

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

Ag₂X-PbX-Sb₂X₃ (X-Se, Te) KVAZIÜÇLÜ SİSTEMLƏRİNDƏ FAZA TARAZLIQLARI VƏ ARALIQ FAZALARIN XASSƏLƏRİ

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Şəbnəm Hamlet qızı Mənsimova**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim olunmuş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2022

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin "Ümumi və qeyri-üzvi kimya" kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər: AMEA-nın müxbir üzvü, professor
Məhəmməd Baba oğlu Babanlı

kimya elmləri doktoru, professor
Teymur Məmməd oğlu İlyashı

Rəsmi opponentlər: kimya elmləri doktoru, professor
İmir İlyas oğlu Əliyev

AMEA-nın müxbir üzvü
kimya elmləri doktoru, professor
Tofiq Abbasəli oğlu Əliyev

kimya üzrə fəlsəfə doktoru
Mətanət Aydın qızı Mahmudova

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

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



Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev

Dissertasiya Şurasının Elmi katibi: k.ü.f.d, dosent

Ülviyyə Əhməd qızı Məmmədova

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

Akif Şıxan oğlu Əliyev

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Müasir elmi-texniki tərəqqi unikal xassəli funksional materialların yaradılması və tətbiqi ilə birbaşa bağlıdır. Belə materiallar sırasında metal xalkogenidləri xüsusi yer tutur. Onlar, keçən əsrin ortalarından yarımkəçirici materiallar kimi geniş tədqiq olunur. Son iki on illikdə nanomaterialşünaslığın inkişafı, qrafenin və topoloji izolyatorların kəşfi metal xalkogenidlərinin kimyasının və materialşünaslığının inkişafına yeni güclü təkan verdi. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edildi ki, tetradimitəbənzər laylı quruluşa malik Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 və Sb_2Te_3 binar birləşmələri və onların $\text{A}^{\text{IV}}\text{-B}^{\text{V}}\text{-Te}$ ($\text{A}^{\text{IV}}\text{-Ge, Sn, Pb; B}^{\text{V}}\text{-Sb, Bi}$) sistemlərində əmələ gələn üçlü analoqları topoloji izolyator xassəsinə malikdirlər və spintronikada, kvant kompüterlərində, tibbdə və s. tətbiq üçün olduqca perspektivlidirlər.

Mürəkkəb xalkogenidlər, həm də qiymətli termoelektrik materialları kimi tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir. Son dövrlərdə aparılan tədqiqatların böyük hissəsi $\text{Ag-A}^{\text{IV}}\text{-B}^{\text{V}}\text{-Se(Te)}$ dördlü sistemlərində əmələ gələn çoxkomponentli xalkogenid fazalarının xüsusən də, LAST, TAGS və s. (LAST, TAGS- bu fazalara daxil olan elementlərin ingilis dilində adlarının (lead-argentum- stibium-tellurium, tellurium-argentum-germanium-selenium) baş hərfləridir) və onlar əsasında kompozitlərin alınmasına və termoelektrik xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Ədəbiyyat məlumatlarının analizi göstərir ki, bu materiallar tərkibcə həmin sistemlərin $\text{Ag}_2\text{Te-A}^{\text{IV}}\text{Te-B}^{\text{V}}_2\text{Te}_3$ qatılıq müstəviləri üzərində yerləşirlər. Ona görə də həmin fazaların və kompozisiya materiallarının məqsədyönlü axtarışı, tərkiblərinin və funksional xassələrinin optimallaşdırılması üçün məhz bu müstəvilər üzrə faza tarazlıqlarının, aralıq fazaların termodinamik və kristalloqrafik xassələrinin kompleks tədqiqi tələb olunur.

Qeyd edilənləri nəzərə alaraq, son illərdə Azərbaycan alimləri tərəfindən $\text{Ag}_2\text{Te-A}^{\text{IV}}\text{Te-B}^{\text{V}}_2\text{Te}_3$ tipli bir sıra sistemlərin belə kompleks tədqiqi həyata keçirilmiş, onlarda geniş bərk məhlul sahələri, həmçinin kompozisiya materialları kimi maraq kəsb edən iki- və üçfazlı sahələr aşkar edilmiş, bu xəlitələrin maye fazadan kristallaşmasını xarakterizə edən fiziki parametrlər təyin edilmişdir. Lakin LAST

materiallarının əmələ gəldiyi $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemi və onun selenid analoqu bizim tədqiqatlara qədər öyrənilməmişdi.

Tədqiqatın obyekti və predmeti. Dissertasiyanın tədqiqat obyektləri kimi $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ və $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemləri götürülmüşdür.

Tədqiqatın məqsədi: termoelektrik materiallarının axtarışı baxımından böyük maraq kəsb edən $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ və $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemlərində faza tarazlıqlarına və aralıq fazaların termodinamik və kristalloqrafik xassələrinə aid yeni nəticələr kompleksinin alınması olmuşdur.

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

✓ faza tarazlığının tədqiqinin ənənəvi üsulları kompleksinə EHQ üsulunun daxil edilməsilə $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ və $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemlərində faza tarazlıqlarının tədqiqi, onların faza diaqramlarının qurulması;

✓ bu tədqiqatlar çərçivəsində həmin sistemlərin bəzi sərhəd kvazibinar sistemlərinin faza diaqramlarının dəqiqləşdirilməsi;

✓ $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ və $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemlərində aşkar edilən aralıq fazaların ilkin kristallaşma və homogenlik sahələrinin təyini, müxtəlif tərkibli bərk məhlulların fərdi şəkildə alınması və identifikasiyası;

✓ EHQ üsulu ilə $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ alt sisteminin bərkfaza tarazlıqları diaqramının dəqiqləşdirilməsi və qurğuşun-stibium selenidlərinin termodinamik funksiyalarının təyin edilməsi;

✓ EHQ üsulunun müxtəlif modifikasiyalarından istifadə etməklə $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ və $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemlərinin termodinamik tədqiqi, onlarda əmələ gələn bərk məhlulların parsial və integral termodinamik funksiyalarının hesablanması.

Tədqiqat metodları. Tədqiqatlar DTA, RFA, EHQ, mikroquruluş və SEM analizi üsulları ilə, həmçinin mikrobərkliyin ölçülməsilə aparılmışdır. DTA "Linseis STA PT 1600" və "Termoskan-2" cihazlarından, həmçinin "TC-08 Thermocouple Data Logger" elektron qeydedicisi əsasında yığılmış çoxkanallı DTA qurğusundan istifadə etməklə aparılmışdır. Ovuntu rentgenoqramları Bruker firmasının D2 Phaser və D8 ADVANCE difraktometrlərində çəkilmişdir. Difrak-

toqramların analizi müvafiq difraktometrlərin kompüter təminatı proqramları ilə aparılmışdır. Mikroquruluş analizi üçün "Field Emission Scanning Electron Microscope JEOLJSM-7600F", "Tescan Vega 3" skanedici elektron mikroskoplarından və "C-4EQMM 500T" markalı metalloqrafik mikroskopundan istifadə edilmişdir. Səthi şliflənmiş nümunələrin mikrobərklikləri IIMT-3 markalı cihaz vasitəsi ilə ölçülmüşdür.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.

- $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ və $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ kvaziüçlü sistemlərinə faza tarazlıqlarına aid işdə alınmış yeni məlumatlar, onların faza diaqramlarının müxtəlif politermik və izotermik kəsikləri, likvidus səthlərinin proyeksiyaları, aşkar edilən non- və monovariant tarazlıqlar.

- $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ kvazibinar sisteminin faza diaqramının yeni dəqiqləşdirilmiş variantı, $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ sisteminin bərkfaza tarazlıqları diaqramı.

- Tədqiq edilən sistemlərdə aşkar olunmuş yeni fazalar, onların ilkin kristallaşma və homogenlik sahələri, kristalloqrafik göstəriciləri.

- $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ sistemi və $\text{Ag}_2\text{X-PbX-Sb}_2\text{X}_3$ sistemlərinin 2PbX-AgSbX_2 kəsikləri üçün PbSe elektroduna nəzərən maye elektrolitli və gümüş elektroduna nəzərən bərk elektrolitli qatılıq dövrələrinin EHQ ölçmələrinin nəticələri, tədqiq edilən sistemlərin xəlitələrinə PbSe-in , qurğuşunun və gümüşün parsial molyar funksiyaları, onlarda əmələ gələn birləşmələrin və bərk məhlulların standart inteqral termodinamik funksiyaları.

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

- $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ sisteminin faza diaqramının yeni, ədəbiyyatda verilənlərdən fərqli variantı qurulmuş və müəyyən edilmişdir ki, sistemdə peritektik reaksiya üzrə parçalanmaqla əriyən üç üçlü birləşmə - $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$, $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{Se}_{13}$ və PbSb_2Se_4 əmələ gəlir;

- ilk dəfə olaraq $\text{Ag}_2\text{X-PbX-Sb}_2\text{X}_3$ (X-Se,Te) sistemlərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, onlar müvafiq dördlü sistemlərin kvaziüçlü kəsikləridir və kubik quruluşa malik geniş bərk məhlul sahələrinin əmələ gəlməsilə

xarakterizə olunurlar;

– hər iki sistemin likvidus səthlərinin proyeksiyaları, faza diaqramlarının bir sıra politermik və izotermik kəsikləri qurulmuş, aralıq fazaların ilkin kristallaşma və homogenlik sahələri, non- və monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları təyin edilmişdir;

– qurulmuş faza diaqramları əsasında müxtəlif tərkibli dörd-komponentli selenid və tellurid fazaları fərdi şəkildə alınmış, onların kubik qəfəs periodlarının və mikrobərkliklərinin tərkibdən asılılıq xarakteri müəyyən edilmişdir;

– PbSe elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərinin EHQ-nin ölçülməsilə PbSe-Sb₂Se₃-Se sisteminin bərkfaza tarazlıqlarının xarakteri müəyyən edilmiş, sistemdə əmələ gələn Pb₆Sb₆Se₁₇, Pb₂Sb₂Se₅, Pb₄Sb₆Se₁₃ və PbSb₂Se₄ birləşmələrinin parsial və integral termodinamik funksiyaları hesablanmışdır;

– gümüş elektroduna nəzərən Ag₄RbI₅ bərk elektrolitli qatılıq dövrlərinin və PbX elektroduna nəzərən maye elektrolitli qatılıq dövrlərinin EHQ-nin 300-450K temperatur intervalında ölçülməsi ilə 2PbX-AgSbX₂ sistemlərini tədqiq etməklə, onlarda gümüşün, qurğuşun selenidin (telluridin) və qurğuşunun parsial molyar funksiyaları hesablanmış, bərk məhlulların standart əmələgəlmə termodinamik funksiyalarının və standart entropiyalarının qarşılıqlı tənzimlənmiş qiymətləri kompleksləri alınmışdır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Dissertasiya işinin nəzəri əhəmiyyəti ondan ibarətdir ki, Ag₂X-PbX-Sb₂X₃ sistemlərində faza tarazlıqlarına və termodinamik xassələrə aid alınmış yeni nəticələr kompleksi çoxkomponentli metal xalkogenidlərinin kimyasına və termodinamikasına ciddi töhfədir. Bu nəticələr həmin sistemlərdə aşkar edilən dəyişən tərkibli çoxkomponentli fazaların istiqamətli sintezinin və monokristal halında alınmasının metodikalarının işlənməsi və texnoloji şəraitlərinin seçilməsi üçün elmi əsasdır və bu məqsədlə istifadə edilə bilər. Alınan yeni qeyri-stexiometrik fazalar potensial termoelektrik materiallarıdır və müvafiq fiziki tədqiqatlar nəticəsində onların, xüsusən də LAST materiallarının tətbiqi parametrləri optimallaşdırıla bilər.

Tədqiq edilən sistemlərin faza diaqramları, həmçinin yeni ara-

lıq fazaların termodinamik, kristalloqrafik və digər xassələri maddələrin fundamental fiziki-kimyəvi göstəriciləri olub, müvafiq elektron-informasiya banklarına və məlumat sorğu kitablarına salına bilər.

"Google Scholar Citations" informasiya sistemindən götürülən məlumatlara görə müəllifin dissertasiya mövzusu üzrə beynəlxalq elmi jurnallarda çap olunmuş əsərlərinə 16 istinad edilmişdir.

Dissertasiya işində alınan bəzi nəticələr Respublikanın Ali məktəblərində "bərk cisimlər kimyası", "qeyri-üzvi materialşünaslıq", "fiziki-kimyəvi analiz" və s. ixtisas kurslarının tədrisində istifadə oluna bilər.

Aprobasiya və tətbiq. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: XVI Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург, 2013); XII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds (Lviv, 2013); XV, XVII Всероссийские конференции "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение" (Нижний Новгород, 2015, 2018); Тезисы Докладов Республиканской научной конференции, посвященной 90-летию юбилею Академика Тогрула Шахтахтинского (Баку, 2015); VII, VIII Всероссийская конференция "Физико-Химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах", ФАГРАН, (Воронеж, 2015; 2018) ; 2nd and 3th International Turkic World Conferences on Chemical Sciences and Technologies (Skopje, 2016; Bakı, 2017); 13-е Совещание с международным участием "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (Черноголовка, 2016); XI Международное Курнаковское Совещание по физико-химическому анализу (Воронеж, 2016); Ümummilli lider H.Əliyevin anadan olmasının 95-ci ildönümünə həsr olunmuş "Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri" (Gəncə, 2018); Всероссийская конференция "Химия твердого тела и функциональные материалы" и XII всероссийский симпозиум с международным участием "Термодинамика и материаловедение" (Санкт-Петербург, 2018); Akademik M.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş "Nağıyev qıraətləri" beynəlxalq konfransı (Bakı, 2018); XXII International Conference on Chemical Thermodynamics In Russia (Saint Petersburg, 2019);

Müəllifin şəxsi töhfəsi. Dissertasiya işində təcrübi tədqiqatların aparılması, alınan nəticələrin işlənməsi, əsasən, müəllif tərəfindən həyata keçirilmişdir. Həmmüəllif olduğu elmi əsərlərdə müəllifin payı həlledici olmuşdur.

Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı. Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin “Ümumi və qeyri-üzvi kimya” kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

Çap olunmuş əsərlər. Dissertasiyanın mövzusu üzrə 25 elmi əsər, o cümlədən resenziya olunan jurnallarda 10 məqalə (onlardan 7 məqalə beynəlxalq indekslənmə bazalarına daxil olan jurnallarda) və 15 məruzə tezisi (7 tezis beynəlxalq konfranslarda) çap olunmuşdur.

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya girişdən (10699 işarə), dörd fəsildən (I fəsil – 28181 işarə, II-36092 işarə, III- 44685 işarə, IV-31919 işarə), əsas nəticələrdən, 205 adda istifadə edilən elmi ədəbiyyat və müəllifin dissertasiya mövzusu üzrə elmi əsərlərinin siyahısından ibarət olub, 149 səhifə həcmə malikdir. Dissertasiyaya 63 şəkil və 34 cədvəl daxil edilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiya işi girişdən, dörd fəsildən, əsas nəticələrdən , istifadə olunan ədəbiyyat siyahısından ibarətdir.

Girişdə dissertasiya işinin mövzunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, qarşıya qoyulan konkret məsələlər, alınan nəticələrin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti formulə edilmişdir.

Birinci fəsildə dissertasiyanın tədqiqat obyektləri olan $\text{Ag}_2\text{X-PbX-Sb}_2\text{X}_3$ (X-Se,Te) sistemlərinin ilkin binar birləşmələrinin fiziki-kimyəvi xassələrinə, sərhəd üçlü Ag-Pb-X , Ag-Sb-X , Pb-Sb-X sistemlərində, xüsusən onların $\text{Ag}_2\text{X-PbX}$, $\text{Ag}_2\text{X-Sb}_2\text{X}_3$ və $\text{PbX-Sb}_2\text{X}_3$ kvazibinar kəsikləri üzrə faza tarazlıqlarına və aralıq fazaların kristal-kimyəvi, termiki, termodinamiki və s. xassələrinə aid ədəbiyyat məlumatları verilir və təhlil edilir. Həmin məlumatlar dissertasiya işi üzrə tədqiqatların planlaşdırılmasında və nəticələrin analizində istifadə olunmuşdur.

Bu fəsildə həmçinin tərkibində gümüş, p^2 - və p^3 -elementlər olan çoxkomponentli xalkogenid sistemlərinin fiziki-kimyəvi tədqiq-

qinin müasir vəziyyəti araşdırılmış, mövzunun aktuallığı və tədqiqat obyektlərinin seçilməsi əsaslandırılmışdır.

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

İlkin binar və üçlü birləşmələrin sintezi üçün Almaniyanın Alfa Aesar firmasından alınmış yüksək təmizlik dərəcəsinə malik elementar komponentlərdən (Ag, kataloq nömrəsi 7440-22-4; Pb-7439-92-1; Sb-7440-36-0; Se-7782-49-2; Te- 13494-80-9) istifadə edilmişdir.

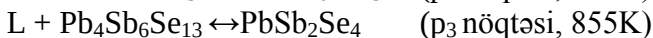
Faza tarazlıqlarını tədqiq etmək üçün nümunələr əvvəlcədən sintez və identifikasiya edilmiş binar və üçlü birləşmələrin vakuum şəraitində birgə əridilməsilə alınmışdır. Sintezdən sonra DTA üçün nəzərdə tutulan nümunələr 800 K ($\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ sistemi) və ya 750K ($\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemi) temperaturda 500-600s. müddətində saxlamaqla termiki emaldan keçirilmiş və tədricən soyudulmuşdur. RFA, MSA və mikrobərklik ölçmələri üçün nümunələr faza diaqramlarının müvafiq izotermik kəsiklərinə uyğun temperaturlarda 300 s. saxlandıqdan sonra ampullaları soyuq suya atmaqla tavlandırılmışdır. EHQ ölçmələrində sağ elektrodlar kimi istifadə edilən nümunələr isə əlavə olaraq 400K-də 500s. müddətində termiki emal edilmişlər.

Tədqiqatlar DTA, RFA, EHQ, mikroquruluş və SEM analizi üsulları ilə, həmçinin mikrobərkliyin ölçülməsilə aparılmışdır (*bax tədqiqat metodları bölməsi*).

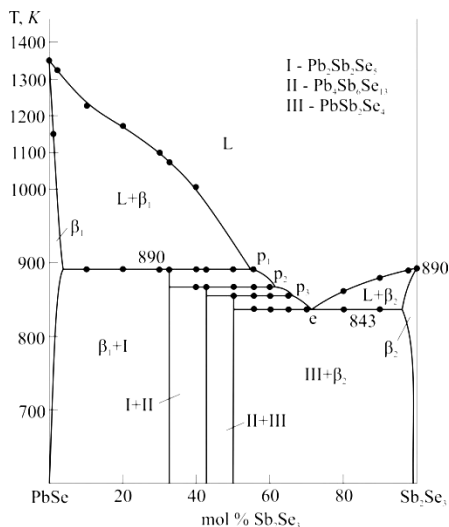
Üçüncü fəsildə $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ və $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ kva-ziüçlü sistemlərində faza tarazlıqlarının tədqiqinin nəticələri verilir.

Fəslin əvvəlində $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ sisteminin sərhəd kvazibinar $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ sisteminin dəqiqləşdirilmiş faza diaqramları verilib və ədəbiyyat məlumatları ilə müqayisəli təhlil edilib.

Faza diaqramından (Şək.1) görünür ki, $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ sistemində peritektik



reaksiyaları üzrə parçalanmaqla əriyən üç üçlü birləşmə əmələ gəlir.



Şəkil 1. $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ sisteminin faza diaqramı

Ovuntu difraktogramları əsasında Topas V3.0 kompüter proqramı ilə üçlü birləşmələr üçün aşağıdakı kristalloqrafik parametrlər alınmışdır:

$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$: ortorombik, F.qr. Pnam, $a=24.5914(8)$; $b=19.7573(8)$; $c=4.166(8)$ Å.

$\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{Se}_{13}$: monoklinik, F.qr. I2/m, $a=24.591(1)$; $b=4.0910(2)$; $c=25.212(1)$ Å, $\beta=93.95^\circ$.

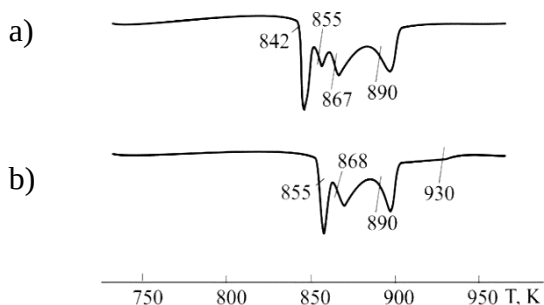
PbSb_2Se_4 : ortorombik, F.qr. Pnnm, $a=21.206(9)$; $b=26.660(9)$; $c=4.068(1)$ Å.

Qeyd etmək lazımdır ki, $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ sisteminin tarazlıq halını əks etdirən nəticələri yalnız uzunmüddətli pilləli termiki emaldan sonra almaq mümkün olmuşdur. Bu, ilk növbədə onunla bağlıdır ki, sistemdə mövcud olan üçlü birləşmələrin peritektika temperaturları bir-birinə çox yaxındır (890, 868 və 855K) və hər üç birləşmə çox kiçik ilkin kristallaşma sahəsinə malikdir (şəkl.1).

Başqa bir cəhət də qeyd edilməlidir. Faza diaqramının ədəbiyyatda verilən hər iki variantında göstərilir ki, PbSb_2Se_4 birləşməsi konqruent əriyir. Əgər belə olsaydı, o, ərintidən birbaşa kristallaşardı və tam homogenləşmə üçün əlavə termiki emal tələb olunmazdı. Bizim təcrübələr isə göstərdi ki, bu birləşmə yalnız üçpilləli termiki

emaldan sonra tam homogenləşir, ərintidən kristallaşan ilkin külçənin rentgenoqramı isə bir neçə fazanın qarışığından ibarət olur.

PbSb_2Se_4 birləşməsinin termiki emaldan əvvəl və sonrakı termogramları da onun inkonqruent əriməsinin sübut edir (şək.2). Şəkildən görünür ki, mayedən kristallaşan nümunənin termogramında 843K-də (evtektikanın əriməsi) endotermik effekt vardır, termiki emaldan sonra isə o, yox olur. Termiki emaldan sonrakı DTA əyrisində olan 3 effekt isə faza diaqramına (şək.1) tam uyğundur və birləşmənin inkonqruent əriməsini göstərir.



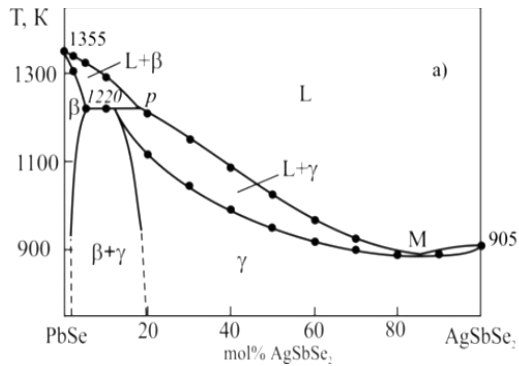
Şəkil 2. 50 mol% Sb_2Se_3 tərkibli nümunənin termogramları:
a) termiki emaldan əvvəl; b) termiki emaldan sonra.

$\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ sistemi. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edildi ki, bu sistemin yeganə kvazibinar kəsiyi PbSe-AgSbSe_2 onu iki müstəqil altsistemə bölür.

PbSe-AgSbSe_2 sistemi peritektik tipə aiddir (şək.3). Peritektika nöqtəsi (p) $\sim 18\text{mol\% AgSbSe}_2$ tərkibə və 1230K temperatura malikdir. Peritektika nöqtəsində β - və γ - fazaların homogenlik sahələri maksimal olub, ~ 5 və $88\text{mol\%}$ tərtibindədir. γ -fazanın likvidus və solidus ayrılırları $\sim 85\text{mol\% AgSbSe}_2$ tərkibdə ümumi minimum nöqtəsindən ($M-895\text{K}$) keçir.

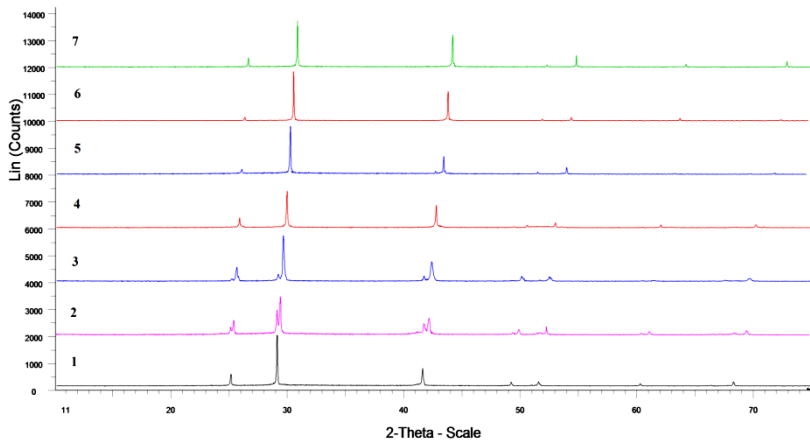
RFA, mikrobərklik və EHQ ölçmələri faza diaqramını təsdiq edir. Şəkil 4-dən göründüyü kimi, faza diaqramında γ -fazanın homogenlik sahəsinə aid nümunələr birfazalıdır, onların difraktoqramları AgSbSe_2 ilə keyfiyyətcə eynidir. $\beta+\gamma$ sahəsinə aid nümunələrin difraktoqramlarında isə hər iki tarazlıqda olan fazanın difraksiya xətləri

aydın görünür. Bərk məhlulların RFA nəticələri əsasında hesablanmış qəfəs parametrləri cədv.1-də verilir.



Şəkil 3. PbSe-AgSbSe₂ sisteminin faza diaqramı

Bu kəmiyyətlər əsasında qurulmuş qrafik (şək.5) γ -fazanın otaq temperaturunda maksimal qatılığını təyin etməyə imkan verir. Şəkil-dən görünür ki, 0-60 mol%2PbSe tərkib intervalında γ -fazanın qəfəs periodu tərkibin xətti funksiyasıdır, PbSe-in daha yüksək qatılıqlarında isə sabit qiymətə malikdir. “a-x” əyrisində sınma nöqtəsi (39 mol%AgSbSe₂) γ -fazanın doymuş tərkibini göstərir.

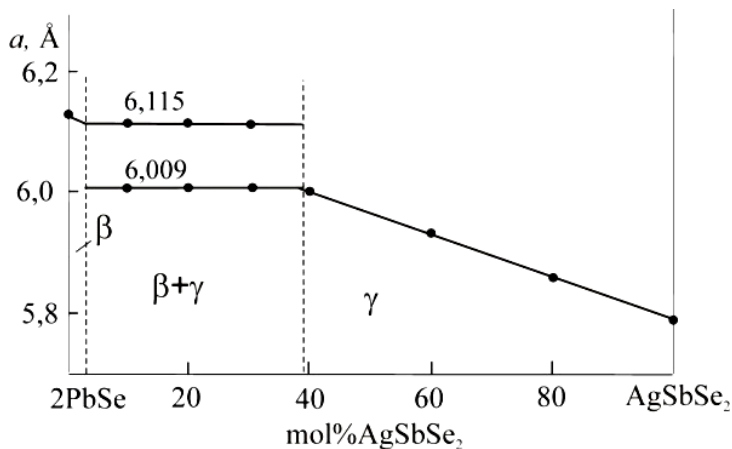


Şəkil 4. 2PbSe-AgSbSe₂ sisteminin bəzi nümunələrinin ovuntu rentgenoqramları, mol% AgSbSe₂ 1-PbSe; 2-10; 3-30; 4-40; 5-60; 6-80; 7-100.

Cədvəl 1

2PbSe-AgSbSe₂ sisteminin xəlitələrinin faza tərkibləri və fazaların kubik qəfəs periodları

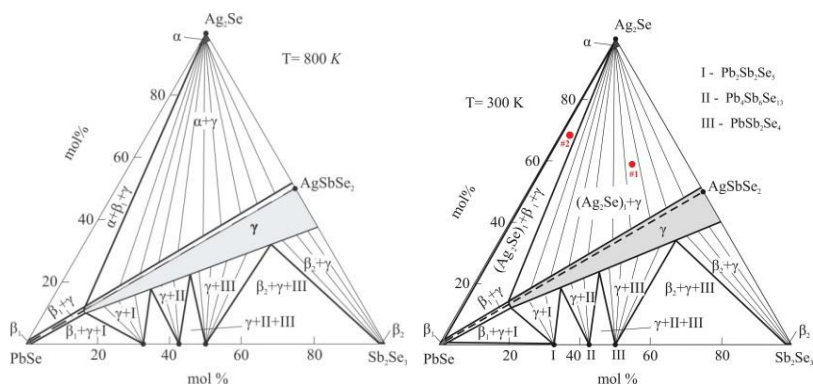
Tərkib, mol% AgSbSe ₂	Faza tərkibi	Kubik qəfəs parametrləri, Å	
0 (PbSe)	β	6.1246(5)	
10	β ₁ +γ	6.1184(6);	6.0091(7)
20	β ₁ +γ	6.1187(7);	6.0101(7)
30	β ₁ +γ	6.1185(6);	6.0094(7)
40	γ		5.9882(6)
60	γ		5.9244(5)
80	γ		5.8521(5)
100 (AgSbSe ₂)	γ		5.7882(5)



Şəkil 5. 2PbSe-AgSbSe₂ sistemində kristal qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılığı

Ag₂Se-PbSe-Sb₂Se₃ sistemində bərkfaza tarazlıqları. Şək.6-da Ag₂Se-PbSe-Sb₂Se₃ sisteminin faza diaqramının 300 və 800 K-də izotermik kəsikləri verilir. Göründüyü kimi, onlar keyfiyyətcə eynidir və sistem üçün xarakterik cəhət AgSbSe₂ əsasında geniş həllolma sahəsinin (γ) mövcud olmasıdır. 800 K-də bu sahə PbSe-AgSbSe₂

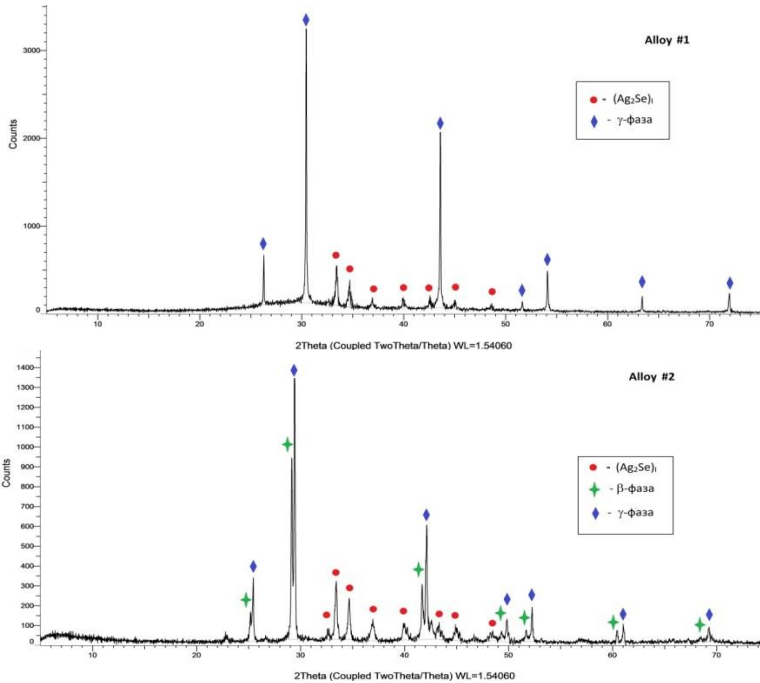
kvazibinar kəsiyi boyunca uzunluğu 80 mol%, eni isə AgSbSe_2 istiqamətində genişlənərək 12-13mol%-ə çatan zolaq şəklindədir. PbSe birləşməsi əsasında həllolma təxminən 2-3mol% təşkil edir. γ -faza sistemdə faza sahələrinin formalaşmasında həlledici rol oynayır. O, bütün digər fazalarla konnod əlaqəsindədir. Nəticədə sistemdə bir sıra iki- və üçfazlı sahələr formalaşır (şək.6). 300 K-də izotermik kəsikdə heterogen sahələrdə α - faza əvəzinə Ag_2Se birləşməsinin aşağıtemperaturlu modifikasiyası iştirak edir və γ - fazanın homogenlik sahəsi bir qədər kiçilir.



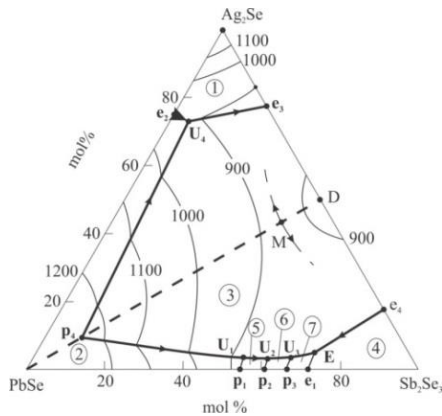
Şəkil 6. Ag_2Se - PbSe - Sb_2Se_3 sisteminin faza diaqramının 300 və 800 K-də izotermik kəsikləri

Bərkfaza tarazlıqları diaqramları üzərindəki faza sahələri RFA və SEM üsulları ilə təsdiq edilmişdir. Şək.7-də 2 nümunənin ovuntu difraktoqramı verilir. Göründüyü kimi, onlar müvafiq olaraq $(\text{Ag}_2\text{Se})_I + \gamma$ və $(\text{Ag}_2\text{Se})_I + \beta + \gamma$ faza tərkibinə malikdirlər və bu, faza diaqramı ilə tam uyğun gəlir.

Ag_2Se - PbSe - Sb_2Se_3 sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. Likvidus səthi 7 ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir (şək.8). Ən geniş ilkin kristallaşma sahəsi γ -fazaya məxsusdur. İlkin kristallaşma sahələri 12 monovariant tarazlıq əyrisi və 13 nonvariant tarazlıq nöqtəsi (yan kvazibinar sistemlər də daxil olmaqla) ilə sərhədlənilirlər.



Şəkil 7. $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ sisteminə şək.4-də göstərilən # 1 və # 2 nümunələrinin ovuntu rentgenoqramları və faza tərkibləri.



Şəkil 8. $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlkin kristallaşma sahələri: 1 - α ; 2 - β_1 ; 3 - γ ; 4 - β_2 ; 5 - $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$; 6 - $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{Se}_{13}$; 7 - PbSb_2Se_4

Cədvəl 2

Ag₂Se-PbSe-Sb₂Se₃ sistemində nonvariant tarazlıqlar

Şək.8-də nöqtə	Tarazlıq	Tərkib,mol%		T,K
		Ag ₂ Se	Sb ₂ Se ₃	
D	$L \leftrightarrow AgSbSe_2 (\gamma)$	50.0	50.0	908
P ₁	$L + \beta_1 \leftrightarrow Pb_2Sb_2Se_5$	-	54.0	890
P ₂	$L + Pb_2Sb_2Se_5 \leftrightarrow Pb_4Sb_6Se_{13}$	-	62.0	868
P ₃	$L + Pb_4Sb_6Se_{13} \leftrightarrow PbSb_2Se_4$	-	66.0	855
P ₄	$L + \beta_1 \leftrightarrow \gamma$	9.0	9.0	1230
e ₁	$L \leftrightarrow PbSb_2Se_4 + \beta_2$	-	72.0	843
e ₂	$L \leftrightarrow \alpha + \beta_1$	75.0	-	930
e ₃	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma$	77.0	23.0	793
e ₄	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma$	18.0	82.0	845
U ₁	$L + \beta_1 \leftrightarrow \gamma + Pb_2Sb_2Se_5$	4.0	53.0	878
U ₂	$L + Pb_2Sb_2Se_5 \leftrightarrow \gamma + Pb_4Sb_6Se_{13}$	3.5	60.5	860
U ₃	$L + Pb_4Sb_6Se_{13} \leftrightarrow \gamma + PbSb_2Se_4$	4.0	65.5	850
U ₄	$L + \beta_1 \leftrightarrow \alpha + \gamma$	73.0	5.0	910
E	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma + PbSb_2Se_4$	5.5	69.5	843
M	$L \leftrightarrow \gamma$	43.0	43.0	895

Qeyd: α , β_1 , β_2 , γ -müvafiq olaraq Ag₂Se birləşməsinin yüksəktemperaturlu modifikasiyası, PbSe, Sb₂Se₃ və AgSbSe₂ əsasında bərk məhlullardır.

Cədvəl 3

Ag₂Se-PbSe-Sb₂Se₃ sistemində monovariant tarazlıqlar

Şək.8-də əyri	Tarazlıq	T, K
P ₄ U ₁	$L + \beta_1 \leftrightarrow \gamma$	1230-878
P ₁ U ₁	$L + \beta_1 \leftrightarrow Pb_2Sb_2Se_5$	890-878
U ₁ U ₂	$L \leftrightarrow \gamma + Pb_2Sb_2Se_5$	878-860
P ₂ U ₂	$L + Pb_2Sb_2Se_5 \leftrightarrow Pb_4Sb_6Se_{13}$	868-860
U ₂ U ₃	$L \leftrightarrow \gamma + Pb_4Sb_6Se_{13}$	860-850
P ₃ U ₃	$L + Pb_4Sb_6Se_{13} \leftrightarrow PbSb_2Se_4$	855-850
U ₃ E	$L \leftrightarrow \gamma + PbSb_2Se_4$	850-835
e ₁ E	$L \leftrightarrow \beta_2 + PbSb_2Se_4$	843-835
e ₄ E	$L \leftrightarrow \beta_2 + \gamma$	845-835
P ₄ U ₄	$L + \beta_1 \leftrightarrow \gamma$	1230-910
e ₂ U ₄	$L \leftrightarrow \alpha + \beta_1$	930-910
U ₄ e ₃	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma$	910-793

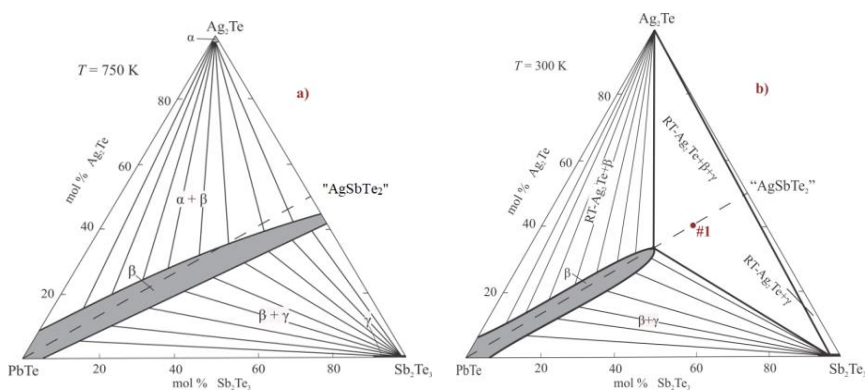
Nonvariant tarazlıqların tipləri və koordinatları cədvəl 2-də, monovariant tarazlıqlar və müvafiq temperatur intervalları isə cədv.3-də verilir.

Dissertasiya işində $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ sisteminin faza diaqramının bir sıra politermik və izotermik kəsikləri verilir və ümumi T-x-y diaqramla kontekstdə müzakirə edilir.

$\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemi. Bu sistem kvazibinar kəsiklərə malik deyil.

750 K-də sistemdə $2\text{PbTe}-\text{Ag}_{0.84}\text{Sb}_{1.16}\text{Te}_{2.16}$ kəsiyi üzrə fasi-ləsiz β -bərk məhlul zolağı mövcuddur (şək.9). Bu zolağın eni $\text{Ag}_2\text{Te-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemində 3-4 mol%-dır və tərkib PbTe istiqamətində dəyiş-dikcə genişlənərək 7-8 mol%-ə çatır. $\text{PbTe}-\text{AgSbTe}_2$ kəsiyi təxmi-nən 25-100mol% PbTe qatılıq intervalında β -fazanın homogenlik sa-həsi daxilindədir, PbTe -in daha kiçik qatılıqlarında isə $\alpha+\beta$ ikifazlı sahəsinə keçir. β -faza həm α -faza ilə, həm də Sb_2Te_3 əsasında γ -faza ilə konnod əlaqəsindədir.

300 K-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı (şək.9). Ədəbiyyatdan məlumdur ki, $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{27}\text{Te}_{52}$ fazası 635K-də parçalanır və $\alpha+\gamma$ ikifazlı halına keçir. Bu, Ag və Sb -la zəngin olan ($<25\text{mol}\%\text{PbTe}$) β -bərk məhlulların da parçalanmasına gətirib çıxarır. Nəticədə β -fazanın homogenlik sahəsi kiçilir və sistemdə yeni heterogen faza sahələri yaranır: $(\text{Ag}_2\text{Te})_1+\beta+\gamma$ və $\text{Ag}_2\text{Te}+\gamma$.

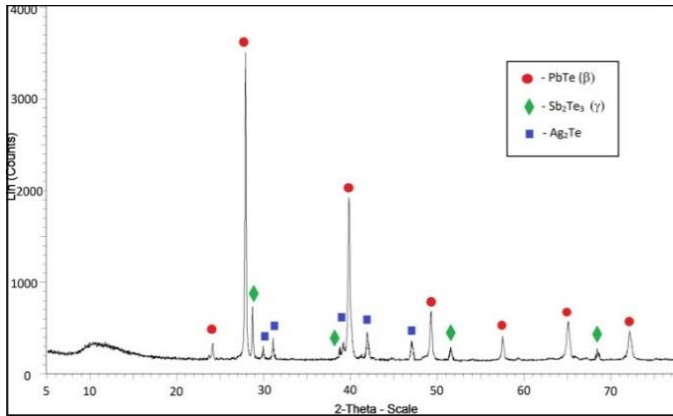


Şəkil 9. $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sisteminin faza diaqramının 750 və 300 K-də izotermik kəsikləri

Sistemdə geniş $(\text{Ag}_2\text{Te})_1+\beta+\gamma$ heterogen sahəsinin mövcud olması RFA üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Şək.10-da verilən difraktoqramda tarazlıqda olan hər üç fazanın əks olunma refleksləri aydın görünür.

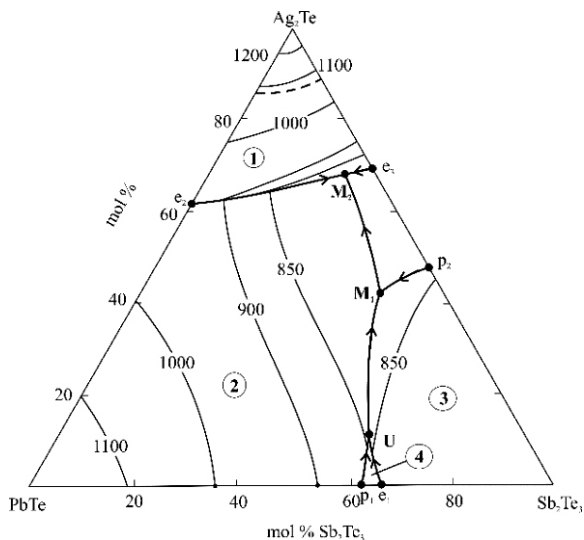
$\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sisteminin likvidus səthi (şək.11) 4 ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir. β -fazanın likvidus səthi M_1 və M_2 minimum nöqtələrini birləşdirən M_1M_2 əyrisi ilə iki hissəyə bölünür. Bu hissələri PbTe və $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{27}\text{Te}_{52}$ əsasında β -fazanın likvidus səthləri kimi də xarakterizə etmək olar.

$\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemində 860 K-də peritektik reaksiya üzrə (şək.11, P_1 -nöqtəsi) əmələ gələn və kiçik temperatur intervalında (635-847 K) davamlı olan $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ üçlü birləşməsinin ilkin kristallaşma sahəsi də (4-sahəsi) öz əksini tapmışdır. P_1 və e_1 nöqtələrindən çıxan monovariant tarazlıq əyrilərinin U nöqtəsində birləşməsilə 847 K-də $\text{L}+\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Te}_{11} \leftrightarrow \beta+\gamma$ nonvariant keçid reaksiyası baş verir. Bu reaksiyada həm maye faza, həm də üçlü birləşmə tam sərf olunur və sistem $\beta+\gamma$ ikifazlı halına keçir.



Şəkil 10. $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemində şək.9-da göstərilən # 1 nümunəsinin ovuntu rentgenoqramı və faza tərkibi.

$\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemində aşkar edilən bütün non- və monovariant tarazlıqlar, həmçinin müvafiq tarazlıq nöqtələrinin koordinatları cədv.4-də verilir.



Şəkil 11. $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri:
1 – α' ; 2 – β ; 3 – γ ; 4- $\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$.

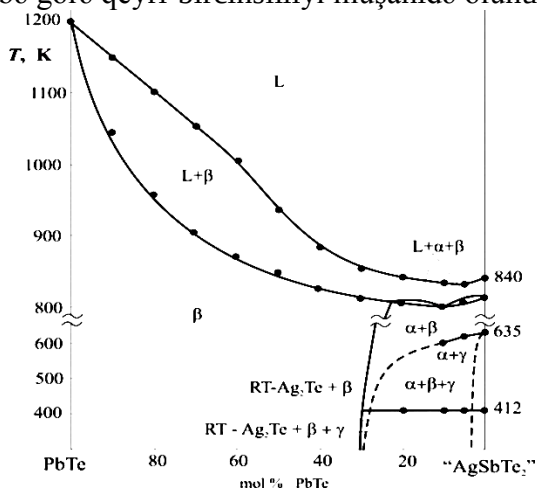
Cədvəl 4

$\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemində nonvariant tarazlıqlar

Şəkil 9-da nöqtə	Tarazlıq	Tərkib, mol%		T, K
		Ag_2Te	Sb_2Te_3	
P_1	$L + \beta \leftrightarrow \text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$	-	62	860
P_2	$L + \gamma \leftrightarrow \text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$	48	52	847
e_1	$L \leftrightarrow \text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Te}_{11} + \gamma$	-	66	855
e_2	$L \leftrightarrow \alpha + \beta$	62	-	967
e_3	$L \leftrightarrow \alpha + \text{Ag}_{19}\text{Sb}_{27}\text{Te}_{52}$	70	30	813
U	$L + \text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Te}_{11} \leftrightarrow \beta + \gamma$	11	59	847
M_1	$L \leftrightarrow \beta + \gamma$	42	46	825
M_2	$L \leftrightarrow \alpha + \beta$	68	27	805
P_1U	$L + \beta \leftrightarrow \text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$			860-847
e_1U	$L \leftrightarrow \text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{Te}_{11} + \gamma$			855-847
UM_1	$L \leftrightarrow \beta + \gamma$			847-825
P_2M_1	$L + \gamma \leftrightarrow \text{Ag}_{19}\text{Sb}_{27}\text{Te}_{52}$			847-825
M_1M_2	$L \leftrightarrow \gamma$			825-805
e_2M_2	$L \leftrightarrow \alpha + \beta$			967-805
e_3M_2	$L \rightarrow \alpha + \beta$			813-805

Dissertasiya işində $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sisteminin bir sıra politermik və izotermik kəsikləri verilir və ətraflı şərh edilir. Likvidus səthi (şək.11) və bərkfaza tarazlıqları diaqramları (şək.10) ilə kontekstdə PbTe-AgSbTe_2 kəsiyi üzrə qarşılıqlı təsir xarakterinin xüsusiyyətlərini araşdıraraq.

Bu kəsiyin ilkin komponentlərindən biri – " AgSbTe_2 " uzun müddət kimyəvi birləşmə hesab edilsə də, hazırda məlumdur ki, o $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{27}\text{Te}_{52}$ birləşməsi ilə Ag_2Te -in ikifazlı qarışığıdır. T-x diaqramından (şək.12) görünür ki, PbTe-AgSbTe_2 kəsiyi β -fazanın likvidus səthi sahəsində yerləşir. Ona görə də mayedən ilkin olaraq həmin faza kristallaşır. Likvidus əyrisinin $\sim 10\text{-}12\text{mol\%PbTe}$ tərkibdə minimum nöqtədən keçməsi M_1M_2 monovariant əyrisi ilə kəsişmə ilə əlaqədardır. Likvidusdan aşağıda mayedən $\alpha+\beta$ evtektik qarışığının kristallaşması baş verir. Bu reaksiya gedişində $L+\alpha+\beta$ üçfazlı sahəsi yaranır. Evtektikanın kristallaşması başa çatdıqda $\alpha+\beta$ ikifazlı sahəsi ($\sim 0\text{-}25\text{mol\%PbTe}$) yaranır. $30\text{-}100\text{mol\% PbTe}$ qatılıq sahəsində maye fazadan β -fazanın kristallaşması baş verir. Diqqəti cəhət odur ki, β -fazanın ərimə (kristallaşma) prosesi böyük temperatur intervallarında (150°-ə qədər) baş verir. Real şəraitdə kristallaşma qeyri-tarazlıq prosesi olduğu üçün yavaş soyudulma proseslərində bərk məhlulun tərkibə görə qeyri-bircinsliliyi müşahidə olunur.



Şəkil 12. $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sisteminin faza diaqramının PbTe-AgSbTe_2 politermik kəsiyi

Dördüncü fəsil $\text{Ag}_2\text{X-PbX-Sb}_2\text{X}_3$ sistemlərində əmələ gələn üç- və dördkomponentli aralıq fazaların termodinamik tədqiqinə həsr olunmuşdur.

Fəslin əvvəlində EHQ üsulunun üçkomponentli və daha mürəkkəb heterogen sistemlərə tətbiqinin xüsusiyyətləri araşdırılır və bu üsulla aparılan təcrübi tədqiqatlar planlaşdırılır.

Termodinamik tədqiqatlar

(-) PbX (bərk) | maye elektrolit, Pb^{2+} | (Pb-Sb-X) (bərk) (+) (1)

(-) Ag (bərk) | Ag_4RbI_5 (bərk) | (Ag xəlitədə) (bərk) (+) (2)

tipli qatılıq dövrlərinin EHQ-nin 300-450 K temperatur intervalında yüksək müqavimətli B7-34A markalı rəqəmli voltmetrlə ölçülməsilə aparılmışdır.

EHQ ölçmələrinin nəticələri ən kiçik kvadratlar üsulu ilə işlənmiş və

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

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

PbSe-Sb₂Se₃-Se sistemində bərkfaza tarazlıqları və üçlü bir-ləşmələrin termodinamik xassələri. EHQ üsulu ilə alınan nəticələr və $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ qatılıq sahəsində sintez etdiyimiz seçmə tərkiblərin rentgen analizinin nəticələri bu alt sistemdə bərkfaza tarazlıqlarının mənzərəsini almağa imkan verdi (şəkl.13).

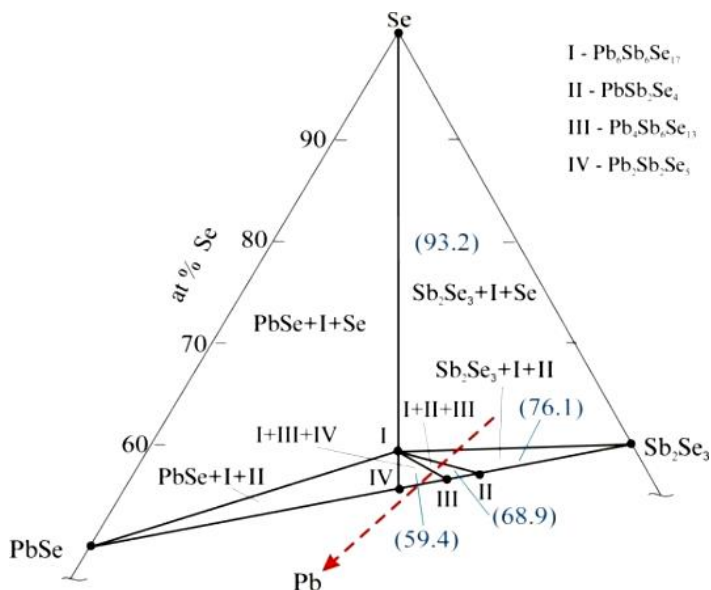
$\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ sistemi üzrə (1) tipli qatılıq dövrlərinin EHQ ölçmələrindən alınan (3) tipli xətti tənliklər cədvəl 5-də verilir.

Bu tənliklərdən

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_i &= -zFE \\ \Delta \bar{S}_i &= zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = zFb \\ \Delta \bar{H}_i &= -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -zFa \end{aligned}$$

ifadələri vasitəsilə xəlitələrdə PbSe -in parsial molyar funksiyaları hesablanmış, həmin kəmiyyətləri qurğuşun selenidin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları ilə kombinə etməklə qurğuşunun

parsial molyar funksiyaları hesablanmışdır (cədv.6).



Şəkil 13. PbSe-Sb₂Se₃-Se sisteminin otaq temperaturunda bərkfaza tarazlıqları diaqramı. Mötərizədə (1) tipli dövrlərin 300 K-də EQH qiymətləri (mV) verilir.

Cədvəl 5

Pb-Sb-Se sisteminin xəlitələri üçün (1) tipli qatılıq dövrlərinin EQH-nin temperaturdan asılılıq tənlikləri (T=300-450 K)

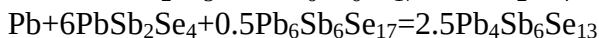
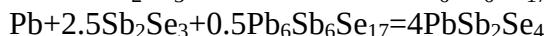
Şək.13-də faza sahəsi	$E, \text{mV} = a + bT \pm t \cdot S_E(T)$
I-Sb ₂ Se ₃ -Se	$83.60 + 0.032T \pm 2 \left[\frac{0.48}{24} + 1.1 \cdot 10^{-5} (T - 374.3)^2 \right]^{1/2}$
I-II- Sb ₂ Se ₃	$68.04 + 0.0269T \pm 2 \left[\frac{0.25}{30} + 4.35 \cdot 10^{-6} (T - 372.5)^2 \right]^{1/2}$
I-II-III	$58.91 + 0.0333T \pm 2 \left[\frac{0.27}{30} + 4.72 \cdot 10^{-6} (T - 372.5)^2 \right]^{1/2}$
I-III-IV	$43.63 + 0.0525T \pm 2 \left[\frac{0.28}{30} + 4.77 \cdot 10^{-6} (T - 376.0)^2 \right]^{1/2}$

Cədvəl 6

Pb-Sb-Se sistemində qurğusunun 298 K-də parsial molyar funksiyaları

Faza sahəsi	$-\overline{\Delta G}_{\text{Pb}}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{Pb}}$	$\overline{\Delta S}_{\text{Pb}},$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{C}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
I-Sb ₂ Se ₃ -Se	114.45±3.11	116.13±2.58	-5.6±3.4
I-II- Sb ₂ Se ₃	111.18±3,07	113.13±2,41	-6,5±3,0
I-II-III	109.78±3,07	111.37±2,41	-5.3±3,0
I-III-IV	107.94±3,08	108.42±2,42	-1.6±3,0

Şək.13-dən görünür ki, cədv.6-da verilən parsial molyar funksiyalar aşağıdakı potensialəmələgətirici reaksiyalara aiddir:



Bu reaksiyalar əsasında üçlü birləşmələrin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları hesablanmışdır. Məsələn, Pb₆Sb₆Se₁₇ birləşməsi üçün hesablama tənlikləri belədir:

$$\Delta_f G^0(\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{Se}_{17}) = 6\overline{\Delta Z}_{\text{Pb}} + 3\Delta_f Z^0(\text{Sb}_2\text{Se}_3)$$

$$\Delta_f H^0(\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{Se}_{17}) = 6\overline{\Delta Z}_{\text{Pb}} + 3\Delta_f Z^0(\text{Sb}_2\text{Se}_3)$$

$$S^0(\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{Se}_{17}) = 6\overline{\Delta S}_{\text{Pb}} + 6S^0(\text{Pb}) + 3S^0(\text{Sb}_2\text{Se}_3) + 2S^0(\text{Se})$$

Hesablamalarda PbSe və Sb₂Se₃ birləşmələrinin müasir məlumat bazalarında tövsiyyə olunan standart integral termodinamik funksiyalarından istifadə edilmişdir. Alınan nəticələr cədv.7-də verilir. Xətlər səhvlərin toplanması üsulu ilə hesablanmışdır.

Ag₂Se-PbSe-Sb₂Se₃ və Ag₂Te-PbTe-Sb₂Te₃ sistemlərində bərk məhlulların termodinamik xassələri. Bu sistemlərin 2PbX-AgSbX₂ kəsikləri üzrə (1) və (2) tipli qatılıq dövrlərinin EHQ ölçmələrinin nəticələri əsasında xətlələrdə gümüşün, PbSe, PbTe və qurğusunun parsial termodinamik funksiyaları hesablanmışdır. Cədv.8-də 2PbX-AgSbX₂ sistemlərində qurğusunun 298 K-də parsial molyar funksiyaları verilir.

Cədvəl 7

PbSe-Sb₂Se₃-Se sisteminin üçlü birləşmələrinin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları

Birləşmə	$-\Delta_f G^0(298K)$	$-\Delta_f H^0(298K)$	$S^0(298K),$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{C}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Pb ₆ Sb ₆ Se ₁₇	1064±28	1080±20	1387±35
PbSb ₂ Se ₄	239.5±6.2	243.0±3.9	320.5±7.2
Pb ₄ Sb ₆ Se ₁₃	831.5±21.7	843.8±14.3	1070.4±21.9
Pb ₂ Sb ₂ Se ₅	351.9±9.3	356.8±6.5	430.6±10.6

Cədvəl 8

2PbX-AgSbX₂ (X-Se, Te) sistemlərində qurğusunun 298 K-də parsial molyar funksiyaları

Tərkib	$-\overline{\Delta G}_{\text{Pb}}$	$-\overline{\Delta H}_{\text{Pb}}$	$\overline{\Delta S}_{\text{Pb}},$
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{C}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
(2PbSe) _{0.1} (AgSbSe ₂) _{0.9}	120.2±3.1	118.7±2.4	5.0±2.9
(2PbSe) _{0.2} (AgSbSe ₂) _{0.8}	112.7±3.1	112.0±2.4	2.3±2.8
(2PbSe) _{0.4} (AgSbSe ₂) _{0.6}	106.4±3.1	106.2±2.5	0.7±3.1
(2PbSe) _{0.6} (AgSbSe ₂) _{0.4}	100.9±3.1	101.7±2.4	-2.7±2.9
(2PbTe) _{0.2} (AgSbTe ₂) _{0.8}	77.43±1.70	75.97±1.57	4.90±4.77
(2PbTe) _{0.4} (AgSbTe ₂) _{0.6}	73.41±1.71	73.16±1.63	0.84±4.94
(2PbTe) _{0.6} (AgSbTe ₂) _{0.4}	70.57±1.67	70.95±1.43	-1.74±4.38
(2PbTe) _{0.8} (AgSbTe ₂) _{0.2}	68.94±1.68	69.72±1.45	-2.62±4.44

2PbX-AgSbX₂ sistemlərində bərk məhlulların integral termodinamik funksiyaları Gibbs-Dühem tənliyinin həmin kəsiklər boyunca inteqrallanması ilə hesablanmışdır:

$$\begin{aligned}
 \Delta_f Z^0[(2\text{PbX})_x(\text{AgSbX}_2)_{1-x}] = \\
 = (1-x) \int_0^x \frac{\overline{\Delta Z}_{\text{PbX}}}{(1-x)^2} dx + 2x\Delta_f Z^0(\text{PbX}) + (1-x)\Delta_f Z^0(\text{AgSbX}_2) \quad (9)
 \end{aligned}$$

Alınmış nəticələr cədv.9-da verilir. Bu cədvəldə həmçinin

$(2\text{PbTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}$ bərk məhlullarının (2) qatılıq dövrlərindən alınan nəticələr əsasında hesablanmış integral termodinamik funksiyaları verilir. Göründüyü kimi, EHQ üsulunun hər iki modifikasiyası ilə alınan nəticələr arasında yaxşı uyğunluq vardır.

Cədvəl 9

PbX-AgSbX₂ sistemlərində bərk məhlulların standart integral termodinamik funksiyaları

Faza	$-\Delta_f G^0(298\text{K})$	$-\Delta_f H^0(298\text{K})$	$S^0(298\text{K})$,
	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{C}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$(2\text{PbSe})_{0.1}(\text{AgSbSe}_2)_{0.9}$	103.3 ± 4.8	102.2 ± 5.1	183.0 ± 6.0
$(2\text{PbSe})_{0.2}(\text{AgSbSe}_2)_{0.8}$	114.3 ± 5.0	113.6 ± 5.0	185.2 ± 5.5
$(2\text{PbSe})_{0.4}(\text{AgSbSe}_2)_{0.6}$	136.8 ± 5.3	136.6 ± 4.8	189.0 ± 4.8
$(2\text{PbSe})_{0.6}(\text{AgSbSe}_2)_{0.4}$	158.2 ± 5.6	159.1 ± 4.6	190.9 ± 4.0
$(2\text{PbTe})_{0.2}(\text{AgSbTe}_2)_{0.8}$	69.8 ± 1.2	67.0 ± 0.9	204.9 ± 3.7
	67.3 ± 1.1	66.0 ± 0.7	202.2 ± 3.0
$(2\text{PbTe})_{0.4}(\text{AgSbTe}_2)_{0.6}$	89.1 ± 1.8	86.8 ± 1.5	211.5 ± 3.8
	86.3 ± 1.6	85.4 ± 0.9	208.2 ± 3.5
$(2\text{PbTe})_{0.6}(\text{AgSbTe}_2)_{0.4}$	106.4 ± 2.3	105.2 ± 2.0	216.1 ± 3.5
	104.3 ± 2.0	104.2 ± 0.9	213.7 ± 3.4
$(2\text{PbTe})_{0.8}(\text{AgSbTe}_2)_{0.2}$	122.2 ± 2.9	122.3 ± 2.5	220.0 ± 3.5
	119.0 ± 2.5	121.9 ± 1.1	218.4 ± 3.9

Qeyd: kürsivlə verilən kəmiyyətlər (2) tipli qatılıq dövrlərinin EHQ ölçmələrindən hesablanmışdır.

ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. DTA, RFA, mikroquruluş analizi üsulları ilə, həmçinin mikro-bərkliyin və

(-) PbX (bərk) | maye elektrolit, Pb^{2+} | (Pb-Sb-X) (bərk) (+)

(-) Ag (bərk) | Ag_4RbI_5 (bərk) | (Ag xəlitədə) (bərk) (+)

tipli qatılıq dövrlərinin elektrik hərəkət qüvvəsinin (EHQ) ölçülməsilə ilk dəfə olaraq $\text{Ag}_2\text{X-PbX-Sb}_2\text{X}_3$ (X-Se, Te) sistemləri kompleks tədqiq edilmiş, onlarda fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən edilmişdir. Hər iki sistemin likvidus səthlərinin proyeksiyaları, faza diaqramlarının bir sıra politermik və izotermik kəsikləri qurulmuş, fazaların ilkin kristallaşma sahələri, non-

və monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu sistemlər Ag-Pb-Sb-X dördkomponentli sistemlərinin kvaziüçlü müstəviləri olub, geniş kubik quruluşlu bərk məhlul sahələri əmələ gəlməsilə xarakterizə olunurlar.

2. Bu tədqiqatlar çərçivəsində $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ sisteminin faza diaqramının ədəbiyyatda verilənlərdən fərqli yeni variantı qurulmuşdur. Həmin diaqramda müvafiq olaraq 890, 868, 855 K-də peritektik reaksiyalar üzrə parçalanmaqla əriyən $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$, $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{Se}_{13}$ və PbSb_2Se_4 birləşmələri öz əksini tapmışdır.
3. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ kvaziüçlü sisteminin likvidus səthi 7 ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir. Sistemin yeganə kvazibinar kəsiyi PbSe-AgSbSe_2 peritektik tipə aiddir və onu iki müstəqil alt sistemə bölür. $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-AgSbSe}_2$ alt sistemi nonvariant evtektik tipə aiddir, $\text{PbSe-AgSbSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ alt sistemi isə bir sıra non- və monovariant peritektik, keçid və evtektik tarazlıqlarla müşayiət olunan daha mürəkkəb faza tarazlıqları mənzərəsinə malikdir.
4. $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sisteminin T-x-y diaqramı 4 ilkin kristallaşma sahəsinə malikdir və $\text{PbTe-Ag}_{19}\text{Sb}_{27}\text{Te}_{52}$ kəsiyi boyunca fasiləsiz yüksəktemperaturlu ($635 < T < 830$ K) əvəzolunma bərk məhlulları əmələ gəlməsilə xarakterizə olunur. Lakin bu sistem trianqulyasiya olunmur, çünki soyudulma zamanı 635 K-dən başlayaraq $\text{Ag}_{19}\text{Sb}_{27}\text{Te}_{52}$ və onunla zəngin β -bərk məhlullar qismən parçalanır və qatılıq üçbucağında müxtəlif heterogen sahələr yaranır.
5. $\text{Ag}_2\text{X-PbX-Sb}_2\text{X}_3$ sistemlərinin müxtəlif temperaturlarda termiki emaldan sonra tavlandırılmaqla alınmış nümunələrinin tədqiqi ilə bir sıra "tərkib-xassə" diaqramları qurulmuş və onlar əsasında bərk məhlulların homogenlik sahələri dəqiqləşdirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, PbSe-AgSbSe_2 və $\text{PbTe-Ag}_{19}\text{Sb}_{27}\text{Te}_{52}$ kəsikləri üzrə bərk məhlulların qəfəs parametrləri tərkibin xətti funksiyasıdır.
6. PbSe elektroduna nəzərən qatılıq dövrələrinin EHQ-nin ölçülməsi və RFA üsulları ilə $\text{PbSe-Sb}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ sistemi tədqiq olunmuş, onun $\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{Se}_{17}$, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Se}_5$, $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{Se}_{13}$ və PbSb_2Se_4 birləşmələrini əks etdirən bərkfaza tarazlıqları diaqramı qurulmuşdur. EHQ ölçmələri əsasında xəlitələrdə PbSe -in parsial molyar funksiyaları və üçlü birləşmələrin standart integral termodinamik funksiyaları

($\Delta_f G_{298}^0$, $\Delta_f H_{298}^0$ və S_{298}^0) hesablanmışdır.

7. EHQ üsulunun iki müxtəlif modifikasiyasından istifadə etməklə $Ag_2X-PbX-Sb_2X_3$ sistemlərinin $PbX-AgSbX_2$ kəsikləri üzrə xəlitələrdə $PbSe$, $PbTe$, qurğuşun və gümüşün parsial molyar funksiyaları hesablanmışdır. Bərk məhlulların standart integral termodinamik funksiyaları onların doymuş tərkibləri üçün potensialəmələgətirici reaksiyalar üsulu ilə, aralıq tərkibləri üçün isə Gibbs-Dühem tənliyinin integrallanması ilə iki asılı olmayan yolla hesablanmışdır. Hər iki üsulla alınmış nəticələr arasında yaxşı uyğunluq müşahidə edilmişdir.

Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə çap olunmuşdur.

1. Машадиева Л.Ф., Мансимова Ш.Г., Бабанлы М.Б., Байрамов В.Э., Юсиров Ю.А., Исследование растворимости и термодинамических свойств твердых растворов в системах $Sn(Pb)Te-AgSbTe_2$ методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 / XVI Российская конференция "Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов", - Екатеринбург: – 2013, – с.135.
2. Mashadiyeva L.F., Mansimova Sh.H., Babanly M.B. Phase equilibria in $Ag_2Se-PbSe-Sb_2Se_3$ system and some properties of intermediate phases / XII International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds, – Lviv: – 2013, – p.79
3. Мансимова Ш.Г., Машадиева Л.Ф., Ильяслы Т.М., Бабанлы М.Б. Фазовые диаграммы систем $PbX-AgSbX_2-X$ ($X-S, Se$) и некоторые свойства твердых растворов / XV Всероссийская конференция "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение", –Нижний Новгород: – 2016, –с.118.
4. Мансимова Ш.Г., Бабанлы К.Н., Машадиева Л.Ф., Бабанлы Н.Б. Фазовая диаграмма системы $Ag_2Se-PbSe-AgSbSe_2$ / Тезисы Докладов Республиканской научной конференции, посвященной 90-летию юбилею Академика Тогрула Шахтахтинского, – Баку: – 2015, – с.131.
5. Мансимова Ш.Г., Бабанлы Н.Б., Машадиева Л.Ф., Ильяслы Т.М.,

- Юсибов Ю.А. Квазитройная система $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ / VII Всероссийская конференция Физико-Химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах, ФАГРАН, – Воронеж: – 2015, – с. 368.
6. Mashadiyeva L.F., Mansimova Sh.H., Yusibov Y.A., Babanly M.B. New variable composition phases in the Ag-Pb-Sb-Se (Te) systems / 2nd International Turkic World conference on chemical sciences and technologies, – Macedonia: – 2016, – p.243
 7. Машадиева Л.Ф., Мансимова Ш.Г., Велиева Г.М., Бабанлы М.Б. Термодинамическое исследование твердых растворов PbSe-AgSbSe_2 методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 / 13-е Международное Совещание “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, – Черноголовка: – 2016, – с.496.
 8. Мансимова Ш.Г., Машадиева Л.Ф., Ильяслы Т.М, Бабанлы М.Б. Фазовая диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-Sb}_2\text{Se}_3$ и некоторые свойства твердых растворов / XI Международное Курнаковское Совещание по физико-химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, – Воронеж: – 2016, – с.162-163.
 9. Mansimova Sh.H., Orujlu E.N., Sultanova S.G., Babanly M.B. Thermodynamic properties of $\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{Se}_{17}$ // Конденсированные среды и межфазные границы, – 2017, т.19, № 4, – p.536–541.
 10. Mashadiyeva L.F., Mansimova Sh.H., Kevser J.O., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. Thermodynamic study of the $\text{A}^{\text{IV}}\text{Te-AgSbTe}_2$ ($\text{A}^{\text{IV}}\text{-Sn, Pb}$) systems by EMF technique / 3rd International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2017), – Baku: - 2017, – p.310
 11. Mashadiyeva L.F., Mansimova Sh.H., Yusibov Yu.A., Babanly M.B. Thermodynamic Study of the 2PbTe-AgSbTe_2 System Using EMF Technique with the Ag_4RbI_5 Solid Electrolyte // Russian Journal of Electrochemistry, – Moscow: –2018, v. 54, № 1, – p.106-111.
 12. Mansimova S.H., Orujlu E.N., Babanly M.B. Roentgenographic investigation of solid-phase equilibria in the PbSe-AgSbSe_2 system // Applied Chemical Engineering, –2018, v.2, №4, - p.1-4.
 13. Мансимова Ш.Г., Машадиева Л.Ф., Буланова М.В., Бабанлы М.Б. Новые фазы переменного состава в системе PbSe-AgSbSe_2 /

- "Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri" beynəlxalq konfrans, – Gəncə: – 2018, – s.46-47.
14. Мансимова Ш.Г., Машадиева Л.Ф., Юсипов Ю.А., Бабанлы М.Б. Взаимная растворимость и термодинамические свойства твердых растворов в системе 2PbSe-AgSbSe_2 / Всероссийская конференция с международным участием "Химия твердого тела и функциональные материалы" и XII всероссийский симпозиум с международным участием "Термодинамика и материаловедение", – Санкт-Петербург: – 2018, – с.264.
 15. Мансимова Ш.Г., Машадиева Л.Ф., Бабанлы К.Н., Юсипов Ю.А. Твердофазные равновесия и некоторые свойства твердых растворов в системе $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ / VIII Всероссийская конференция с международным участием "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах", – Воронеж: – 2018, – с. 434-435.
 16. Мансимова Ш.Г., Машадиева Л.Ф., Бабанлы К.Н., Юсипов Ю.А., Бабанлы М.Б. Твердофазные равновесия в системе $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-AgSbSe}_2$ и термодинамические свойства твердых растворов / "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение", – Новгород: – 2018, – с.151.
 17. Mashadiyeva L.F., Mansimova Sh.H., Zlomanov V.P., Babanly M.B. Thermodynamic properties of the compounds $\text{Pb}_6\text{Sb}_6\text{Se}_{17}$ and PbSb_2Se_4 / Akademik M.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş "Nağıyev qıraətləri" beynəlxalq konfransı, – Bakı: – 2018, – s. 324.
 18. Mansimova Sh.H., Babanly K.N., Mashadiyeva L.F. Phase equilibria in the PbSe-AgSbSe_2 system // Chemical Problems, – Baku: – 2018, №4 (16), – p.530-536.
 19. Mansimova Sh.M. Mirzoyeva R.C., Mashadiyeva L.F., Babanly M.B. Thermodynamic properties of lead-antimony selenides // Applied Solid State Chemistry, –2018, №4, – p.104-111.
 20. Mansimova Sh.H., Babanly K.N., Mashadiyeva L.F., Mirzoyeva R.J., Babanly M.B. Phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{Se-PbSe-AgSbSe}_2$ system // Chemical Problems, - Baku: – 2019, №1 (17), – p.41-49.
 21. Mansimova Sh.H. Phase Relations in the PbTe-AgSbTe_2 system // Chemical Problems, – Baku: – 2019, № 3, – p.366-372

22. Mansimova Sh.H. Thermodynamic investigation of the PbTe-AgSbTe_2 system by means of EMF method // *Azerbaijan Chemical Journal*, – 2019, № 3, – p.41-47.
23. Mashadiyeva L.F., Mansimova, Sh.H., Babanly, D.M. Shukurova, G.M., Babanly M.B. Thermodynamic Investigation of the PbX-AgSbX_2 (X-Se, Te) Systems Using Two Modifications of the EMF Method / XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, – 2019, – p.204.
24. Маппадиева Л.Ф., Мансимова Ш.Г., Бабаплы К.Н., Юсипов Ю.А., Бабаплы М.Б. Термодинамические Свойства Твердых Растворов в системе PbSe-AgSbSe_2 // *Известия Академии Наук. Серия Химическая*, - Москва, - 2020, № 4, - с.660-664.
25. Mashadiyeva L.F., Mansimova Sh.H., Babanly D.M. Phase equilibria in the $\text{Ag}_2\text{Te-PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ system and thermodynamic properties of the $(2\text{PbTe})_{1-x}(\text{AgSbTe}_2)_x$ solid solutions // *Acta Chimica Slovenica*, – Ljubljana: –2020, v.67 , № 3, – p.799-811.

LS

Dissertasiyanın müdafiəsi “ 10 ” mart 2022-ci il tarixində saat 10⁰⁰ AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda fəaliyyət göstərən ED1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

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

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

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

Avtoreferat “ 07 ” fevral 2022-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 03.02.2022

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 40092

Tiraj: 100 nüsxə