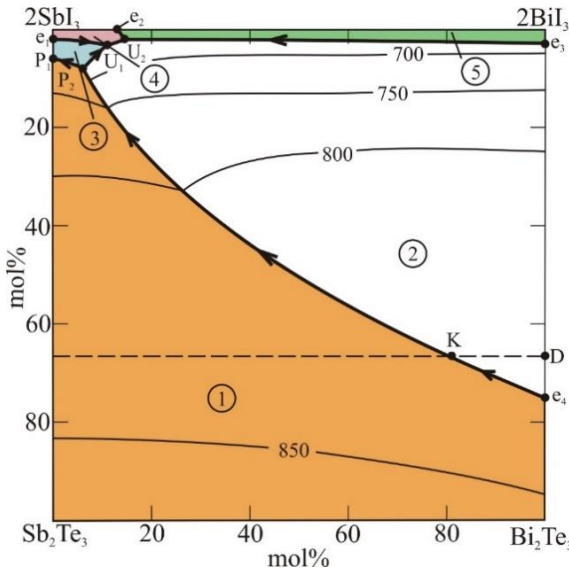
#1 nümunəsinin difraksiya mənzərəsi α və γ_2 fazalarının, #2 nümunəsinin difraksiya mənzərəsi isə β_2 və γ_2 fazalarının difraksiya xətlərindən ibarətdir. #3, #4 və #5 nümunələrinin difraksiya mənzərələri onların üçfazlı olmalarını təsdiq edir. #3 nümunəsi α , γ_1 və γ_2 fazalarının, #4 və #5 nümunələri isə β_1 , β_2 və γ_2 fazalarının difraksiya xətlərindən ibarətdir.

Şəkil 4 –də ayrı-ayrı fazaların difraksiya xətləri müxtəlif rəngli fiqurlarla işarələnmişdir. Həmçinin faza diaqramında $\alpha+\gamma_1$, $\beta_1+\gamma_1$ və $\beta_2+\gamma_2$ ikifazlı sahələrinin mövcudluğu #6, #7 və #2 nümunələrinin SEM nəticələri ilə təsdiqlənir (şəkl. 5a-c). Şəkl. 5a –da α –fazanın və şəkl. 5b –də β_1 –fazanın γ_1 –fazası ilə birgə kristallaşması aydın görünür. Şəkl. 4b –də müşahidə edilən γ_2 və β_2 –fazalarının ikifazlı tarazlığı şəkl. 5c –də #2 nümunəsilə təsdiqlənir.

Likvidus səthinin proyeksiyası. Sistemin likvidus səthi 5 ilkin kristallaşma sahələrindən ibarətdir (şək 6). Ən geniş likvidus səthləri α - və γ_2 - fazalara aiddir (1 və 2 sahələri). Bu, istiqamətli kristallaşma yolu ilə həmin fazaların verilmiş tərkibli monokristallarını yetişdirmək məqsədilə maye fazanın tərkiblərinin seçilməsi üçün geniş imkanlar açır.

Digər fazaların (β_1 -, β_2 - və γ_1 - bərk məhlullar) likvidus səthləri SbI_3 – BiI_3 sərhəd sistemi boyunca nazik zolaqlar şəklindədir. Bu, onların kristallaşma temperaturlarının α - və γ_2 - fazalarla müqayisədə çox aşağı olması ilə əlaqədardır.

Müxtəlif fazaların likvidus səthləri bir-biri ilə bir sıra monovariant tarazlıq ayrılırları və nonvariant tarazlıq nöqtələri ilə sərhədlənirlər. Sistemdə müşahidə olunan bütün nonvariant və monovariant tarazlıqların tipləri cədvəl 1 –də verilir. Bu cədvəldə həmçinin nonvariant tarazlıq nöqtələrinin tərkib və temperaturları, monovariant tarazlıq ayrılıqlarının temperatur intervalları verilmişdir.



Şəkil 6. $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1- α ; 2- γ_2 ; 3- γ_1 ; 4- β_1 ; 5- β_2

Qeyd etmək lazımdır ki, e_4 - evtektika nöqtəsindən çıxan evtektik tarazlıq ayrısı SbTeI – BiTeI kvazistabil kəsiyini kəsib keçir və bu

kəsik üzərində (şək. 6, K-nöqtəsi) peritektik tarazlıq ayrisinə çevrilir. Ona görə də cədv 1–də həmin əyri 2 müstəqil əyri (e_4K və KP_2) kimi göstərilmişdir.

Cədvəl 1

$Sb_2Te_3+2BiI_3 \leftrightarrow Bi_2Te_3+2SbI_3$ sistemində non- və monovariant tarazlıqlar

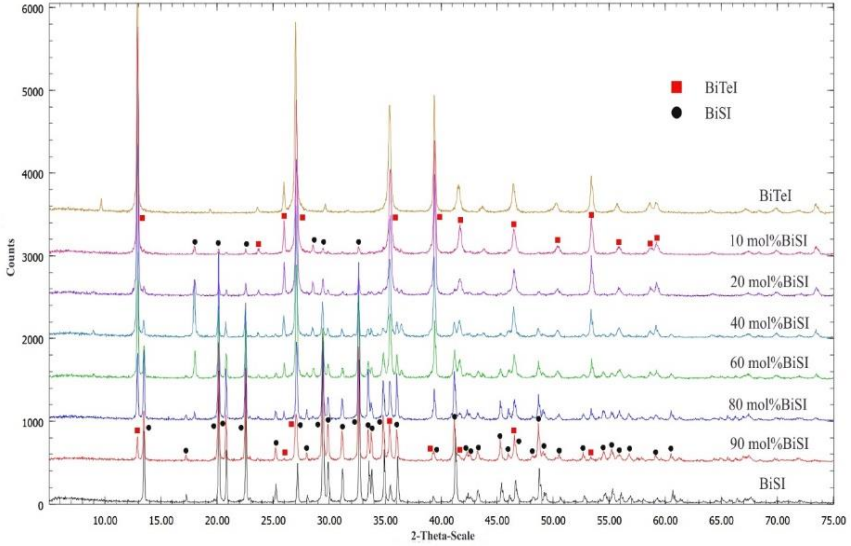
Şək.6-da nöqtə	Tarazlıq	Tərkib, mol%			T,K
		Sb_2Te_3	Bi_2Te_3	$2SbI_3$	
D	$L \leftrightarrow BiTeI$	–	66,67	–	828
e_1	$L \leftrightarrow SbTeI + SbI_3$	1	–	99	444
e_2	$L \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$	–	–	87	418
e_3	$L \leftrightarrow BiTeI + BiI_3$	–	2	–	680
e_4	$L \leftrightarrow Bi_2Te_3 + BiTeI$	–	75	–	823
P_1	$L + Sb_2Te_3 \leftrightarrow SbTeI$	5	–	95	645
P_2	$L + \alpha + \gamma_2 \leftrightarrow \gamma_1$	8	–	85	668
U_1	$L + \gamma_1 \leftrightarrow \beta_1 + \gamma_2$	3	–	86	442
U_2	$L + \gamma_2 \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$	2	–	84	438
e_4K	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma_2$				823-810
KP_2	$L + \alpha \leftrightarrow \gamma_2$				810-665
P_2P_1	$L + \alpha \leftrightarrow \gamma_1$				665-645
P_2U_1	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$				665-442
e_1U_1	$L \leftrightarrow \beta_1 + \gamma_1$				444-442
U_1U_2	$L \leftrightarrow \beta_1 + \gamma_2$				442-438
U_2e_2	$L \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$				438-418
e_3U_2	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2$				680-438

$Bi_2Te_3-Bi_2S_3-BiI_3$ sistemində faza tarazlıqları.

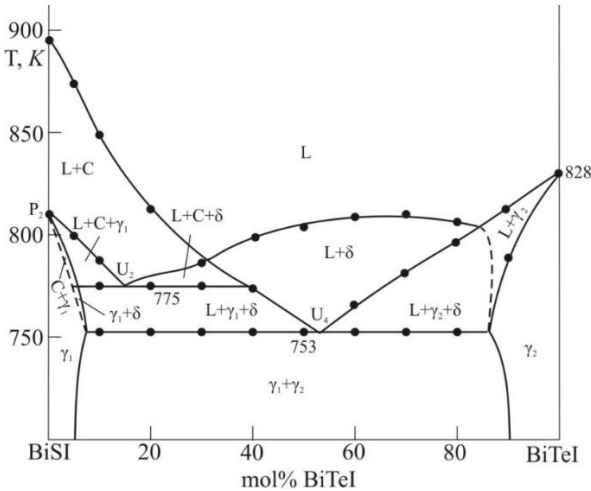
$BiSI-BiTeI$ kəsiyi üzrə nümunələrin ovuntu rentgenoqramlarının analizi onun bərk halda stabil olmasını göstərir (şək.7).

Göründüyü kimi, 90 mol% $BiSI$ tərkibli nümunənin difraksiya mənzərəsi əsasən $BiSI$ -un difraksiya piklərindən ibarətdir və burada $BiTeI$ -in ən intensiv pikləri (12.8° , 26.9° , 35.5° və 46.3°)-də müşahidə olunur. 10 mol% $BiSI$ tərkibli nümunənin difraksiya mənzərəsi isə əsasən $BiTeI$ -un difraksiya piklərindən ibarətdir və burada $BiSI$ əsasında bərk məhlulların ən intensiv piklərinin izləri (18° , 20.1° , 22.5° və 28.5°)-də müşahidə olunur. Bu nəticələrə əsasən otaq temperaturunda $BiTeI$ əsasında həllolmanın $\sim 7-8$ mol%, $BiSI$ əsasında isə ~ 5

mol% olduğunu təxmin etmək olar. 10-90 mol% BiSI tərkibli nümunələrin difraksiya mənzərələri isə hər iki qarşılıqlı doymuş bərk məhlulların piklərindən ibarətdir.



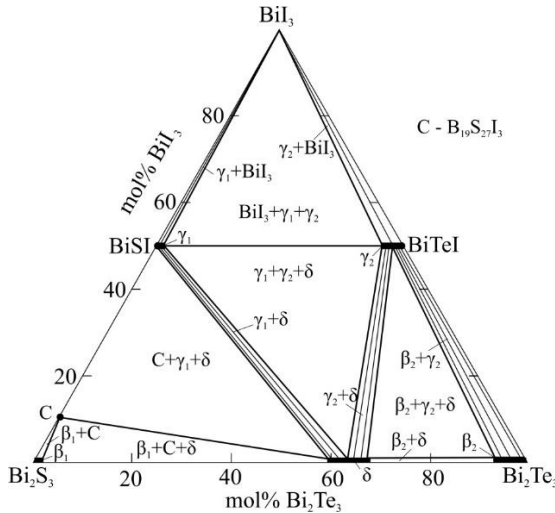
Şəkil 7. BiTeI-BiSI sisteminin bəzi xətlələrinin ovuntu rentgenoqramları



Şəkil 8. BiTeI-BiSI sisteminin faza diaqramı

T-x faza diaqramından (şək.8) görünür ki, BiSI birləşməsi peritetik reaksiya üzrə parçalanaraq əridiyi üçün sistem bütövlükdə qeyri-kvazibinardır, lakin subsolidusda stabildir və ilkin birləşmələr əsasında məhdud bərk məhlul sahələri əmələ gətirir (γ_1 və γ_2 fazalar).

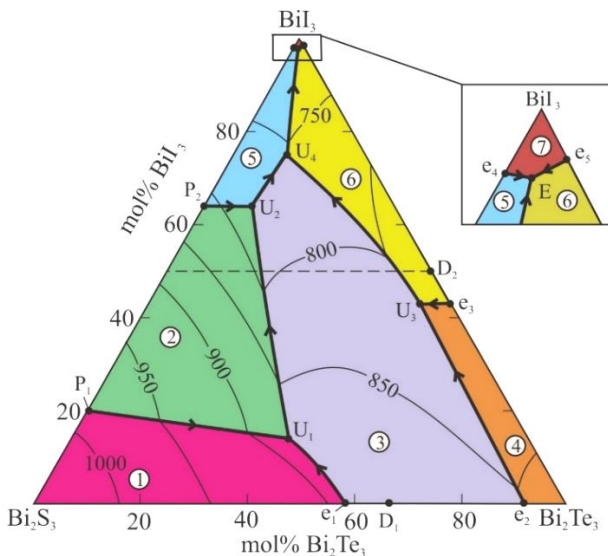
300K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı. Aldığımız nəticələr həmçinin Bi_2S_3 – Bi_2Te_3 kənar kvazibinar sistemi boyunca β_1 -, β_2 - və δ - fazaların mövcudluğunu təsdiq etdi. Yuxarıda qeyd edilən fazaların və BiI_3 fazasının qarşılıqlı təsiri nəticəsində Bi_2S_3 – Bi_2Te_3 – BiI_3 sisteminə subsolidusda bir sıra 2- və 3- fazalı sahələr formalaşır (Şək. 9).



Şəkil 9. Bi_2Te_3 – Bi_2S_3 – BiI_3 sisteminin 300 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı

Şəkil 9-dan görünür ki, qatılıq üçbucağının Bi_2S_3 – BiSI – BiTeI – Bi_2Te_3 sahəsində $\text{Bi}_2\text{S}_3+3\text{BiTeI} \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3+3\text{BiSI}$ qarşılıqlı sistemi qarşılıqlı dönərdir, yəni onun heç bir diaqonalı stabil deyil. Bu alt sistemdə faza sahələrinin formalaşmasında həlledici rol tetradimit əsasında δ - fazaya məxsusdur. Bu faza alt sistemin bütün digər fazalar ilə (β_1 (Bi_2S_3), β_2 (Bi_2Te_3), C ($\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$), γ_1 (BiSI), γ_2 (BiTeI)) stabil konnodlar əmələ gətirir: $\delta+\beta_1$, $\delta+\beta_2$, $\delta+C$, $\delta+\gamma_1$ və $\delta+\gamma_2$. Həmin ikifazlı sahələr, yan kvazibinar sistemlərin β_1+C , $C+\gamma_1$, $\beta_2+\gamma_2$ ikifazlı sahələri, həmçinin $\gamma_1+\gamma_2$ konnodu arasında 4 üçfazlı sahə formalaşır: $\beta_1+C+\delta$, $C+\gamma_1+\delta$, $\gamma_1+\gamma_2+\delta$ və $\beta_2+\gamma_2+\delta$.

Likvidus səthinin proyeksiyası şəkil 10-da, sistemdə aşkar edilən non- və monovariant tarazlıqların tipləri və parametrləri isə müvafiq olaraq cədvəl 2 və 3 –də verilir.



Şəkil 10. Bi_2S_3 – Bi_2Te_3 – BiI_3 sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası.
İlkin kristallaşma sahələri: 1- β_1 , 2- $\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$ (c), 3- δ , 4- β_2 , 5- γ_1 , 6- γ_2 , 7- BiI_3

Şəkil 10–dan görünür ki, likvidus səthi 7 ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir və onlar sistemdə mövcud olan bütün fazaları əhatə edir. β_1 , C ($\text{Bi}_{19}\text{S}_{27}\text{I}_3$) və δ - fazaların mayedən ilkin kristallaşmasını əks etdirən 1-3 sahələri qatılıq üçbucağında daha geniş sahələri tutur. BiI_3 birləşməsinin likvidus səthi isə, demək olar ki, cırılmışdır. Bu sahə şəkil 10–da böyüdülmüş halda sxematik olaraq verilir (miqyas şərtidir).

İlkin kristallaşma sahələrini bir-biri ilə iki peritektik (P_1U_1 , P_2U_2) və doqquz evtektik (e_1U_1 , U_1U_2 , e_2U_3 , e_3U_3 , U_2U_4 , U_3U_4 , U_4E , e_4E , e_5E) tarazlıq əyrisi (Cədvəl 3) sərhədləndirir. Hər üç ilkin kristallaşma sahəsinin toxunma nöqtələri isə dördfazlı nonvariant tarazlıqları əks etdirir. Bu nöqtələrdən dördü (U_1 , U_2 , U_3 və U_4) keçid tarazlıqlarını, biri isə (E) evtektik tarazlığı əks etdirir (cədvəl 2). Bütün bu nöqtələr “ulduz qaydası”nı ödəyir.

Cədvəl 2

$\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-BiI}_3$ sistemində nonvariant tarazlıqlar

Şək.10-da nöqtə	Tarazlıq	Tərkib, mol%		T,K
		BiI_3	Bi_2Te_3	
D_1	$L \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	–	66,67	898
D_2	$L \leftrightarrow \text{BiTeI}$	50	50	828
P_1	$L + \beta_1 \leftrightarrow C$	20	–	990
P_2	$L + C \leftrightarrow \gamma_1$	63	–	808
U_1	$L + \beta_1 \leftrightarrow \delta + C$	13		880
U_2	$L + C \leftrightarrow \gamma_1 + \delta$	64		775
U_3	$L + \beta_2 \leftrightarrow \gamma_2 + \delta$	43		807
U_4	$L + \delta \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	74		753
e_1	$L \leftrightarrow \beta_1 + \beta_2$	–	59	895
e_2	$L \leftrightarrow \beta_2 + \delta$	–	91	853
e_3	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2$	43	57	823
e_4	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \text{BiI}_3$	97	–	670
e_5	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \text{BiI}_3$	~99	~1	680
E	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2 + \text{BiI}_3$	~99	<1	668

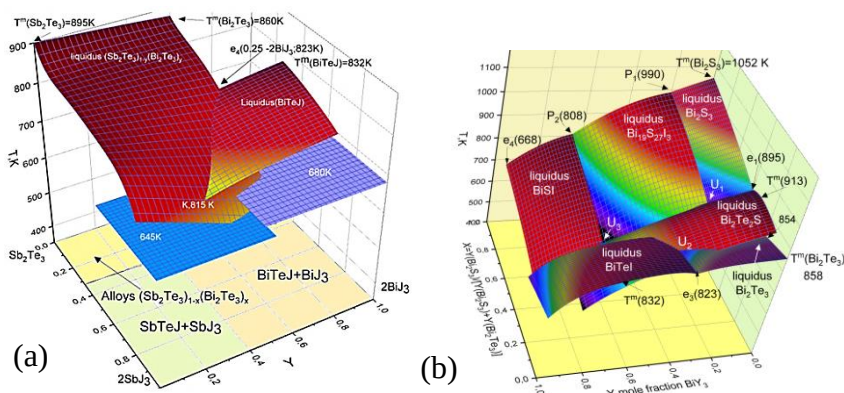
Cədvəl 3

$\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-BiI}_3$ sistemində monovariant tarazlıqlar

Şək.10-da əyri	Tarazlıq	T,K
e_1U_1	$L \leftrightarrow \beta_1 + \delta$	895-880
P_1U_1	$L + \beta_1 \leftrightarrow C$	990-880
U_1U_2	$L \leftrightarrow C + \delta$	880-775
P_2U_2	$L + C \leftrightarrow \gamma_1$	808-775
U_2U_4	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \delta$	775-753
e_2U_3	$L \leftrightarrow \beta_2 + \delta$	853-807
e_3U_3	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma_2$	823-807
U_3U_4	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \delta$	807-753
U_4E	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \gamma_2$	753-668
e_4E	$L \leftrightarrow \gamma_1 + \text{BiI}_3$	670-668
e_5E	$L \leftrightarrow \gamma_2 + \text{BiI}_3$	680-668

Dissertasiya işinin üçüncü fəslində həmçinin, hər iki sistemin faza diaqramlarının bir sıra politermik kəsikləri verilmiş və ətraflı şərh olunmuşdur.

$\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{SbI}_3$ və $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərinin faza diaqramlarının multi 3D modelləşdirilməsi. Hər iki sistemdə müxtəlif fazaların likvidus səthləri üçün analitik ifadələr alınmış, onlardan istifadə etməklə kristallaşma sahələri modelləşdirilmiş və onların 3D təsvirləri yaradılmışdır. Kristallaşma səthləri üçün analitik asılılıqlar sərhəd kvazibinar sistemlərin və üçlü sistemlərin müxtəlif tərkibli nümunələrinin likvidus temperaturlarından istifadə etməklə alınmışdır. Analitik ifadələr kristallaşma səthlərini ayrı-ayrılıqda və bütün fazalar üçün bir yerdə əyani şəkildə göstərməyə imkan verir (şək. 11).



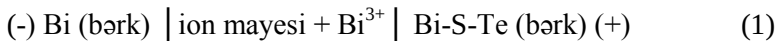
Şəkil 11. $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ (a) və $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ (b) sistemlərində müxtəlif fazaların kristallaşma səthlərinin 3D görüntüləri

Dördüncü fəsil $\text{Bi}-\text{Te}-\text{S}$ sisteminin $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Te}-\text{S}$ tərkib sahəsində əmələ gələn binar və üçkomponentli fazaların termodinamik xassələrinin elektrik hərəkət qüvvəsi (EHQ) üsulu ilə tədqiqinə həsr olunmuşdur.

Fəslin əvvəlində EHQ üsulunun mahiyyəti, onun üstünlükləri və çatışmayan cəhətləri qısa şərhlə edilir, bərk və maye elektrolitli EHQ üsulunun termodinamik tədqiqatlarda istifadə olunması haqda məlumatlar verilir, bu üsulun çoxkomponentli heterogen sistemlərə tətbiqinin spesifik cəhətləri araşdırılır və dissertasiya üzrə təcrübə tədqiqatları planlaşdırılır. Sonra EHQ üsulu ilə tədqiqatların aparılması və nəticələrin riyazi işlənməsi metodikaları verilir. Son iki paragrafda isə $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Te}-\text{S}$ sisteminin aralıq fazalarının termodinamik

tədqiqinin nəticələri verilir və müzakirə edilir.

$\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3\text{--Te--S}$ sisteminin termodinamik tədqiqi üçün (1) tipli qatılıq dövrəsi tərtib edilmişdir:



Sol elektrod olaraq elementar bismut götürülmüşdür. Sağ elektrodlar isə $\text{Bi}_2\text{S}_3+\text{Te}+\text{S}$, $\text{Bi}_2\text{S}_3+\text{Te}+\gamma$ və $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{Te}+\gamma$ üç fazalı sahələrinin və 0.5 mol% tellur artıqlığı ilə γ –fazanın homogenlik sahəsinin tarazlığa gətirilmiş ərintilərindən hazırlanmışdır (γ – $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ əsasında bərk məhluldur).

Elektrolit kimi BiCl_3 əlavə edilmiş ion mayesi (morfolin formiat) götürülmüşdür. İon mayesini hazırlamaq üçün morfolin, qarışıq turşusu və susuz BiCl_3 (Alfa Aesar) istifadə edilmişdir.

EHQ ölçmələri Keithley 2100 6 1/2 Digit Multimeter markalı rəqəmli voltmetrlə aparılmış, nəticələr “Microsoft Excel 2010” kompüter proqramı ilə işlənmişdir. Təcrübələrin metodikası dissertasiyada ətraflı şərh edilmişdir.

Tədqiq olunan bütün ərintilər üçün EHQ-nin temperatur asılıqları müəyyən edilmişdir. $\text{Bi}_2\text{S}_3+\text{S}+\text{Te}$ üçfazlı sahəsindəki ərintilərin EHQ qiymətləri 300-380 K, digər ərintilərin isə 300-450 K temperatur aralığında ölçülmüşdür.

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

EHQ ölçmələrinin nəticələri ən kiçik kvadratlar üsulu ilə işlənmiş və

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

tipli tənliklər şəklində təqdim olunmuşdur. Burada n – E və T qiymətləri cütlərinin sayı; S_E – ayrı-ayrı EHQ ölçmələrinin, S_b – isə b sabitinin dispersiyası; $\bar{T}$ – orta mütləq temperatur, t – Stüdent kriteriyasıdır. Təcrübi nöqtələrin sayının $n \geq 20$ olduğu təcrübələrdə 95%

etibarlılıq səviyyəsində $t \leq 2$ olur.

Termodinamik hesablamalar aparmaq məqsədilə müxtəlif faza sahələri üçün (2) tipli tənliklər alınmışdır (cədv. 4). Həmin tənliklərdən və

$$\Delta \bar{G}_{\text{Bi}} = -zFE$$

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

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

termodinamik ifadələrindən istifadə etməklə bismutun ərintilərdəki nisbi parsial molyar funksiyaları hesablanmışdır (Cədv.5). Bu ifadələrdə z - mütəhərrik komponentin kationunun yükü, F - Faradey ədədi, a və b -(2) tənliyindəki sabitlərdir.

Cədvəl 4

$\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3\text{--Te--S}$ sisteminin bəzi faza sahələri üçün (1) tipli dövrələrinin EHQ –nin temperaturdan asılıq tənlikləri

№	Faza sahəsi	$E, \text{mV} = a + bT \pm t \cdot S_E(T)$
1	$\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{S} + \text{Te}$	$359,58 - 0,0639T \pm 2 \left[\frac{0,25}{30} + 1,6 \cdot 10^{-5}(T - 341,5)^2 \right]^{1/2}$
2	$\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}_2\text{Te}_{1,8}\text{S}_{1,2} + \text{Te}$	$230,53 - 0,0347T \pm 2 \left[\frac{0,21}{30} + 3,7 \cdot 10^{-6}(T - 375,5)^2 \right]^{1/2}$
3	$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}(\gamma) + \text{Te}$	$223,34 - 0,0489T \pm 2 \left[\frac{0,22}{30} + 3,9 \cdot 10^{-6}(T - 375,5)^2 \right]^{1/2}$
4	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \gamma + \text{Te}$	$142,18 - 0,0266T \pm 2 \left[\frac{0,20}{30} + 3,5 \cdot 10^{-6}(T - 375,5)^2 \right]^{1/2}$

Cədvəl 5

$\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3\text{--Te--S}$ sisteminin ərintilərində bismutun parsial molyar funksiyaları ($T=298 \text{ K}$)

Faza sahəsi	$-\Delta \bar{G}_{\text{Bi}}$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Bi}}$	$\Delta \bar{S}_{\text{Bi}}$
	kJ/mol		C/(mol·K)
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{S} + \text{Te}$	$98,568 \pm 0,113$	$104,08 \pm 0,78$	$-18,50 \pm 2,28$
$\text{Bi}_2\text{S}_3 + \text{Bi}_2\text{Te}_{1,8}\text{S}_{1,2}(\gamma) + \text{Te}$	$63,736 \pm 0,099$	$66,73 \pm 0,42$	$-10,04 \pm 1,11$
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}(\gamma) + \text{Te}$	$60,428 \pm 0,102$	$64,65 \pm 0,43$	$-14,16 \pm 1,14$
$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \gamma + \text{Te}$	$38,855 \pm 0,097$	$41,15 \pm 0,41$	$-7,71 \pm 1,08$

Faza diaqramına əsasən $\text{Bi}_2\text{S}_3+\text{S}+\text{Te}$ və $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\gamma+\text{Te}$ üçfazlı sahələrində bismutun parsial molyar funksiyaları aşağıdakı potensial-əmələgətirici reaksiyaların termodinamik funksiyalarıdır:



$\text{Bi}_2\text{S}_3+\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{S}_{1.2}(\gamma)+\text{Te}$ üçfazlı sahəsi üçün EHQ qiymətləri isə

$$\text{Bi} + \frac{1}{3} \text{Bi}_2\text{S}_3 + 1.5\text{Te} = \frac{5}{6} \text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{S}_{1.2} \quad (5)$$

potensialəmələgətirici reaksiyasına uyğundur: (3)-(5) reaksiyalarının tənliklərinə uyğun olaraq Bi_2S_3 , Bi_2Te_3 və kükürlə zəngin γ –fazanın ($\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{S}_{1.2}$) standart integral termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları aşağıdakı tənliklərlə hesablanmışdır:

$$\Delta_f Z^0(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 2\Delta\bar{Z}_{\text{Bi}} \quad (6)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Bi}_2\text{Te}_3) = 2\Delta\bar{Z}_{\text{Bi}} \quad (7)$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{S}_{1.2}) = 1.2\Delta\bar{Z}_{\text{Bi}} + 0.4\Delta_f Z^0(\text{Bi}_2\text{S}_3) \quad (8)$$

$$S^0(\text{Bi}_2\text{S}_3) = 2\Delta\bar{S}_{\text{Bi}} + 2S^0(\text{Bi}) + 3S^0(\text{S}) \quad (9)$$

$$S^0(\text{Bi}_2\text{Te}_3) = 2\Delta\bar{S}_{\text{Bi}} + 2S^0(\text{Bi}) + 3S^0(\text{Te}) \quad (10)$$

$$S^0(\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{S}_{1.2}) = 1.2\Delta\bar{S}_{\text{Bi}} + 1.2S^0(\text{Bi}) + 0.4S^0(\text{Bi}_2\text{S}_3) + 1.8S^0(\text{Te}) \quad (11)$$

(6) - (8) ifadələrində $Z \equiv G(H)$.

Stexiometrik $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ tərkibli γ -faza üçün integral termodinamik funksiyalar Gibbs-Dühem tənliyinin qrafik integrallanması yolu ilə hesablanmışdır.

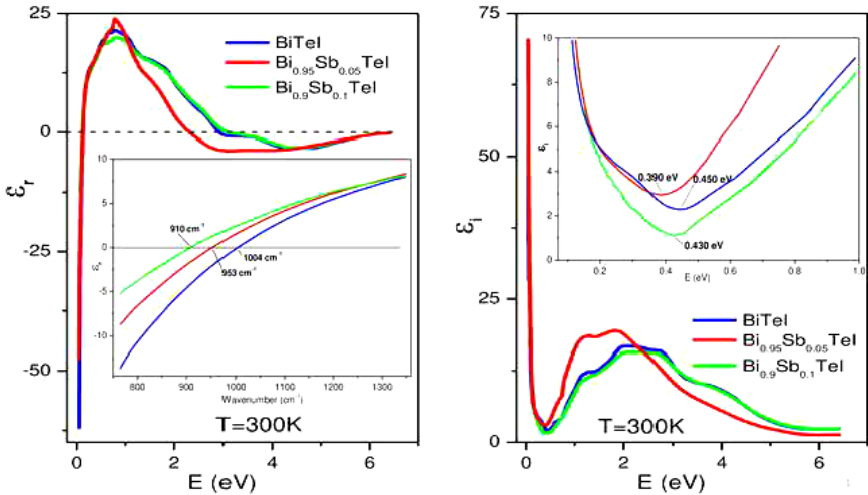
Cədvəl 6

Bi-S-Te sisteminin fazalarının standart integral termodinamik funksiyaları

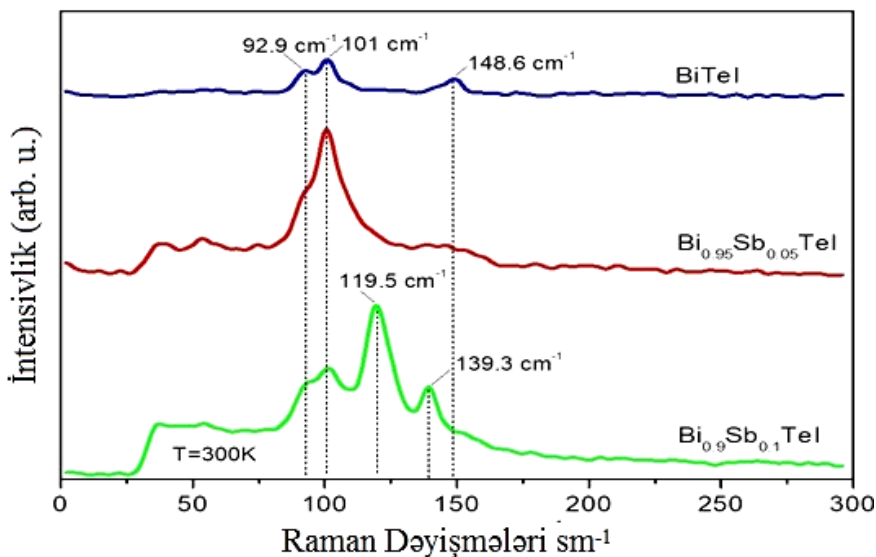
Faza	$-\Delta_f G^0(298 \text{ K})$	$-\Delta_f H^0(298 \text{ K})$	$S^0(298 \text{ K})$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Bi_2S_3	$197,1\pm0,2$	$208,2\pm1,1$	$172,2\pm4,7$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{S}_{1.2}$	$155,3\pm0,2$	$163,4\pm0,8$	$214,0\pm2,9$
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$	$151,5\pm0,3$	$159,7\pm0,9$	$217,3\pm2,8$
Bi_2Te_3	$77,7\pm0,2$	$82,3\pm0,6$	$246,5\pm3,1$

Əldə edilən yekun nəticələr Cədv. 6-da verilmişdir. Burada verilən kəmiyyətlərin xətalrı səhvlərin toplanması metodu ilə qiymətləndirilmişdir. İnteqral termodinamik funksiyaları hesablayarkən Cədv.5-dəki məlumatlardan əlavə bismut ($56,7 \pm 0,5 \text{ J / (mol K)}$), kükürd ($31,9 \pm 0,2 \text{ J / (mol K)}$) və tellurun ($49,5 \pm 0,2 \text{ J / (mol K)}$) standart entropiyalarına aid ədəbiyyat məlumatlarından istifadə edilmişdir.

Bi_{1-x}Sb_xTeI bərk məhlullarının dielektrik funksiyası və Raman spektrləri. Disertasiya işində həmçinin, Bi_{1-x}Sb_xTeI bərk məhlullarının $x=0; 0,05; 0,1$ tərkibli ərintilərinin otaq temperaturunda ellipsometrik məlumatlarından əldə edilən dielektrik funksiyasının foton enerjisindən asılılığı və həmin tərkibli nümunələrin Raman spektrləri verilmişdir. Şəkil 12-də sol paneldə Bi_{1-x}Sb_xTeI bərk məhlulları üçün dielektrik funksiyasının “0” kəsişmə nöqtəsində qadağan olunmuş zonanın zonadaxili optik keçidləri, sağ paneldə isə zonalararası optik keçidlər göstərilmişdir. Burada qadağan olunmuş zonanın tərkibdən asılı olaraq dəyişməsinə dair dəlil yoxdur. Yəni $x=0, 0,05$ və $0,1$ tərkibliəri 1 eV-dan yuxarı sahədə eyni dielektrik funksiyası göstərilir. Bu o deməkdir ki, sol paneldəki zonadaxili optik keçidlər sağ paneldəki zonalararası optik keçidlərlə üst-üstə düşürlər.



Şəkil 12. Foton enerjisinin geniş diapazonunda Bi_{1-x}Sb_xTeI fazalarının dielektrik nüfuzluğu: sol panel – həqiqi hissə; sağ panel- xəyali hissə



Şəkil 13. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TeI}$ nümunələrinin otaq temperaturunda Raman spektrləri

Şəkil 13 –da Raman əyrilərində BiTeI –un üç laylı blokları kimi müşahidə olunan 92.9, 101 və 148.6 sm^{-1} tezlikli piklər müvafiq olaraq Te, Bi və I –un pikləridir. Stibiumun bismutdan yüngül olmasına və atom radiusunun kiçik olmasına baxmayaraq BiTeI –da müşahidə edilən bütün effektlər $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TeI}$ –un $x=0.05$ və 0.1 tərkibli nümunələrində heç bir dəyişiklik olmadan müşahidə olunur. Lakin $x=0.1$ tərkibli nümunənin Raman spektrlərində 119.5 və 139.3 sm^{-1} tezlikli iki pik ortaya çıxır. Hər iki pik təmiz SbTeI –un Raman spektrlərində 120-140 sm^{-1} tezlik aralığında müşahidə olunan iki güclü piki göstərir. Bu halda, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TeI}$ –un spektrləri BiTeI və SbTeI üçün heksaqonal və monoklinik qəfəsə malik olan fərqli kristal quruluşlarına uyğun gəlir. Bu $x=0.1$ tərkibli nümunənin monoklinik fazaya keçdiyini göstərmir. Qeyd etmək lazımdır ki, eyni quruluşlu iki birləşmə arasındakı bərk məhlullar da iki fərqli formalı piklər göstərə bilər.

NƏTİCƏLƏR

1. Sb-Bi-Te-I və Bi-Te-S-I sistemləri $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ və $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ qatılıq müstəviləri üzrə differensial termiki analiz, rentgenfaza analizi, mikroquruluş analizi üsulları ilə ilk dəfə olaraq kompleks tədqiq edilmiş, onlarda fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu alt sistemlər müvafiq olaraq qarşılıqlı dönər və kvaziüçlülərdir.
2. $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ qarşılıqlı sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası, faza diaqramının $\text{SbTeI} - \text{BiTeI}$, $2\text{SbTeI} - \text{Bi}_2\text{Te}_3$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - 2\text{BiTeI}$, $\text{SbTeI} - \text{BiI}_3$, $\text{SbI}_3 - \text{BiTeI}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - 2\text{BiI}_3$ politermik kəsikləri və 300 K-də izotermik kəsiyi qurulmuşdur. Likvidus səthinin 5 ilkin kristallaşma sahələrindən ibarət olması göstərilmiş, sistemdə bir sıra mono- və nonvariant tarazlıqlar aşkar olunmuş, onların tipləri və koordinatları təyin edilmişdir.
3. $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ kvaziüçlü sisteminin də tam T-x-y diaqramı, $\text{BiSI} - \text{BiTeI}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S} - 1.5\text{BiTeI}$, $1.5\text{BiSI} - \text{Bi}_2\text{Te}_3$, $\text{Bi}_2\text{S}_3 - 1.5\text{BiTeI}$ kəsiyi, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S} - \text{BiI}_3$ və " $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ " - BiI_3 politermik kəsikləri, 750, 800 və 850 K-də izotermik kəsikləri qurulmuşdur. Sistemdə 7 fazanın ilkin kristallaşma sahəsi, onları sərhədləndirən əyri və nöqtələrin koordinatları, uyğun tarazlıqların tipləri təyin olunmuşdur.
4. Müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilən sistemlərin $\text{BiTeI} - \text{SbTeI}$ və $\text{BiTeI} - \text{BiSI}$ kəsikləri SbTeI və BiSI birləşmələrinin inkonqruent əriməsi səbəbindən bütövlükdə qeyri-kvazibinardır, lakin subsolidusda stabildir. $\text{BiTeI} - \text{SbTeI}$ sistemi üçün ilkin birləşmələr əsasında geniş bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsi xarakterikdir. Otaq temperaturunda BiTeI əsasında ~67 mol%, SbTeI əsasında isə ~10 mol% həllolma müşahidə olunmuşdur. $\text{BiTeI} - \text{BiSI}$ sistemində isə ilkin birləşmələr əsasında nisbətən kiçik bərk məhlul sahələri əmələ gəlir. Otaq temperaturunda BiSI və BiTeI üçün həllolma ~6 və ~10 mol% təşkil edir.
5. $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \rightleftharpoons \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ və $\text{BiI}_3 - \text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərinin iki- və üçkomponentli fazalarının ilkin kristallaşma temperaturlarının tərkibdən asılılıqlarını analitik ifadə edən tənliklər müəyyən edilmiş, onlar əsasında likvidus səthlərinin üçölçülü görüntüləri alınmışdır. Alınan 3D modellər təcrübi qurulmuş faza diaqramları ilə yaxşı uyğun gəlir.

6. $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3\text{--Te--S}$ sistemində EHQ ölçmələrinin nəticələrinə əsasən müvafiq qatılıq sahələrində bismutun ərintilərdəki nisbi parşial molyar funksiyaları hesablanmış, Bi--Te--S sisteminin bu tərkib sahəsində 300 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı qurulmuş, tetradimit mineralının və onun əsasında $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{S}_{1.2}$ tərkibli bərk məhlulun, həmçinin Bi_2S_3 və Bi_2Te_3 birləşmələrinin standart integral termodinamik funksiyaları təyin edilmişdir.
7. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{TeI}$ bərk məhlullarının Raman spektrləri və dielektrik funksiyaları tədqiq edilmiş, $x=0.1$ tərkibli nümunəyə qədər olan bərk məhlulların strukturunda heç bir dəyişikliyin olmadiğı və bərk məhlulların qadağan olunmuş zonasında zonalararası optik keçidlərin zonalar daxili keçidlər ilə üst-üstə düşməsi müəyyən edilmişdir.

Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə dərc olunmuşdur:

1. Ахмедов Э.Дж., Алиев З.С., Салимов З.Э., Бабанлы М.Б. Взаимная система $\text{Sb}_2\text{Te}_3+2\text{BiI}_3\leftrightarrow\text{Bi}_2\text{Te}_3+2\text{SbI}_3$ / VIII Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах - Фагран-2018» - Воронеж, - 2018, с. 397.
2. Ahmadov E.J., Babanly D.M., Aliyev Z.S., Babanly M.B. Phase equilibria in the system SbTeI--BiTeI // New Materials, Compositions and Applications, - 2019, 3(2), - p. 87-93.
3. Ahmadov E.J., Aliyev Z.S., Salimov Z.E., Babanly M.B. Solid-Phase Equilibria in the $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{--BiI}_3\text{--Bi}_2\text{Te}_3$ Ternary System / 5th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies – ITWCCST - Sakarya, Turkey, - 2019, s. 109.
4. Əhmədov E.C., Sultanova S.Q., Babanlı K.N., Bulanova M.V. SbTeI--BiTeI sistemində yeni dəyişən tərkibli fazalar / “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” beynəlxalq elmi konfrans – Gəncə, Azərbaycan, - 2019, - s. 15-17.
5. Ahmadov E.J. Physico-chemical interaction in the BiSI--BiTeI system // Azerbaijan Chemical Journal, - 2020, №1, - p. 36-40.
6. Ahmadov E.J. Physico-chemical interaction in the $\text{SbTeI--Bi}_2\text{Te}_3$ system // Azerbaijan Chemical Journal, - 2020, №3, - p. 46-49.
7. Əhmədov E.C., Əliyev Z.S., Babanlı M.B. $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ və BiTeI bir-

- ləşmələri arasında fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir / "Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri" beynəlxalq elmi konfrans – Gəncə, Azərbaycan, - 2020, - s. 8-10.
8. Ahmadov E.J., Babanly D.M., Imamaliyeva S.Z., Tagiev D.B., Babanly M.B. Thermodynamic Properties of the Chalcogenide Phases in the Bi-Te-S System // *Inorganic Materials*, - 2021, 57(3), - p. 227-233.
 9. Ahmadov E.J., Aliev Z.S., Babanly D.M., Imamaliyeva S.Z., Gasymov V.A., Babanly M.B. The Quasi-Ternary System $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-BiI}_3$ // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, - 2021, 66(4), - p. 538–549.
 10. Ahmadov E.J., Mammadov A.N., Guliyeva S.A., Babanly M.B. Modeling of phase diagram of the system $\text{BiI}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ // *New Materials, Compounds and Applications*, - 2021, 5(1), - p. 5-11.
 11. Əhmədov E.C., Əliyev Z.S., Mahmudova M.A., Babanlı M.B. $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + 2\text{BiI}_3 \leftrightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3 + 2\text{SbI}_3$ qarşılıqlı sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası / "Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri" beynəlxalq elmi konfrans – Gəncə, Azərbaycan, - 2021, - s. 32-35.
 12. Ahmadov E.J., Aliev Z.S., Babanly M.B. New variable composition phases in Sb-Bi-Te-I and Bi-Te-S-I systems / "1st International congress on natural sciences" - Erzurum, Turkey, - 2021, p.116.



Dissertasiyanın müdafiəsi “21” aprel 2022-ci il tarixində saat 10⁰⁰ AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən ED 1.15 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.

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

Avtoreferat “18” mart 2022-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 10.03.2022

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 37 608

Tiraj: 100 nüsxə