

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

SnTe-MnTe-Sb(Bi)₂Te₃ SİSTEMLƏRİNDƏ MAQNİT XASSƏLİ YENİ TOPOLOJİ İZOLYATOR FAZALARININ ALINMASI, TƏDQIQI VƏ MULTİ 3D-MODELLƏŞDİRİLMƏSİ

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi Kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Elnur Nəcəf oğlu Oruçlu**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı – 2021

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun “Qeyri-üzvi funksional materiallar” şöbəsində yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

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

Rəsmi opponentlər:

kimya elmləri doktoru, professor
Özbək Misirxan oğlu Əliyev

kimya elmləri doktoru, professor
Yasin Nağı oğlu Babayev

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent
Səba Hüseynxan qızı Məmmədova

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının AMEA-nın akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəznində fəaliyyət göstərən ED1.15 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 Şıxan oğlu Əliyev



İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi. Müasir dövr elmin və texnikanın sürətli inkişafı, yeni innovativ texnologiyaların yaradılması və müxtəlif sahələrdə tətbiqi ilə səciyyələnir. Bu baxımdan yeni innovativ qeyri-üzvi funksional materialların məqsədyönlü axtarışına və istiqamətli sintezinin fiziki-kimyəvi əsaslarının yaradılmasına həsr olunmuş tədqiqat işlərinin aktuallığı şübhəsizdir.

XXI əsrin inqilabi kəşflərindən hesab olunan maddənin yeni kvant halı - topoloji izolyator (Tİ) dünyanın bir çox elmi mərkəzlərində müvafiq xassəli yeni materialların yaradılması üçün intensiv nəzəri və təcrübi tədqiqatların aparılmasını stimullaşdırmış və funksional materialşünaslığın inkişafına yeni güclü təkan vermişdir. Klasik elektron keçiricilərindən fərqli olaraq Tİ xassəli materiallar həcmdə izolyator olduqları halda, səthdə topoloji səth halı ilə xarakterizə olunan metal keçiriciliyinə malikdirlər. Belə materialların qeyri-adi xüsusiyyətləri onları spintronika, kvant hesablama maşınları, aşağı-güc elektronika və optoelektronika kimi gələcəyin texnologiyaları hesab edilən sahələr üçün olduqca perspektivli baza materiallarına çevirir.

Mövcud ədəbiyyat məlumatlarının analizi göstərir ki, $A^{IV}Te-B^{V}_2Te_3$ (A^{IV} - Ge, Sn, Pb; B^{V} - Sb, Bi) sistemlərində tetradimitəbənzər laylı quruluşlu $A^{IV}B^{V}_2Te_4$, $A^{IV}B^{V}_4Te_7$ və s. tipli birləşmələr 3D topoloji izolyatorlar kimi intensiv tədqiq olunurlar. Xüsusilə manqanla bağlı analoji sistemlərdə aparılan tədqiqatların nəticələri göstərir ki, spintronika və kvant hesablama maşınlarının yaradılması kimi fundamental problemlərin həlli eyni zamanda maqnit və Tİ xassələrinə malik materialların – maqnetik Tİ-lərin yaradılması ilə birbaşa bağlıdır. Belə sinif materialların ilk nümayəndələri – laylı quruluşlu manqan-bismut telluridləri 2019-cu ildə Azərbaycan tədqiqatçıları tərəfindən sintez edilmiş və onlardan biri - $MnBi_2Te_4$ birləşməsi beynəlxalq kollektorlarla birgə ilk antiferromaqnetik Tİ kimi təqdim edilmişdir. Maqnetik Tİ sahəsində alınmış nəticələr həcmi və topoloji səth halları ilə yaranan maqnetizm arasında qarşılıqlı əlaqənin olmasını ciddi dəlillərlə sübut edir.

Dissertasiya işində tədqiq olunan $SnTe-MnTe-Sb_2Te_3$ və $SnTe-$

MnTe-Bi₂Te₃ sistemləri yeni maqnetik Tİ fazalarının əmələ gəlməsi baxımından olduqca maraqlı tədqiqat obyektləridir. Hər iki sistemdə laylı quruluşlu üçlü birləşmələr əsasında geniş bərk məhlul sahələrinin aşkar ediləcəyi gözlənilirdi ki, bu da tərkibi dəyişməklə funksional xassələrin idarə edilməsinə böyük imkanlar açır. Bu sistemlər klassik Tİ fazalarından maqnit Tİ-lərə keçid hadisəsinin başvermə mexanizminə görə də maraqlı tədqiqat obyektləri hesab oluna bilər. Ədəbiyyat məlumatlarının analizi göstərir ki, bizim tədqiqatlaradək bu sistemlərdə faza tarazlıqları öyrənilməmişdi.

Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri. Dissertasiya işinin əsas məqsədi SnTe-MnTe-Sb₂Te₃ və SnTe-MnTe-Bi₂Te₃ sistemlərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakterinin və aralıq fazaların kristalloqrafik və termodinamik xassələrinin öyrənilməsi olmuşdur.

Bu məqsədə nail olmaq üçün qarşıya aşağıda sadalanan **konkret məsələlər** qoyulmuş və həll edilmişdir:

➤ DTA, RFA və SEM kimi fiziki-kimyəvi analiz metodlarından istifadə etməklə SnTe-MnTe-Sb₂Te₃ və SnTe-MnTe-Bi₂Te₃ sistemlərində faza tarazlıqlarının tədqiqi;

➤ Bu sistemlərin bir sıra aralıq fazalarının polikristallik və monokristallik nümunələrinin sintez edilməsi, onların kristalloqrafik tədqiqi;

➤ Tədqiq edilən sistemlər üçün az sayda DTA nəticələrindən istifadə etməklə fazaların ilkin kristallaşma sahələrinin modelləşdirilməsi;

➤ EHQ üsulundan istifadə etməklə Mn-Te və MnTe-Sb₂Te₃-Te sistemlərində bərkfaza tarazlıqlarının dəqiqləşdirilməsi, binar və üçlü birləşmələrin termodinamik xassələrinin öyrənilməsi.

Tədqiqat metodları. Dissertasiya mövzusu üzrə tədqiqat işləri yerinə yetirilərkən differensial termiki analiz (DTA), rentgenfaza analizi (RFA), skanedic elektron mikroskopiya (SEM) üsulları və qatılıq dövrlərində elektrik hərəkət qüvvəsinin (EHQ) ölçülməsi üsulundan istifadə olunmuşdur. DTA ölçmələri üçün NETZSCH 404 F1Pegasus, LINSEIS HDSC PT1600 cihazlarından və "TC-08 Thermocouple Data Logger" elektron məlumat qeydedicisi əsasında hazırlanmış çoxkanallı qurğudan istifadə olunmuşdur. Nümunələrin toz

rentgenoqramları Bruker firmasının D2 PHASER difraktometrində çəkilmişdir. Rentgenoqramların analizində DIFFRAC.EVA, Match!3, Topas V4.2 və FullProf Suite, kristal quruluşların təsvirində isə Vesta kompüter proqramlarından istifadə olunmuşdur. SEM-EDS analizləri Thermo Scientific UltraDry Compact EDS detektoru ilə təhciz olunmuş Tescan Vega 3 SBH skanedici elektron mikroskopu ilə aparılmışdır. EHQ ölçmələri üçün isə Keithley 2100 6 1/2 Digit Multimeter qurğusundan istifadə olunmuşdur.

Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.

➤ $\text{MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ və $\text{MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ kvazibinar sistemlərinin faza diaqramları, bu sistemlərdə aşkarlanan tetradimitəbənzər laylı quruluşlu üçlü birləşmələr;

➤ $\text{SnTe-MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ və $\text{SnTe-MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərinin faza diaqramları, onların bir sıra izotermik və politermik kəsikləri, likvidus səthlərinin proyeksiyaları;

➤ Hər iki sistemdə müəyyən edilmiş kation əvəzləməli fasiləsiz bərk məhlullar, onların termiki və kristalloqrafik parametrləri;

➤ $\text{SnTe-MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ və $\text{SnTe-MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərində müxtəlif fazaların ilkin kristallaşma sahələrinin analitik ifadələri;

➤ Mn-Te və $\text{MnTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ sistemləri üçün EHQ nəticələrinin temperaturdan asılıq tənlikləri, xəlitələrdə manqanın və MnTe -un nisbi parsial termodinamik funksiyaları, bu sistemlərdə əmələ gələn binar və üçlü fazaların standart integral termodinamik funksiyaları.

Tədqiqatın elmi yeniliyi.

Dissertasiya işində aşağıdakı yeni elmi nəticələr alınmışdır:

➤ $\text{SnTe-MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ və $\text{SnTe-MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərində komponentlər arasında qarşılıqlı təsirin xarakteri müəyyənləşdirilmişdir. Hər iki sistemin T - x - y faza diaqramları, onların bir sıra politermik və izotermik kəsikləri qurulmuş, potensial maqnetik $T\dot{I}$ fazalarının ilkin kristallaşma və homogenlik sahələri müəyyənləşdirilmişdir;

➤ Müəyyən edilmişdir ki, hər iki sistem qismən kvaziüçlüdür. $\text{SnTe-MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemində $\text{MnSb}_2\text{Te}_4\text{-SnSb}_2\text{Te}_4$, $\text{MnSb}_4\text{Te}_7\text{-SnSb}_4\text{Te}_7$ kəsikləri üzrə, $\text{SnTe-MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ sistemində isə $\text{MnBi}_2\text{Te}_4\text{-SnBi}_2\text{Te}_4$, $\text{MnBi}_4\text{Te}_7\text{-SnBi}_4\text{Te}_7$ və $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}\text{-SnBi}_6\text{Te}_{10}$ kəsikləri üzrə $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Sn}$ əvəzləməli fasiləsiz bərk məhlul sıraları aşkar və xarakte-

rizə edilmişdir;

➤ $\text{SnTe-MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ və $\text{SnTe-MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərində likvidus səthləri analitik modelləşdirilmiş və onların 3D təsvirləri alınmışdır.

➤ Manqan elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərində standart şəraitə yaxın temperaturlarda EHQ ölçmələri aparmaqla Mn-Te sisteminin xəlitələrində manqanın parsial molyar funksiyaları, MnTe_2 və MnTe birləşmələrinin integral termodinamik funksiyaları hesablanmışdır;

➤ RFA və EHQ üsulları ilə $\text{MnTe-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Te}$ sistemində bərkfaza tarazlıqlarının mənzərəsi müəyyənləşdirilmiş, aralıq üçlü birləşmələrin və Sb_2Te_3 əsasında bərk məhlulların integral termodinamik funksiyaları hesablanmışdır.

Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti. Dissertasiya işində öyrənilmiş $\text{SnTe-MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ və $\text{SnTe-MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərində faza tarazlıqlarına və aralıq fazaların termodinamik xassələrinə aid əldə olunan yeni nəticələr bu sistemlərdə mövcud olan dəyişən tərkibli müxtəlif fazaların məqsədyönlü sintezinin və monokristallarının yetişdirilməsi şəraitlərinin seçilməsində istifadə oluna bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, bu fazaların əksəriyyəti maqnetik Tİ fazaları kimi böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Qurulmuş faza diaqramları, aşkar edilmiş bərk məhlulların kristalloqrafik parametrləri, həmçinin binar və üçlü fazaların termodinamik xassələri maddələrin fundamental fiziki-kimyəvi göstəriciləri kimi elektron-informasiya banklarına və məlumat sorğu kitablarına daxil edilə bilər. Müəllifin 3 elmi əsərinə "Google Scholar Citations" informasiya sistemində 8 istinad verilmişdir.

Aprobasiya və tətbiqu. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: "Müasir təbiət elmlərinin aktual problemləri" mövzusunda beynəlxalq elmi konfrans, Gəncə, Azərbaycan (2020, 2021); XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-12), Kamianets-Podilskyi, Ukraine (2020); 9th and 10th Rostocker International Conference: "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics", Rostock, Germany (2020, 2021); "Kimyanın müasir problemləri" respublika elmi konfransı, Sumqayıt,

Azərbaycan (2021); XI Международная научно-техническая конференция “Микро- и нанотехнологии в электронике”, Нальчик, Россия (2021); “1st International Symposium on Recent Advances in Fundamental and Applied Sciences” (ISFAS), Erzurum, Turkey (2021).

Çap olunmuş elmi əsərlər: Dissertasiya mövzusu üzrə ümumilikdə 14 elmi əsər çap olunmuşdur. Bunlardan 3 məqalə Web of Science və Scopus beynəlxalq bazalarında indekslənən xarici elmi jurnallarda, 5 məqalə - resenziya olunan respublika jurnallarında və konfrans toplularında çap olunmuşdur. 6 elmi əsər isə müxtəlif beynəlxalq (5) və respublika (1) səviyyəli konfranslarda məruzə tezisi kimi nəşr edilmişdir.

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

Müəllifin şəxsi iştirakı: Dissertasiya mövzusu üzrə tədqiqatların yerinə yetirilməsi, nəticələrin işlənməsi və çap üçün hazırlanması əsasən müəllif tərəfindən yerinə yetirilmişdir. Çap olunmuş elmi əsərlərdə müəllifin payı həlledicidir.

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi bütövlükdə 177 səhifə həcmə malik olub, girişdən, 4 fəsildən, əsas nəticələrdən, 292 adda istifadə edilən elmi-ədəbiyyat siyahısından və əlavələrdən ibarətdir. Dissertasiya işinə 70 şəkil və 33 cədvəl daxil edilmişdir.

İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

Dissertasiya işinin **birinci fəslində** tədqiqat obyektləri kimi seçilmiş $\text{SnTe-MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ və $\text{SnTe-MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərinin ilkin komponentlərinin əmələ gəldiyi binar, eləcə də sərhəd kvazibinar sistemlərdə faza tarazlıqları, aralıq fazaların termiki, kristalloqrafik, termodinamiki və s. kimi xassələrinin öyrənilməsi ədəbiyyat məlumatları ətrafı şərh olunmuşdur.

Bu fəsildə eyni zamanda tetradimitəbənzər laylı quruluşlu telluridlərin müasir dövrdə tədqiq olunan termoelektrik və topoloji izolyator xassələri barədə məlumat verilmiş, dissertasiya mövzusunun

seçilməsi əsaslandırılmışdır.

İkinci fəsildə metal xalkogenidlərinin sintez metodları haqqında məlumat verilmiş və faza tarazlığının öyrənilməsində istifadə olunan DTA, RFA, mikroquruluş və EHQ metodları qısa şərh edilmişdir. Bu fəsildə eyni zamanda faza diaqramlarının hesablanması və modelləşdirilməsi üsulları haqda da məlumat verilmişdir.

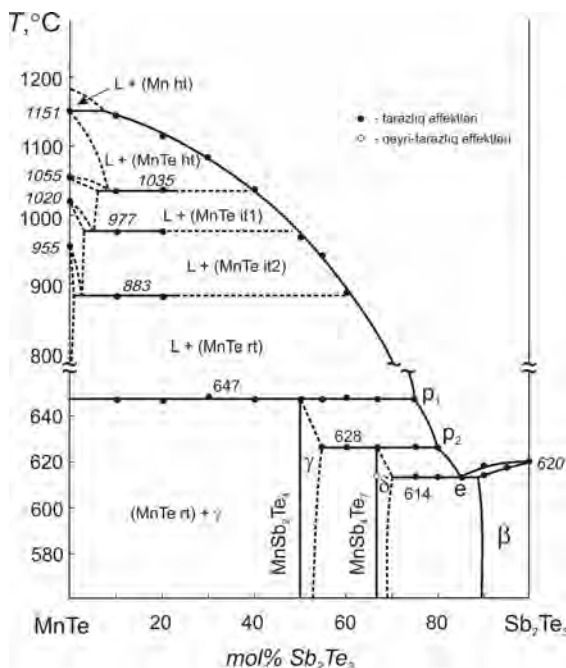
Tədqiqatları aparmaq üçün ilk öncə üçlü sistemləri təşkil edən ilkin binar birləşmələr – SnTe , MnTe , Sb_2Te_3 və Bi_2Te_3 sintez olunmuşdur. Sintez yüksək təmizliyə malik elementar komponentlərin birgə əridilməsi ilə bir zonalı sobada kvarts ampullarda aparılmışdır. Nümunələr ərimə temperaturundan $\sim 50^\circ\text{C}$ yuxarı temperaturda 4 saat ərzində sintez edilmiş və tədricən otaq temperaturuna qədər soyudulmuşdur. MnTe birləşməsinin sintezi zamanı isə manqanın kvarts şüşənin divarları ilə reaksiyaya girmə təhlükəsinə görə elementar komponentlər əvvəlcə şüşə-qrafit tigelə doldurulmuş, daha sonra kvarts ampula yerləşdirilmişdir. Sintez olunmuş nümunələr DTA və RFA üsulu ilə identifikasiya edilmişdir.

Tədqiq olunan hər iki sistemin xəlitələrinin sintezi isə əvvəlcədən sintez olunmuş ilkin binar birləşmələrdən istifadə etməklə aparılmışdır. Nümunələr üçlü sistemlərin müxtəlif kəsikləri üzrə 5-10 mol% tərkibdən bir və hər biri 1 qram olmaqla hazırlanmışdır. Sintez üçün stexiometrik nisbətdə götürülmüş ilkin binar birləşmələr kvarts ampullara doldurularaq vakuumlaşdırılmış, ağzı əridilərək bağlandıqdan sonra bir zonalı sobada nümunənin tərkibindən aslı olaraq 650-1150 $^\circ\text{C}$ temperatur aralığında sintez edilmişdir. Ərimə temperaturundan yuxarıda maye halda 3-4 saat saxlandıqdan sonra nümunələr buzlu suda təbirlənmişdir. Nümunələri termodinamik tarazlıq halına çatdırmaq üçün isə solidus xəttindən $\sim 30\text{-}50^\circ\text{C}$ aşağıda tərkibdən aslı olaraq 4-12 həftə termiki emal olunmuşdur.

Üçüncü fəsildə $\text{SnTe-MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ və $\text{SnTe-MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərində faza tarazlıqlarının tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

$\text{SnTe-MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemində sərhəd $\text{MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sisteminin faza tarazlığına aid ədəbiyyat məlumatlarında olan ziddiyyətlərə görə, üçlü sistemlərdə faza tarazlıqlarını öyrənmək üçün dissertasiya işində bu sistem yenidən tədqiq olunmuşdur.

MnTe-Sb₂Te₃ sistemi. RFA və DTA nəticələri əsasında MnTe-Sb₂Te₃ sisteminin qurulmuş faza diaqramı şəkil 1-də verilmişdir. Göründüyü kimi o, MnTe birləşməsinin inkonqruent əriməsi səbəbindən qismən kvazibinardır. Sistemdə tetradimitəbənzər quruluşlu 2 aralıq birləşmə - MnSb₂Te₄ və MnSb₄Te₇ əmələ gəlir. Bu birləşmələr müvafiq olaraq 647 və 628°C-də peritektik reaksiya üzrə parçalanmaqla əriyirlər. Birləşmələrin kristal quruluşlarını müəyyən etmək üçün, onların toz difraktoqramları Rietveld metodu ilə tədqiq olunmuşdur. Nəticələr şəkil 2 və cədvəl 1-də verilmişdir. MnSb₂Te₄ birləşməsinin quruluşu 7 laylı (Te-Sb-Te-Mn-Te-Sb-Te) paketlərin, MnSb₄Te₇ birləşməsinin quruluşu isə 7 (Te-Sb-Te-Mn-Te-Sb-Te) və 5 (Te-Sb-Te-Sb-Te) laylı paketlərin c oxu istiqamətində təkrarlanmasından ibarətdir.

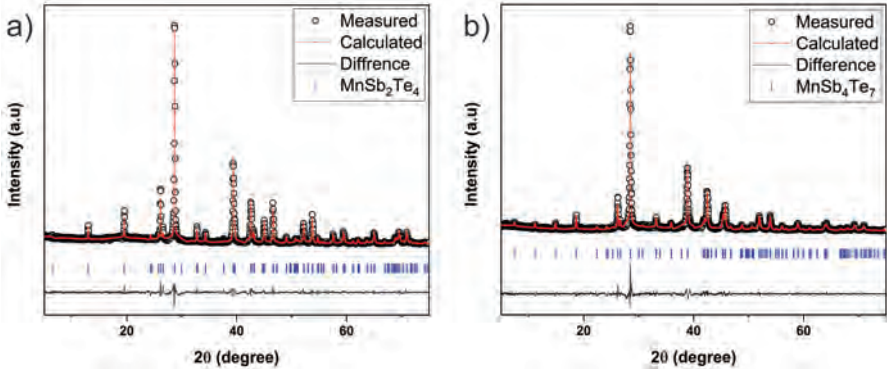


Şəkil 1. MnTe-Sb₂Te₃ sisteminin faza diaqramı.

İnvariant peritektik nöqtələrin tərkibləri 75 (p₁) və 80 (p₂) mol% Sb₂Te₃ təşkil edir. Sistemdə eyni zamanda 85 mol% Sb₂Te₃

tərkibdə 614°C-də kristallaşan evtektika mövcuddur.

Faza diaqramından görüldüyü kimi sistemin MnTe ilə zəngin sahəsində bir neçə polimorf faza keçidləri müşahidə olunur. DTA analizlərinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, metatektik reaksiyalarla müşahidə olunan bu polimorf keçidlərin temperaturları təmiz MnTe-a nəzərən kifayət qədər aşağı düşür.



Şəkil 2. MnSb_2Te_4 (a) və MnSb_4Te_7 (b) birləşmələrinin Rietveld profilləri.

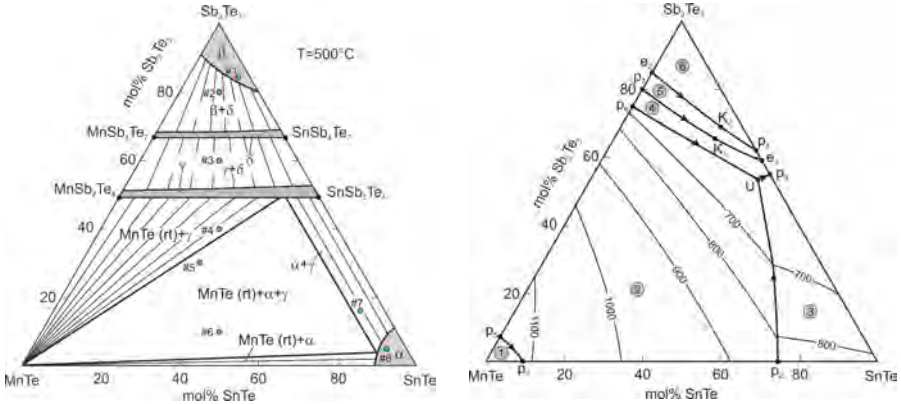
Cədvəl 1

Rietveld analizinin nəticələri.

	MnSb_2Te_4	MnSb_4Te_7
Fəza qrupu	$R\text{-}3m$ (№ 166)	$P\text{-}3m1$ (№ 164)
Z	3	1
Temperatur (°C)	293	293
Qəfəs parametrləri: a (Å)	4.2445(2)	4.2513(3)
c (Å)	40.862(3)	23.761(4)
Qəfəs həcmi (Å ³)	637.534	371.9108
$R_{\text{Bragg}}\%$	2.67	1.35
Şüalanma növü	$\text{CuK}\alpha_1$	$\text{CuK}\alpha_1$

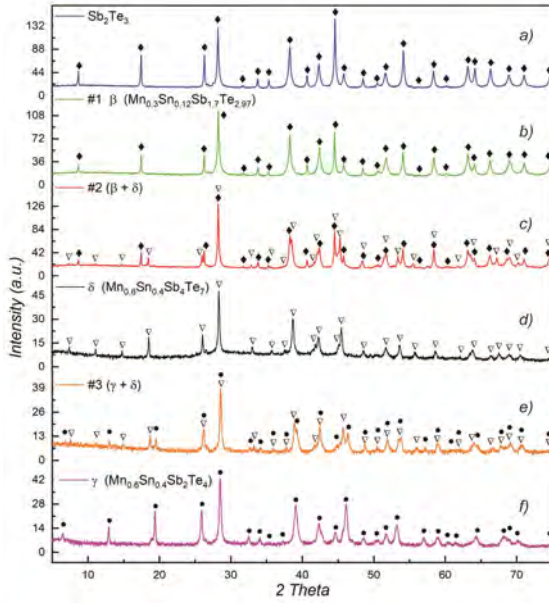
SnTe-MnTe-Sb₂Te₃ sistemində bərkfaza tarazlıqları. Sistem 500°C-də bərkfaza tarazlıqları diaqramı SnTe-Sb₂Te₃ və SnTe-MnTe binar sistemlərinə aid mövcud ədəbiyyat məlumatlarından, MnTe-Sb₂Te₃ sisteminə aid dissertasiya işində əldə olunmuş nəticələrdən və qatılıq üçbucağı daxilindən sintez edilmiş nümunələrin RFA və SEM nəticələrinin birgə analizi əsasında qurulmuşdur (şəkil 3).

Göründüyü kimi, izotermik kəsikdə dörd birfazlı sahə mövcuddur: α -, β -, γ - və δ - fazalar. İlk iki faza uyğun olaraq başlanğıc SnTe və Sb_2Te_3 birləşmələri əsasında bərk məhlul, digər fazalar isə MnSb_2Te_4 - SnSb_2Te_4 (γ -faza) və MnSb_4Te_7 - SnSb_4Te_7 (δ -faza) sistemlərində əmələ gələn fasiləsiz bərk məhlul sahələrinə uyğun gəlir. Göstərilən bu 4 bərk məhlul sahələri ilə MnTe (rt)-nin qarşılıqlı təsiri nəticəsində sistemdə 500°C -də ümumilikdə 5 ($\beta+\delta$, $\gamma+\delta$, $\alpha+\gamma$, MnTe (rt)+ γ və MnTe (rt)+ α) ikifazlı sahə əmələ gəlir. Bu temperaturda sistemdə yalnız bir üçfazlı sahə - MnTe (rt)+ α + γ mövcuddur. Nəticələrin analizi onu deməyə əsas verir ki, bu heterogen sahələrin əmələ gəlməsində stexiometrik tərkibli fazaların özləri deyil, onlar əsasında α -, β -, γ - və δ - bərk məhlullar əsas rol oynayır.

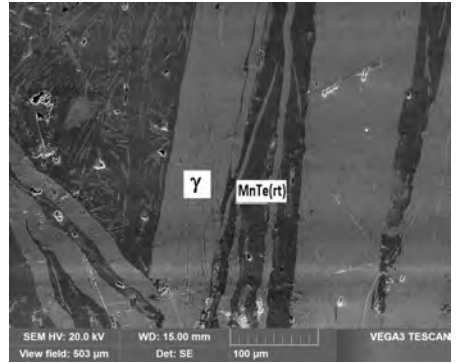
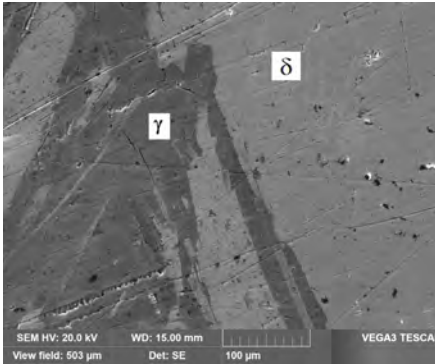


Şəkil 3. SnTe - MnTe - Sb_2Te_3 sisteminin bərkfaza tarazlıqları diaqramı və likvidus səthinin proyeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1 – Mn (ht); 2 – MnTe (ht, it1, it2, rt); 3 - α ; 4 - γ ; 5 - δ ; 6 - β .

Şəkil 4-də üçbucaq daxilindən seçilmiş bir sıra aralıq tərkiblərin (şəkil 3-də #1-3 nümunələri) RFA nəticələrinin Sb_2Te_3 , δ - və γ -fazaları ilə müqayisəsi verilmişdir. Rentgenoqramlarda hər bir fazaya məxsus piklər fərqli simvollarla işarələnmişdir. Bu nəticələr qurulmuş bərkfaza tarazlıqları diaqramının doğruluğunu təsdiqləyir. Şəkil 5-də isə müxtəlif heterogen sahələrə uyğun gələn #3 və #4 nümunələrinin faza tərkibləri SEM nəticələri ilə də öz təsdiqini tapmışdır.



Şəkil 4. SnTe-MnTe-Sb₂Te₃ sisteminin bəzi nümunələrinin RFA nəticələri.



Şəkil 5. #3 və #4 nümunələrinin (bax şəkil 3) SEM mənzərələri.

SnTe-MnTe-Sb₂Te₃ sistemində likvidus səthinin proyeksiyası. Likvidus səthi Mn (ht) (1), MnTe-un müxtəlif modifikasiyaları əsasında bərk məhlulların MnTe (rt, it2, it1, ht) (2), α- (3), δ- (4), γ- (5) və β- fazının (6) ilkin kristallaşmasına uyğun olan altı sahədən təşkil olunmuşdur (şəkil 3). Göründüyü kimi γ- və δ- fazaların ilkin kristallaşma sahə-

ləri nazik zolaq şəklində bir yan sistemdən digərinə doğru uzanır. Bu zaman p_7K_1 peritektik tarazlıq əyrisi K_{1e_1} evtektik əyrisinə, e_2K_2 evtektik əyrisi isə K_{2p_4} peritektik əyrisinə transformasiya olunur. p_3 və p_7 peritektik nöqtələrindən çıxan kristallaşma əyriləri isə U keçid nöqtəsində görüşür və proses nonvariant p_4 reaksiyası ilə sonlanır.

Kənar kvazibinar sistemlərdə daxil olmaqla sistemdə mövcud olan bütün non- və monovariant tarazlıqların tipləri, koordinatları cədvəl 2-də verilmişdir.

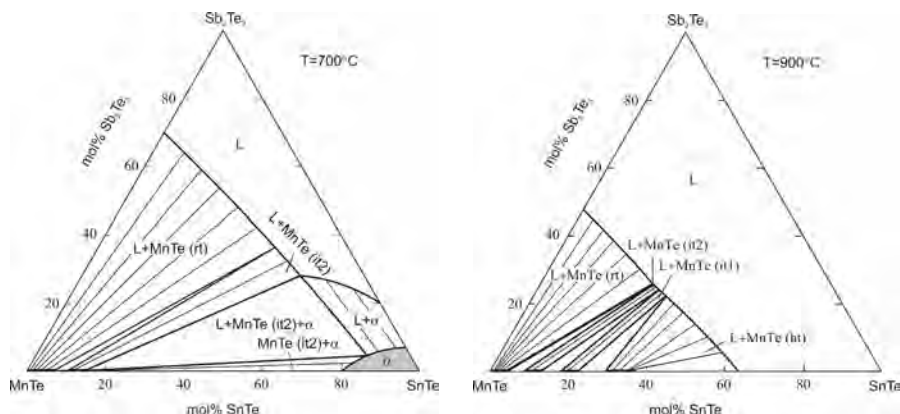
Cədvəl 2

SnTe-MnTe-Sb₂Te₃ sistemində nonvariant və monovariant tarazlıqlar.

Şəkil 3-də nöqtə və ya əyri	Tarazlıq	Tərkib, mol%		T, °C
		SnTe	Sb ₂ Te ₃	
p_1	$L + Mn (ht) \leftrightarrow MnTe (ht)$	9.5	-	1125
p_2	$L + Mn (ht) \leftrightarrow \alpha$	74.6	-	832
p_3	$L + \alpha \leftrightarrow SnSb_2Te_4$	47	53	595
p_4	$L + \beta \leftrightarrow SnSb_4Te_7$	41	59	593
p_5	$L + Mn (ht) \leftrightarrow MnTe (ht)$	-	7.5	1145
p_6	$L + MnTe (rt) \leftrightarrow MnSb_2Te_4$	-	75	647
p_7	$L + MnSb_2Te_4 \leftrightarrow MnSb_4Te_7$	-	80	628
U	$L + MnTe (rt) \leftrightarrow \alpha + \gamma$	42.5	53.5	610
e_1	$L \leftrightarrow \gamma + \delta$	42	58	587
e_2	$L \leftrightarrow \delta + \beta$	-	85	614
p_2U	$L + Mn (ht) \leftrightarrow \alpha$			832-610
Up_3	$L \leftrightarrow \beta + \gamma$			611-595
p_6U	$L + Mn (ht) \leftrightarrow \gamma$			647-610
p_7K_1	$L + \gamma \leftrightarrow \delta$			628-605
K_{1e_1}	$L \leftrightarrow \gamma + \delta$			605-587
e_2K_2	$L \leftrightarrow \beta + \delta$			614-605
K_{2p_4}	$L + \beta \leftrightarrow \delta$			605-593

700°C və 900°C-də izotermik kəsiklər. Şəkil 6-da verilmiş 700°C-dəki izotermik kəsikdən göründüyü kimi, 500°C-də bərkfaza tarazlıqları diaqramında göstərilmiş fazaların əksəriyyəti temperaturun artması ilə mayeləşmişdir. Qatılıq üçbucağında MnTe-un müxtəlif temperaturlu modifikasiyaları əsasında bərk məhlulların, SnTe əsasında α -fazanın və maye fazanın qarşılıqlı təsirindən yaranan heterogen sahələr əks olunur. 900°C-dəki izotermik kəsikdə isə tem-

peraturun 200°C artması ilə maye fazanın sərhədləri xeyli genişlənməmişdir və o, yalnız MnTe əsasında bərk məhlullarla tarazlıqdadır.



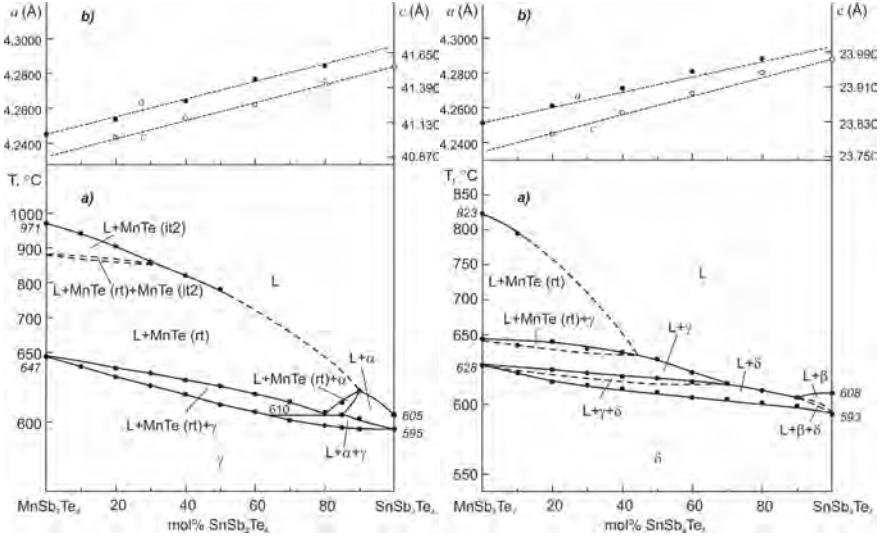
Şəkil 6. SnTe-MnTe-Sb₂Te₃ sisteminin 700 və 900°C-də izotermik kəsikləri.

MnSb₂Te₄-SnSb₂Te₄ kəsiyi. Bu politermik kəsik hər iki ilkin birləşmənin inkonqruent əriməsi səbəbindən qeyri-kvazinar olsa da, subsolidusda stabildir və aşağı temperaturlarda fasiləsiz γ - bərk məhlul sahəsinin əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur (şəkil 7a). Likvidus iki əyridən ibarətdir. Likvidusdan aşağıda MnTe (rt) fazasının α -və γ - faza ilə birgə kristallaşması monovariant p_2U və p_6U peritektik reaksiyaları ilə baş verir (bax cədvəl 2 və şəkil 3). 610°C-də baş verən nonvariant keçid reaksiyası (U) nəticəsində isə $L+\alpha+\gamma$ üçfazlı sahə formalaşır.

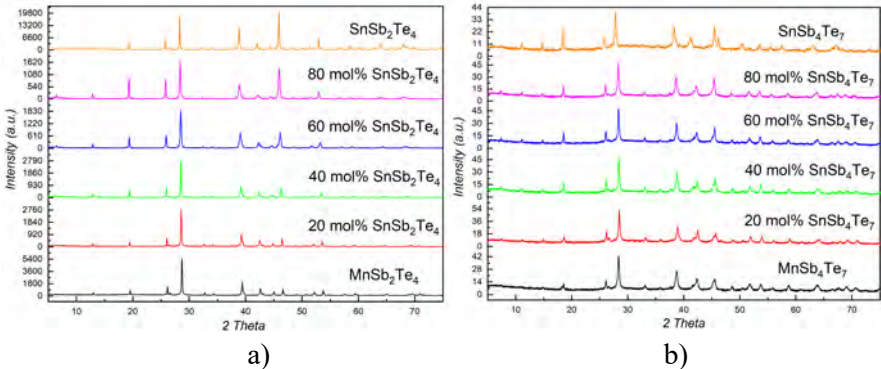
Şəkil 8a-da MnSb₂Te₄-SnSb₂Te₄ sistemində bir sıra tərkiblərin RFA nəticələri verilmişdir. Göründüyü kimi bütün aralıq tərkiblər kiçik sürüşmə ilə ilkin üçlü birləşmələrlə keyfiyyətcə oxşar difraksiya mənzərəsinə malikdir. Cədvəl 3-də seçilmiş bir sıra tərkiblər üçün Rietveld metodu ilə müəyyən edilmiş qəfəs parametrləri verilmişdir. Nümunələrdə qalayın miqdarı artdıqca a və c parametrləri Veqard qaydasına uyğun olaraq xətti qanunla artır ki, bu da bir daha sistemdə fasiləsiz bərk məhlul sahəsinin olmasını təsdiqləyir (şəkil 7b).

MnSb₄Te₇-SnSb₄Te₇ kəsiyi. Likvidus 4 fazanın ilkin kristallaşma əyrisindən ibarətdir (şəkil 7b). Likvidusdan aşağıda kristal-

laşma soldan sağa doğru monovariant p₆U, p₇K₁ və K₂p₄ peritektik reaksiyaları ilə baş verir. Son iki reaksiya δ-fazanın əmələ gəlməsi ilə getsə də, reaksiya nəticəsində maye fazanın bir hissəsi hələ də qalır və yalnız yekun kristallaşma prosesi homogen δ-fazanın əmələ gəl-



Şəkil 7. MnSb₂Te₄-SnSb₂Te₄ və MnSb₄Te₇-SnSb₄Te₇ sistemlərinin faza diaqramları (a) və qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılığı (b).



Şəkil 8. MnSb₂Te₄-SnSb₂Te₄ (a) və MnSb₄Te₇-SnSb₄Te₇ (b) kəsiklərində bəzi nümunələrin toz difraktoqramları.

məsi sonlanır. Nəticələr RFA üsulu ilə də sübuta yetirilmişdir. Şəkil 8b-də verilmiş rentgenoqramların müayisəsindən göründüyü kimi bütün aralıq tərkiblərin difraksiya mənzərəsi kiçik sürüşmə ilə ilkin üçlü birləşmələrlə keyfiyyətcə oxşar mənzərəyə sahibdir. Bərk məhlullar üçün bəzi tərkiblərin heksaqonal kristal qəfəs parametrləri toz difraktoqramlarından Rietveld metodu ilə hesablanmış və nəticələr cədvəl 3-də verilmişdir. Şəkil 7b-də göründüyü kimi qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılığı Veqard qaydasını ödəyir.

Cədvəl 3

Mn_{1-x}Sn_xSb₂Te₄ və Mn_{1-x}Sn_xSb₄Te₇ fazalarının qəfəs parametrləri.

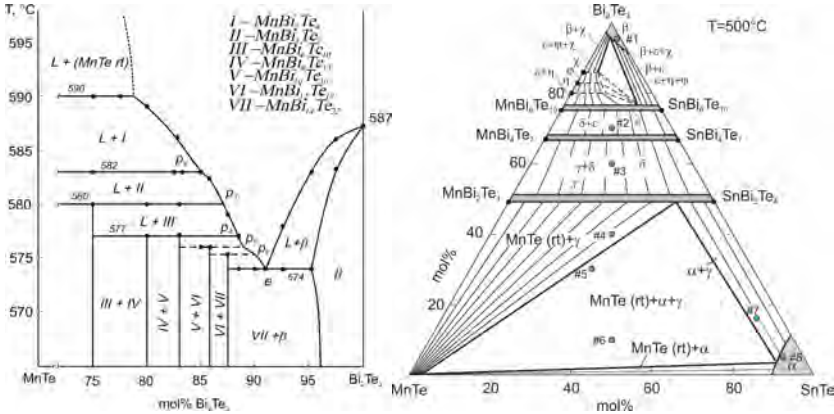
Tərkib, mol%	Qəfəs parametrləri, Å	
	<i>a</i>	<i>c</i>
0 (MnSb ₂ Te ₄)	4.2451(2)	40.872(3)
20	4.2538(5)	41.019(1)
40	4.2642(4)	41.162(5)
60	4.2768(1)	41.264(2)
80	4.2844(5)	41.438(2)
100 (SnSb ₂ Te ₄)	4.2958(3)	41.546(4)
0 (MnSb ₄ Te ₇)	4.2513(1)	23.761(2)
20	4.2611(4)	23.802(5)
40	4.2712(2)	23.851(4)
60	4.2808(5)	23.895(4)
80	4.2883(5)	23.942(7)
100 (SnSb ₄ Te ₇)	4.2950(3)	23.973(5)

Dissertasiya işində SnTe-MnTe-Sb₂Te₃ sisteminin faza diaqramının **2MnTe-SnSb₂Te₄**, **0.5MnSb₂Te₄-SnTe** və **Mn_{0.5}Sb_{0.5}Te-Sb₂Te₃ kəsikləri** üzrə də faza tarazlıqları tədqiq olunmuş və ətraflı şərh edilmişdir.

SnTe-MnTe-Bi₂Te₃ sistemində faza tarazlıqları. Bu sistemdə faza tarazlığının real mənzərəsini almaq üçün ilk öncə MnTe-Bi₂Te₃ sistemin Bi₂Te₃-lə zəngin sahəsi yenidən tədqiq olunmuş və müvafiq hissənin faza diaqramı qurulmuşdur.

MnTe-Bi₂Te₃ sisteminin Bi₂Te₃-lə zəngin sahəsinin faza diaqramı. Şəkil 9-da verilmiş faza diaqramı fraqmenti yeni fazaların seçilmiş monokristallik nümunələrini DTA və RFA üsulları ilə tədqiq etməklə qurulmuşdur. Yeni diaqramda ədəbiyyat məlumatlarında göstərilən mövcud MnBi₂Te₄, MnBi₄Te₇, MnBi₆Te₁₀ birləşmə-

lərindən başqa homoloji sıranın $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$, $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$, $\text{MnBi}_{12}\text{Te}_{19}$ birləşmələri göstərilmişdir. T-x diaqramı üzərində peritektik kaskad əmələ gətirən bu fazaların ərimə temperaturları bir-birinə çox yaxın olduğundan termoqramlarda yaxın termiki effektləri fərqləndirmək mümkün olmur. Buna görə də diaqramda 574-577°C temperatur intervalı daxilində peritektika xətləri qırıq xətlərlə verilmişdir. Sistemdə evtektika 574°C-də 91 mol% Bi_2Te_3 tərkibində yaranır.



Şəkil 9. MnTe- Bi_2Te_3 sisteminin faza diaqramından fraqment və SnTe-MnTe- Bi_2Te_3 sisteminin bərkfaza tarazlıqları diaqramı.

SnTe-MnTe- Bi_2Te_3 sistemində bərkfaza tarazlıqları. Şəkil 9-da verilmiş diaqramdan göründüyü kimi sistemdə subsolidusda səkkiz bərkfaza sahə mövcuddur. Bərkfaza sahələrin qarşılıqlı təsiri nəticəsində sistemdə ümumilikdə on ikifazlı və dörd üçfazlı sahə əmələ gəlir. Diaqramın Bi_2Te_3 -lə zəngin sahəsi fazalar qaydasının şərtlərini nəzərə almaqla nəzəri qurulmuşdur.

SnTe-MnTe- Bi_2Te_3 sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası. Sistem $\sim 1120^\circ\text{C}$ -dən aşağıda kvaziüçlüdür. Likvidus səthi ümumilikdə on fazanın ilkin kristallaşmasına uyğun gəlir (şəkil 10). Aşkar edilmiş bütün non- və monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları cədvəl 4-də verilmişdir.

Mn Bi_2Te_4 -Sn Bi_2Te_4 kəsiyi. Şəkil 11-dən göründüyü kimi likvidus əyrisi iki hissədən ibarətdir. İlkin birləşmələrin peritektik reak-

İlkin kristallaşma sahələri: 1 – Mn (ht); 2 – MnTe (ht, it1, it2, rt); 3 – α; 4 – γ; 5 – δ; 6 – ε; 7 – η; 8 – φ; 9 – χ; 10 – β.

18

da bir sıra aralıq tərkiblərin qəfəs parametrləri hesablanmışdır (şəkil 12b).

Cədvəl 4

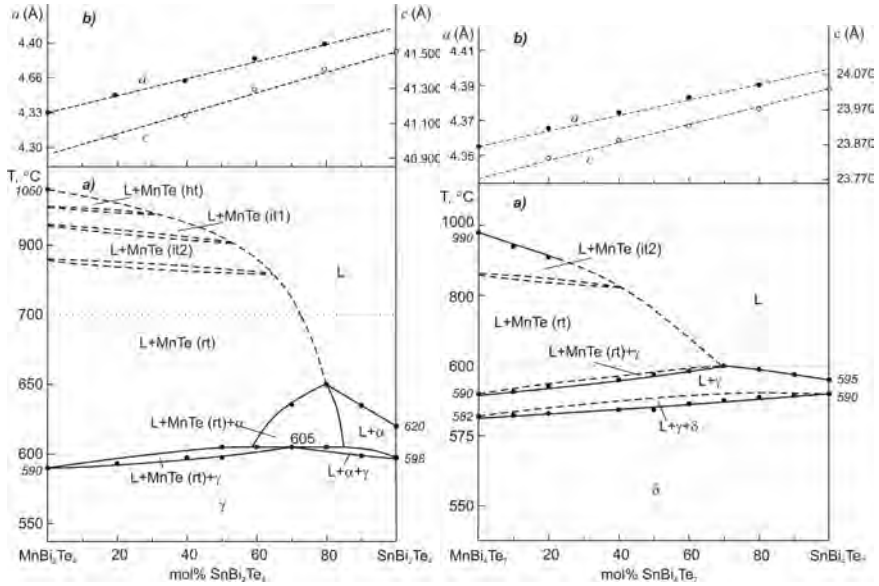
SnTe-MnTe-Bi₂Te₃ sistemində nonvariant və monovariant tarazlıqlar.

Şəkil 10-da nöqtə və ya əyri	Tarazlıq	Tərkib, mol%		T, °C
		SnTe	Bi ₂ Te ₃	
p ₁	$L + \alpha \leftrightarrow \text{SnBi}_2\text{Te}_4 (\gamma)$	40	60	598
p ₂	$L + \gamma \leftrightarrow \text{SnBi}_4\text{Te}_7 (\delta)$	25	75	590
p ₃	$L + \delta \leftrightarrow \text{SnBi}_6\text{Te}_{10} (\varepsilon)$	20	80	586
p ₄	$L + \text{Mn} (\text{ht}) \leftrightarrow \text{MnTe} (\text{ht})$	-	7.3	1145
p ₅	$L + \text{MnTe} (\text{rt}) \leftrightarrow \text{MnBi}_2\text{Te}_4 (\gamma)$	-	80	590
p ₆	$L + \text{MnBi}_2\text{Te}_4 (\gamma) \leftrightarrow \text{MnBi}_4\text{Te}_7 (\delta)$	-	83	582
p ₇	$L + \text{MnBi}_4\text{Te}_7 (\delta) \leftrightarrow \text{MnBi}_6\text{Te}_{10} (\varepsilon)$	-	84	580
p ₈	$L + \text{MnBi}_6\text{Te}_{10} (\varepsilon) \leftrightarrow \text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$	-	86	577
p ₉	$L + \text{MnBi}_8\text{Te}_{13} \leftrightarrow \text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$	-	87	576
p ₁₀	$L + \text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16} \leftrightarrow \text{MnBi}_{12}\text{Te}_{19}$	-	88.3	575
p ₁₁	$L + \text{Mn} (\text{ht}) \leftrightarrow \text{MnTe} (\text{ht})$	9.3	-	1125
p ₁₂	$L + \text{Mn} (\text{rt}) \leftrightarrow \alpha$	74.6	-	832
U ₁	$L + \text{MnTe} (\text{rt}) \leftrightarrow \alpha + \gamma$	37	58	605
U ₂	$L + \eta \leftrightarrow \varepsilon + \varphi$	3	87	573
U ₃	$L + \varphi \leftrightarrow \varepsilon + \chi$	4.7	87.5	571
e ₁	$L \leftrightarrow \beta + \varepsilon$	15	85	575
e ₂	$L \leftrightarrow \text{MnBi}_{12}\text{Te}_{19} + \beta$	-	91	574
E	$L \leftrightarrow \beta + \varepsilon + \chi$	6	88	570
e ₁ E	$L \leftrightarrow \beta + \varepsilon$			575-570
e ₂ E	$L \leftrightarrow \text{MnBi}_8\text{Te}_{13} + \beta$			574-570
p ₅ U ₁	$L + \text{MnTe} (\text{rt}) \leftrightarrow \gamma$			590-605
U ₁ p ₁	$L \leftrightarrow \alpha + \gamma$			605-595
p ₁₂ U ₁	$L + \text{MnTe} (\text{rt}) \leftrightarrow \alpha$			832-605
p ₂ p ₆	$L + \gamma \leftrightarrow \delta$			582-590
p ₃ p ₇	$L + \delta \leftrightarrow \varepsilon$			586-580
p ₈ U ₂	$L + \varepsilon \leftrightarrow \eta$			577-573
U ₂ U ₃	$L \leftrightarrow \varepsilon + \varphi$			573-571
U ₃ E	$L \leftrightarrow \varepsilon + \chi$			571-570
p ₉ U ₂	$L + \eta \leftrightarrow \varphi$			576-573
p ₁₀ U ₃	$L + \varphi \leftrightarrow \chi$			575-571

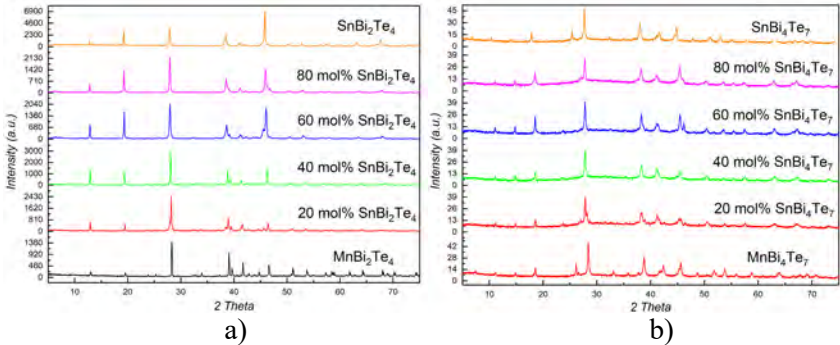
MnBi₆Te₁₀-SnBi₆Te₁₀ kəsiyi də qeyri-kvazibinardır və man-qan-qalay əvəzləməli fasiləsiz bərk məhlul sırası əmələ gətirir. Bir sıra tərkiblər üçün kristal qəfəs parametrləri hesablanmışdır.

Dissertasiya işinin üçüncü fəslində həmçinin, SnTe-MnTe-Bi₂Te₃

sisteminin faza diaqramının $2\text{MnTe-SnBi}_2\text{Te}_4$, $0.5\text{MnBi}_2\text{Te}_4\text{-SnTe}$ və $\text{Mn}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te-Sb}_2\text{Te}_3$ poltermik kəsikləri də tədqiq olunmuş və ətraflı şərh edilmişdir.



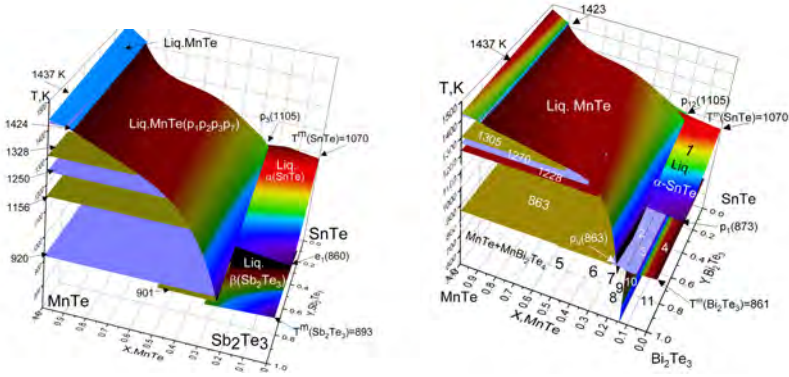
Şəkil 11. $\text{MnBi}_2\text{Te}_4\text{-SnBi}_2\text{Te}_4$ və $\text{MnBi}_4\text{Te}_7\text{-SnBi}_4\text{Te}_7$ sistemlərinin faza diaqramları (a) və qəfəs parametrlərinin tərkibdən asılılığı (b).



Şəkil 12. $\text{MnBi}_2\text{Te}_4\text{-SnBi}_2\text{Te}_4$ (a) və $\text{MnBi}_4\text{Te}_7\text{-SnBi}_4\text{Te}_7$ (b) kəsiklərində bəzi nümunələrin toz difraktoqramları.

$\text{SnTe-MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ və $\text{SnTe-MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ sistemlərinin faza

diagramlarının multi 3D modelləşdirilməsi. Modelləşdirmə üçün sərhəd kvazibinar sistemlərinin faza diaqramlarından götürülmüş koordinatlardan və üçlü sistemlərin az sayda DTA nəticələrindən istifadə etməklə likvidus səthləri üçün analitik ifadələr alınmışdır. Bu ifadələr əsasında hər iki sistemdə fazaların ilkin kristallaşma səthlərinin 3D təsvirləri alınmışdır (şəkil 13).



Şəkil 13. Müxtəlif fazalarının kristallaşma səthlərinin 3D görüntüləri.

Dördüncü fəsildə Mn-Te və MnTe-Sb₂Te₃-Te sistemlərində aralıq fazaların EHQ üsulu ilə termodinamik tədqiqinə aid nəticələr verilmişdir. Fəslin əvvəlində EHQ üsulunun əsasları və onun binar, eləcə də çoxkomponentli sistemlərə tətbiqinin xüsusiyyətləri araşdırılmış, daha sonra EHQ ölçmələri əsasında əldə olunmuş nəticələrinin riyazi işlənməsi metodikası verilmişdir. Sonra isə manqan telluridləri və manqan-stibium telluridlərinin bu üsulla tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

EHQ üsulu ilə tədqiqatlar aparmaq üçün aşağıdakı tip qatılıq dövrələri qurulmuşdur:

- (–) Mn (bərk) | maye elektrolit, Mn²⁺ | (Mn ərintidə) (bərk) (+) (1)
- (–) MnTe (bərk) | maye elektrolit, Mn²⁺ | (Mn–Sb–Te) (bərk) (+) (2)

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

EHQ-temperatur asılılığının xətti olması nəticələrin kompüter

proqramında ən kiçik kvadratlar üsulu ilə işlənməsinə imkan yaradır. Nəticədə aşağıdakı tipli xətti tənliklər alınmışdır:

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

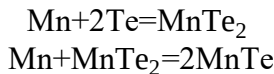
burada n – E və T qiymətləri cütlərinin sayı; S_E – ayrı-ayrı EHQ ölçmələrinin, S_b – isə b sabitinin dispersiyası; $\bar{T}$ – orta temperaturdur.

Mn-Te sistemi üçün alınmış (3) tipli xətti tənliklər (cədvəl 5) əsasında və aşağıda verilmiş termodinamik ifadələrdən istifadə etməklə manqanın 300 K-də nisbi parsial molyar funksiyaları hesablanmışdır (cədvəl 6):

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

burada z – mütəhərrik komponentin kationunun yükü; F – Faradey sabiti; a və b isə (3) tənliyinin sabitləridir.

Mn-Te sisteminin faza diaqramına əsasən müəyyən etmək olar ki, manqanın parsial molyar funksiyalarının qiymətləri aşağıda verilmiş potensialəmələgətirici reaksiyaların termodinamik funksiyalarıdır (bütün maddələr bərk haldadır):



Bu reaksiya tənliklərindən istifadə etməklə MnTe və MnTe_2 birləşmələrinin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyası aşağıdakı ifadələrlə təyin olunmuşdur (cədvəl 7):

$$\begin{aligned} \Delta_f Z_{\text{MnTe}_2}^\circ &= \Delta \bar{Z}_{\text{Mn}} \\ \Delta_f Z_{\text{MnTe}}^\circ &= 0.5 \Delta \bar{Z}_{\text{Mn}} + 0.5 \Delta_f Z_{\text{MnTe}_2}^\circ \\ S_{\text{MnTe}_2}^\circ &= \Delta \bar{S}_{\text{Mn}} + S_{\text{Mn}}^\circ + 2S_{\text{Te}}^\circ \\ S_{\text{MnTe}}^\circ &= 0.5 \Delta \bar{S}_{\text{Mn}} + 0.5 S_{\text{Mn}}^\circ + 0.5 S_{\text{MnTe}_2}^\circ \end{aligned}$$

Hesablamalarda manqanın (32.01 ± 0.13 J/(mol·K)) və tellurun (49.50 ± 0.21 J/(mol·K)) standart entropiyasına aid ədəbiyyat məlu-

matlarından istifadə edilmişdir.

Cədvəl 5

300-450 K temperatur intervalında Mn-Te sistemi üçün (1) tip qatılıq dövrlərinin EHQ-nin temperatur asılıqları tənlikləri.

Faza sahəsi	$E, \text{ mV} = a + bT + t \cdot \tilde{S}_E(T)$
$\text{MnTe}_2 + \text{Te}$	$646.03 + 0.0614T \pm 2 \left[\frac{1.04}{30} + 1.7 \cdot 10^{-5} (T - 376.2)^2 \right]^{1/2}$
$\text{MnTe} + \text{MnTe}_2$	$480.86 + 0.0546T \pm 2 \left[\frac{1.2}{30} + 1.9 \cdot 10^{-5} (T - 376.2)^2 \right]^{1/2}$

Cədvəl 6

298 K-də manqanın Mn-Te sisteminin ərintilərində nisbi parsial termodinamik funksiyaları.

Faza sahəsi	$-\Delta\bar{G}_{\text{Mn}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Mn}}$	$-\Delta\bar{S}_{\text{Mn}},$ C/mol·K
	kJ/mol		
MnTe ₂ +Te	128.20±0.07	124.67±0.30	11.86±0.79
MnTe+MnTe ₂	95.95±0.08	92.79±0.32	10.54±0.85

Cədvəl 7

MnTe₂ və MnTe birləşməsinin standart integral termodinamik funksiyaları.

Fazalar	$-\Delta_f G^\circ (298 \text{ K})$	$-\Delta_f H^\circ (298 \text{ K})$	$\Delta_f S^\circ (298 \text{ K})$	$S^\circ (298 \text{ K})$
	kJ/mol		C/(mol·K)	
MnTe_2	128.2 ± 0.1	124.7 ± 0.3	11.9 ± 0.8	142.9 ± 1.4
MnTe	112.1 ± 0.1	108.7 ± 0.3	11.3 ± 0.8	92.8 ± 1.2

MnTe və MnTe₂ birləşmələri üçün standart şəraitə yaxın temperaturlarda EHQ nəticələri ilə hesablanmış standart əmələgəlmə termodinamik funksiyalar yüksək dəqiqliklə təyin olunmuşdur. Bu nəticələr yüksək temperaturlu EHQ və EHQ-DSK kombinasiyasından təyin olunmuş ədəbiyyat qiymətləri ilə və məlumat bazalarında verilən nəticələrlə yaxşı uyğunluq təşkil edir. Lakin yüksək temperaturlu EHQ ölçmələri ilə müəyyən olunmuş əmələgəlmə entropiyasının qiymətləri ilə müqayisə edilmişdir.

məti bizim nəticələrimizdən fərqlənir.

MnTe-Sb₂Te₃-Te sisteminin müxtəlif faza sahələri üçün (2) tipli dövrəsində EHQ ölçmələri əsasında alınmış xətti tənliklər cədvəl 8-də verilmişdir.

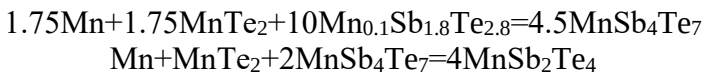
Cədvəl 8

300-450 K-də MnTe-Sb₂Te₃-Te sistemi üçün (2) tipli qatılıq dövrəsində EHQ-nin temperaturdan asılılıq tənlikləri.

Faza sahəsi	$E, \text{ mV} = a + bT + t \cdot \tilde{S}_E(T)$
MnTe ₂ +β (95 mol% Sb ₂ Te ₃)	$157.89 + 0.0752T \pm 2 \left[\frac{1.5}{30} + 2.4 \cdot 10^{-5} (T - 376.5)^2 \right]^{1/2}$
MnTe ₂ +β (90 mol% Sb ₂ Te ₃)	$133.03 + 0.0550T \pm 2 \left[\frac{1.1}{30} + 1.8 \cdot 10^{-5} (T - 376.7)^2 \right]^{1/2}$
MnTe ₂ +MnSb ₄ Te ₇ +β	$113.06 + 0.0303T \pm 2 \left[\frac{1.2}{30} + 1.9 \cdot 10^{-5} (T - 376.5)^2 \right]^{1/2}$
MnTe ₂ +MnSb ₂ Te ₄ + MnSb ₄ Te ₇	$108.43 - 0.0395T \pm 2 \left[\frac{1.3}{30} + 2.1 \cdot 10^{-5} (T - 376.5)^2 \right]^{1/2}$

Bu xətti tənliklərdən və müvafiq termodinamik ifadələrdən istifadə etməklə 298 K-də MnTe-Sb₂Te₃-Te sistemində MnTe-un nisbi parsial termodinamik funksiyaları (cədvəl 9), onları cədvəl 6-da verilən kəmiyyətlərlə kombinə etməklə isə manqanın parsial termodinamik funksiyaları (cədvəl 10) hesablanmışdır.

MnTe-Sb₂Te₃ sistemində Sb₂Te₃ əsasında geniş bərk məhlul sahəsi (β-faza) olduğundan bərk məhlulların inteqral termodinamik funksiyaların hesablanması üçün MnTe-Sb₂Te₃ kəsiyi boyunca Gibbs-Dühem tənliyinin inteqrallanması metodundan, MnSb₂Te₄ və MnSb₄Te₇ birləşmələrinin inteqral termodinamik funksiyalarının hesablanması üçün isə potensialəmələgətirici reaksiyalar üsulundan istifadə edilmişdir:



Hesablamalarda MnTe₂ birləşməsinin inteqral termodinamik funksiyaları üçün dissertasiya işində əldə olunmuş nəticələrdən (cədvəl

Cədvəl 9

298 K temperaturda MnTe-Sb₂Te₃-Te sisteminin xəlitələrində MnTe-un nisbi parsial termodinamik funksiyaları.

Faza sahəsi	$-\Delta\bar{G}_{\text{MnTe}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{MnTe}}$	$-\Delta\bar{S}_{\text{MnTe}},$ C/ mol·K
	kJ/mol		
MnTe ₂ +β (95 mol% Sb ₂ Te ₃)	34.79±0.09	30.47±0.36	14.51±0.95
MnTe ₂ +β (90 mol% Sb ₂ Te ₃)	28.84±0.07	25.67±0.31	10.63±0.82
MnTe ₂ +MnSb ₄ Te ₇ +β	23.56±0.08	21.82±0.32	5.84±0.85
MnTe ₂ +MnSb ₂ Te ₄ + MnSb ₄ Te ₇	18.65±0.08	20.93±0.33	-7.65±0.88

Cədvəl 10

298 K temperaturda MnTe-Sb₂Te₃-Te sisteminin xəlitələrində manqanın nisbi parsial termodinamik funksiyaları.

Faza sahəsi	$-\Delta\overline{G}_{\text{Mn}}(298\text{ K})$	$-\Delta\overline{H}_{\text{Mn}}(298\text{ K})$	$-\Delta\overline{S}_{\text{Mn}}(298\text{ K})$ C/ mol·K
	kJ/mol		
MnTe ₂ +β (95 mol% Sb ₂ Te ₃)	130.74±0.17	123.26±0.68	25.05±1.8
MnTe ₂ +β (90 mol% Sb ₂ Te ₃)	124.79±0.15	118.46±0.63	21.23±1.67
MnTe ₂ +MnSb ₄ Te ₇ +β	119.51±0.16	114.61±0.64	16.43±1.70
MnTe ₂ +MnSb ₂ Te ₄ + MnSb ₄ Te ₇	114.60±0.16	113.72±0.65	2.95±1.73

vəl 7) və Sb₂Te₃ birləşməsi üçün müvafiq ədəbiyyat məlumatlarından istifadə olunmuşdur. Nəticələr cədvəl 11-də verilir.

Cədvəl 11

MnTe-Sb₂Te₃-Te sistemində üçlü fazaların standart integral termodinamik funksiyaları.

Tərkib	$-\Delta_f G^\circ$	$-\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f S^\circ$	S°
	kJ/mol		C/(mol·K)	
β-faza (Mn _{0.1} Sb _{1.8} Te _{2.8})	65.4±1.6	63.0±1.1	8.0±3.0	232.0±3.2
MnSb ₄ Te ₇	241.7±3.6	233.1±2.8	28.8±7.5	590.0±7.8
MnSb ₂ Te ₄	181.6±1.9	176.2±1.6	18.1±4.4	339.5±4.7

Əldə olunmuş termodinamik nəticələr qarşılıqlı tənzimlənmiş kəmiyyətlər kompleksi olub, müvafiq maddələrin fundamental fiziki-kimyəvi göstəriciləridir.

NƏTİCƏLƏR

1. DTA, RFA və SEM-EDS metodları ilə $\text{MnTe-Sb(Bi)}_2\text{Te}_3$ və $\text{SnTe-MnTe-Sb(Bi)}_2\text{Te}_3$ sistemlərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri öyrənilmiş, onların faza diaqramları, likvidus səthlərinin proyeksiyaları və bir sıra izotermik və politermik kəsikləri qurulmuşdur. Hər iki üçlü sistemdə fazaların ilkin kristallaşma sahələri, non- və monovariant tarazlıqların tipləri və koordinatları müəyyənəşdirilmişdir.
2. $\text{MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sistemində tetradimitəbənzər laylı quruluşlu iki birləşmənin - MnSb_2Te_4 və MnSb_4Te_7 əmələ gəldiyi aşkar edilmişdir. $\text{MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ sistemində isə ədəbiyyatda göstərilən MnBi_2Te_4 , MnBi_4Te_7 və $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ birləşmələrindən başqa homoloji sıranın $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$, $\text{MnBi}_{10}\text{Te}_{16}$, $\text{MnBi}_{12}\text{Te}_{19}$ nümayəndələrinin də mövcudluğu müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, hər iki sistemdəki bütün üçlü birləşmələr peritektik reaksiyalar üzrə parçalanmaqla əriyirlər.
3. $\text{SnTe-MnTe-Sb}_2\text{Te}_3$ sisteminin likvidus səthi altı fazanın, $\text{SnTe-MnTe-Bi}_2\text{Te}_3$ sisteminin likvidus səthi isə on fazanın ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir. Hər iki sistemdə ən böyük kristallaşma sahəsi MnTe-un müxtəlif modifikasiyaları əsasında bərk məhlullara məxsusdur. Bu sistemlərin $\text{MnSb}_2\text{Te}_4\text{-SnSb}_2\text{Te}_4$, $\text{MnSb}_4\text{Te}_7\text{-SnSb}_4\text{Te}_7$, $\text{MnBi}_2\text{Te}_4\text{-SnBi}_2\text{Te}_4$, $\text{MnBi}_4\text{Te}_7\text{-SnBi}_4\text{Te}_7$ və $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}\text{-SnBi}_6\text{Te}_{10}$ kəsikləri üzrə fasiləsiz bərk məhlul sıralarının əmələ gəlməsi göstərilmişdir.
4. Müəyyən edilmişdir ki, aşkar edilmiş bütün üçlü birləşmələr və onlar əsasında bərk məhlullar tetradimitəbənzər laylı quruluşa malikdir. Onların kristal qəfəs parametrləri toz rentgenoqramları əsasında Rietveld metodu ilə təyin edilmiş və ya dəqiqləşdirilmişdir.
5. $\text{SnTe-MnTe-Sb(Bi)}_2\text{Te}_3$ sistemlərinin məhdud sayda nümunələrinin DTA nəticələrindən istifadə etməklə ilkin kristallaşma

sahələri üçün analitik ifadələr müəyyən edilmiş və likvidus səthlərinin 3D təsviri alınmışdır.

6. Standart şəraitə yaxın temperaturlarda manqan elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərində EHQ-nin ölçülməsilə Mn-Te sistemi tədqiq edilmiş, MnTe_2 və MnTe birləşmələrinin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları hesablanmışdır.
7. 300-450 K temperatur intervalında Mn-Sb-Te sisteminin MnTe - Sb_2Te_3 -Te qatılıq sahəsində MnTe elektroduna nəzərən qatılıq dövrlərinin EHQ-sinin ölçülməsilə bərkfaza tarazlıqları diaqramı qurulmuşdur. Alınmış nəticələr əsasında MnTe-un nisbi parsial termodinamik funksiyaları, həmçinin MnSb_2Te_4 və MnSb_4Te_7 birləşmələrinin və Sb_2Te_3 əsasında bərk məhlulların standart integral termodinamik funksiyaları hesablanmışdır.

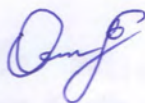
Dissertasiyanın əsas nəticələri aşağıdakı elmi əsərlərdə çap olunmuşdur.

1. E.N.Orujlu, Phase equilibria in the SnBi_2Te_4 - MnBi_2Te_4 system and characterization of the $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Te}_4$ solid solutions // Physics and Chemistry of Solid State, - 2020. 21(1), - p. 113-116.
2. E.N. Orujlu. Phase relations and characterization of solid solutions in the SnSb_2Te_4 - MnSb_2Te_4 system // New Materials, Compounds and Applications, - 2020. 4(1), - p. 38-43.
3. E.N.Oruclu, Z.S.Əliyev, İ.R.Əmiraslanov, M.B.Babanlı. SnSb_2Te_4 - MnSb_2Te_4 və SnBi_2Te_4 - MnBi_2Te_4 sistemlərində faza tarazlıqları və bərk məhlulların bəzi xassələri // “Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri” beynəlxalq elmi konfrans, - Gəncə, Azərbaycan, - 12 noyabr, - 2020, - s. 5-8.
4. E.N.Orujlu, Z.S.Aliev, M.B.Babanly. Synthesis and characterization of a new $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Bi}_2\text{Te}_4$ solid solutions as a potential magnetic topological insulators // XII International Conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICE-POM-12), - Kamianets-Podilskyi, Ukraine, - 2020, - p. 253.
5. E.Orujlu, Z.Aliev, I.Amiraslanov, M.Babanly, New magnetic topological insulator phases in the MnBi_2Te_4 - SnBi_2Te_4 - Bi_2Te_3

- system // 9th Rostocker International Conference: "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics", - Rostock, Germany, - 15 october, - 2020, - p. 40.
6. Orujlu, E.N. Phase Equilibria of the MnTe-Sb₂Te₃ System and Synthesis of Novel Ternary Layered Compound - MnSb₄Te₇ / Z.S. Aliev, I.R. Amiraslanov, M.B. Babanly // Physics and Chemistry of Solid State, - 2021, 22(1), - p. 39-44.
 7. Orujlu, E.N., Aliev, Z.S., Babanly, M.B. Phase relations in the MnTe-SnTe-Sb₂Te₃ system at 500°C // "Kimyanın müasir problemləri" respublika konfransı, - Sumqayıt, Azərbaycan, - 15-16 aprel, - 2021, - s. 77-80.
 8. Orujlu, E.N., Aliev, Z.S., Amiraslanov, I.R., Babanly, M.B. Synthesis and characterization of the Sn_{1-x}Mn_xSb(Bi)₂Te₄ solid solutions / XI Международной научно-технической конференции "Микро- и нанотехнологии в электронике", - Нальчик, Россия, - 31 мая-5 июня, - 2021, - p. 112-115.
 9. Orujlu, E.N. Thermodynamic study of the Manganese Tellurides by the Electromotive Force Method / Z.S. Aliev, Y.I. Jafarov, E.I. Ahmadov [et al.] // Condensed Matter and Interphases, - 2021. 23(2), - p. 273-281.
 10. Orujlu, E.N., Mammadov, A.N., Babanly, M.B. 3D analytical modeling of crystallization surfaces of the MnTe-SnTe-Sb₂Te₃ system // Azerbaijan Chemical Journal, - 2021. №1, - p. 94-100.
 11. Oruculu, E.N., Əliyev, Z.S., Əmiraslanov, İ.R., Babanlı, M.B. MnTe-Bi₂Te₃ sisteminin Bi₂Te₃ ilə zəngin sahəsinin faza diaqramının dəqiqləşdirilməsi // "Müasir təbiət və iqtisad elmlərinin aktual problemləri" beynəlxalq elmi konfrans, - Gəncə, Azərbaycan, - 6-7 may, - 2021, s. 55-57.
 12. Orujlu, E.N., Aliev, Z.S., Babanly, M.B. Thermodynamic study of Manganese antimony tellurides // 10th Rostocker International Conference: "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics", - Rostock, Germany, 9-10 september, - 2021, - p. 128.
 13. Orujlu, E., Mammadov, A., Gasymov, V., Babanly, M. Experimental investigation and 3D analytical modelling of liquidus surfaces of the MnTe-SnTe-Sb(Bi)₂Te₃ systems // 10th Rostocker In-

ternational Conference: "Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics", - Rostock, Germany, 9-10 september, - 2021, - p. 127.

14. Orujlu, E.N., Babanly, M.B., Aliev, Z.S. Solid phase equilibria in the SnTe-MnTe-Sb(Bi)₂Te₃ systems // 1st International symposium on recent advances in fundamental and applied sciences (ISFAS-2021), - Erzurum, Turkey, - 10-12 september, - 2021, - p. 167.



Dissertasiyanın müdafiəsi “23” dekabr 2021-ci il tarixində saat 13:00 AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda fəalliyət göstərən ED1.15 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

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

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

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

Avtoreferat “23” noyabr 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 18.11.2021

Kağızın formatı: 60x84^{1/16}

Həcm: 37 011

Tiraj: 100 nüsxə