

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖА-
НА**

ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ им. М.Ф.НАГИЕВА

На правах рукописи

МИРЗОЕВА РАХИЛЯ ДЖУМШУД ГЫЗЫ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМАХ Cu-In-Me-Se
(Me-Mn, Fe, Co, Ni) И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПО-
ЛУЧЕННЫХ НОВЫХ ФАЗ**

2303.01 – Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии**

Баку – 2013

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
M.F.NAĞİYEV adına KİMYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

MİRZƏYEVA RAHİLƏ CÜMŞÜD QIZI

**CU-IN-ME-SE (ME-MN, FE, CO, NI)
SİSTEMLƏRİNDƏ QARŞILIQLI TƏSİR VƏ
ALINMIŞ YENİ
FAZALARIN XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI**

2303.01 - Qeyri-üzvi kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2013

Dissertasiya işi Bakı Dövlət Universitetinin Ümumi və qeyri-üzvi kimya kafedrasında "Qeyri-üzvi materialşünaslıq" elmi-tədqiqat laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbərlər:

Kimya elmləri doktoru, professor

M.B.Babanlı

Kimya elmləri namizədi, dosent

M.R.Allazov

Rəsmi opponətlər:

Kimya elmləri doktoru, professor

M.M.Ağahüseynova Kimya elmləri doktoru, professor

A.N.Məmmədov

Aparıcı təşkilat: Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
(Ümumi kimya və kimyanın tədrisi metodikası kafedrası)

Dissertasiyanın müdafiəsi "___" _____ 2013-cü il tarixdə saat ___ AMEA akad. M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunda fəaliyyət göstərən D 01.021 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid prospekti, 29.

Dissertasiya ilə AMEA akad. M.F. Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat "___" _____ 2013-ci il tarixdə göndərilmişdir.

Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, kimya elmləri namizədi, b.e.i.
S.Ə.Əliyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Misin xalkopirit quruluşlu üçlü xalkogenidləri, xüsusən, CuInSe_2 birləşməsi yüksək fotohəssaslığı ilə bir çox tədqiqatçıların diqqətini cəlb edir. Hər il CuInSe_2 -nin və onun əsasında bərk məhlulların legirlənmiş kristallarının öyrənilməsi ilə əlaqədar yüzlərlə elmi məqalələr dərc olunur. Misin üçlü xalkogenidlərinə bir çox Beynəlxalq konfranslar və simpoziumlar həsr edilmişdir. Onun bərk məhlulları əsasında hazırlanmış fotoelementin yer şəraitində f.i.ə. 19%-ə çatdırılmışdır.

$\alpha\text{-CuInSe}_2$ birləşməsinin qadağan olunmuş zonasının eni $\Delta E = 0,97$ eV- dur. Məlumdur ki, Yer səthində günəş spektrinin maksimal udulması qadağan zonasının eni $\sim 1,1$ eV olan maddələrin səthində baş verir. CuInSe_2 –də ΔE -ni bu qiymətə çatdırmaq yollarından biri onun qadağan olunmuş zonasının eni daha böyük olan birləşmələrlə legirlənməsi və ya bərk məhlullarının sintez edilməsidir. Son illərdə $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) bərk məhlulları yerüstü energetikada bu istiqamətdə əsas material kimi geniş istifadə edilir. Ümumiyyətlə, CuInSe_2 əsasında yüksək effektivə malik günəş elementləri yaradılması bu günün aktual məsələlərindəndir. Azərbaycanda da bu istiqamətdə müəyyən işlər görülməkdədir. Ölkəmizin təbii iqlim şəraiti günəş elementlərindən istifadə etməklə istilik və elektrik enerjisinin istehsalını artırmağa geniş imkanlar açır və dövlət səviyyəsində günəş enerjisinin istilik və elektrik enerjisinə çevrilməsi ilə əlaqədar bir sıra layihələr həyata keçirilir.

Bəzi 3d elementlərinin CuInSe_2 -nin fiziki-kimyəvi xassələrinə, xüsusən, onun elektrik və maqnit xassələrinə təsirinin tədqiqi materialşünaslıq baxımından böyük əhəmiyyətə malikdir. CuInSe_2 birləşməsinə xromun təsiri ilə alınan yeni fazalar yüksəktemperaturlu maqnit materialları kimi fərqlənir. 3d-elementlərinin CuInSe_2 -nin xalkopirit modifikasiyası ilə əmələ gətirdiyi yeni fazalar da bu baxımdan maraq kəsb edir. Manqan və dəmir fəsiləsi elementlərinin CuInSe_2 ilə qarşılıqlı təsirinin 3d təbəqəsinin elektronlarla doyma dərəcəsindən asılı olaraq fərqli olması alınan fazaların xassələrinin $\text{Mn} \rightarrow \text{Ni}$ istiqamətində keyfiyyət və kəmiyyətə dəyişməsinə səbəb olur. Ehtimal edilir ki, manqanın iştirakı ilə alınan bərk məhlulların fotohəssaslığı daha yüksək ola bilər.

Dəmir fəsiləsi elementlərinin yüksək elektrik keçiriciliyinə malik olması $\alpha\text{-CuInSe}_2$ əsasında aşkar edilmiş bərk məhlullarda da xüsusi müqavimətin azalmasına səbəb ola bilər. Ona görə də manqan və dəmir ailəsi elementlərinin CuInSe_2 -yə təsirinin tədqiqi aktual hesab edilə bilər.

İşin məqsədi. İşin məqsədi Cu-In-Me-Se (Me-Mn, Fe, Co, Ni)

sistemlərinin $\text{CuInSe}_2\text{-MeSe-In}_2\text{Se}_3$ kvaziüçlü müstəviləri üzrə faza tarazlıqlarını tədqiq etməklə CuInSe_2 əsasında yeni qeyri-stexiometrik fazaların aşkar edilməsi, onların alınmasının elmi əsaslarının işlənməsi, bəzi fiziki-kimyəvi və fiziki xassələrinin öyrənilməsi olmuşdur.

Bu məqsədə çatmaq üçün qarşıya aşağıdakı məsələlər qoyulmuş və həll edilmişdir:

- $\text{CuInSe}_2\text{-MeSe-In}_2\text{Se}_3$ (Me-Mn, Fe, Co, Ni) kvaziüçlü sistemlərində faza tarazlıqlarının tədqiqi, onların faza diaqramlarının $\text{CuInSe}_2\text{-MeSe}$ kənar kvazibinar sistemlərinin, bir sıra daxili politermik kəsiklərinin və otaq temperaturunda izotermik kəsiklərinin qurulması;

- Tədqiq edilən sistemlərdə aşkar edilən α - CuInSe_2 əsasında bərk məhlulların homogenlik sahələrinin təyin edilməsi, onların fərdi şəkildə alınması;

- Cu^+ ion keçiriciliyinə malik bərk elektrolitli EHQ üsulu ilə misin selenoindatlarının termodinamiki xassələrinin öyrənilməsi;

- α - CuInSe_2 əsasında bərk məhlulların elektrofiziki xassələrinin (xüsusi elektrik keçiriciliyinin, termo-e.h.q.əmsalının və istilik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığının) ölçülməsi.

Elmi yeniliklər. Dissertasiya işində aşağıdakı mühüm yeni elmi nəticələr alınmışdır:

- $\text{CuInSe}_2\text{-MeSe}$ (Me-Mn, Fe, Co, Ni) kvazibinar sistemlərinin T-x diaqramları qurulmuş, bu sistemlərdə CuInSe_2 birləşməsi əsasında, o cümlədən, onun aşağıtemperaturlu xalkopirit modifikasiyası əsasında geniş bərk məhlul sahələri aşkar edilmişdir;

- $\text{CuInSe}_2\text{-MeSe-In}_2\text{Se}_3$ (Me-Mn, Fe, Co,) kvaziüçlü sistemlərinin faza diaqramlarının bir sıra politermik və otaq temperaturunda izotermik kəsikləri, həmçinin likvidus səthlərinin proeksiyaları qurulmuş, fazaların ilkin kristallaşma və homogenlik sahələri, mono-və nonvariant tarazlıqların tipləri və koordinatları təyin edilmişdir.

- Tədqiq edilən kvaziüçlü sistemlərdə CuInSe_2 əsasında bərk məhlulların polimorf keçidlərinin xarakteri və temperaturları müəyyən edilmişdir.

- $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ bərk elektrolitli EHQ üsulu ilə Cu-In-Se sistemi $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ qatılıq sahəsində tədqiq edilmiş, CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 və CuIn_5Se_8 birləşmələrinin standart əmələgəlmə termodinamiki funksiyaları və standart entropiyaları təyin edilmişdir.

- α - CuInSe_2 əsasında bərk məhlulların bəzi elektrofiziki xassələri ölçülmüş, xüsusi elektrik keçiriciliyinin, termo- e.h.q.əmsalının və istilik keçiriciliyinin temperatur asılılığı və termiki qadağan olunmuş zonanın eni təyin edilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. Dissertasiya işində fətohəssas α -CuInSe₂ birləşməsi əsasında alınmış bərk məhlulların da fətoelektrik xassələrinə malik olması gözlənilir. Müvafiq fiziki ölçmələrdən sonra tətbiqi baxımdan daha optimal xassələrə malik bərk məhlul tərkibləri aşkar edilə bilər. Tərkibində keçid elementləri olan həmin bərk məhlullar maqnit materialları kimi də maraq kəsb edir. Aparılan fiziki ölçmələr bəzi nümunələrin termoelektrik xassələrinə malik olmasını göstərmişdir. Hazırda bu fazalar AMEA-nın Fizika İnstitutunun bir qrup əməkdaşı tərəfindən sistematik tədqiq edilir.

Qurulmuş faza diaqramları CuInSe₂-MeSe-In₂Se₃ (Me-Mn, Fe, Co, Ni) sistemlərində aşkar edilən yeni qeyri-stexiometrik fazaların alınmasının fiziki-kimyəvi əsasını təşkil edir və bu məqsədlə istifadə edilə bilər. Faza diaqramları və aralıq fazaların fundamental termodinamiki funksiyaları qiymətli elmi məlumatlar olub müvafiq informasiya banklarına və sorğu kitablarına daxil edilə bilər.

Dissertasiya işində alınan bəzi nəticələr respublika ali məktəblərində “Fiziki-kimyəvi analiz”, “Qeyri-üzvi materialşünaslıq” və s. xüsusi ixtisas fənlərinin tədrisində istifadə edilə bilər.

İşin aprobasiyası. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı elmi konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: “Fiziki-kimyəvi analiz və qeyri-üzvi materialşünaslıq” IX Respublika elmi konfransı (Bakı, 2004); VIII Ulusal Kimya konqresi (Qars, 2004); “Yüksək təmiz maddələr və materiallar” XIII Beynəlxalq elmi konfransı (Nijniy Novqorod, 2007); “Kondensləşmiş mühitlərdə və fazalar sərhədində baş verən fiziki-kimyəvi proseslər” IV və VI Ümumrusiya elmi konfransları (Voronej, 2008, 2012); “Energetikanın texniki və fiziki problemləri” V Beynəlxalq konfransı (Bilbao, 2009); “Funksional materialların quruluş və tərkibinin tədqiqat metodları” I Ümumrusiya elmi konfransı (Novosibirsk, 2009); “Bioloji nəzəriyyələrin aktual problemləri” II Beynəlxalq Konfrans (Gəncə, 2011); “Ümumi və tətbiqi kimya” üzrə XIX Mendeleyev qurultayı (Volqoqrad, 2011); Ümummilli Lider H.Ə.Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş I Beynəlxalq kimya və kimya mühəndisliyi konfransı (Bakı, 2013), gənc alimlərin, aspirantların “Kimya və nanomateriallar” üzrə VII Ümumrusiya Mendeleyev qurultayı (Sankt-Peterburq, 2013).

Nəşr olunmuş əsərlər. Dissertasiya mövzusu üzrə 24 elmi əsər, o cümlədən, 14 məqalə və 10 tezis çap olunmuşdur.

Dissertasiyanın quruluşu. Dissertasiya giriş, 5 fəsil, 33 cədvəl, 48 şəkil, nəticələr, 228 adda istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısından ibarət olub 168 səhifə həcmə malikdir.

İşin əsas məzmunu

Dissertasiya işinin giriş hissəsində mövzunun aktuallığı, məqsədi, elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti əsaslandırılmışdır.

Birinci fəsildə Cu(In)-Se və Me-Se (Me-Mn, Fe,Co,Ni) sistemlərində faza tarazlıqları və birləşmələrin fiziki-kimyəvi və termodinamiki xassələrinin öyrənilməsinə həsr olunmuş işlərin icmal verilmişdir. Cu₂Se – In₂Se₃ sisteminin ədəbiyyatda müxtəlif tədqiqatçılar tərəfindən verilən hal diaqramları müqayisəli şəkildə analiz edilmiş, tədqiqat obyektlərinin seçilməsi əsaslandırılmışdır.

İkinci fəsil dissertasiya işində istifadə olunan sintez və fiziki –kimyəvi tədqiqat metodlarının qısa şərhinə həsr edilmişdir. İşdə nümunələr hazırlanarkən yüksək təmizlik dərəcəsinə malik olan elementlərdən: elektrolitik manqandan, reduksiya edilmiş təmiz dəmirdən, M0 markalı elektrolitik misdən, ИН-000 markalı indiumdan, kobalt-karbonilin (Co₂(CO)₈) termiki parçalanmasından alınan elementar kobaltdan, H1 markalı elektrolitik nikeldən, ОЧ-17-3 markalı seləndən istifadə edilmişdir.

Tədqiqatlar DTA (HTP-72 pirometri; H-307/1 markalı ikikoordinatlı potensiometr), RFA (ДРОН-2; “BrukerD 8 ADVANCE” difraktometrləri), mikroquruluş analizi (ИИМТ-3 cihazı), mikrobərkliyin (ИИМТ-3 cihazı), və (-) Cu (bərk) | Cu₄RbCl₃J₂(bərk) | (Cu xəlitədə) (bərk)(+) (1) tipli qatılıq elementinin elektrik hərəkət qüvvəsinin 300-430 K temperatur intervalında ölçülməsi ilə aparılmışdır.

EHQ ölçmələrinin nəticələri ən kiçik kvadratlar üsulu ilə işlənmiş və

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

tənliyi şəklində verilmişdir. Burada n- E və T -nin qiymətləri cütlərinin sayı; $\bar{T}$ -orta temperatur, t-Stüdent kriteriyası; S-standart kənaraçıxmadır.

Üçüncü fəsildə CuInSe₂-MeSe-In₂Se₃ (Me-Mn,Fe,Co,Ni) kvaziüçlü sistemlərində baş verən fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri müəyyən edilmiş və əmələ gələn fazaların bəzi fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, bu sistemlərin CuInSe₂-MeSe yan tərəfləri evtektik tipli T-x diaqramlarına malikdir. Onlarda CuInSe₂ birləşməsinin hər iki modifikasiyası əsasında geniş bərk məhlul sahələri əmələ gəlir (şək.1).

Cədvəl1-də CuInSe₂-MeSe sistemlərində evtektikaların koordinatları, CuInSe₂ əsasında doymuş α və β-bərk məhlulların tərkibləri verilmişdir.

Birinci iki sistemdə $\alpha \leftrightarrow \beta$ keçidi müvafiq olaraq 652°C, 24 mol% MnSe və 665°C, 20 mol% FeSe koordinatlarında minimumla baş verir. O biri sistemlərdən fərqli olaraq CuInSe₂–NiSe sistemində 950°C temperaturda monotektik tarazlıq yaranır və 35-80 mol% NiSe qatılıq intervalında maye fazada təbəqələşmə baş verir.

Cədvəl 1.

CuInSe₂ –MeSe (Me -Mn,Fe,Co,Ni) sistemlərində bərk məhlulların homogenlik sahələri və evtektikanın koordinatları

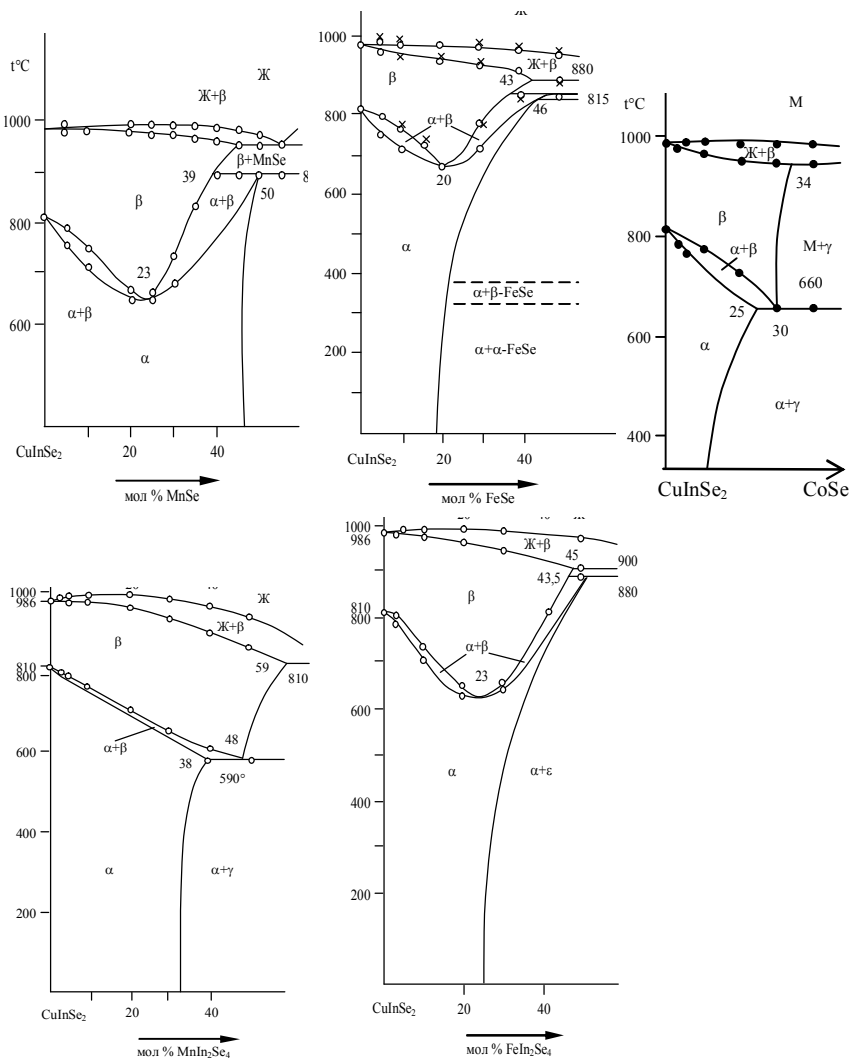
Sistem	Evtektika		Bərk məhlullar			
	t, °C	Tərkib mol% MeSe	β - faza		α - faza	
			mol%MeSe	t, °C	mol% MeSe	t, °C
CuInSe ₂ –MnSe	950	55	45	952	46	600
CuInSe ₂ –FeSe	880	77	43	880	28	600
CuInSe ₂ –CoSe	950	68	34	950	22	600
CuInSe ₂ –NiSe	835	85	5	790	<1	600

Bərk məhlullarda tetraqonal qəfəs parametrləri monoselenidlərin həll olması ilə çox az dəyişir. Məs., (CuInSe₂)_{0,54}(MnSe)_{0,46} bərk məhlulu üçün $a = 0,5803$; $c = 1,1642$ nm, (CuInSe₂)_{0,80}(FeSe)_{0,20} bərk məhlulu üçün $a = 0,5772$; $c = 1,1615$ nm, (CuInSe₂)_{0,9}(CoSe)_{0,1} bərk məhlulu üçün isə $a = 0,5761$; $c = 1,1602$ nm-dir.

CuInSe₂-MeSe-In₂Se₃ (Me-Mn,Fe) kvaziüçlü sistemlərinin daxili politermik kəsikləri olan CuInSe₂-MnIn₂Se₄ və CuInSe₂-FeIn₂Se₄ kvazibinar sistemlərində də ilkin komponentlər əsasında geniş bərk məhlul sahələri aşkar edilmişdir(şək.1). Birincidə $\alpha \leftrightarrow \beta$ faza keçidi evtektoid olaraq baş verir. $\beta \leftrightarrow \alpha + \gamma$ evtektoid parçalanması 590°C-də baş verir. Bu temperaturda α -bərk məhlul sahəsi 38 mol% MnIn₂Se₄, 300°C –də isə 32 mol % MnIn₂Se₄ təşkil edir. Sonuncunun tetraqonal qəfəs parametrləri $a=0,581$; $c=1,157$ nm-dir, mikrobərkliyi isə 2200 MPa-dan (təmiz α -CuInSe₂) 2800 MPa-a qədər artır.

Geniş həllolma sahəsi, həmçinin, CuInSe₂ - FeIn₂Se₄ kvazibinar sistemində də aşkar edilmişdir. α -CuInSe₂ əsasında həllolma otaq temperaturunda 25 mol% FeIn₂Se₄ təşkil edir. $\alpha \leftrightarrow \beta$ polimorf keçidi minimumla 615°C-də və 23 mol% FeIn₂Se₄ tərkibində baş verir.

α -bərk məhlul sahələrində CuInSe₂ xalkopirit fazasının parametrləri a oxu istiqamətində bir qədər azalır ($a=0,577$; $c=1,162$ nm), bu isə mikrobərkliyin 2200-dən 2900MPa-a qədər artmasına səbəb olur. Bu tendensiya bütün tədqiq olunan sistemlərdə müşahidə edilir.



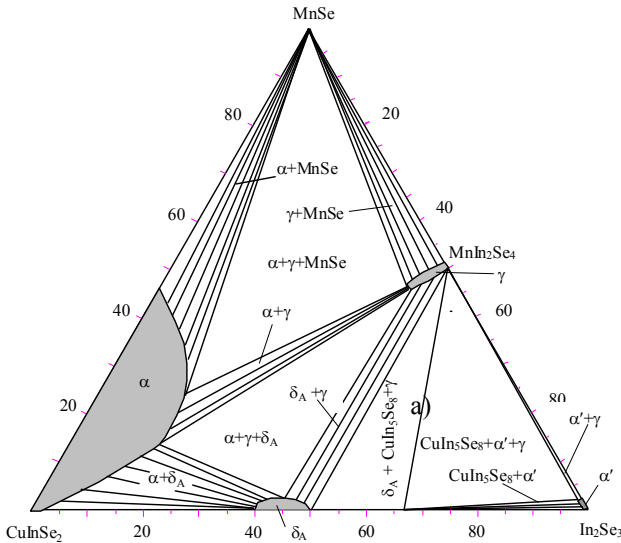
Şəkil. 1. CuInSe_2 - MnSe a), CuInSe_2 - FeSe b), CuInSe_2 - CoSe c), CuInSe_2 - MnIn_2Se_4 d), CuInSe_2 - FeIn_2Se_4 e) sistemlərinin faza diaqramlarının fraqmentləri.

CuInSe_2 - MeSe - In_2Se_3 (Me -Mn, Fe) sistemlərində monovariant tarazlıq ayrılırlarının və nonvariant nöqtələrin koordinatlarını müəyyənləşdirmək, sublikvidus hissəsində heterogen sahələri təyin etmək üçün onlar $[0,5\text{CuInSe}_2 \cdot 0,5\text{In}_2\text{Se}_3]$ - MeIn_2Se_4 , $[0,5\text{CuInSe}_2 \cdot 0,5\text{MeSe}]$ - MeIn_2Se_4 və

$[0,5\text{CuInSe}_2 \cdot 0,5\text{In}_2\text{Se}_3]$ - $[0,5\text{CuInSe}_2 \cdot 0,5\text{MeSe}]$ politermik kəsikləri üzrə tədqiq edilmişdir. CuInSe_2 - CoSe - In_2Se_3 sisteminin isə e_1 - In_2Se_3 daxili kəsiyi öyrənilmişdir.

CuInSe_2 - MnSe - In_2Se_3 kvaziüçlü sisteminə nonvariant tarazlıqların tipləri və koordinatları cədvəl 2- də verilir.

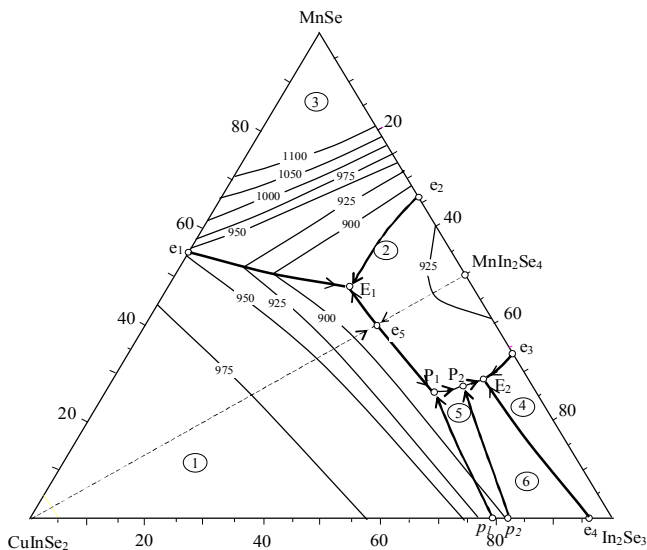
Kvaziüçlü sistemin subsolidus hissəsində faza sahələrini müəyyən-ləşdirmək məqsədi ilə onun faza diaqramının otaq temperaturunda izotermik kəsiyi (şək.2) qurulmuşdur. Bərkfaza tarazlıqları diaqramı bərk halda faza sahələrinin yerləşmə ardıcılığını aydın şəkildə əks etdirir.



Şəkil 2. CuInSe_2 - MnSe - In_2Se_3 sisteminin faza diaqramının otaq temperaturunda izotermik kəsiyi

CuInSe_2 - MnSe - In_2Se_3 sisteminin likvidus səthinin proeksiyası (şək.3) MnSe , CuIn_5Se_8 birləşmələrinin və CuInSe_2 əsasında β fazanın, MnIn_2Se_4 əsasında γ fazanın, In_2Se_3 əsasında α' fazasının, CuIn_3Se_5 əsasında δ fazanın ilkin kristallaşmasını əks etdirən 6 sahədən ibarətdir.

Şəkildən göründüyü kimi ən böyük ilkin kristallaşma sahələri β , γ və MnSe -ə aiddir. Sistem iki tabeli üçlü sistemə: CuInSe_2 - MnSe - MnIn_2Se_4 və CuInSe_2 - MnIn_2Se_4 - In_2Se_3 bölünür. Birinci tabeli sistem evtektik tiplidir. Onda bir nonvariant (E_1) və üç monovariant evtektik tarazlıq aşkar edilmişdir. Bu hissənin subsolidusunun RFA və MQA analiz nəticələri yeni individual birləşmənin əmələ gəlmədiyini göstərir



Şəkil 3. CuInSe_2 - MnSe - In_2Se_3 sisteminin likvidus səthinin proeksiyası. İlk kristallaşma sahələri: 1- CuInSe_2 (β), 2- MnIn_2Se_4 (γ), 3- MnSe , 4- In_2Se_3 (α'), 5- CuIn_3Se_5 (δ), 6- CuIn_5Se_8 .

Cədvəl 2

CuInSe_2 - MnSe - In_2Se_3 sistemində nonvariant tarazlıqlar

Nonvar. nöqtə	Tarazlıq	Tərkib, mol%			Temperatur, °C
		MnSe	In_2Se_3	CuInSe_2	
D	$L_D \leftrightarrow \text{MnIn}_2\text{Se}_4$	50	50	-	920
e ₁	$L \leftrightarrow \beta(\text{CuInSe}_2) + \text{MnSe}$	55	-	45	950
e ₂	$L \leftrightarrow \gamma(\text{MnIn}_2\text{Se}_4) + \text{MnSe}$	34	66	-	890
e ₃	$L \leftrightarrow \alpha'(\text{In}_2\text{Se}_3) + \gamma$	66	34	-	790
e ₄	$L \leftrightarrow \alpha' + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	-	97	3	872
e ₅	$L \leftrightarrow \beta + \gamma$	39	41	20	810
E ₁	$L \leftrightarrow \beta + \gamma + \text{MnSe}$	48	30	22	775
E ₂	$L \leftrightarrow \alpha' + \gamma + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	28	65	7	780
p ₁	$L + \beta \leftrightarrow \delta(\text{CuIn}_3\text{Se}_5)$	-	79,4	20,6	910
p ₂	$L + \delta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	-	82	18	900
P ₁	$L + \beta \leftrightarrow \gamma + \delta$	25	57	18	795
P ₂	$L + \delta \leftrightarrow \gamma + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	26	62	12	785

Qeyd: β - və α' - müvafiq olaraq CuInSe_2 və In_2Se_3 birləşmələrinin yüksəktemperaturlu modifikasiyaları əsasında; γ - MnIn_2Se_4 əsasında; δ - CuIn_3Se_5 əsasında bərk məhlullardır.

$\text{CuInSe}_2\text{-MnIn}_2\text{Se}_4\text{-In}_2\text{Se}_3$ alt sistemi isə komponentlərin daha mürəkkəb qarşılıqlı təsiri ilə səciyyələnir və burada bir sıra non- (P_1, P_2, E_2) və monovariant ($p_1P_1, e_5P_1, P_1P_2, p_2P_2, e_4E_2, P_2E_2, e_3E_2$), peritektik və evtektik tarazlıq prosesləri aşkar edilmişdir.

Cədvəl 3

$\text{CuInSe}_2\text{-FeSe-In}_2\text{Se}_3$ sistemində nonvariant reaksiyalar

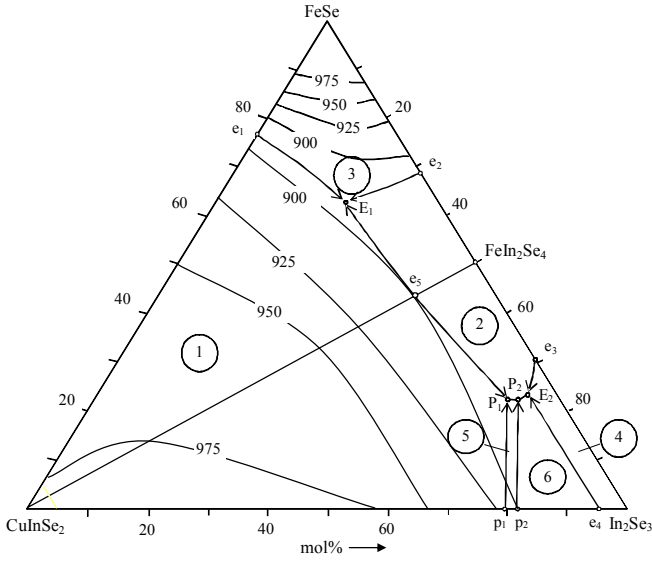
Nonvariant nöqtə	Tarazlıq	Tərkib, mol%			Temperatur, °C
		CuInSe_2	FeSe	In_2Se_3	
D	$L_D \leftrightarrow \text{FeIn}_2\text{Se}_4$	-	50	50	950
e_1	$L \leftrightarrow \beta(\text{CuInSe}_2) + \delta'(\text{FeSe})$	23	77	-	880
e_2	$L \leftrightarrow \gamma(\text{FeIn}_2\text{Se}_4) + \delta'$	-	69	31	830
e_3	$L \leftrightarrow \alpha'(\text{In}_2\text{Se}_3) + \gamma$	-	32	68	800
e_4	$L \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \alpha'$	3	-	97	870
e_5	$L \leftrightarrow \beta + \gamma$	15	43	42	900
E_1	$L \leftrightarrow \beta + \gamma + \delta'$	15	63	22	770
E_2	$L \leftrightarrow \alpha' + \gamma + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	5	24	71	775
p_1	$L + \beta \leftrightarrow \delta(\text{CuIn}_3\text{Se}_5)$	20,6	-	79,4	910
p_2	$L + \delta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	18	-	82	900
P_1	$L + \beta \leftrightarrow \gamma + \delta$	11	20	69	800
P_2	$L + \delta \leftrightarrow \gamma + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	7	22	71	780

$\text{CuInSe}_2\text{-FeSe-In}_2\text{Se}_3$ sistemində baş verən fiziki-kimyəvi çevrilmələr $\text{CuInSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3$, $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-FeSe}$, $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe}$ və $\text{CuInSe}_2\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$ kvazibinar kəsiklərinin və $[0,5\text{CuInSe}_2\cdot 0,5\text{In}_2\text{Se}_3]\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$, $[0,5\text{CuInSe}_2\cdot 0,5\text{FeSe}]\text{-FeIn}_2\text{Se}_4$ və $[0,5\text{CuInSe}_2\cdot 0,5\text{In}_2\text{Se}_3]\text{-}[0,5\text{CuInSe}_2\cdot 0,5\text{FeSe}]$ qeyri-kvazibinar kəsiklərinin köməyi ilə araşdırılmışdır. Bu kəsiklərin ilk ikisi haqqında məlumatlar ədəbiyyat materiallarından götürülmüş və bəzi tərkiblərdə alınmış fərqli nəticələr dəqiqləşdirildikdən sonra istifadə edilmişdir. $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe-In}_2\text{Se}_3$ sistemində aşkar edilən bütün nonvariant tarazlıqların tipləri və koordinatları cədv.3-də verilir.

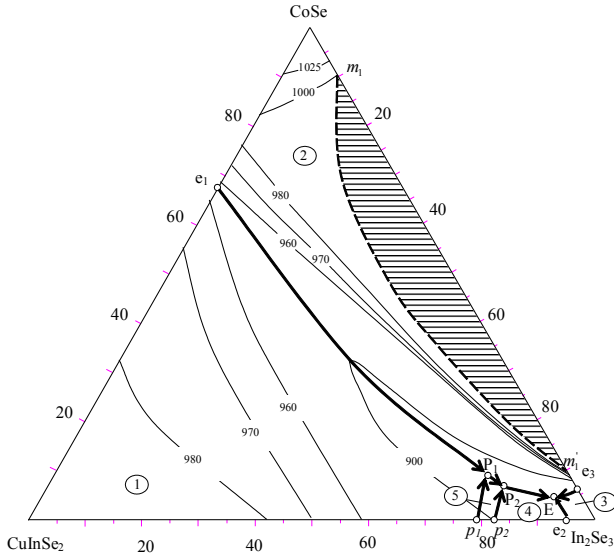
$\text{CuInSe}_2\text{-FeSe-In}_2\text{Se}_3$ sisteminin likvidus səthinin proeksiyası (şək.4) FeSe, CuIn_5Se_8 birləşmələrinin və CuInSe_2 , FeIn_2Se_4 , In_2Se_3 , CuIn_3Se_5 əsasında müvafiq olaraq β , γ , α' δ fazalarının ilkin kristallaşmasını əks etdirən 6 sahədən ibarətdir. Şəkildən göründüyü kimi bu sistemdə də ən geniş ilkin kristallaşma sahəsi CuInSe_2 birləşməsi əsasında bərk məhlullara məxsusdur.

$\text{CuInSe}_2\text{-CoSe-In}_2\text{Se}_3$ kvaziüçlü sistemi $\text{CuInSe}_2\text{-CoSe}$, $\text{CuInSe}_2\text{-CoSe-In}_2\text{Se}_3$ və $e_1\text{-In}_2\text{Se}_3$ kəsikləri üzrə tədqiq edilmişdir. Bu kəsiklər monotektik və evtektik tarazlıqlarla xarakterizə olunurlar.

$\text{CuInSe}_2\text{-CoSe}$ sistemində $\alpha\text{-CuInSe}_2$ əsasında həllolma otaq temperaturunda ~ 10 mol% CoSe təşkil edir.



Şəkil 4. $\text{CuInSe}_2\text{-FeSe-In}_2\text{Se}_3$ sisteminin likvidus səthinin proeksiyası.
İlkin kristallaşma sahələri: 1- CuInSe_2 , 2- FeIn_2Se_4 , 3- FeSe ,
4- In_2Se_3 , 5- CuIn_3Se_5 , 6- CuIn_5Se_8



Şəkil 5. $\text{CuInSe}_2\text{-CoSe-In}_2\text{Se}_3$ sisteminin likvidus səthinin proeksiyası.
İlkin kristallaşma sahələri: 1- CuInSe_2 , 2- CoSe , 3- In_2Se_3 , 4- CuIn_5Se_8 ,
5- CuIn_3Se_5

$\text{CuInSe}_2\text{-CoSe-In}_2\text{Se}_3$ kəsiyi üzrə $\alpha\text{-CuInSe}_2$ əsasında həllolma otaq temperaturunda 7 mol% $\text{CoSe-In}_2\text{Se}_3$ –dür.

$\text{CuInSe}_2\text{-CoSe-In}_2\text{Se}_3$ kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin proeksiyası şəkl.5-də verilir.

Göründüyü kimi, bu sistemdə 5 ilkin kristallaşma sahəsi mövcuddur. Bu sahələrdən üçü başlanğıc komponentlərin, ikisi isə CuIn_3Se_5 və CuIn_5Se_8 birləşmələrinin ilkin kristallaşma sahələrini əks etdirir.

$\text{CuInSe}_2\text{-CoSe-In}_2\text{Se}_3$ kvaziüçlü sistemində baş verən nonvariant reaksiyalar cədv. 4-də verilmişdir.

Cədvəl 4.

$\text{CuInSe}_2\text{-CoSe-In}_2\text{Se}_3$ sistemində nonvariant reaksiyalar

Nonvariant nöqtə	Tarazlıq	Tərkib, mol%			Temperatur, °C
		CuInSe_2	CoSe	In_2Se_3	
e_1	$L \leftrightarrow \beta(\text{CuInSe}_2) + \text{CoSe}$	32	68	-	950
e_2	$L \leftrightarrow \alpha'(\text{In}_2\text{Se}_3) + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	3	-	97	870
e_3	$L \leftrightarrow \alpha'(\text{In}_2\text{Se}_3) + \text{CoSe}$	-	6	94	850
E	$L \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8 + \text{CoSe} + \text{In}_2\text{Se}_3$	5	4	91,0	800
p_1	$L + \beta \leftrightarrow \delta(\text{CuIn}_3\text{Se}_5)$	20,6	-	79,4	910
p_2	$L + \delta \leftrightarrow \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	18	-	82	900
P_1	$L + \beta \leftrightarrow \text{CoSe} + \delta$	8	14,5	77,5	840
P_2	$L + \delta \leftrightarrow \text{CoSe} + \text{CuIn}_5\text{Se}_8$	7	12	81	820

Dördüncü fəsil Cu-In-Se sisteminin termodinamiki tədqiqinə həsr olunmuşdur. Fəslin əvvəlində EHQ üsulu ilə üçkomponentli heterogen sistemlərin tədqiqinin metodoloji məsələləri araşdırılmışdır(4.1yarım-fəsl). $\text{Cu}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3\text{-Se}$ qatılıq sahəsindən olan müxtəlif tərkibli nümunələr üçün EHQ ölçmələrinin nəticələri 4.3 yarımfəslində verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu nümunələr üçün EHQ-nin temperatur asılılıqları xəttidir. Ön kiçik kvadratlar üsulu ilə bu faza sahələrində EHQ-nin temperaturdan xətti asılılıq tənlilikləri tərtib edilmişdir(cədv.5).

Bu asılılıqlardan məlum termodinamiki ifadələrə əsasən misin parsial termodinamiki funksiyaları hesablanmışdır (cədv.6).

Beşinci fəsildə kompensasiya metodu ilə 300-900K temperatur intervalında $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MeSe})_x$ bərk məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliyi, termo-e.h.q.əmsalı və istilik keçiriciliyinin temperatur asılılıqlarının ölçülməsindən alınan nəticələr verilir.

Cədvəl 5.

300-430K temperatur intervalında (1) tipli dövrlərin E.H.Q.-nin temperaturdan asılılıq tənlilikləri

Faza sahəsi	$E, mV=a+bT\pm t\delta_E(T)$
$CuIn_5Se_8-In_2Se_3-Se$	$446,3+0,138T\pm 2\left[\frac{8,3}{24}+2,8\cdot 10^{-4}(T-371,4)^2\right]^{1/2}$
$CuIn_3Se_5-CuIn_5Se_8-Se$	$406,6+0,174T\pm 2\left[\frac{6,3}{24}+2\cdot 10^{-4}(T-360,6)^2\right]^{1/2}$
$CuInSe_2-CuIn_3Se_5(\delta)-Se$	$392,4+0,052T\pm 2\left[\frac{2,9}{28}+9,8\cdot 10^{-5}(T-370,1)^2\right]^{1/2}$

Cədvəl 6.

Mis-indium selenidlərində misin nisbi parsial termodinamiki funksiyaları (T=298 K)

Birləşmə	$-\Delta\bar{G}_{Cu}$	$-\Delta\bar{H}_{Cu}$	$\Delta\bar{S}_{Cu}$
	$kC\cdot mol^{-1}$		$C\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
$CuIn_5Se_8$	$47,03\pm 0,26$	$43,06\pm 1,21$	$13,31\pm 3,23$
$CuIn_3Se_5$	$44,24\pm 0,20$	$39,23\pm 0,98$	$16,79\pm 2,70$
$CuInSe_2$	$39,36\pm 0,15$	$37,86\pm 0,71$	$5,02\pm 1,91$

Alınan nəticələrdən və In_2Se_3 birləşməsinə aid müvafiq ədəbiyyat məlumatlarından istifadə etməklə potensialməhləgətirici reaksiyalar üsulu ilə hər üç üçlü birləşmənin standart əmələgəlmə termodinamiki funksiyaları və standart entropiyaları hesablanmışdır(cədv.7).

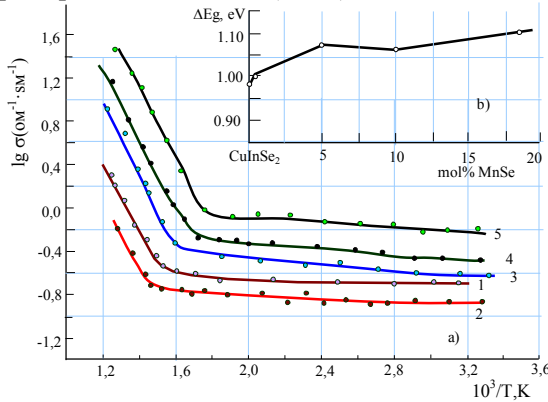
Cədvəl 7.

Mis-indium selenidlərinin standart integral termodinamiki funksiyaları

Birləşmə	$-\Delta_f G_{298}^0$	$-\Delta_f H_{298}^0$	$S^0(298K),$ $C\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
	$kC\cdot mol^{-1}$		
$CuIn_5Se_8$	607,8±2,3	638,3±47,2	571±46
$CuIn_3Se_5$	382,4±1,5	398,7±28,7	371±29
$CuInSe_2$	153,7±0,6	158,1±10,0	163±11

$(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ bərk məhlul sahəsindən hazırlanmış bəzi nümunələrin elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı şəkil 6-da verilmişdir. Məxsusi keçiricilik sahəsinə keçid CuInSe_2 -də ~ 670 K- də başlayır (əyri 1). MnSe - in qatılığı artdıqca məxsusi sahəyə keçid temperaturu azalır və 18 mol% MnSe tərkibli bərk məhlulda ~ 560 K olur.

$(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ bərk məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığına əsasən müəyyən edilmişdir ki, MnSe -in qatılığı artdıqca bərk məhlulun qadağan olunmuş zonasının eni artır və 18 mol% MnSe qatılıqda 1,1 eV-a çatır (şək.6).



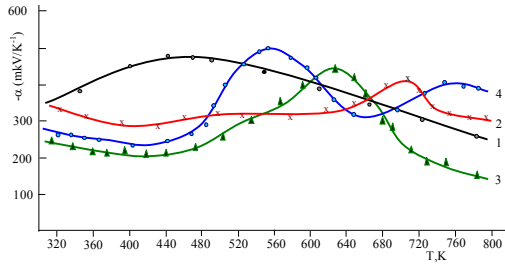
Şək.6. $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ bərk məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığı: 1- CuInSe_2 ; 2- $x = 0,005$; 3- $x = 0,05$; 4- $x = 0,10$; 5- $x = 0,18$. (a); $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ bərk məhlullarının qadağan olunmuş zonalarının tərkibdən asılılığı (b)

$(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ bərk məhlullarında termo-e.h.q. əmsalının temperatur asılılıqları (şəkil 7) təmiz CuInSe_2 -dən (əyri 1) fərqli olaraq daha mürəkkəb xarakterlidir.

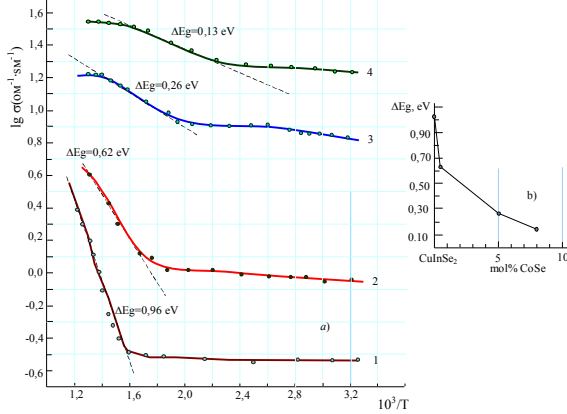
Şəkil 8-də $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{CoSe})_x$ bərk məhlul sahəsindən olan nümunələrin xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılıq əyriləri verilmişdir.

Tərkibdə CoSe -in qatılığının artması ilə xüsusi keçiriciliyin və qadağan olunmuş zonanın eni kəskin dəyişir, 10 mol% CoSe qatılıqlı nümunədə $\Delta E_g = 0,13$ eV olur. $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ və $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{CoSe})_x$ bərk məhlullarında $\alpha \sim \varphi(T)$ asılılıqları bərk məhlulların “n” tip yarımkəçirici olmaqla mürəkkəb energetik quruluşa malik olduqlarını göstərir.

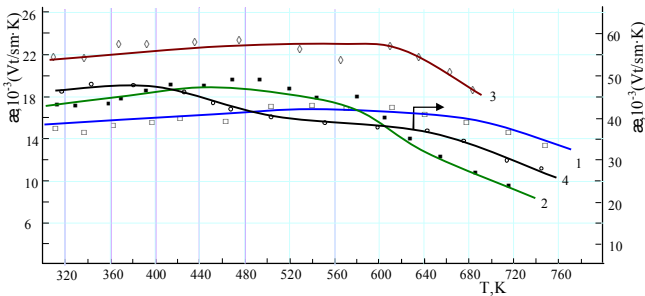
$(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ və $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{CoSe})_x$ bərk məhlullarının istilik keçiriciliyinin temperatur asılılığı tədqiq edilmişdir (şək.9).



Şəkil 7. $\text{CuInSe}_2(1-x)(\text{MnSe})_x$ bərk məhlullarının termo- e.h.q. əmsalının temperatur asılılığı: 1- CuInSe_2 ; 2- $x = 0,005$; 3- $x = 0,05$; 4- $x = 0,18$.



Şəkil 8. $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{CoSe})_x$ bərk məhlul nümunələrinin xüsusi elektrik keçiriciliyinin $1/T$ -dən (a) və bərk məhlulun qadağan olunmuş zonasının tərkibdən (b) asılılığı: 1- CuInSe_2 ; 2- $x = 0,005$; 3- $x = 0,05$; 4- $x = 0,08$.



Şəkil 9. $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ və $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{CoSe})_x$ bərk məhlullarının istilik keçiriciliyinin temperatur asılılıqları: 1- 5 mol% MnSe ; 2- 18 mol% MnSe ; 3- 0,5mol% CoSe ; 4- 5 mol% CoSe

Göründüyü kimi aşağı temperaturlarda $\alpha_{\text{üm}}$ temperaturla zəif dəyişir. Lakin nisbətən yüksək temperaturlarda (550-750K) ümumi istilik keçiriciliyinin dəyişməsi uçfononlu proseslərə uyğun olaraq azalır.

NƏTİCƏLƏR

1. DTA, RFA, mikroquruluş analizi və mikrobərkliyin ölçülməsi üsulları ilə $\text{CuInSe}_2\text{-MeSe-In}_2\text{Se}_3$ (Me-Mn, Fe, Co, Ni) kvaziüçlü sistemlərində fiziki-kimyəvi qarşılıqlı təsirin xarakteri müəyyən edilmişdir. Bu kvaziüçlü sistemlərin faza diaqramlarının CuInSe_2 - MeSe yan tərəfləri və bir sıra daxili kəsikləri qurulmuşdur. Tədqiq edilən kvaziüçlü sistemlərdən üçünün (nikel tərkiblidən başqa) likvidus səthlərinin proeksiyaları və bərkfaza tarazlıqları diaqramları qurulmuşdur.
2. Tədqiq edilən sistemlərdə CuInSe_2 -nin xalkopirit quruluşlu aşağıtemperaturlu modifikasiyası əsasında geniş bərk məhlul sahələri aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{CuInSe}_2\text{-MeSe}$ sistemləri kvazibinar olub evtektik tiplidirlər (CuInSe_2 -NiSe sistemində maye halda təbəqələşmə mövcuddur). Onlarda α - CuInSe_2 əsasında həllolma otaq temperaturunda müvafiq olaraq 46 mol% MnSe, 19 mol% FeSe, ~10 mol% CoSe və < 1mol% NiSe təşkil edir. $\text{CuInSe}_2\text{-MeIn}_2\text{Se}_4$ tipli daxili kəsiklər üzrə də həllolma $\text{Mn}\rightarrow\text{Fe}\rightarrow\text{Co}\rightarrow\text{Ni}$ sırasında kəskin azalır: 32 mol% MnIn_2Se_4 ; 25 mol% FeIn_2Se_4 ; 7 mol% ($\text{CoSe-In}_2\text{Se}_3$). CuInSe_2 - ($\text{NiSe-In}_2\text{Se}_3$) sistemində isə otaq temperaturunda həllolma müşahidə edilmir.
3. $\text{CuInSe}_2\text{-MeSe}$ və $\text{CuInSe}_2\text{-MeIn}_2\text{Se}_4$ sistemlərində CuInSe_2 əsasında bərk məhlullarda $\alpha\leftrightarrow\beta$ polimorf çevrilmələrinin temperatur-tərkib mənzərələri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, CuInSe_2 əsasında MnSe, FeSe və FeIn_2Se_4 birləşmələrinin bərk məhlullarında $\alpha\leftrightarrow\beta$ çevrilmələri minimum nöqtədən keçməklə peritektoid reaksiyalarla, CoSe, NiSe və MnIn_2Se_4 iştirak edən sistemlərdə isə evtektoid reaksiyalarla müşayiət olunur.
4. $\text{CuInSe}_2\text{-Mn(Fe)Se-In}_2\text{Se}_3$ sistemlərində faza tarazlıqları keyfiyyətcə oxşardır. Hər iki sistemdə $\text{CuInSe}_2\text{-MeIn}_2\text{Se}_4$ kəsikləri kvazibinar olub evtektik tipə aiddir və kvaziüçlü sistemləri iki tabeli üçbucağa bölür. Bu sistemlərdə MeIn_2Se_4 birləşmələri misin hər üç selenoindatı ilə konnod əlaqəsindədir. Bu sistemlərin likvidus səthləri 6 ilkin kristallaşma sahəsindən (CuInSe_2 , MeSe, MeIn_2Se_4 , In_2Se_3 , CuIn_3Se_5 və CuIn_5Se_8 əsasında fazaların likvidus səthləri) ibarət olub bir-biri ilə 9 monovariant tarazlıq əyrisi və 12 nonvariant tarazlıq nöqtəsi ilə sərhədlənilirlər. Hər iki sistemdə bu tarazlıqlar eyni tipli olub yalnız koordinatlarına görə fərqlənilirlər.

5. CuInSe_2 - $\text{Co}(\text{Ni})\text{Se}$ - In_2Se_3 sistemlərində isə MeIn_2Se_4 tipli üçlü birləşmələr və daxili kvazibinar kəsiklər mövcud deyil. Onlarda mis selenoindatları ilə qatılıq konnodlarını CoSe və NiSe birləşmələri əmələ gətirir. CuInSe_2 - CoSe - In_2Se_3 sisteminin likvidus səthi Silkin kristallaşma sahəsindən (CuInSe_2 , CoSe , In_2Se_3 , CuIn_3Se_5 və CuIn_5Se_8 əsasında fazalar) ibarətdir. Sistemdə 2 dördfazlı peritektik və 1 dördfazlı evtektik tarazlıq, həmçinin, 7 monovariant peritektik və evtektik tarazlıq müəyyən edilmişdir.
6. $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ bərk elektrolitindən istifadə etməklə mis elektroduna nəzərən qatılıq dövrələrinin EHQ-ni ölçməklə Cu-In-Se sistemi Cu_2Se - In_2Se_3 -Se qatılıq sahəsində 300-430K temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Sistemdə CuInSe_2 , CuIn_5Se_8 və CuIn_3Se_5 birləşmələrinin mövcudluğu təsdiq edilmişdir. EHQ-nin temperaturdan asılılıq tənlilikləri əsasında xəlitələrdə misin parsial molyar funksiyaları ($\Delta \bar{G}_{\text{Cu}}$, $\Delta \bar{S}_{\text{Cu}}$, $\Delta \bar{H}_{\text{Cu}}$) hesablanmışdır. Alınan nəticələrdən və In_2Se_3 birləşməsinə aid müvafiq ədəbiyyat məlumatlarından istifadə etməklə hər üç üçlü birləşmənin standart əmələgəlmə termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları hesablanmışdır.
7. $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ bərk məhlullarının xüsusi elektrik keçiriciliyinin temperatur asılılığına əsasən müəyyən edilmişdir ki, MnSe -in qatılığı artdıqca bərk məhlulların qadağan olunmuş zonasının eni artır və 18 mol% MnSe qatılıqda 1,1 eV-a çatır. $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{CoSe})_x$ bərk məhlul sahəsində nümunələrin qadağan olunmuş zonalarının eni sürətlə azalır və 10 mol% CoSe qatılığında $\Delta E_g = 0,13$ Ev olur. $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ və $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{CoSe})_x$ bərk məhlullarının termoelektrik hərəkət qüvvəsi əmsalının temperaturdan asılılıq ayrılari bərk məhlulların “n” tip yarımkəçiriciliyə və mürəkkəb energetik quruluşa malik olduqlarını göstərir.

Dissertasiyanın əsas məzmunu aşağıdakı elmi əsərlərdə nəşr olunmuşdur.

1. Мирзоева Р. Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Фазовая диаграмма системы CuInSe_2 – NiSe . // Вестник БГУ, Серия естест.наук, 2003, №3, с. 30-34
2. Allazov M.R., Mirzayeva R.C., Babanly M.B. Solibility of manqanese, iron, cobalt, nickel monoselenides in CuInSe_2 compound. VIII Ulusal Kimya kongresi. Kars, 2004, p.410
3. Аллазов М.Р., Мирзоева Р.Дж., Мамедов И.Н., Рустамли Ф.И., Бабанлы М. Б. Фазовая диаграмма системы CuInSe_2 - CuGaSe_2 . / Сб. статей IX респ.конф. «Физ.хим.анализ и неорг.мат.вед.-е»,

2004, с. 28-32

4. Мирзоева Р. Дж., Аллазова Н.М., Бабанлы М.Б. Исследование системы CuInSe_2 -FeSe. // Вестник БГУ, Серия естеств. наук, 2005, №1, с.20-25
5. Мирзоева Р. Дж., Аллазов М. Р. Характер взаимодействия CuInSe_2 с моноселенидом кобальта. // Вестник БГУ, Серия естеств. наук, 2007, №1, с.37-41
6. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Растворимость моноселенида марганца в α - CuInSe_2 . / Тезисы докладов XIII конф. «Высококачественные вещества и материалы» Нижний Новгород, 2007, с. 275-276
7. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Растворимость MnSe в α - CuInSe_2 .// Неорганич. материалы, 2008, Т.44, №11, с.1307-1309.
8. Мирзоева Р. Дж., Аллазов М. Р., Бабанлы М.Б. Система CuInSe_2 - MnIn_2Se_4 . // Вестник БГУ, Серия естеств. наук, 2008, №2, с. 27-30
9. Мирзоева Р.Дж., Аллазов М. Р., Сейфуллаева Ж.М., Бабанлы М. Б. Халькопиритные фазы переменного состава на основе α - CuInSe_2 . / IV Всеросс.конф.«Физ.хим.процессы в конденсированных средах и на межфазных границах.» Фагран-2008, Воронеж, с. 633-634
10. Бабанлы Н.Б., Юсипов Ю.А., Мирзоева Р. Дж., Шыхиев Ю.М., Бабанлы М.Б. Твердый суперионный проводник $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ в термодинамическом исследовании трехкомпонентных халькогенидов меди. // Ж. «Электрохимия» 2009, том 45, № 4, с .431-437.
11. Hashimov A.M., Samedova U.F., Mammadova G.R., Mirzayeva R.J., Hasanli Sh.M. Electrophysical characteristics of composite varistors based on chalcopyrite phases of the CuInSe_2 type. / 5 th International Conference on “Technical and Physical problems of Power Engineering.”3-5 september, 2009, Bilbao, Spain. P. 214- 216.
12. Бабанлы М.Б., Машадиева Л.Ф., Мирзоева Р. Дж., Шыхиев Ю.М., Бабанлы Н.Б. Применение метода ЭДС с твердым электролитом для определения состава и термодинамических свойств тройных халькогенидов меди и серебра. / Тезисы докл. I Всеросс. науч. конф.«Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» МИССФМ- 2009. Новосибирск, 2009, с.306
13. Мирзоева Р. Дж., Аллазов М. Р., Бабанлы М.Б. Взаимодействие в системе CuInSe_2 - NiSe - In_2Se_3 . // Azərbaycan Kimya jurnalı, 2010, №4, s.54-56.
14. Мирзоева Р. Дж., Аллазов М.Р., Аббасова Р.Ф., Мустафаева К.З., Бабанлы М.Б. Низкотемпературные твердые растворы с халькопиритной структурой в системах CuInSe_2 - MnSe (FeSe , CoSe , NiSe)

- $\cdot\text{In}_2\text{Se}_3$. / Тезисы докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград, 2011, Т.3, с.137
15. Mirzəyeva R.C., Allazov M.R., Babanlı M.B. $\text{CuInSe}_2\text{-In}_2\text{Se}_3\text{-FeSe}$ kvaziüçlü sisteminin likvidus səthinin proeksiyası diaqramı. / “Bioloji nəzəriyyələrin aktual problemləri” II Beynəlxalq Konfransının materialları. Gəncə, 2011, c.18-22
 16. Mirzəyeva R.C., Allazov M.R., Babanlı M.B. $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe-In}_2\text{Se}_3$ kvaziüçlü sisteminin likvidusu. // BDU-nun xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, 2011, № 3, s.11-15
 17. Мирзоева Р. Дж., Аллазов М. Р., Бабанлы М.Б. Новые фазы переменного состава на основе фоточувствительного $\alpha\text{-CuInSe}_2$. // Azərbaycan Kimya jurnalı, 2011, №4, s. 66-68
 18. Аллазов М. Р., Бабанлы М.Б. Квazitройная система $\text{CuInSe}_2\text{-CoSe-In}_2\text{Se}_3$. / VI Всеросс. конф. физ.хим. процессы в конденсированных средах и на межфазных границах.» Фагран-2012, Воронеж, 2012, с.341 -342
 19. Mirzəyeva R.C. $\text{CuInSe}_2\text{-CoSe-In}_2\text{Se}_3$ sistemi. // Azərb. Texniki Universiteti, “Elmi əsərlər - Fundamental elmlər”, 2012, №3, cild XI(43), s.161-164
 20. Mirzəyeva R.C., Allazov M.R., Babanlı M.B. $[0,5\text{CuInSe}_2 \cdot 0,5\text{In}_2\text{Se}_3]$ – MnIn_2Se_4 kəsiyinin faza diaqramı. / Ümummilli Lider H.Ə.Əliyevin anadan olmasının 90-cı ildönümünə həsr olunmuş I Beynəlxalq Kimya və kimya mühəndisliyi konf., Bakı, 2013, s.68
 21. Мирзоева Р. Дж., Аллазов М.Р., Бабанлы М.Б. Система $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe-In}_2\text{Se}_3$. / Тезисы докл. VII Менделеевского съезда по химии и наноматериалам. Санкт-Петербург, 2013, Т.3, с.141-142
 22. Mirzəyeva R.C., Allazov M.R., İsmayılov Ş.S., Babanlı M.B. $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MnSe})_x$ bərk məhlullarının elektrik keçiriciliyinin və termo-е.һ.қ. əmsalının temperatur asılılıqları. // Kimya Problemləri, 2013, №1, s.91-94
 23. Mirzəyeva R.C., $\text{CuInSe}_2\text{-MnSe-In}_2\text{Se}_3$ kvaziüçlü sisteminin qeyri-kvazibinar kəsikləri. // Azərbaycan Kimya jurnalı, 2013, №3, s.115-120
 24. Mirzəyeva R.C., Allazov M.R., İsmayılov Ş.S., Babanlı M.B. $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{CoSe})_x$ bərk məhlullarının elektrofiziki xassələri. // Journal of Qafqaz University, 2013, v.1, №1, c.8-13

МИРЗОЕВА РАХИЛЯ ДЖУМШУД ГЫЗЫ

Взаимодействие в системах Cu-In-Me-Se (Me-Mn, Fe, Co, Ni) и исследование свойств полученных новых фаз

АННОТАЦИЯ

Методами ДТА, РФА, МСА, а также измерением микротвердости и электродвижущих сил (ЭДС) концентрационных цепей относительно медного электрода определен характер физико-химического взаимодействия в квазитройных системах $\text{CuInSe}_2\text{-MeSe-In}_2\text{Se}_3$ (Me-Mn, Fe, Co, Ni). Построен ряд поли- и изотермических сечений фазовых диаграмм указанных систем, а также проекции поверхностей ликвидуса первых трех. Определены поля первичной кристаллизации, установлены типы и координаты моновариантных и невариантных равновесий.

Показано, что боковые составляющие $\text{CuInSe}_2\text{-MeSe}$ и внутренние сечения $\text{CuInSe}_2\text{-Mn(Fe)In}_2\text{Se}_4$ вышеуказанных систем являются квазибинарными эвтектического типа и характеризуются образованием широких областей твердых растворов на основе CuInSe_2 , в том числе его низкотемпературной фоточувствительной модификации.

В изученных квазитройных системах определены области гомогенности твердых растворов на основе CuInSe_2 , а также характер, и температуры их полиморфных переходов.

Показано, что поверхности ликвидуса в системах $\text{CuInSe}_2\text{-Mn(Fe)Se-In}_2\text{Se}_3$ состоят из шести, а в $\text{CuInSe}_2\text{-CoSe-In}_2\text{Se}_3$ – из пяти областей первичной кристаллизации.

Методом ЭДС с твердым Cu^+ проводящим электролитом $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ изучена система Cu-In-Se в интервале температур 300-430K. Из уравнений температурных зависимостей ЭДС вычислены парциальные молярные функции меди в сплавах. На основании фазовых диаграмм определены реакции потенциалобразования, соответствующие этим значениям и вычислены стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии тройных соединений CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 и CuIn_5Se_8 .

С помощью компенсационного метода измерены температурные зависимости термо-э.д.с. и электропроводности твердых растворов систем $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}\text{-[Mn(Co)Se]}_x$ при 300-900K. Построены кривые зависимости ширины запрещенной зоны и энергии активации твердых растворов от состава.

**Interaction in the Cu-In-Me-Se (Me-Mn, Fe, Co, Ni)
systems and investigation of properties of
the obtained new phases**

ABSTRACT

The CuInSe_2 -MeSe- In_2Se_3 (Me-Mn, Fe, Co, Ni) systems were experimentally determined by means of DTA, X-ray diffraction, MSA as well as microhardness and EMF measurement. Several polythermal and isothermal sections, as well as the projection of the liquidus surface of the T-x-y diagrams of the first three ternary systems were constructed. The fields of the primary crystallization and the types and coordinates of non- and monovariant equilibriums were determined.

It is shown that the CuInSe_2 -MeSe border and internal subsystems CuInSe_2 - $\text{Mn(Fe)In}_2\text{Se}_4$ of above-mentioned belong quasi-ternary systems are quasi-binary eutectic type and characterized by the formation of wide solid solutions fields based on CuInSe_2 , including its photo-sensitive low-temperature modification.

The homogeneity areas of solid solutions based on CuInSe_2 , as well as the character and temperature of the polymorphic transitions are defined in the present systems.

The liquidus of systems CuInSe_2 - $\text{Mn(Fe)Se-In}_2\text{Se}_3$ consist of six fields whereas the liquidus of CuInSe_2 - $\text{CoSe-In}_2\text{Se}_3$ system consists of five areas of primary crystallization.

Thermodynamic properties of the Cu-In-Se systems were studied in the 300-430K temperature interval by EMF technique with $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$ solid electrolyte possessing conductivity by Cu^+ kations.

The partial molar functions of copper in alloys are calculated from the equations of the temperature dependence of the EMF. Using these data the standard thermodynamic functions of formation and standard entropies of compounds CuInSe_2 , CuIn_3Se_5 and CuIn_5Se_8 were calculated by potential-forming reaction method

The temperature dependences of the thermo-emf and electrical conductivity of solid solutions of systems $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}[\text{Mn(Co)Se}]_x$ at 300 - 900K are measured by the compensation method. Curves of the dependences upon forbidden band gap and the activation energy on composition of solid solutions are constructed.