

# AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

*Əlyazması hüququnda*

## **CuInSe<sub>2</sub> – Ge (Sn, Pb)- Se SİSTEMLƏRİNİN TƏDQIQI VƏ ALINMIŞ FAZALARIN XASSƏLƏRİ**

İxtisas – 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Elm sahəsi: Kimya

İddiaçı: **Nigar Mahmud qızı Allazova**

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq  
üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

### **AVTOREFERATI**

**Bakı – 2021**

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

**Elmi rəhbər:**

kimya elmləri doktoru, professor  
**Teymur Məmməd oğlu İlyaslı**

**Rəsmi opponentlər:**

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

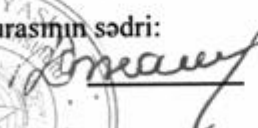
kimya elmləri doktoru, professor  
**Yasin Nağı oğlu Babayev**

kimya üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
**Yusif Həmid oğlu Yusifov**

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

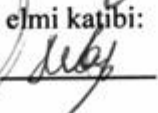
Dissertasiya şurasının sədri:

k.e.d., akademik

  
**Dilqəm Bəbir oğlu Tağıyev**

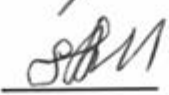
Dissertasiya şurasının elmi katibi:

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.** Artıq  $\text{CuInSe}_2$  əsasında faydalı iş əmsalı 21%-dən çox olan günəş foto elementləri alınmışdır.  $\text{CuInSe}_2$  günəş şüalarının 99%-ni udur və hesablamalar göstərir ki, ondan hazırlanmış fotoelementlərin faydalı iş əmsalı 40%-dən çox ola bilər. Bunun üçün ftohəssas  $\text{CuInSe}_2$ -nin daha mükəmməl (mümkün qədər defektsiz) kristalları yetişdirilməlidir.

$\text{CuInSe}_2$  birləşməsinin iki polimorf forması var və yalnız aşağı temperaturlu modifikasiya (xalkopirit fazası) ftohəssaslığa malikdir, yuxarı temperaturlu modifikasiyası (sfalerit fazası) isə ftohəssas deyil.

Məlumdur ki, bərk cisimlərdə polimorf keçid zamanı çox saylı defektlər, dislokasiyalar vizual görünən çatlar əmələ gəlir.  $\text{CuInSe}_2$ -nin  $810^\circ\text{C}$ -də bərk fazada baş verən sfalerit $\leftrightarrow$ xalkopirit keçidi zamanı yüksək həcm dəyişməsi hesabına aşağı temperaturlu  $\alpha\text{-CuInSe}_2$  kristalları çox defektli alınır və bu səbəbdən onun ftohəssaslığı aşağı olur. Beləliklə, stexiometrik tərkibdən  $\alpha\text{-CuInSe}_2$  monokristallarının yetişdirilməsi nəzəri mümkün deyil.  $\alpha\text{-CuInSe}_2$ -nin defektlərinin sayını azaltmaq üçün onun bilavasitə maye fazadan kristallaşdırılması tələb olunur. Bunun üçün məşhur monokristal yetişdirmənin “ərinti-həllədicisi” üsulundan istifadə edilir. Burada istifadə edilən həllədicisi maddələrə müəyyən tələblər qoyulur. İlk növbədə birləşmə ilə həllədicisi arasında faza tarazlığı sadə evtektik xarakterli olmalıdır və mümkün qədər həllədicisi maddə bərk halda həll olmalıdır. İkinci həllədicisi maddə əsas maddənin funksional xassələrinə mənfi təsir göstərməməlidir. Bu baxımdan  $\alpha\text{-CuInSe}_2$ -nin mükəmməl kristallarının yetişdirilməsi məqsədi ilə bütün tələblərə cavab verə biləcək həllədicisinin seçilməsi üçün germanium yarımqrupu elementlərinin xalkogenidlərindən istifadəsi nəzəri cəhətdən məqsədəuyğun və aktual hesab edilə bilər. Bunun üçün  $\text{CuInSe}_2\text{--Ge(Sn,Pb)–Se}$  tipli sistemlərdə faza tarazılığının tədqiqi tələb olunur.

**Tədqiqatın məqsədi və vəzifələri.** Məqsəd  $\text{CuInSe}_2\text{--Ge(Sn, Pb)–Se}$  üçlü sistemlərində  $\text{CuInSe}_2$  birləşməsinin xalkopirit fazasının maye ərintidən birbaşa kristallaşdırılması üçün parametrlərinin təyini və daha mükəmməl quruluşlu xalkopirit fazasının elektrofiziki xassələrinə IVA qrup elementlərinin (və onların xalkogenidlərinin) təsirini araşdırmaq olmuşdur.

Məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı konkret məsələlər qoyulmuş və həll edilmişdir:

- Fiziki-kimyəvi analizin metodları ilə  $\text{CuInSe}_2\text{--GeSe}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{--Ge}$ ,  $\text{CuInGeSe}_4\text{--GeSe}$ ,  $\text{CuInGeSe}_4\text{--Ge}$ ,  $\text{CuInGeSe}_4\text{--Se}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{--Se}$ ,  $[\text{CuInSe}_2\cdot 4\text{Se--CuInSe}_2\cdot 4\text{Ge}]$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{--SnSe}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{--SnSe}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{--Sn}$ ,  $[\text{CuInSe}_2\cdot 4\text{Se--CuInSe}_2\cdot 4\text{Sn}]$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{--PbSe}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{--Pb}$ ,  $[\text{CuInSe}_2\cdot 4\text{Se--CuInSe}_2\cdot 4\text{Pb}]$ ,  $[\text{CuInSe}_2\cdot \text{Se--PbSe}]$  və  $\text{CuInPbSe}_2\text{--PbSe}$  kəsilərində gedən fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsiri tədqiq etmək və onların faza diaqramlarını qurmaq;

- $\text{CuInSe}_2\text{--Ge--Se}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{--Sn--Se}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{--Pb--Se}$  kvaziüçlü sistemlərində baş verən mono- və nonvariant proseslərin parametrlərini təyin etmək və likvidus səthlərinin proyeksiyası diaqramlarını qurmaq.

- Hər üç kvaziüçlü sistemdə sfalerit $\leftrightarrow$ xalkopirit keçidinin təbiətini aydınlaşdırmaq, sfalerit və xalkopirit fəzalarının ilkin kristallaşma sərhəddini, temperatur intervalını müəyyənləşdirmək.

- $\text{CuInSe}_2$  birləşməsinin xalkopirit fazasında IVA yarımqrupu elementləri və onların xalkogenidlərinin həll olmasını müəyyənləşdirmək.

- $\text{CuInSe}_2$  birləşməsi tərəfdən aşqarlanmış nümunələrin elektrofiziki xassələrinin volt-ampere xarakteristikası, elektrik keçiriciliyinin temperaturdan və tezlikdən asılılığını tədqiq etmək.

**Tədqiqatın metodları.** Dissertasiya işində hazırlanmış yüksək təmizliyə malik nümunələrin tədqiqi fiziki-kimyəvi analizin ənənəvi metodlarından olan diferensial termiki analiz (DTA), iki koordinatlı H-307/1 potensiometri vasitəsi ilə avtomatik olaraq qeydə alınmış, mikroquruluş analizi və mikrobərkliyin ölçülməsi (MQA), rentgenfaza analizi (RFA) istifadə edilmişdir. Nümunələrin xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı kompensasiya metodu ilə ölçülmüşdür. DTA yüksək həssaslığa malik özüyazan iki koordinatlı H-307/1 markalı potensiometrdə xromel-alümel termocütlərinin köməyi ilə ölçülmüşdür. Toz halına salınmış nümunələrin difraktoqramları ДРОН-2.0 və Almaniyanın Bruker firmasının D8 ADVANCE” markalı rentgen difraktometrində çəkilmişdir. Nümunələrin mikroquruluş analizi və mikrobərkliyin ölçülməsi mikrobərklikləri ПИМТ-3 cihazı vasitəsilə aparılmışdır.

## **Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar.**

- Fiziki-kimyəvi analizin kompleks metodları ilə  $\text{CuInSe}_2\text{-Ge-Se}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-Sn-Se}$  və  $\text{CuInSe}_2\text{-Pb-Se}$  kvaziüçlü sistemlərində bütün qatılıq və temperatur intervalında kvazibinar və qeyri-kvazibinar kəsiklər üzrə faza tarazlıqlarının tədqiqi, onların hal diaqramlarının və kvaziüçlü sistemlərin likvidus səthlərinin proyeksiya diaqramlarının qurulması;
- $\text{CuInSe}_2\text{-Ge(Sn,Pb)-Se}$  sistemlərində  $\text{CuInSe}_2$  birləşməsinin sfalerit  $\rightleftharpoons$  xalkopirit polimorf keçidinin və xalkopirit fazalarının ilkin kristallaşma parametrləri təyin edilməsi;
- Kvaziüçlü sistemlərdə aralıq fazaların və bərk məhlul sahələrinin varlığının, onların əmələ gəlmə xarakterinin, xassələrinin tədqiqi;
- $\text{CuInSe}_2$  birləşməsinin xalkopirit fazasının elektrofiziki xassələrinə (elektrik keçiriciliyi və volt-ampere xarakteristikasına) IVA qrup elementləri xalkogenidlərinin təsirinə tədqiqi;

**Tədqiqatın elmi yeniliyi.** Dissertasiya işi üzrə aşağıdakı yeni elmi nəticələr alınmışdır.

- İlk dəfə  $\text{CuInSe}_2\text{-Ge}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-GeSe}$ ,  $\text{CuInGeSe}_4\text{-GeSe}$ ,  $\text{CuInGeSe}_4\text{-Ge}$ ,  $\text{CuInGeSe}_4\text{-Se}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-Se}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-SnSe}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-Sn}$ ,  $\text{CuInSe}_2\cdot 4\text{Se-CuInSe}_2\cdot 4\text{Sn}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-Pb}$ ,  $\text{CuInSe}_2\cdot 4\text{Se-CuInSe}_2\cdot 4\text{Pb}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{Pb-PbSe}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-Se-PbSe}$  sistemlərində baş verən qarşılıqlı təsirin xarakteri öyrənilmiş və onların faza diaqramları qurulmuşdur.  $\text{CuInSe}_2\text{-GeSe}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-SnSe}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-PbSe}$  və  $\text{CuInSe}_2\text{-Se}$  sistemlərində tarazlıq proseslərinə yenidən baxılmış və onların faza diaqramları dəqiqləşdirilmişdir;
- $\text{CuInSe}_2\text{-Ge-Se}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-Sn-Se}$  və  $\text{CuInSe}_2\text{-Pb-Se}$  kvaziüçlü sisteminin likvidus səthlərinin proyeksiyası diaqramları qurulmuş, sistemlərdə baş verən mono- və nonvariant proseslərin xarakteri və koordinatları müəyyən edilmişdir;
- $\text{CuInSe}_2\text{-Ge(Sn,Pb)-Se}$  sistemlərində  $\text{CuInSe}_2$ -nin sfalerit və xalkopirit fazalarının ilkin kristallaşma sahələrinin sərhəddi təyin edilmişdir;
- Peritektoid reaksiya ilə rəşional tərkibi  $\text{CuInSnSe}_2$  və  $\text{CuInPbSe}_2$  olan iki yeni birləşmənin mövcudluğu aşkar edilmişdir;
- Müəyyən edilmişdir ki,  $\text{CuInSe}_2$ -nin xalkopirit fazası əsasında 2

mol% SnSe və 2 mol% PbSe  $\alpha$ -bərk məhlulların elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı və 300K-də volt-ampere xarakteristikası ölçülmüş və nəticədə aşqarların  $\alpha$ -CuInSe<sub>2</sub>-nin elektrik keçiriciliyinə, qadağan olunmuş zolağın eninə praktiki olaraq təsir etmədiyi müəyyənəşdirilmişdir.

**Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti.** CuInSe<sub>2</sub>-Ge(Sn,Pb)-Se sistemlərində metallik Ge, Sn, Pb və onların selenidləri CuInSe<sub>2</sub> birləşməsi ilə əsasən evtektik qarşılıqlı təsirdə olduqlarından xalkopirit fazasının birbaşa maye fazadan daha mükəmməl kristallarının ilkin kristallaşdırılması məqsədi ilə həlledici maddə kimi istifadə edilə bilər. Kvaziüçlü sistemlərdə CuInSe<sub>2</sub>-nin müəyyənəşdirilmiş sfalerit $\leftrightarrow$ xalkopirit metatektik keçid sərhəddindən sonrakı ərintilər aşağı temperaturlu  $\alpha$ -CuInSe<sub>2</sub> xalkopirit fazasının monokristallarının birbaşa maye fazadan yetişdirilməsi üçün lazım olan texnoloji parametrləri təyin etməyə imkan verir.

CuInSe<sub>2</sub>-nin iştirakı ilə qurulmuş 16 hal diaqramı, üç kvaziüçlü sistemin likvidus səthlərinin proyeksiyası diaqramları fundamental göstəricilər kimi müvafiq elektron-informasiya bankına və məlumat sorğu kitablarına daxil edilə bilər. Alınan faza tarazlıq diaqramları “Fiziki-kimyəvi analiz” və “Qeyri-üzvi materialşünaslıq” fənnlərinin tədris proseslərində istifadə edilə bilər.

**Nəşr olunmuş əsərlər və işin aprobasiyası.** Dissertasiya işinin nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: “Fiziki-kimyəvi analiz və qeyri-üzvi materialşünaslıq” VII Respublika elmi konfransları (Bakı, 2002); Bakı Dövlət Universiteti “Gənc kimyaçı” II Respublika elmi konfransının materialları (Bakı, 2006), “Kimyəvi birləşmələrin sintezi və çevrilmələri” Gənc tədqiqatçı. III Respub. elmi konfransı (Bakı, 2007); Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş beynəlxalq elmi konfransı (Bakı, 2009); Fiziki-kimyəvi analiz üzrə IX Beynəlxalq Kurnakov müzakirəsi.(Perm, 2010); “Ümumi və tətbiqi kimya” üzrə XIX Mendeleyev qurultayı (Volqoqrad, 2011); Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 89-cu (94,95-ci) ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” VI (XI) Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2012, 2017, 2018); “Kondensləşmiş sistemlərdə və fazalararası sərhəddə fiziki-kimyəvi proseslər” adlı VI Ümumrusiya konfransı-FAQRAN 2012 (Voronej, 2012); VI International scientific conference of young

researchers proceedings. (Baku, 2016); “Metallurgiya və materialşünaslığın problemləri” mövzusunda 2-ci Beynəlxalq Elmi-texniki konfransın (Bakı, 2017); Akademik M. Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “Nağıyev qiraətləri” elmi konfransının materialları (Bakı -2018).

Dissertasiyanın mövzusu üzrə 24 elmi əsər, o cümlədən 10 məqalə (2 məqalə beynəlxalq bazalarda indekslənen elmi jurnallarda, 14 tezis - konfrans toplularında) çap olunmuşdur.

**Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı.** Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin "Ümumi və Qeyri-üzvi kimya" kafedrasında yerinə yetirilmişdir.

**İşin həcmi və quruluşu.** Dissertasiyanın mətni 132 komputer səhifəsindən(167471, ədəbiyyat siyahısı istisna olmaqla), 53 şəkil və 20 cədvəl, 220 adda istifadə edilmiş elmi ədəbiyyat siyahısından ibarətdir. Dissertasiya girişdən (8845 ), altı fəsildən (birinci fəsil 48953, ikinci fəsil 25433, üçüncü fəsil 26273, dördüncü fəsil 45251, beşinci fəsil 21452, altıncı fəsil 13730) və əsas nəticələrdən ibarətdir.

## İŞİN MƏZMUNU

**Girişdə** dissertasiyanın mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, alınan nəticələrin elmi yeniliyi, elmi və praktiki əhəmiyyəti göstərilmişdir.

**Birinci fəsildə** CuInSe<sub>2</sub> birləşməsinin əmələ gəlmə xarakteri, kristal və zona quruluşu, yarımkəçirici xassələri, CuInSe<sub>2</sub> müxtəlif metal selenidləri ilə və germanium yarımqrupu elementlərin selenlə fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirinin xarakteri və tarazlıq diaqramları, həmçinin monokristalların aşağı temperaturu maye ərintilərdən alınması haqqında ədəbiyyat məlumatları verilmişdir. Bu məlumatlar təcrübə tədqiqatların planlaşdırılmasında və onların nəticələrinin işlənməsində istifadə edilmişdir.

**İkinci fəsildə** binar və üçlü birləşmələrin, tədqiq olunacaq ərintilərin sintez üsullarının və ənənəvi fiziki-kimyəvi analiz üsullarının qısa şərhinə həsr olunmuşdur. İlkin birləşmə və xəlitələr yüksək təmizlik dərəcəsinə malik elementlərdən: indium -In-000, monokristallik germanium (kənar qarışıqlar 10<sup>-8</sup>%), qalay-OVÇ 0000 , gurguşun-C0000 və os.ç 17-3 markalı

seləndən istifadə etməklə sintez edilmişdir. İstifadədən əvvəl qurğuşun və misin səthi oksid təbəqəsindən təmizlənilir.

Sintez stexiometrik miqdarda götürülmüş elementlərin vakuum şəraitində ( $\sim 0,1$  Pa) birgə əridilməsi yolu ilə sintez edilmişdir. Sintez prosesindən sonra ərintilər solidus temperaturundan 30-50K aşağı temperaturda 100-200 saat müddətində termiki tarazlığa gətirilmişdir.

Tədqiqatlar ənənəvi fiziki-kimyəvi analizin üsulları: differensial-termiki analiz (DTA), rentgenfaza analizi (RFA), mikroquruluş analizi (MQA) və mikrobərkliyin ölçülməsi ilə aparılmışdır. DTA üçün nümunələrin termoqramları xromel-almünel termocütlərindən istifadə etməklə yüksək həssaslığa malik H 1/307 markalı ikikoordinatlı potensiometrlərdə çekilmişdir. RFA— toz halına salınmış nümunələrin difraktoqramları  $\text{CuK}\alpha$  monoxromatik şüalarının köməyi ilə ДРОН-2.0 və “Bruker D8 ADVANCE” markalı rentgen difraktometrlərində çekilmişdir. Xüsusi hazırlanmış bərk ərintilərin mikroquruluş analizi və fazaların mikrobərkliklərinin ölçülməsi ПИМТ-3 cihazında aparılmışdır.

Dissertasiya işində həmçinin  $\text{CuInSe}_2$  birləşməsinin qalay və qurğuşunla aşqarlanmış bircins nümunələrinin elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığının ölçülməsi və volt-ampere xarakteristikasının təyini metodları şərh olunur.

Tədqiq olunan hər bir sistem üzrə 5-10 mol% interval saxlamaqla 11-13 nümunə sintez edilərək dəmləməyə uğradılmışdır. Dəmləmə temperaturu və davamiyyəti hər bir sistem üzrə nümunələrin termoqramlarındakı termiki effektlər nəzərə almaqla müəyyənəşdirilmişdir. Dəmləmə nəticəsində xətlələrdə müvazinət halı yaranmasına mikrostruktur analiz və bəzi fiziki parametrlərin (əsasən termo- e.h.q. əmsalı) ölçülməsi vasitəsilə nəzarət edilmişdir.

Tədqiqatlar zamanı diferensial termiki (DTA), mikroquruluş analizi (MQA), rentgen faza (RFA) analiz metodlarından, həmçinin termo-e.h.q., elektrik keçiriciliyi və istilik keçiriciliyinin ölçülməsindən istifadə edilmişdir.

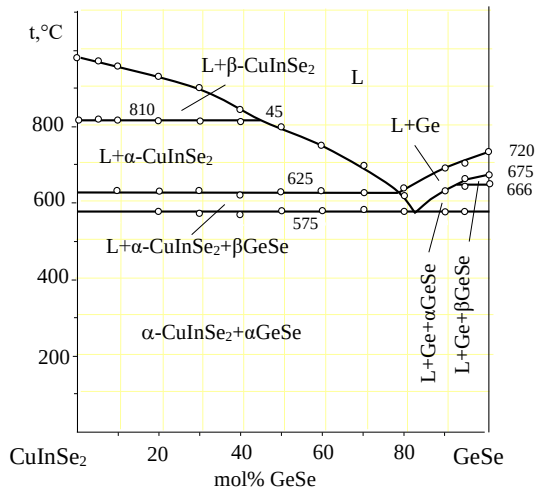
**Üçüncü fəsildə**  $\text{CuInSe}_2\text{-Ge-Se}$  kvaziüçlü sistemi üzrə tədqiq edilən politermik kəsiklərdə faza tarazlığının nəticələri:  $\text{CuInSe}_2\text{-GeSe}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-Ge}$ ,  $\text{CuInGeSe}_4\text{-GeSe}$ ,  $\text{CuInGeSe}_4\text{-Ge}$ ,  $\text{CuInGeSe}_4\text{-Se}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-Se}$  və  $[\text{CuInSe}_2\text{-4Se-CuInSe}_2\text{-4Ge}]$  faza diaqramları və likvidus səthinin proeksiyası diaqramı verilir.

Alınan nəticələri qısa aşağıdakı kimi şərh etmək olar:

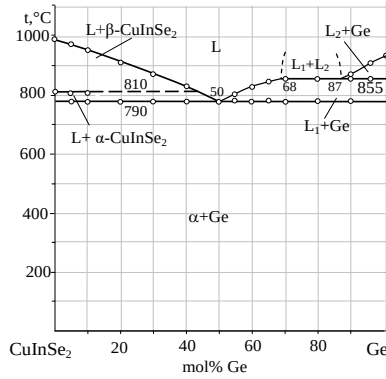
CuInSe<sub>2</sub>-GeSe kəsiyi qeyri-kvazibinardır. İlkin komponentlər əsasında praktiki olaraq həllolma yoxdur. CuInSe<sub>2</sub>-nin likvidus əyrisi üzərində polimorf keçidin metatektika nöqtəsi 45 mol% GeSe və 810°C-də təyin edilmişdir. Xalkopirit quruluşlu  $\alpha$ -CuInSe<sub>2</sub>-nin maye ərintidən ilkin kristallaşması 45-78 mol% GeSe intervalında baş verir (şək.1).

Qeyd edək ki, 625°C izotermindən aşağı temperaturlarda maye ərintidən  $\alpha$ -CuInSe<sub>2</sub>-nin ilkin kristallaşmasına germanium fazasının iştirakı mane olmur. Sistemdəki 575°C izotermik GeSe fazasının dörd fazalı peritektik reaksiya ilə kristallaşdığını göstərir.

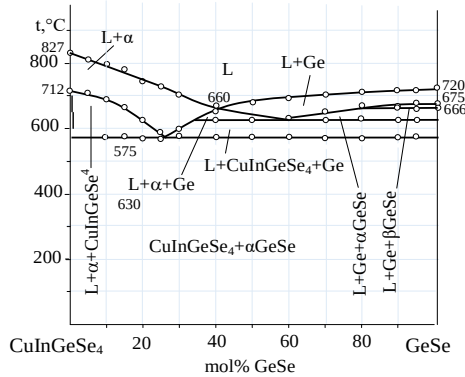
CuInSe<sub>2</sub>-Ge kəsiyi– kvazibinardır. Faza diaqramı monotektikalı evtektik tiplidir. Monotektik proses germanium tərəfdən 87 mol% Ge olan xəlitədə, 855°C-də reallaşır və maye fazada təbəqələşmə 68-87mol% Ge qatılıq intervalını əhatə edir (şək.2). CuInSe<sub>2</sub>-nin polimorf keçid temperaturu praktiki dəyişməz qalır və metatektik nöqtənin tərkibi ~42 mol% Ge-a uyğun gəlir. Sistemin evtektikası 50 mol% Ge və 790°C-də kristallaşır. Sistemdə aralıq fazanın əmələ gəlməməsi RFA və MQA vasitəsi ilə təsdiq edilmişdir. Kəsik CuInSe<sub>2</sub>-Ge-Se üçlü sisteminin kvazistabil kəsiyidir.



Şəkil 1. CuInSe<sub>2</sub>-GeSe sisteminin hal diaqramı.



Şəkil 2. CuInSe<sub>2</sub>-Ge sisteminin hal diaqramı



Şəkil 3. CuInGeSe<sub>4</sub>-GeSe sisteminin hal diaqramı

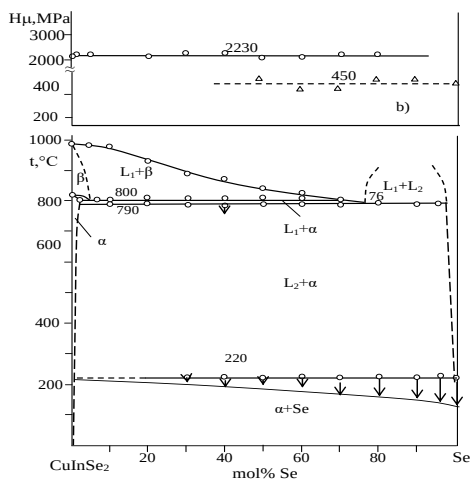
CuInGeSe<sub>4</sub>-GeSe kəsiyi-kvazistabildir. Hal diaqramı başlanğıc komponentlərin birgə kristallaşması ilə tamamlanır. Sistemin likvidusu CuInSe<sub>2</sub> əsasında α bərk məhlul fazasının və germaniumun ilkin kristallaşma ayrılırlarından ibarətdir və onlar 41 mol% GeSe tərkibdə və ~660°C-də kəsişirlər(şəkil 3). Dördlü birləşmənin 712°C-də peritektik reaksiya ilə əmələ gəldiyi temperatur GeSe-nin təsirindən 575°C-yə qədər azalmaqla davam edir. 575°C-də dördfazlı peritektik reaksiya

$L + \alpha \leftrightarrow \text{CuInGeSe}_4 + \text{GeSe}$  nəticəsində subsolidusda iki faza  $\text{CuInGeSe}_4$  və  $\text{GeSe}$  fazaları kristallaşır.

$\text{CuInGeSe}_4$ -Ge sistemi qeyri-kvazibinardır.  $\text{CuInGeSe}_4$ -Ge sisteminin likvidusu xalkopirit fazası əsasında  $\alpha$  bərk məhlulun və germaniumun ilkin kristallaşma əyrilərindən ibarətdir. Bu əyrilər 50 mol% Ge (40 at.% Ge) tərkibində və 640°C temperaturda kəsişirlər və geniş qatılıq intervalında maye fazanın iştirakı ilə  $\alpha$  və Ge fazaları birgə kristallaşırlar.

$\text{CuInGeSe}_4$ -Se sistemi qeyri-kvazibinardır. Sistemin likvidusu əsasən  $\text{CuInSe}_2$ -nin xalkopirit fazasının ilkin kristallaşma əyrisindən ibarətdir. İkinci politermik əyri 712°C-dən 200°C-yə kimi davam edir və selenin iştirakı ilə  $\text{CuInGeSe}_4$  birləşməsinin peritektik reaksiya ilə əmələ gəlməsini göstərir.

$\text{CuInSe}_2$ -Se sistemi kvazibinardır. Faza diaqramı monotektikalı evtektik xarakterlidir. Evtektika 210°C-də təmiz selenə çox yaxın tərkibdə kristallaşır və çox ehtimal ki, tərkibə görə cırlaşmışdır (şək.4).



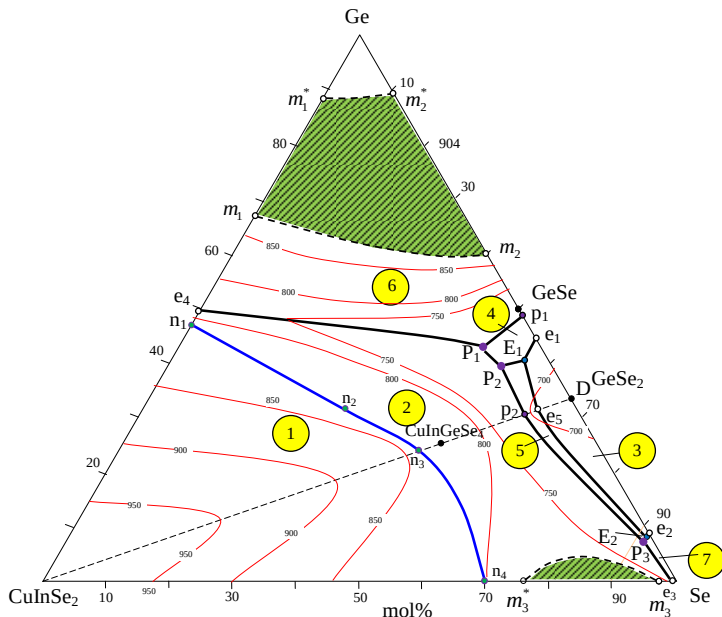
Şəkil 4.  $\text{CuInSe}_2$ -Se sisteminin faza diaqramı (a) və mikrobərkliyin tərkibdən asılılığı (b).

Sistemin likvidusu əsasən  $\beta$ - $\text{CuInSe}_2$  əsasında əmələ gəlmiş  $\beta$ -bərk məhlulun ilkin kristallaşma əyrisindən ibarətdir.

Sfalerit  $\leftrightarrow$  xalkopirit faza keçidi nümunələrdə 800°C-lik izotermik xətlə müşahidə olunur.

CuInSe<sub>2</sub>-Ge-Se kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin proeksiyası diaqramı. Binar sistemlər haqqında ədəbiyyat məlumatları, yuxarıda qeyd edilən kəsiklərin təcrübi nəticələri əsasında qurulmuşdur (şək.5).

Kvaziüçlü sistemdə bir distektik reaksiya ilə bir birləşmə (GeSe<sub>2</sub>) əmələ gəldiyindən o iki tabeli üçbucağa trianqulyasiya edir. Sistemdə 5 üçlü nonvariant tarazlıq prosesi təyin edilmişdir, onlardan ikisi üçlü evtektika (E<sub>1</sub>,E<sub>2</sub>), üçü isə üçlü peritektik (P<sub>1</sub>-P<sub>3</sub>) proseslərdir (cədvəl 1).



Kvaziüçlü sistemdə müəyyən edilmiş  $n_1n_2n_3n_4$  monovariant əyrisi  $\beta$ - $\text{CuInSe}_2$  və  $\alpha$ - $\text{CuInSe}_2$  fazalarının ilkin kristallaşma sahələrini sərhədləndirir.

**Cədvəl 1.**

**$\text{CuInSe}_2$ -Ge-Se sistemində mono- və nonvariant tarazlıqlar.**

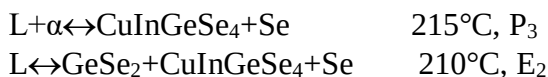
| №  | Non və mono variant proseslər | Reaksiyalar                                                                | Tərkib            |       |       | Temperatur $t^\circ\text{C}$ |
|----|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|-------|------------------------------|
|    |                               |                                                                            | $\text{CuInSe}_2$ | Ge    | Se    |                              |
| 1  | $e_1$                         | $\text{L} \leftrightarrow \text{GeSe} + \text{GeSe}_2$                     | –                 | 44    | 56    | 586                          |
| 2  | $e_2$                         | $\text{L} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{Se}$                       | –                 | 8     | 92    | 212                          |
| 3  | $e_3$                         | $\text{L} \leftrightarrow \text{CuInSe}_2 + \text{Se}$                     | 0                 | –     | 100   | 220                          |
| 4  | $e_4$                         | $\text{L} \leftrightarrow \text{CuInSe}_2 + \text{Ge}$                     | 50                | 50    | –     | 675                          |
| 5  | $e_5$                         | $\text{L} \leftrightarrow \text{CuInGeSe}_4 + \text{GeSe}_2$               | 65.38             | 11.54 | 23.08 | 790                          |
| 6  | $p_1$                         | $\text{L} + \text{Ge} \leftrightarrow \text{GeSe}$                         | –                 | 49    | 51    | 675                          |
| 7  | $p_2$                         | $\text{L} + \alpha \leftrightarrow \text{CuInGeSe}_4$                      | 17.57             | 27.48 | 54.95 | 712                          |
| 8  | D                             | $\text{L} \leftrightarrow \text{GeSe}_2$                                   | –                 | 33.33 | 66.67 | 742                          |
| 9  | $E_1$                         | $\text{L} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{GeSe} + \text{CuInGeSe}_4$ | 3.5               | 40.5  | 56    | 560                          |
| 10 | $E_2$                         | $\text{L} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{CuInGeSe}_4 + \text{Se}$   | 0.3               | 8.2   | 91.5  | 210                          |
| 11 | $P_1$                         | $\text{L} + \text{Ge} \leftrightarrow \text{GeSe} + \alpha$                | 9                 | 43    | 48    | 650                          |
| 12 | $P_2$                         | $\text{L} + \alpha \leftrightarrow \text{CuInGeSe}_4 + \text{GeSe}$        | 8.5               | 39.5  | 52    | 575                          |
| 13 | $P_3$                         | $\text{L} + \alpha \leftrightarrow \text{CuInGeSe}_4 + \text{Se}$          | 1                 | 7.5   | 91.5  | 215                          |
| 14 | $e_1E_1$                      | $\text{L} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{GeSe}$                     |                   |       |       | 586-560                      |
| 15 | $E_1e_5E_2$                   | $\text{L} \leftrightarrow \text{CuInGeSe}_4 + \text{GeSe}_2$               |                   |       |       | 560-790-210                  |
| 16 | $e_2E_2$                      | $\text{L} \leftrightarrow \text{GeSe}_2 + \text{Se}$                       |                   |       |       | 212-210                      |
| 17 | $e_3P_3$                      | $\text{L} \leftrightarrow \alpha + \text{Se}$                              |                   |       |       | 220-215                      |

|    |                                              |                                                      |  |  |  |             |
|----|----------------------------------------------|------------------------------------------------------|--|--|--|-------------|
| 18 | P <sub>2</sub> E <sub>1</sub>                | L + GeSe <sub>2</sub> ↔ CuInGeSe <sub>4</sub> + GeSe |  |  |  | 675-500     |
| 19 | P <sub>3</sub> E <sub>2</sub>                | L ↔ CuInGeSe <sub>4</sub> + Se                       |  |  |  | 215-210     |
| 20 | P <sub>2</sub> P <sub>2</sub> P <sub>3</sub> | L + α ↔ CuInGeSe <sub>4</sub>                        |  |  |  | 575-712-215 |
| 21 | p <sub>1</sub> P <sub>1</sub>                | L + Ge ↔ GeSe                                        |  |  |  | 675-650     |
| 22 | P <sub>1</sub> P <sub>2</sub>                | L ↔ α + GeSe                                         |  |  |  | 630-575     |
| 23 | e <sub>4</sub> P <sub>1</sub>                | L ↔ α + Ge                                           |  |  |  | 675-650     |
| 24 | n <sub>1</sub> ÷ n <sub>4</sub>              | L + β ↔ α                                            |  |  |  | 810-840-800 |

Kvaziüçlü sistemin proyeksiya diaqramında 13 nonvariant tarazlıq nöqtəsi, 10 monovariant ayrı mövcuddur.

Tədqiq olunan kvaziüçlü sistem iki tabeli üçlü sistemlərdən ibarətdir: CuInSe<sub>2</sub> -GeSe<sub>2</sub> -Se və CuInSe<sub>2</sub> -GeSe<sub>2</sub> -Ge.

Birinci tabeli üçlü sistemdə 6 nonvariant tarazlıq prosesi mövcuddur və onlardan ikisi dördfazlı peritektik və evtektik proseslərdir:

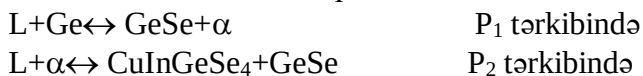


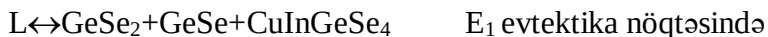
Birinci reaksiya P<sub>3</sub> tərkibində və təqribən 215°C-də baş verən üçlü peritektik prosesi ifadə edir. İkinci tənlik üçlü E<sub>2</sub> evtektika nöqtəsində baş verən tarazlıq prosesini ifadə edir.

Bu sistemdə CuInSe<sub>2</sub> birləşməsinin həm α həm də β polimorf formalarının ilkin kristallaşma sahələri n<sub>3</sub>n<sub>4</sub> xətti ilə sərhədlənir (şəkil 5). Burada yüksək temperaturlu sfalerit fazasının ilkin kristallaşma sahəsi xalkopirit fazasının ilkin kristallaşma sahəsindən təqribən 66 % çoxdur.

CuInSe<sub>2</sub>-Se sisteminin 76-97 mol%Se qatılıq intervalında aşkar edilmiş təbəqələşmə (şəkil CuInSe<sub>2</sub>-Se) tabeli üçlü sistemin daxilinə tərəf genişlənir və təqribən onun 1.2 %-ni əhatə edir. Yəni α-CuInSe<sub>2</sub>-nin ilkin kristallaşmasının bir hissəsi təbəqələşmə altında baş verir.

İkinci tabeli üçlü sistemdə 8 nonvariant tarazlıq prosesləri var. Onlardan ikisi dördfazlı peritektik, biri isə dördfazlı evtektik proseslərdir:





Burada  $\alpha$  xalkopirit fazası ( $\alpha\text{-CuInSe}_2$ ) əsasında bərk məhlul fazasını göstərir. Kristallaşma prosesi  $E_1$  üçlü evtektikasında  $\text{GeSe}_2$ ,  $\text{GeSe}$  və  $\text{CuInGeSe}_4$  fazalarının  $560^\circ\text{C}$ -də birgə kristallaşması ilə başa çatır.

$\text{CuInSe}_2\text{-Ge-Se}$  kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiya diaqramı ilk dəfə qurulub. Burada non- və monovariant tarazlıq əyriləri,  $\alpha \leftrightarrow \beta$  keçid sərhəddi müəyyənləşdirilmişdir. Proyeksiya səthinin diaqramına əsasən belə fikir söyləmək mümkündür ki,  $\text{CuInSe}_2$ -həlləddici sistemlərində  $\alpha \leftrightarrow \beta$  keçidinin sərhəddi  $\text{Ge} \rightarrow \text{GeSe} \rightarrow \text{GeSe}_2 \rightarrow \text{Se}$  istiqamətində xalkopirit fazasının ilkin kristallaşma sahəsinin genişlənməsi baş verir. Ən geniş qatılıq intervalı (30 mol% Se-ə qədər)  $\text{CuInSe}_2\text{-Se}$  sisteminə aiddir. Lakin burada Se tərəfdən təbəqələşmənin olması,  $\alpha$ -fazanın qismən təbəqələşmə altında kristallaşması mükəmməl  $\alpha\text{-CuInSe}_2$ -nin alınmasında texnoloji çətinlik yaradır. Bu isə  $\alpha\text{-CuInSe}_2$ -nin monokristallarının ərintidən ilkin kristallaşdırmaq üçün köməkçi komponent kimi germanium selenid və ya germanium diselenid birləşmələrinin və onlar arasındakı ərintilərdən istifadənin daha əlverişli olacağını göstərir.

**Dördüncü fəsildə**  $\text{CuInSe}_2\text{-SnSe}_2$ ;  $\text{CuInSe}_2\text{-SnSe}$ ;  $\text{CuInSe}_2\text{-Sn}$ ;  $|\text{CuInSe}_2 \cdot 4\text{Se}| - |\text{CuInSe}_2 \cdot 4\text{Sn}|$  kəsikləri üzrə tədqiq edilmiş  $\text{CuInSe}_2\text{-Sn-Se}$  kvaziüçlü sistemində faza tarazılığının nəticələri kimi faza diaqramları və likvidus səthinin proyeksiyası diaqramı verilir.

$\text{CuInSe}_2\text{-SnSe}_2$  sistemi polimorf keçidli evtektik tiplidir (şəkl.6). Sistemin likvidusu üç hissədən ibarətdir:  $\beta$ -bərk məhlul,  $\alpha$ -bərk məhlul,  $\text{SnSe}_2$ -nin ilkin kristallaşma əyrisi.  $\alpha\text{-CuInSe}_2$  əsasında əmələ gələn  $\alpha$ -bərk məhlulun maye ərintidən ilkin kristallaşması 57-87 mol%  $\text{SnSe}_2$  qatılıq intervalını əhatə edir. Sistemin evtektikası 87 mol %  $\text{SnSe}_2$  tərkibdə və  $610^\circ\text{C}$ -də kristallaşır (şəkl.6).

$\text{CuInSe}_2\text{-SnSe}$  sistemində  $\text{CuInSe}_2$ -nin sfalerit $\leftrightarrow$ xalkopirit keçidi evtektoid xarakterlidir və  $800^\circ\text{C}$ -də izotermik baş verir. Burada metatektika nöqtəsi ~52 mol.%  $\text{SnSe}$  tərkibdə təyin edilmişdir. İkinci izotermik xətt  $730^\circ\text{C}$ -dən keçir və monotektik proseslə əlaqədardır. Maye fazada təbəqələşmə 63-81 mol%  $\text{SnSe}$  qatılıq intervalında təyin edilmişdir. Üçüncü izotermik proses evtektik kristallaşmaya aiddir. Evtektika 82 mol%  $\text{SnSe}$  tərkibində və  $715^\circ\text{C}$ -də kristallaşır (şəkl.7.1).

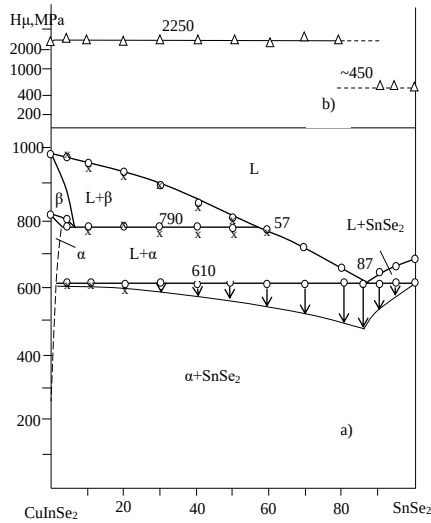
CuInSe<sub>2</sub>-Sn sistemi kvazibinardır, faza diaqramında 4 izotermik proses müşahidə edilir. O, monotektikası və yan tərəfdən məhdud həll olması olan evtektik hal diaqramı kimi təsnif olunur.

Birinci izotermik proses 810°C-də baş verir və CuInSe<sub>2</sub>-yə xas olan polimorf keçidlə bağlıdır. Göründüyü kimi elementar qalay CuInSe<sub>2</sub>-nin polimorf keçidinə praktiki olaraq təsir etmir. Buradan belə nəticəyə gəlmək olar ki, β-CuInSe<sub>2</sub> əsasında həll olma yoxdur. Lakin α-CuInSe<sub>2</sub> əsasında həll olma tapılmışdır. 1 mol% Sn olan nümunənin mikroquruluş analizi bunu göstərir. Digər tərəfdən nümunələrdə müşahidə edilən difraksiya xətləri α-CuInSe<sub>2</sub>-nin müvafiq difraksiya xətlərinə nisbətən böyük bucaq istiqamətində sürüşür. Bunu bir neçə nümunənin difraktoqrammasından da görmək olur.

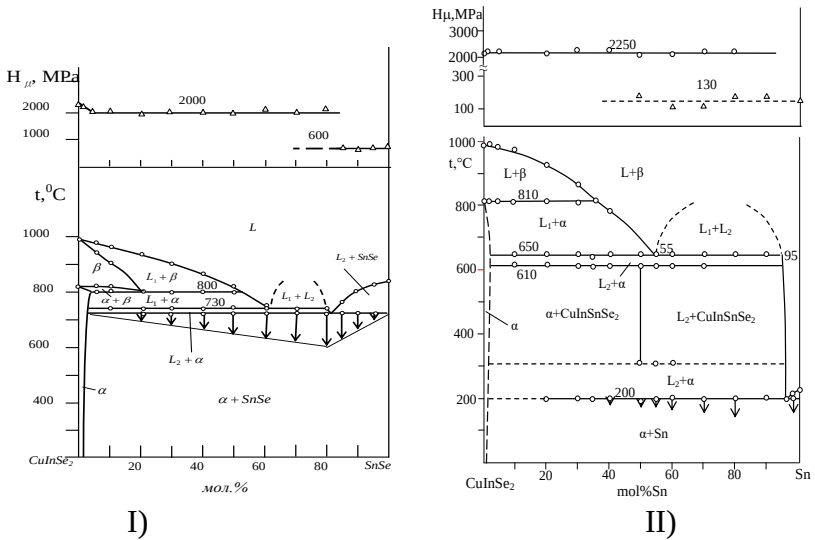
İkinci izotermik proses 650°C-də monotektik proseslə bağlıdır. Burada iki maye fazanın bir-birinə qarışmaması 55-95 mol% Sn qatılıq intervalında qeydə alınmışdır. Maraqlıdır ki, bu oblastda təbəqələşmənin binodol əyrisi DTA vasitəsilə qeydə alınmışdır.

Üçüncü izotermik proses 610°C-də rasional tərkibi CuInSnSe<sub>2</sub> olan birləşmənin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Adi sürətlə soyudulmuş nümunələrdə otaq temperaturunda CuInSnSe<sub>2</sub> təyin edilmir. O, ~ 300°C-də yenidən parçalanır.

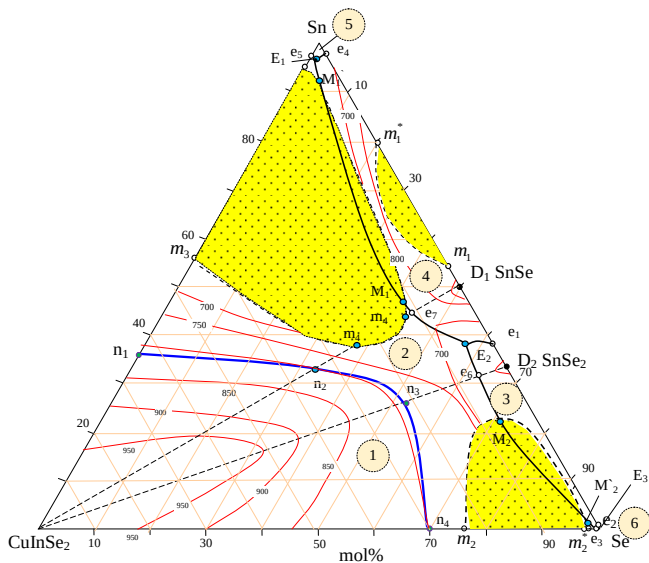
Sistemin evtektikası 200°C və 95 mol% Sn tərkibində nonvariant olaraq kristallaşır(şəkl.7.II). Evtektik tərkib Tamman üçbucağı vasitəsilə asanlıqla təyin olunur, çünki 200°C-də müşahidə edilən termiki effektlər iridir və tərkibdən asılı olaraq kəskin dəyişir.



Şəkil 6.  $\text{CuInSe}_2$ - $\text{SnSe}_2$  sisteminin faza diaqramı (a) və mikrobərəkliyin tərkibdən asılılığı (b).



Şəkil 7.  $\text{CuInSe}_2$ - $\text{SnSe}$  (I) və  $\text{CuInSe}_2$ - $\text{Sn}$  (II) sistemlərinin faza diaqramları (a) və mikrobərəkliyin tərkibdən asılılığı (b)



Şəkil 8.  $\text{CuInSe}_2\text{-Sn-Se}$  kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası.  
İlkin kristallaşma sahələri: 1- $\beta\text{-CuInSe}_2$ , 2- $\alpha\text{-CuInSe}_2$ , 3- $\text{SnSe}_2$ ,  
4- $\text{SnSe}$ , 5-Sn, 6-Se

$\text{CuInSe}_2\text{-Sn-Se}$  kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin proeksiyası  
diqramı qurulmuşdur (şək.8).

Likvidus səthinin proyeksiyası diaqramında 6 ilkin kristallaşma sahəsi müəyyənləşdirilmişdir. Bunlardan qalay və selenin ilkin kristallaşma sahəsi praktiki olaraq cırılmışdır.

Burada həm  $\alpha\text{-CuInSe}_2$ -nin, həm də  $\beta\text{-CuInSe}_2$ -nin ilkin kristallaşma sahələri  $n_1n_2n_3n_4$  xətti üzrə ayrılır. Bu xəttin temperaturu  $n_4 \rightarrow n_1$  üzrə  $810^\circ\text{C}$ -dən  $790^\circ\text{C}$ -yə kimi tədricən aşağı düşür.

Kvaziüçlü sistemin proyeksiya diaqramında 5 üçlü nonvariant tarazlıq prosesi, 6 monovariant əyri aşkar edilmişdir.  $\text{CuInSe}_2\text{-Sn-Se}$  sistemində mövcud olan nonvariant tarazlıqlar cədvəl 2-də göstərilmişdir.

**Cədvəl 2**

**$\text{CuInSe}_2\text{-Sn-Se}$  sistemində nonvariant tarazlıqlar**

| №  | Nonvarian<br>n nöqtələr                       | Reaksiyalar                                                                 | Tərkib, mol%        |        |        | t°C |
|----|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------|--------|-----|
|    |                                               |                                                                             | CuInSe <sub>2</sub> | Sn     | Se     |     |
| 1  | e <sub>1</sub>                                | L ↔ SnSe + SnSe <sub>2</sub>                                                | -                   | 38     | 62     | 625 |
| 2  | e <sub>2</sub>                                | L ↔ SnSe + Se                                                               | -                   | -      | ~100   | 220 |
| 3  | e <sub>3</sub>                                | L ↔ CuInSe <sub>2</sub> + Se                                                | 1                   | -      | 99     | 210 |
| 4  | e <sub>4</sub>                                | L ↔ SnSe + Sn                                                               | -                   | 100    | -      | 232 |
| 5  | e <sub>5</sub>                                | L ↔ CuInSe <sub>2</sub> + Sn                                                | 2                   | 98     | -      | 220 |
| 6  | e <sub>6</sub>                                | L ↔ α-CuInSe <sub>2</sub> + SnSe <sub>2</sub>                               | 6                   | 32     | 62     | 615 |
| 7  | e <sub>7</sub>                                | L ↔ α-CuInSe <sub>2</sub> + SnSe                                            | 11                  | 45     | 44     | 715 |
| 8  | D <sub>1</sub>                                | L ↔ SnSe                                                                    | -                   | 50     | 50     | 880 |
| 9  | D <sub>2</sub>                                | L ↔ SnSe <sub>2</sub>                                                       | -                   | 33,3   | 66,7   | 675 |
| 10 | E <sub>1</sub>                                | L ↔ α-CuInSe <sub>2</sub> + SnSe <sub>2</sub> + Se                          | 1                   | -      | 99     | 210 |
| 11 | E <sub>2</sub>                                | L ↔ α-CuInSe <sub>2</sub> + SnSe <sub>2</sub> + SnSe                        | 5                   | 38     | 57     | 570 |
| 12 | E <sub>3</sub>                                | L ↔ α-CuInSe <sub>2</sub> + SnSe + Sn                                       | -                   | ~100   | -      | 220 |
| 13 | m <sub>1</sub> (m <sub>1</sub> <sup>*</sup> ) | L <sub>6</sub> ↔ L <sub>5</sub> + SnSe                                      | -                   | 53(70) | 47(30) | 882 |
| 14 | m <sub>2</sub> (m <sub>2</sub> <sup>*</sup> ) | L <sub>4</sub> ↔ L <sub>3</sub> + α-CuInSe <sub>2</sub>                     | 24(2)               | -      | 76(98) | 790 |
| 15 | m <sub>3</sub> (m <sub>3</sub> <sup>*</sup> ) | L <sub>2</sub> ↔ L <sub>1</sub> + α-CuInSe <sub>2</sub>                     | 45(5)               | 55(95) | -      | 650 |
| 16 | m <sub>4</sub> (m <sub>4</sub> <sup>*</sup> ) | L <sub>2</sub> ↔ L <sub>1</sub> + α-CuInSe <sub>2</sub>                     | 23(12)              | 38(46) | 39(42) | 730 |
| 17 | M <sub>1</sub> (M <sub>1</sub> <sup>*</sup> ) | L <sub>2</sub> + SnSe ↔ L <sub>1</sub> + α-CuInSe <sub>2</sub>              | 8(1)                | 22(98) | 70(1)  | 650 |
| 18 | M <sub>2</sub> (M <sub>2</sub> <sup>*</sup> ) | L <sub>4</sub> + SnSe <sub>2</sub> ↔ L <sub>3</sub> + α-CuInSe <sub>2</sub> | 11(4)               | 47(92) | 42(4)  | 550 |
| 19 | n <sub>1</sub>                                | L + β-CuInSe <sub>2</sub> ↔ α-CuInSe <sub>2</sub>                           | 64                  | 36     | -      | 810 |
| 20 | n <sub>2</sub>                                | L + β-CuInSe <sub>2</sub> ↔ α-CuInSe <sub>2</sub>                           | 35                  | 33     | 32     | 800 |
| 21 | n <sub>3</sub>                                | L + β-CuInSe <sub>2</sub> ↔ α-CuInSe <sub>2</sub>                           | 21                  | 27     | 52     | 790 |
| 22 | n <sub>4</sub>                                | L + β-CuInSe <sub>2</sub> ↔ α-CuInSe <sub>2</sub>                           | 30                  | -      | 70     | 800 |

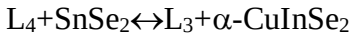
Qeyd etdiyimiz kimi kvaziüçlü sistem CuInSe<sub>2</sub>-SnSe və CuInSe<sub>2</sub>-SnSe<sub>2</sub> diaqonal kəsiklərin köməyi ilə üç tabeli üçbucağa: CuInSe<sub>2</sub>-Se-SnSe<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>-SnSe<sub>2</sub>-SnSe, CuInSe<sub>2</sub>-SnSe-Sn ayrılır.

I. CuInSe<sub>2</sub>-Se-SnSe<sub>2</sub> sistemi bir cırılmış üçlü evtektikadan, bir üçlü monotektik prosesdən və bir üçlü polimorf keçid nöqtəsi ilə xarakterizə olunur. Bu tabeli üçbucağın əsas hissəsini β-CuInSe<sub>2</sub>-nin ilkin kristallaşması tutur. β-CuInSe<sub>2</sub>-nin bir hissəsi təbəqələşmə altında baş verir və bu proses ~96 mol% Se-ə qədər davam edir. Burada α-CuInSe<sub>2</sub>-nin ilkin kristallaşması qismən az yer tutur və təbəqələşmə ilə əlaqədar temperaturdan likvidus əyrisinin meyliyi kəskin dəyişir.

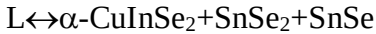
Üçlü evtektika nöqtəsində aşağıdakı proses gedir:



$e_6$ -dan  $E_1$ -ə istiqamətlənən monovariant əyri təbəqələşmə oblastını kəsir və bu zaman  $M_2(M_2')$  nonvariant nöqtələrində aşağıdakı tarazlıq baş verir:



II.  $\text{CuInSe}_2\text{-SnSe}_2\text{-SnSe}$  sistemi bir üçlü evtektikasının olması ilə fərqlənir.  $E_2$  nöqtəsində aşağıdakı proses gedir:



Təbəqələşmə bu tabeli üçlü sistemin çox cüzi bir hissəsini tutur. Burada  $\text{CuInSe}_2$ -yə xas olan sfalerit  $\leftrightarrow$  xalkopirit keçidi  $n_2n_3$  xətti ilə sərhədlənmişdir.

III.  $\text{CuInSe}_2\text{-SnSe-Sn}$  sisteminin böyük bir sahəsini  $\alpha\text{-CuInSe}_2$ -nin ilkin kristallaşma sahəsi tutur. Üçlü evtektika  $E_3$   $\text{CuInSe}_2\text{-Sn}$  kvazibinar kəsiyinin evtektikası olan  $e_5$ -inki ilə üst-üstə düşür. Bu üçlü sistemdə  $\text{CuInSnSe}_2$  birləşməsi üçün ilkin kristallaşma sahəsi müəyyənləşdirilməmişdir. Bunun səbəbi  $\text{CuInSnSe}_2$ -nin peritektik reaksiya ilə əmələ gəldiyi sahənin çox olan  $m_3M_1'/e_5$  yaxınlığında ola bilməsidir. Bu sistemdə sfalerit  $\leftrightarrow$  xalkopirit keçidi  $n_3n_4$  xətti üzrə sərhədlənir.

Beləliklə,  $\text{CuInSe}_2\text{-Sn-Se}$  kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin proyeksiya diaqramı ilk dəfə qurulub. Burada non- və monovariant tarazlıq əyriləri  $\alpha \leftrightarrow \beta$  keçid sərhəddi müəyyənləşdirilmişdir. Proyeksiya səthinin diaqramına əsasən belə fikir söyləmək mümkündür ki,  $\alpha \leftrightarrow \beta$  keçidinin sərhəddi  $\text{Se} \rightarrow \text{SnSe}_2 \rightarrow \text{SnSe} \rightarrow \text{Sn}$  istiqamətində həllediciləri dəyişdikcə xalkopirit fazasının ilkin kristallaşma intervalı genişlənir. Bu isə  $\alpha\text{-CuInSe}_2$ -nin monokristallarının ərintidən kristallaşdırmaq üçün köməkçi maddə kimi qalayı və ya qalayla SnSe arasındakı xəlitələri təklif etməyə imkan verir.

**Besinci fəsildə**  $\text{CuInSe}_2\text{-Pb-Se}$  sisteminde  $\text{CuInSe}_2\text{-PbSe}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-Pb}$ ,  $\text{CuInSe}_2 \cdot 4\text{Se}$ -  $\text{CuInSe}_2 \cdot 4\text{Pb}$ ,  $\text{CuInSe}_2\text{-Se-PbSe}$ ,  $\text{CuInPbSe}_2\text{-PbSe}$  kəsikləri üzrə baş verən fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri hal diaqramları şəklində təqdim edilir. Eyni zamanda bu tədqiqatların ümumiləşdirilməsi nəticəsi kimi likvidus səthinin proyeksiyası diaqramı verilir.

CuInSe<sub>2</sub>-PbSe sistemi bir tərəfdə polimorf keçidi və məhdud həll olması olan evtektik xarakterlidir. Ərintilərdə polimorf keçid 800<sup>0</sup>C-də baş verir. Evtektika 735<sup>0</sup>C-də və 72 mol% PbSe tərkibdə kristallaşır.

CuInSe<sub>2</sub> – Pb sistemində müşahidə etdiyimiz ikinci izotermik xətt 675<sup>0</sup>C-dən keçir. və monotektik tarazlıq prosesini göstərir. Burada iki maye fazanın bir-birində qarışmaması 49-98 mol% Pb qatılıq intervalında qeydə alınmışdır.

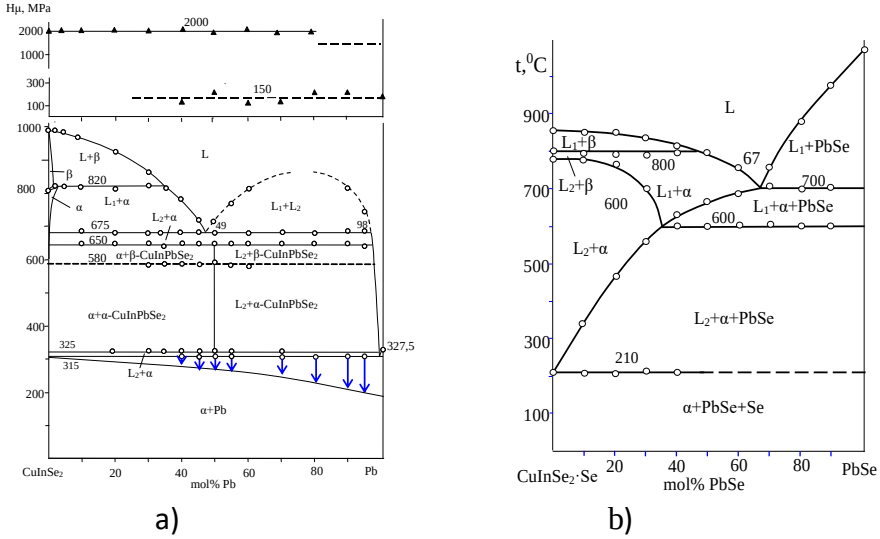
Sistemin evtektikasına aid izotermik kristallaşma prosesi 315<sup>0</sup>C-dən keçir. Sistemin evtektikası praktiki olaraq qurğuşun ətrafında cırlayıb. Lakin təmiz qurğuşunun ərimə temperaturuna nisbətə qeyd olunmuş evtektika temperaturu aşağı olduğundan hal diaqramında evtektik nonvariant nöqtənin tərkibi 99 mol%Pb kimi göstərilmişdir. Qeyd edək ki, 315<sup>0</sup>C-də müşahidə edilən termiki effektlər böyükdürlər. Onlar əsasında qurulmuş Tamman üçbucağı da evtektikanın qurğuşun ətrafında kristallaşdığını göstərir.

Nəhayət 650<sup>0</sup>C-də müşahidə edilən izotermik faza keçidləri peritektik reaksiya ilə yeni birləşmənin əmələ gəlməsini göstərir. Burada müşahidə edilən termiki effektlər zəif olsalar da, onların ən intensiv 50mol% Pb olan tərkibə uyğun gəlir. Bu tərkibə uyğun gələn birləşmənin rəşional kimyəvi formulu CuInPbSe<sub>2</sub> kimidir. Tədricən soyudulmuş nümunələrdə nə MQA, nə də RFA-nın köməyi ilə bu birləşməni təyin etmək olmur. Bunun səbəbi həmin birləşmənin yalnız müəyyən temperatur intervalında mövcud olmasıdır. Hal diaqramında 325<sup>0</sup>C-də müşahidə edilən izotermik proses yəqin ki, bu birləşmənin aşağı davamlılıq temperaturunu göstərir. Beləliklə, bizim tərəfimizdən ilk dəfə kəşf edilmiş CuInPbSe<sub>2</sub> formulalı kimyəvi birləşmə 325-650<sup>0</sup>C intervalında davamlıdır. Bu intervalda daha bir izotermik proses qeydə alınmışdır. 575<sup>0</sup>C-də müşahidə olunan bu proses fiziki-kimyəvi analizin faza diaqramlarına aid qaydalarını nəzərə alsaq qeyd etdiyimiz yeni birləşmənin polimorf keçidi ilə bağılı ola bilər(şək.9a).

Sistemin likvidusu demək olar ki, bir əyridən ibarətdir. Bu CuInSe<sub>2</sub> birləşməsinin ilkin kristallaşma əyrisidir. 49mol% Pb-ə qədər CuInSe<sub>2</sub>-nin kristallaşması L<sub>1</sub> tərkibli mayedən, sonrakı qatılıqlarda isə L<sub>2</sub> tərkibli mayedən baş verir. ~35 mol% Pb-ə kimi CuInSe<sub>2</sub>-nin sfalerit modifikasiyası, sonra isə evtektikaya qədər xalkopirit modifikasiyası kristallaşır. α-CuInSe<sub>2</sub>-nin ilkin kristallaşmasının bir hissəsi, 49-99 mol%

Pb qatılığı intervalında təbəqələşmə altında baş verir.

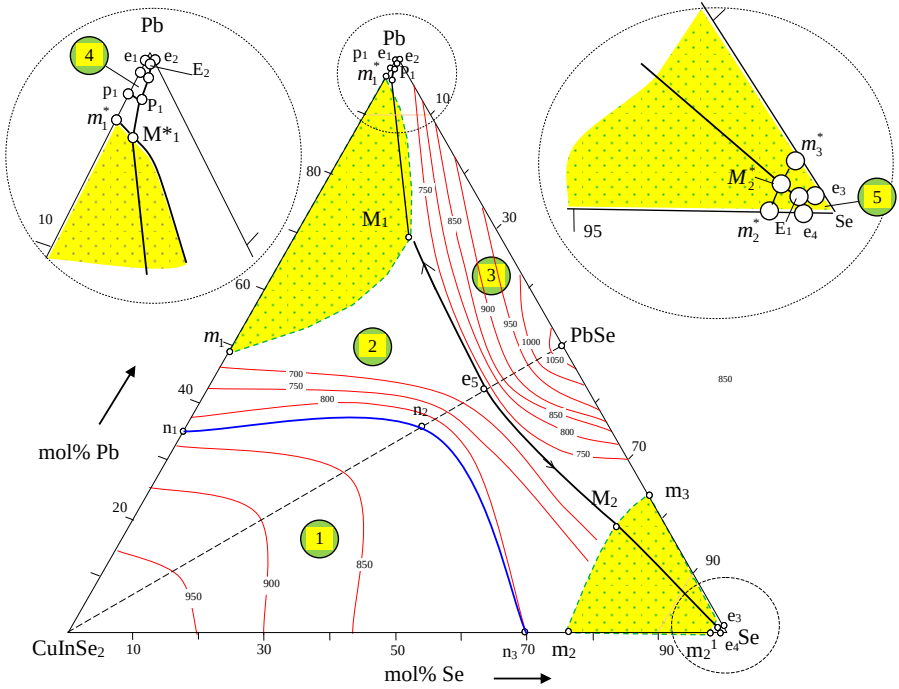
CuInSe<sub>2</sub>·4Se - CuInSe<sub>2</sub>·4Pb sistemi qeyri-kvazibinardır. Onun likvidusu yalnız CuInSe<sub>2</sub> birləşməsinin ilkin kristallaşmasından ibarətdir. CuInSe<sub>2</sub>·4Se tərəfdən β-CuInSe<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>·4Pb tərəfdən isə α-CuInSe<sub>2</sub> kristallaşır.



**Şəkil 9.** CuInSe<sub>2</sub>-Pb (a) və CuInSe<sub>2</sub>-Se- PbSe (b) sistemlərinin faza diaqramları

CuInSe<sub>2</sub>·Se-PbSe sistemi qeyri-kvazibinardır. Onun likvidusu CuInSe<sub>2</sub> və PbSe-nin ilkin kristallaşma ayrılərindən ibarətdir. Bu ayrılər 67 mol% PbSe tərkibdə kəşişir. 67-100 mol% PbSe qatılıq intervalında isə CuInSe<sub>2</sub>-nin ikinci kristallaşması 700°C-də izotermik baş verir. Sistemdə 600°C-də müşahidə edilən ikinci izotermik proses CuInSe<sub>2</sub>-Se sistemində qeydə alınmış monotektik proseslə əlaqədardır. Bu proses öz başlanğıcını CuInSe<sub>2</sub>-Se sistemində 800°C-də müşahidə edilmiş ikili monotektik prosesdən alır və sistemdə PbSe-nin miqdarı çoxaldıqca, temperatur tədricən 600°C-ə qədər düşür (şək.9b).

CuInSe<sub>2</sub>-Pb-Se sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası diaqramını Pb-Se, CuInSe<sub>2</sub>-PbSe, CuInSe<sub>2</sub>-Pb, CuInSe<sub>2</sub>-Se, CuInSe<sub>2</sub>·4Se-CuInSe<sub>2</sub>·4Pb, |CuInSe<sub>2</sub>·Se|-PbSe və |CuInPbSe<sub>2</sub>|-PbSe sistemlərindən götürülmüş məlumatlar əsasında qurulmuşdur (şək.10).



Şəkil 10.  $\text{CuInSe}_2\text{-Pb-Se}$  sisteminin likvidus səthinin proyeksiyası.  
İlkin kristallaşma sahələri: 1- $\alpha\text{-CuInSe}_2$ ; 2- $\beta\text{-CuInSe}_2$ ; 3-PbSe;  
4- $\text{CuInPbSe}_2$ .

Bunlardan birinci üçü kvazibinardır, digərləri isə qeyri-kvazibinardırlar.  $\text{CuInSe}_2\text{-PbSe}$  - kvazibinar kəsiyi  $\text{CuInSe}_2\text{-Pb-Se}$  kvaziüçlü sistemi iki tabeli üçbucağa bölür:  $\text{CuInSe}_2\text{-PbSe-Se}$  və  $\text{CuInSe}_2\text{-PbSe-Pb}$  üçbucaqlarına. Bu tabeli üçbucaqlar tutduqları qatılıq sahələrinə görə bərabərdir, lakin onlarda baş verən fiziki-kimyəvi proseslər fərqlənir. Məsələn, hər iki tabeli üçlü sistemdə maye fazada təbəqələşmə sahələri tapılmışdır və ikili kristallaşmanı ( $\alpha\text{-CuInSe}_2\text{+PbSe}$ ) ifadə edən monovariant əyri bu təbəqələşmə sahələrinin kəsir. Kəsişmə nöqtələri nonvariant olub 4 fazalı monotektik prosesləri ifadə edir. Bu nonvariant nöqtələrin tərkibləri və tarazlıq temperaturları yuxarıda adları çəkilən qeyri-kvazibinar kəsiklərin köməyi ilə təyin edilmişdir.

Hər iki sistemdə kristallaşma evtektik xarakterli olduqlarından ümumi üçlü sistemdə 2 üçlü nonvariant evtektik tarazlıq olmalı idi. Lakin Pb-Se, CuInSe<sub>2</sub>-Se və CuInSe<sub>2</sub>-Pb sistemlərində binar evtektikalar praktiki olaraq cırılmış olduqlarından axtarılan 2 üçlü evtektika da cırılmışdır.

**Cədvəl 3 .**

**CuInSe<sub>2</sub>-Pb-Se sistemində nonvariant tarazlıqlar**

| №  | Nonvariant nöqtələr               | Reaksiyalar                                                           | Tərkib, mol. %      |        |          | t, °C  |
|----|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------|--------|----------|--------|
|    |                                   |                                                                       | CuInSe <sub>2</sub> | Pb     | Se       |        |
| 1  | e <sub>1</sub>                    | $L \leftrightarrow \text{CuInSe}_2 + \text{Pb}$                       | 1                   | 99     | -        | 315    |
| 2  | e <sub>2</sub>                    | $L \leftrightarrow \text{PbSe} + \text{Pb}$                           | -                   | 100    | -        | 327    |
| 3  | e <sub>3</sub>                    | $L \leftrightarrow \text{PbSe} + \text{Se}$                           | -                   | -      | 100      | 220    |
| 4  | e <sub>4</sub>                    | $L \leftrightarrow \text{CuInSe}_2 + \text{Se}$                       | -                   | -      | ~99      | 210    |
| 5  | e <sub>5</sub>                    | $L \leftrightarrow \text{CuInSe}_2 + \text{PbSe}$                     | 16,28               | 41,86  | 41,86    | 735    |
| 6  | p <sub>1</sub>                    | $L_2 + \alpha \leftrightarrow \alpha \text{CuInPbSe}_2$               | 2                   | 98     | -        | 650    |
| 7  | D <sub>1</sub>                    | $L \leftrightarrow \text{PbSe}$                                       | -                   | 50     | 50       | 1080,7 |
| 8  | E <sub>1</sub>                    | $L \leftrightarrow \alpha\text{-CuInSe}_2 + \text{PbSe} + \text{Se}$  | -                   | -      | ~100     | 220    |
| 9  | E <sub>2</sub>                    | $L \leftrightarrow \alpha\text{-CuInSe}_2 + \text{PbSe} + \text{Pb}$  | -                   | ~100   | -        | 315    |
| 10 | P <sub>1</sub>                    | $L_2 + \alpha \leftrightarrow \alpha \text{CuInPbSe}_2 + \text{PbSe}$ | 1                   | 98     | 1        | 625    |
| 11 | m <sub>1</sub> (m <sub>1</sub> *) | $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha\text{-CuInSe}_2$                    | 51                  | 49     | 98       | 675    |
| 12 | m <sub>2</sub> (m <sub>2</sub> *) | $L_2 \leftrightarrow L_3 + \alpha\text{-CuInSe}_2$                    | 29(~0)              | -      | 71(~100) | 800    |
| 13 | m <sub>3</sub> (m <sub>3</sub> *) | $L_2 \leftrightarrow L_4 + \text{PbSe}$                               | -                   | 26(~0) | 74(~100) | 678,3  |
| 14 | M <sub>1</sub> (M <sub>1</sub> *) | $L_2 + \text{CuInSe}_2 \leftrightarrow L_1 + \alpha\text{-PbSe}$      | 13(2)               | 69(97) | 18(1)    | 650    |
| 15 | M <sub>2</sub> (M <sub>2</sub> *) | $L_2 + \text{CuInSe}_2 \leftrightarrow L_3 + \text{PbSe}$             | 8(1)                | 19(1)  | 73(98)   | 600    |
| 16 | n <sub>1</sub>                    | $L + \beta\text{-CuInSe}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-CuInSe}_2$    | 65                  | 35     | 0        | 820    |
| 17 | n <sub>2</sub>                    | $L + \beta\text{-CuInSe}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-CuInSe}_2$    | 29                  | 35     | 36       | 800    |
| 18 | n <sub>3</sub>                    | $L + \beta\text{-CuInSe}_2 \leftrightarrow \alpha\text{-CuInSe}_2$    | 12                  | 16     | 72       | 800    |

Sistemdə 5 binar evtektik (e<sub>1</sub>, e<sub>2</sub>, e<sub>3</sub>, e<sub>4</sub>, e<sub>5</sub>), 2 üçlü evtektik (E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>), bir binar peritektik (p<sub>1</sub>), bir üçlü peritektik (P<sub>1</sub>), bir distektik və bir neçə monotektik tarazlıq nöqtələri aşkar edilmişdir (cədv.3). Üçlü evtektikalar selen və qurğuşun yanında cırılmışlar.

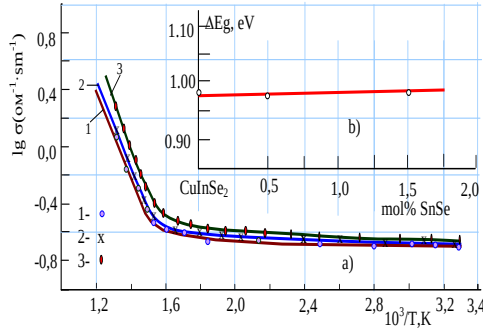
Burada həm α-CuInSe<sub>2</sub>, həm də β-CuInSe<sub>2</sub>-nin ilkin kristallaşma sahələri n<sub>1</sub>n<sub>2</sub>n<sub>3</sub> təyin edilmişdir.

**VI fəsil**  $\alpha$ -CuInSe<sub>2</sub>-nin elektrofiziki xassələrinə IVA qrup elementlərinin təsirinin tədqiqinə həsr olunub. Məlumdur ki, CuInSe<sub>2</sub> defekt quruluşudur. Bu defektlər kristallik düyünlərdə boşluqlar ( $V_{Cu}$ ,  $V_{In}$ ,  $V_{Se}$ ) və stexiometriyadan artıq miqdarda mis və indium atomları xalkopirit qəfəsinin düyünlərində məxsus olduqları yerlərdə deyil, biri digərinin yerində ola bilər. Belə defektlər elektrokimyəvi aktivdirlər və birləşmənin elektrofiziki xassələrinin formalaşmasına həlledici rol oynayır. Digər tərəfdən bir çox tədqiqatların nəticələri göstərir ki, bir çox kənar aşqar elementlər CuInSe<sub>2</sub> birləşməsinin elektrofiziki xassələrinə praktiki olaraq təsir göstərmir.

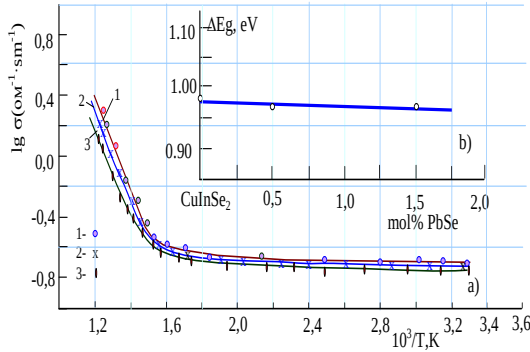
Dissertasiya işində köməkçi həlledici maddə (flyüs) kimi götürülmüş germanium yarımqrupu elementləri və onların selenidlərinin CuInSe<sub>2</sub> birləşməsi ilə qarşılıqlı təsirinin nəticələri müzakirə edilir. Göstərilir ki, bu qarşılıqlı təsirinin bir qismi sadə evtektik xarakterlidir. Yalnız CuInSe<sub>2</sub>-SnSe və CuInSe<sub>2</sub>-PbSe sistemlərində xalkopirit fəzası əsasında otaq temperaturunda 2 mol%-ə qədər bərk məhlul sahələri aşkar edilmişdir.

Məlumdur ki, monokristalların aşağı temperaturda yetişdirilməsi və ya daha mükəmməl quruluşlu faza almaq üçün istifadə edilən həlledici maddələrə qoyulan ikinci tələb onların əsas maddənin funksional xassələrinə mənfi təsir göstərməmələridir. Tələb olunan bu şərti araşdırmaq üçün CuInSe<sub>2</sub>-SnSe və CuInSe<sub>2</sub>-PbSe sistemlərindən  $\alpha$ -CuInSe<sub>2</sub> əsasında bərk məhlul sahələrindən götürülmüş nümunələrin 300-800K temperatur intervalında elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı ölçülmüşdür (şək.11, şək.12).

Göründüyü kimi nümunələrdə məxsusi keçiricilik sahəsinə keçid temperaturu praktiki olaraq dəyişməzdir. Aşqarların aktivləşmə enerjisi və qadağan olunmuş zonanın eni çox cüzi dəyişir.



Şəkil 11.  $\text{CuInSe}_2(1-x)(\text{SnSe})_x$  tərkibli xəlitələrin xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperaturdan (a) və qadağan olunmuş zonalarının tərkibdən asılılığı (b). Tərkib: 1- $\text{CuInSe}_2$ ; 2-  $x = 0,005$ ; 3-  $x = 0,015$  (a).

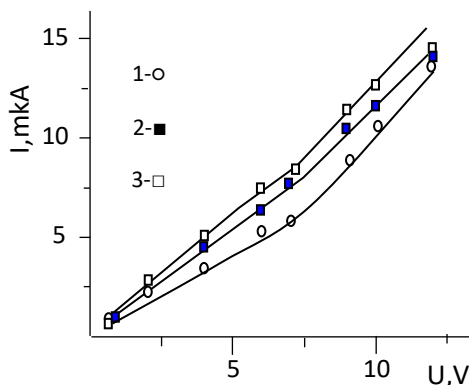


Şəkil 12.  $\text{CuInSe}_2(1-x)(\text{PbSe})_x$  bərk məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperaturdan: 1- $\text{CuInSe}_2$ ; 2- $x = 0,005$ ; 3- $x = 0,015$  (a);  $\text{CuInSe}_2(1-x)(\text{PbSe})_x$  bərk məhlullarının qadağan olunmuş zonalarının tərkibdən asılılığı (b).

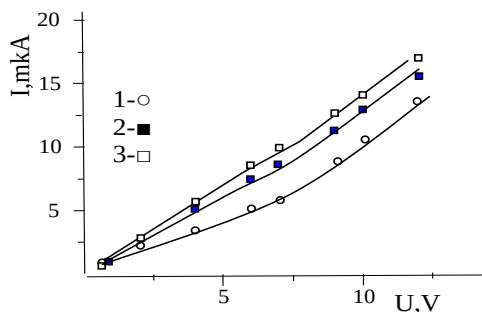
Şəkildəki ayrılərə görə hesablanmış qadağan olunmuş zonaların eni bərk məhlul sahəsində çox az –0,97 eV-dan 0,96 eV-a qədər azalır. Elektrik keçiriciliyinin qiymətində nəzərə çarpacaq dəyişiklik olmur.

Volt-ampere xarakteristikasını ölçmək üçün həm təmiz  $\text{CuInSe}_2$ , həm də  $(\text{CuInSe}_2)$  əsasında bərk məhlullar eyni rejimdə sintez və termiki emal edilib. Nümunələrin otaq temperaturunda xüsusi müqavimətləri təqribən 4-5  $\text{Om}\cdot\text{sm}$  və elektron tip keçiriciliyə malik olub. Onlardan ölçü üçün qalınlığı  $\sim 3$  mm olan silindrik lövhələr hazırlanmışdır. Qalınlıq

istiqamətində yaradılan gərginlik düşküsunü artırmaqla (0÷15V) əmələ gələn cərəyanın miqdarı ölçülmüşdür. Alınan nəticələr qrafik şəklində tərtib olunmuşdur (şək.13, şək.14)



Şəkil 13 .  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe})_x$  tərkibli xəlitələrin volt-ampere xarakteristikası: Tərkib, mol% SnSe; 1-CuInSe<sub>2</sub>; 2-x=0.01; 3-x=0.015



Şəkil 14.  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{PbSe})_x$  tərkibli xəlitələrin volt-ampere xarakteristikası. Tərkib, mol% PbSe: 1- CuInSe<sub>2</sub>; 2-x=0.01; 3-x=0.015

Ölçü xətası tərtibində  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe})_x$  xəlitələrinin volt-ampere xarakteristikası 10-12 V gərginliyə kimi qeyri-xətti dəyişir, sonra isə cərəyan artımı gərginlikdən xətti dəyişir. Bərk məhlul sahəsində (2 və 3 sayılı nümunələrdə) volt-ampere xarakteristikasında (10-12 V-a qədər) qeyri-xəttilik əmsalı SnSe və PbSe-nin həll olan miqdarı artdıqca azalır.

Təcrübi qurulmuş qrafiklərdən belə nəticə çıxartmaq olur ki, SnSe və PbSe CuInSe<sub>2</sub> ilə bərk məhlul əmələ gətirməsinə baxmayaraq xalkopirit

fazasının elektirik keçiriciliyinə ciddi təsir göstərmirlər və ona görə də onlar  $\alpha$ -CuInSe<sub>2</sub>-nin maye ərintidən bir başa kristallaşdırılması üçün həlledici flyüs rolunu oynaya bilərlər.

### ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. DTA, RFA, mikroquruluş analizi və mikrobərkliyin ölçülməsi üsulları ilə CuInSe<sub>2</sub>-Me-Se (Me-Ge,Sn,Pb) kvaziüçlü sistemlərdə fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri müəyyən edilmiş, 16 kəsiyin T-x diaqramı, üç kvaziüçlü sistemin likvidus səthlərinin proeksiyası diaqramları qurulmuşdur.
2. CuInSe<sub>2</sub>-Me-Se (Me-Ge,Sn, Pb) kvaziüçlü sisteminin likvidus səthi binar sistemlərdə mövcud olan komponentin ( $\sim \alpha$ -CuInSe<sub>2</sub>,  $\beta$ -CuInSe<sub>2</sub>, Me, MeSe, MeSe<sub>2</sub>, CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>, CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub> və Se) ilkin kristallaşma sahəsindən ibarətdir. (Bütün hallara selenin ilkin kristallaşma sahəsi cırılaraq). Sistemdə ilkin kristallaşma sahələri bir-biri əmələ gətirdiyi monovariant tarazlıq əyrisi və nonvariant tarazlıq nöqtəsi təyin edilmişdir. Mono- və nonvariant proseslərin koordinatları təyin edilmişdir.
3. Tədqiq edilən sistemlərdə CuInSe<sub>2</sub> əsasında otaq temperaturunda maksimum 2 mol% SnSe(PbSe) həll olma sahəsi aşkar edilmişdir. CuInSe<sub>2</sub>-GeSe sistemində həll olma yoxdur.
4. CuInSe<sub>2</sub> - Sn(Pb) - Se sistemlərində rəşional tərkibi CuSn(Pb)InSe<sub>2</sub> uyğun gələn dördlü birləşmələr aşkar edilmişdir: CuSnInSe<sub>2</sub> birləşməsi peritektik reaksiya ilə əmələ gəlir və müəyyən temperatur intervalında mövcuddur.
5. (CuInSe<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(MeSe)<sub>x</sub> bərk məhlulunun xüsusi elektrik keçiriciyinin temperatur asılılığına əsasən müəyyən edilmişdir ki, germanium yarımqrupu elementlərinin xalkogenidləri ilə aşqarlanmış bərk məhlulların xüsusi elektirik keçiriciliyi və qadağan olunmuş zolaqlarının eni praktiki olaraq dəyişmir.
6. Bərk məhlul sahələrindən nümunələrin volt-ampər xarakteristikası qeyri-xəttidir.
7. CuInSe<sub>2</sub>-Me-Se (Me-Ge,Sn,Pb) sistemlərdə  $\alpha$ - CuInSe<sub>2</sub>-nin kristallarını bir başa maye fazadan yetişdirmək üçün selen, germanium yarımqrupu elementləri və onların selenidləri köməkçi maddə kimi istifadə edilə bilər.

## **Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı nəşrlərdə əks olunmuşdur**

1. Аббасова Р.Ф., Мусаева Ш.З., Аллазова Н.М., Кулиева У.А., Бабанлы М.Б. Фазовые диаграммы систем  $\text{CuInSe}_2\text{-SnSe}$  и  $\text{CuInSe}_2\text{-SnSe}_2$  //VIII Республиканская научная конференция «Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение». Сборник статей. Баку: 2002, с.22-27
2. Аллазова Н.М. Фазовая диаграмма системы  $\text{CuInSe}_2\text{-PbSe}$ . // Вестник Бакинского Университета, сер.ест.наук, 2006, №2, с.23-27
3. Allazov N.M.  $\text{CuInSe}_2\text{-Sn-Se}$  sistemində  $\alpha\text{-CuInSe}_2 \leftrightarrow \beta\text{-CuInSe}_2$  polimorf keçidinin sərhəddinin təyini. /Bakı Dövlət Universiteti "Gənc kimyaçı" II Respublika elmi konfransının materialları (17-18 may 2006-cı il) Bakı-2006, səh 118-119
4. Mirzəyeva R.C., Allazova N.M., Allazov M.R. $\text{CuInSe}_2$  birləşməsinin Mn, Fe, Co, Ni, Pb monoselenidləri ilə qarşılıqlı təsiri.”Kimyəvi birləşmələrin sintezi və çevrilmələri” Gənc tədqiqatçı. III Respub.elmi konf.mat, Bakı 2007.17-28 may, s.128-129.
5. Allazova N.M., Allazov N.M., Allahverdiyev C.Ə., İlyashı T.M. Ge və Si xalkogenidlərinin  $\text{CuInSe}_2$ -nin fiziki-kimyəvi xassələrinə təsiri. “Kimyəvi birləşmələrin sintezi və çevrilmələri” / Gənc tədqiqatçı.III Respub.elmi konf.mat. Bakı, 2007, 17-28 may, s.130-131
6. Allazova N.M., İlyashı T.M. Allazov N.M.  $\text{CuInSe}_2\text{-GeSe}$  sisteminin tədqiqi//AzTU.Elmi əsərlər.Fundamental elmlər. 2007, №3, cild VI(23), s. 45-47
7. Allazova N.M., İlyashı T.M.  $\text{CuInSe}_2\text{ – Pb}$  sisteminin faza tarazlığı. // Bakı Dövlət Universitetinin xəbərləri , təbiət elmləri seriyası, 2008, №4, c.37-41
8. Allazova N.M., İlyashı T.M.,Abbasova R.F.  $\text{CuInPbSe}_2\text{ - PbSe}$  sisteminin tədqiqi// Bakı Dövlət Universitetinin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş beynəlxalq elmi konfransın materialları. Bakı- 2009, s.340-341
9. Аллазова Н.М., Аббасова Р.Ф., Ильяслы Т.М. Характер кристаллизации фаз в системах  $\text{CuInSe}_2\text{ –SiSe}$  и  $\text{CuInSe}_2\text{ – GeSe}$  / Тез. докл. IX Междунар. Курнаковская совещ. по физ.-хим. анализу. 5-9 июля, 2010, Пермь, с.126
10. Аллазова Н.М., Аббасова Р.Ф., Ильяслы Т.М. Влияние селенидов Si, Ge и Pb на кристаллизацию халькопиритной фазы  $\text{CuInSe}_2$ // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград, 25-30 сентября 2011г, т.3., с.19

11. Аллазова Н.М., Аббасова Р.Ф., Ильяслы Т.М. Область первичной кристаллизации в системе  $\text{CuInSe}_2 - \text{Sn-Se}$ . // Ж.Неорганической химии, 2011, Т.56, №10, с.1714-1719
12. Allazova N.M., Həsənli Ş.M. İlyaslı T.  $\text{M.CuInSe}_2)_{1-x}(\text{PbSe})_x$  ( $x \leq 0.02$ ) bərk məhlullarının elektrik keçiriciliyi və volt amper xarakteristikası/Ümummilli lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 89-ci ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların “Kimyanın aktual problemləri” VI Respublika Elmi Konfransının materialları, Bakı, 15-16 may 2012, s.147-148
13. Аллазов Н.М., Аббасова Р.Ф., Ильяслы Т.М. Тройная системы  $\text{CuInSe}_2\text{-Pb-Se}$ // VI Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» FAQRAN 2012, Воронеж, 15-19 октября 2012, с.286-287
14. Аллазова Н.М., Ильяслы Т.М. Область первичной кристаллизации халькопиритной фазы в системе  $\text{CuInSe}_2\text{-Pb-Se}$ .//Azərbaycan.kimya jurnalı, 2015, № 1, s.60-66
15. Həsənli Ş.M., Allazova N.M., İlyaslı T.M., Mirzəyeva R.C., Qurbanova T.R.  $\text{CuInSe}_2$ -nin elektrofiziki xassələrinin cərəyan tezliyindən asılılığı/VI International scientific conference of young researchers proceedings. Qafqaz University 2016, 29-30 April, Baku, Azerbaijan, s.209-210
16. Allazova N.M., İlyaslı T.M., Qurbanova T.R.  $\text{CuInSe}_2$  birləşməsinin faza keçidinə germanium selenidlərinin təsiri//Bakı Universiteti xəbərləri №4, 2016, s.11-15
17. Allazova N.M., Mustafayeva K.Z., İlyaslı T.M.  $\text{CuInGeSe}_4\text{-GeSe}$  sistemində qarşılıqlı təsirin tədqiqi//Bakı Dövlət Universiteti, Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» XI Respublika Elmi Konfransının materialları. Bakı-2017, s.171-172
18. İlyaslı T.M., Həsənli Ş.M., Allazova N.M., Hüseynova A.Q. Germanium və qurğuşun monoselenidləri ilə aşqarlarının  $\text{CuInSe}_2$ -nin xalkopirit fazasının elektrofiziki xassələrinə təzliyin təsiri /“Metallurgiya və materialşünaslığın problemləri” mövzusunda 2-ci Beynəlxalq Elmi-texniki konfransı (Bakı, 2017), səh108-109

19. Allazova N.M, Ilyaslı T.M., Qurbanova T.R., Hüseynova A.Q., Həsənlı Ş.M.  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe})_x$  Bərk məhlullarının elektrik keçiriciliyi// Akademik M.Nağıyevin 110 illiyinə həsr olunmuş “ Nağıyev Qıraətləri” elmi konfransının materialları, Bakı -2018, səh 256
20. Allazova N.M.,İlyaslı T.M., Abbasova R.F.,Allazov M.R. Effect of lead selenide on the  $\text{CuInSe}_2$  phase change// Bakı Dövlət Universiteti, Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 94-cü ildönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların «Kimyanın aktual problemləri» XII Respublika Elmi Konfransının materialları. Bakı- 2018, 03-04 may, s.17
21. Allazova N.M., Ilyaslı T.M., Aliyev I.I., Allazov M.R.  $\text{CuInSe}_2\cdot 4\text{Se}\cdot \text{CuInSe}_2\cdot 4\text{Pb}$  sistemində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri//BDU-nun Xəbərləri, №4.2018,səh 5-9, ISSN 1609-0586 [www.bsu.edu.az](http://www.bsu.edu.az)
22. Allazova N.M. Phase equilibrium of  $\text{CuInSe}_2$  with Silicon, Germany, Tin and Lead monoselenides//Chemistry Research Journal, 2019, 4(6), p:22-26,[www.chemrj.org](http://www.chemrj.org)
23. Allazova N.M., Abbasova R.F., Ilyasli T.M., Aliyev I.I., Allazov M.R. Phase equilibria in the  $\text{CuInSe}_2\text{-Ge-Se}$  quasiternary system// Chemical Problems, 2020, 2(18), p.244-249, ISSN 2221-8688 <http://chemprob.org>
24. Аллазова Н.М., Электропроводимость халькопритной фазы  $\text{CuInSe}_2$ , кристаллизованных непосредственно из жидкого расплава //BDU-nun Xəbərləri, №2.2021,səh 5-9, ISSN 1609-0586 [www.bsu.edu.az](http://www.bsu.edu.az)



Dissertasiyanın müdafiəsi «14» oktyabr 2021-ci il tarixində saat 13<sup>00</sup> –da AMEA-nın M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu nəzdində fəaliyyət göstərən ED-1.15 Dissertasiya Şurasının bazasında 2303.01 – “Qeyri-üzvi kimya” ixtisası üzrə yaradılan ED 1.15 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: Az 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid pr., 113

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

Dissertasiya və avtoreferatın elektron versiyaları AMEA-nın M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat «13» sentyabr 2021-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 11.09.21

Kağızın formatı: 64x84<sup>1/16</sup>

Həcm: 36515

Tiraj: 70 nüsxə